



(11)

EP 3 399 009 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.11.2018 Bulletin 2018/45

(51) Int Cl.:
C10L 1/18 ^(2006.01) **C10L 1/14** ^(2006.01)
C10L 10/14 ^(2006.01) **C10L 10/16** ^(2006.01)
C10L 1/236 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **18176465.5**

(22) Date de dépôt: **06.07.2007**

(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 LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorité: **10.07.2006 FR 0606254**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
07823255.0 / 2 049 625

(71) Demandeur: **Total Marketing Services
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **DOLMAZON, Nelly
69360 Serezin (FR)**

• **DALIX, Laurent
38540 Saint Just Chaleyssin (FR)**
• **CHEVROT, Erwan
69360 Ternay (FR)**
• **TORT, Frédéric
69530 Brignais (FR)**

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés
137, rue de l'Université
75007 Paris (FR)**

Remarques:

Cette demande a été déposée le 07-06-2018 comme
demande divisionnaire de la demande mentionnée
sous le code INID 62.

(54) **UTILISATION DE COMPOSES REVELATEURS D'EFFICACITE DES ADDITIFS DE
FILTRABILITE DANS DES DISTILLATS HYDROCARBONES, ET COMPOSITION DE
CARBURANT LES CONTENANT**

(57) L'invention concerne l'utilisation dans un distillat hydrocarboné de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C et de température de cristallisation commençante mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle supérieure ou égale à -5°C préférablement de -5°C à +10°C, d'un homopolymère obtenu à partir d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un alcool gras comprenant une chaîne de plus de 16 atomes de carbone et éventuellement une double liaison oléfinique, comme composé pour révéler l'effica-

cité des additifs de filtrabilité à base de copolymère et/ou terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique d'un acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un mono alcool comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

L'invention vise aussi une composition d'additif comprenant un additif classique de filtrabilité des hydrocarbures en combinaison avec un révélateur d'efficacité ainsi que les combustibles, carburant et fioul comprenant ces combinaisons d'additifs.

EP 3 399 009 A1

Description

[0001] L'invention concerne l'utilisation dans les distillats hydrocarbonés dont la température de cristallisation commençante des paraffines est supérieure ou égale à - 5°C, d'un révélateur de l'efficacité des additifs classiques de filtrabilité des hydrocarbures vis-à-vis de la température limite de filtrabilité de ces distillats et de leur température d'écoulement aux basses températures.

[0002] L'invention vise aussi une composition d'additif comprenant un additif classique de filtrabilité des hydrocarbures en combinaison avec un révélateur d'efficacité ainsi que les combustibles, carburant et fioul comprenant ces combinaisons d'additifs.

[0003] Depuis longtemps, l'industrie pétrolière a développé des additifs favorisant la filtrabilité des carburants aux basses températures. Ces additifs, appelés additifs de TLF (Température Limite de Filtrabilité), ont pour rôle de limiter la taille des cristaux des paraffines formées en vue de passer les filtres disposés à l'intérieur des moteurs à combustion interne ou dans les installations de chauffage. Ce type d'additifs, connu très largement par l'homme du métier, est systématiquement ajouté aux distillats moyens de type classique utilisés comme carburants Diesel ou comme combustible de chauffage.

[0004] L'art antérieur décrit l'utilisation d'autres produits présentant un effet synergique avec les d'additifs connus de filtrabilité, notamment les polymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyl, vis-à-vis de l'amélioration de la température limite de filtrabilité et de la température d'écoulement aux basses températures des distillats hydrocarbonés de type classique.

[0005] Ainsi, le brevet US 3 275427 décrit un distillat moyen de coupe de distillation comprise entre 177 et 400°C contenant un additif constitué de 90 à 10 % en poids d'un copolymère d'éthylène comprenant de 10 à 30% de motifs acétate de vinyle de poids moléculaire compris entre 1000 et 3000 et de 10 à 90 % en poids d'un polyacrylate de lauryl et/ou de polyméthacrylate de lauryl de masse moléculaire en poids variant de 760 à 100.000. Il est noté que ces polyacrylates améliorent la température de filtrabilité déterminée selon la norme NF EN116 sans détériorer la température de point d'écoulement déterminée par la norme NF 60105 tandis que le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle améliore l'écoulement.

[0006] Pour le transport des pétroles bruts et distillats lourds par pipeline, les auteurs du brevet US 3726653 ont été confrontés à l'amélioration de l'écoulement notamment aux basses températures auxquelles ces produits pouvaient se figer dans les pipelines. Pour améliorer ces propriétés dans des compositions hydrocarbonées contenant des paraffines dont 5 à 20 % en poids ont un point d'ébullition supérieur à 350°C et un point de ramollissement supérieur à 35°C, les inventeurs proposent d'ajouter à ces compositions de 10ppm à 2% en poids d'un mélange de polymère d'un ester oléfinique d'acides carboxyliques de 3 à 5 atomes de carbone avec un alcool de 14 à 30 atomes de carbone et de masse moléculaire en poids variant de 1000 à 1.000.000, avec un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de 1 à 40, de préférence de 14 à 24 motifs acétate de vinyle de masse moléculaire moyenne de 20.000 à 60.000, Le rapport molaire polymère d'ester oléfinique sur copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle variant de 0,1 à 10 :1.

[0007] Pour contrôler la taille des cristaux de paraffines présentes à des teneurs de moins de 3% dans des distillats moyens ayant un point d'ébullition compris entre 120° et à 480°C, les auteurs du brevet US 4153422 proposent d'ajouter à ces distillats moyens de 10ppm à 1% en poids d'un mélange d'un homopolymère d'un ester oléfinique d'acide acrylique ou méthacrylique comprenant une chaîne alkyl de 14 à 16 atomes de carbone et de masse moléculaire en poids variant de 1000 à 200.000, avec un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyl de masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 4000. Le rapport molaire homopolymère d'ester oléfinique sur copolymère éthylène et d'acétate de vinyle variant de 0,1 :1 à 20 :1.

[0008] Mais, avec la variété croissante de source de distillats moyens, les distillats moyens actuels issus du mélange de ces sources comme les carburants Diesel et les fiouls domestiques ont maintenant des compositions très différentes de celles des distillats moyens antérieurement produits et pour lesquels les additifs de filtrabilité notamment ceux à base de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyl et/ou d'éthylène et de propionate de vinyl avaient été développés. En outre, l'évolution des spécifications depuis l'an 2000, et plus récemment en 2005, a conduit le raffineur à formuler de façon distincte les distillats pour utilisation comme carburants Diesel dans les moteurs, et les fiouls domestiques utilisés dans les installations de chauffage.

[0009] Les distillats utilisés sont généralement issus des opérations de raffinage plus complexes que ceux issus de la distillation directe des hydrocarbures et peuvent provenir des procédés de craquage, hydrocraquage et craquage catalytique et des procédés de viscoréduction. Avec la demande croissante en carburants Diesel, le raffineur a tendance à vouloir introduire des coupes plus difficilement exploitables dans ces carburants, comme les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction qui sont chargées en paraffines lourdes, c'est-à-dire comprenant plus de 18 atomes de carbone. En outre, les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch, mais aussi ceux résultant du traitement de la biomasse d'origine végétales ou animale, comme notamment le NexBTL et les distillats comprenant des ester d'huiles végétales ou animales sont apparus sur le marché et constituent une nouvelle gamme de produits utilisables comme base carburant et ou base de fioul domestique

comprenant également des chaînes paraffiniques voisines ou supérieures à 18 atomes de carbones.

[0010] On a constaté que la température de filtrabilité des distillats obtenus par combinaison des anciennes bases et de ces nouvelles sources est difficilement améliorée par l'ajout d'additif classique de filtrabilité du fait de la présence importante de normales paraffines de plus de 18 atomes de carbone et en particulier de la distribution complexe en normales paraffines dans leur composition. On a pu noter en effet dans ces nouvelles combinaisons de distillats, des distributions discontinues en paraffines, rendant inadéquats les additifs de filtrabilité connus. En outre, on a constaté l'arrivée de nouveaux pétroles bruts sur le marché beaucoup plus riches en paraffines que ceux communément raffinés et dont la température de filtrabilité des distillats de distillation directe était difficilement améliorée par les additifs de filtrabilité classique au même titre que ceux précédemment cités.

[0011] Dans les documents de l'art antérieur, les auteurs utilisent donc des combinaisons de polymères alkylène ester vinylique avec des polyesters vinyliques pour résoudre majoritairement des problèmes d'amélioration du point d'écoulement, et de température de filtrabilité pour des distillats de type classique, et ne donnent aucune indication pour résoudre les problèmes spécifiques associés aux nouveaux distillats hydrocarbonés dont la température de cristallisation commençante des paraffines est voisine de zéro et/ou dont la teneur en normales paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone est supérieure à 4%.

[0012] Il existe donc un besoin d'adapter les additifs de filtrabilité à ces nouveaux types de distillats.

[0013] Ainsi, cette invention s'applique non seulement aux distillats issus de la distillation directe des hydrocarbures issus de pétroles bruts très chargés en paraffines mais aussi et surtout aux hydrocarbures issus des coupes les plus lourdes des opérations de raffinage c'est-à-dire des procédés de craquage, hydrocraquage et craquage catalytique et des procédés de viscoréduction ou encore les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch, mais aussi ceux résultant du traitement de la biomasse végétale ou animale, comme notamment le NexBTL et les distillats contenant des esters d'huiles végétales et/ou animales, pris seuls ou en mélange.

[0014] Une des voies choisies par la demanderesse est celle de l'amélioration de l'activité des additifs de filtrabilité classiques vis-à-vis de la température limite de filtrabilité des distillats moyens par l'ajout d'un autre polymère comme agent pour révéler l'efficacité des additifs de filtrabilité classiques présents dans le distillat moyen en produisant un effet synergique.

[0015] A cette fin, la présente invention propose l'utilisation dans un distillat hydrocarboné de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C et de température de cristallisation commençante mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle supérieure ou égale à -5°C préférablement de -5°C à +10°C, d'un homopolymère obtenu à partir d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un alcool gras comprenant une chaîne de plus de 16 atomes de carbone et éventuellement une double liaison oléfinique, comme composé pour révéler l'efficacité des additifs de filtrabilité à base de copolymère et/ou terpolymère d'éthylène et d'ester vinylique d'un acide carboxylique de 3 à 5 atomes de carbone et d'un mono alcool comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

[0016] De préférence, le distillat hydrocarboné comprend une teneur en poids de n-paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone supérieure à 4%.

[0017] De préférence, le distillat hydrocarboné comprend une teneur en poids supérieure ou égale à 0,7% de n-paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 24, de préférence un mélange de 0,7 à 2% en poids de n-paraffines ayant un nombre de carbone allant de C24 à C40.

[0018] Selon un mode de réalisation, les additifs de filtrabilité sont des copolymères d'éthylène contenant plus de 20% de motifs esters.

[0019] De préférence, les additifs de filtrabilité sont choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyl, d'éthylène et de propionate de vinyl d'éthylène et de versatate de vinyl, d'éthylène et d'(alkyl)acrylates, d'éthylène- et d'(alkyl)méthacrylates pris seuls ou en mélange, comprenant de 20 à 40% en poids de motifs esters.

[0020] Selon un mode préféré, les dits esters sont du type acétate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle, (alkyl)acrylate et (alkyl)méthacrylate, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone.

[0021] Selon un mode de réalisation, l'homopolymère est obtenu par polymérisation d'un ester oléfinique d'acide acrylique éventuellement substitué par un groupement alkyl ayant de 1 à 7 atomes de carbone, et d'un alcool comprenant plus de 16 atomes de carbone, de préférence de 18 à 50 atomes de carbone, l'homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5.000 et 20.000, de préférence comprise entre 10.000 et 19.000.

[0022] Selon un mode de réalisation particulier, l'homopolymère est un polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone.

[0023] Selon un mode de réalisation particulier, le distillat est choisi parmi les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydro-traités, les 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, et les distillats résultant de la conversion BTL de la biomasse végétale et/ou animale, et les distillats contenant les alkylesters d'huiles végétales ou animales pris seuls ou en mélange.

[0024] Selon un autre objet l'invention se rapporte à une composition comprenant un mélange constitué

- A) d'un additif de filtrabilité à base de copolymère et/ou terpolymère d'éthylène et d'ester vinylique d'un acide carboxylique de 3 à 5 atomes de carbone et d'un mono alcool comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et
 B) d'un homopolymère d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un alcool gras comprenant plus de 16 atomes de carbone

5

[0025] A et B étant dans un ratio produisant un effet synergique vis-à-vis de la température de filtrabilité TLF mesurée selon la norme NF EN116 des distillats hydrocarbonés de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C et de température de cristallisation commençante mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle supérieure ou égale à -5°C préférablement de -5 à +10°C.

10 **[0026]** Selon un autre objet l'invention se rapporte à une composition comprenant (A) de 85 à 99 % en poids d'au moins un additif de filtrabilité à base de copolymère et/ou terpolymère d'éthylène et d'un ester vinylique d'un acide carboxylique de 3 à 5 atomes de carbone et d'un mono alcool comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, et (B) de 1 à 15 % en poids d'un homopolymère d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un alcool gras comprenant plus de 16 atomes de carbone.

15 **[0027]** Selon un mode de réalisation particulier de la composition, l'homopolymère a une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5.000 et 20.000, de préférence comprise entre 10.000 et 19.000.

[0028] De préférence, l'homopolymère est un ester oléfinique d'acide acrylique avec un alcool comprenant de 18 à 50 atomes de carbone.

20 **[0029]** De préférence, l'homopolymère est un polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone.

[0030] De préférence, dans la composition selon l'invention, l'additif de filtrabilité est choisi parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène contenant plus de 20% de motifs esters, ces motifs esters étant eux-mêmes choisis parmi esters de type acétate de vinyle, vinylpropionate, alkylacrylates et alkylméthacrylates pris seule ou en mélange, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone.

25 **[0031]** Selon un mode de réalisation préféré, les additifs de filtrabilité sont choisis 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 pris seuls ou en mélange, comprenant de 20 à 40% en poids de motifs esters.

30 **[0032]** Selon un mode de réalisation préféré, les additifs de filtrabilité sont choisis 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 ayant une masse moléculaire en poids comprise entre 3000 et 20.000.

35 **[0033]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend de 85 à 98 % en poids de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de 25 à 30% en poids de motifs acétate de vinyle et de 2 à 15% en poids de polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone et de masse moléculaire moyenne variant de 10.000 à 19.000.

40 **[0034]** Selon un autre objet l'invention se rapporte à un distillat hydrocarboné comprenant de 0 à 5000 ppm de soufre, et contenant de 10 à 5000 ppm de la dite composition selon l'invention, éventuellement en mélange avec d'autres additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, anti-mousses, biocide, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, modificateurs de friction, améliorants de lubrification, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.

45 **[0035]** De préférence le distillat comprend au moins une coupe hydrocarbonée issue du groupe constitué par les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C, de température de cristallisation commençante Tcc supérieure ou égale à - 5°C, de préférence comprise entre -5°C et +10°C, comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et les esters d'huiles végétales et animales ou leurs mélanges.

[0036] De préférence le distillat comprend une teneur en n-paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone supérieur à 4% en poids.

50 **[0037]** De préférence le distillat comprend une teneur supérieure ou égale à 0,7% en poids de n-paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 24.

[0038] De préférence le distillat comprend de 0,7 à 2% de n-paraffines ayant un nombre de carbone variant de C24 à C40.

55 **[0039]** Selon un autre objet l'invention se rapporte à un carburant Diesel comprenant de 0 à 500 ppm de soufre comprenant au moins un distillat selon l'invention.

[0040] Selon un autre objet l'invention se rapporte à un fioul de chauffage comprenant de 0 à 5000 ppm de soufre comprenant au moins un distillat selon l'invention.

[0041] Selon un autre objet l'invention se rapporte à un Fioul lourd comprenant au moins un distillat selon l'invention.

L'invention s'applique aux distillats qui peuvent être utilisés comme carburant diesel ou combustible de chauffage appelés encore fioul domestiques. Ces distillats présentent une Température de cristallisation commençante ou Tcc supérieure ou égale à - 5°C, de préférence comprise entre -5°C et +10°C. Cette température Tcc est mesurée par ACD, cette technique permettant de déterminer la température à laquelle les premiers cristaux de paraffines se forment, ceux-ci correspondant généralement aux paraffines normales de longueur de chaîne supérieure ou égale à 18 atomes de

carbones, les paraffines de plus de 24 atomes de carbones étant les premières à cristalliser lorsque la température décroît.

[0042] L'avantage de la présente invention réside dans l'effet synergique de l'utilisation de composés selon l'invention dit « révélateurs » de l'efficacité des additifs classiques de filtrabilité ou TLF vis-à-vis de la diminution de la température de filtrabilité de ces distillats hydrocarbonés réfractaires à l'action des additifs de filtrabilité classiques utilisés seuls.

[0043] C'est ainsi que l'invention vise particulièrement l'utilisation d'un composé révélateur de type homopolymère dans un distillat hydrocarboné comprenant une teneur en poids de n-paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone supérieur à 4%. Plus particulièrement, le distillat hydrocarboné comprend une teneur en poids supérieure ou égale à 0,7% de n-paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 24. De préférence, le distillat est une coupe de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C, et comprend un mélange de 0,7 à 2% en poids de n-paraffines ayant un nombre de carbone allant de C24 à C40.

[0044] Les additifs de filtrabilité de l'invention sont des copolymères ou des terpolymères d'éthylène contenant plus de 20% de motifs esters. Ces esters sont du type acétate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle, (alkyl)acrylate et (alkyl)méthacrylate, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone. Les additifs de filtrabilité préférés sont choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, et/ou de propionate de vinyle, et/ou de versatate de vinyle, et/ou d'(alkyl)acrylates, et/ou d'(alkyl)méthacrylates pris seuls ou en mélange, comprenant de 20 à 40% en poids de motifs esters. De préférence, les additifs de filtrabilité utilisés dans l'invention sont des copolymères ou terpolymères de masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 20000. Ces copolymères ou terpolymères ont des taux d'esters compris entre 20% et 40%.

[0045] Les additifs révélateurs de l'efficacité des additifs de filtrabilité selon l'invention sont des homopolymères obtenus par polymérisation d'un ester oléfinique d'acide acrylique éventuellement substitué par un groupement alkyl ayant de 1 à 7 atomes de carbone, et d'un alcool comprenant plus de 16 atomes de carbone, de préférence de 18 à 50 atomes de carbone.

[0046] L'homopolymère a une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5.000 et 20.000 et de préférence comprise entre 10.000 et 19.000.

[0047] De préférence, l'homopolymère est un polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone.

[0048] L'efficacité du révélateur varie en fonction de sa masse moléculaire en poids, de la longueur de chaîne de l'alcool et de la nature de l'acide carboxylique utilisé pour synthétiser l'ester. Les homopolymères selon l'invention permettant de révéler l'efficacité des additifs de filtrabilité TLF classiques sont sélectionnés parmi un ensemble de polyacrylates utiles pour améliorer le point d'écoulement des distillats faciles à traiter. Cependant, tous ne sont pas efficaces pour révéler un effet de synergie avec les additifs de TLF classiques.

[0049] Les distillats visés par l'invention sont choisis parmi les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C et de Température de cristallisation commençante Tcc supérieure ou égale à - 5°C, de préférence comprise entre -5°C et +10°C, comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, et les distillats résultant de la conversion BTL de la biomasse végétale et/ou animale, et les distillats contenant les alkylesters d'huiles végétales ou animales et/ou leur mélange.

[0050] Un autre objet de l'invention est une composition synergique d'additifs dédiés aux distillats de température d'ébullition comprise entre 150°C et 450°C, à température de cristallisation commençante voisine de zéro, notamment comprise entre -5 et +10°C.

[0051] Cette composition synergique comprend un mélange constitué d'un additif de filtrabilité et d'un homopolymère selon l'invention dans un ratio produisant un effet synergique vis-à-vis de la température de filtrabilité TLF des distillats selon l'invention, TLF mesurée selon la norme NF EN116.

[0052] Plus particulièrement cette composition comprend de 85 à 99 % en poids d'au moins un additif de filtrabilité à base de copolymère ou terpolymère d'éthylène et d'un ester vinylique d'un acide carboxylique de 3 à 5 atomes de carbone et d'un mono alcool comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, et de 1 à 15 % en poids d'un homopolymère d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un alcool gras comprenant plus de 16 atomes de carbone.

[0053] Dans cette composition, l'homopolymère a une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5.000 et 20.000, de préférence comprise entre 10.000 et 19.000. C'est un ester oléfinique d'acide acrylique avec un alcool comprenant de 18 à 50 atomes de carbone. De préférence, l'homopolymère est un polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone.

[0054] Les additifs de filtrabilité adaptés à la dite composition selon l'invention sont choisis parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène contenant plus de 20% de motifs esters, ces motifs esters étant eux-mêmes choisis parmi les esters de type acétate de vinyle, propionate de vinyle, (alkyl)acrylates et (alkyl)méthacrylates, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone. De préférence, ces additifs de filtrabilité sont choisis parmi les copolymères ou terpolymères d'éthylène 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 comprenant de 20 à 40% en poids de motifs esters. Ces polymères ou terpolymères ont une masse moléculaire en poids comprise entre 3000 et 20.000.

[0055] Dans un mode préféré de l'invention, la composition comprendra de 85% à 98% en poids de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de 25 à 30% en poids de motifs acétate de vinyle, et de 2 à 15% en poids de polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone et de masse moléculaire moyenne variant de 10.000 à 19.000.

[0056] Un autre objet de l'invention concerne le distillat hydrocarboné dont la teneur en soufre est comprise entre 0 et 5000 ppm et qui comprend de 10 à 5000 ppm de la dite composition, éventuellement en mélange avec d'autres additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, biocides, anti-mousses, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, modificateurs de friction, améliorants de lubrifiante, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.

[0057] Ce distillat selon l'invention comprend une partie majeure d'au moins une coupe hydrocarbonée ayant une température de cristallisation commençante Tcc supérieure ou égale à -5°C, de préférence comprise entre -5°C et +10°C, issue du groupe constitué par les distillats de température d'ébullition comprise entre 150°C et 450°C comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et les esters d'huiles végétales et animales ou leurs mélanges. Ces distillats comprennent une teneur en n-paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone supérieure à 4% en poids, et préférentiellement une teneur supérieure ou égale à 0,7% en poids de n-paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 24.

[0058] Les distillats particulièrement réactifs à la dite composition comprennent dans leur composition chimique de 0,7 à 2% de n-paraffines ayant un nombre de carbone variant de 24 à 40, la distribution en n-paraffines pouvant être continue ou discontinue, c'est-à-dire que toutes les familles de n-paraffines sont présentes ou certaines sont absentes, constituant ainsi des discontinuités, notamment lorsque des mélanges de distillats sont réalisés.

[0059] L'invention vise aussi un combustible, un carburant comprenant de 0 à 500 ppm de soufre et/ou un fioul domestique comprenant de 0 à 5000 ppm de soufre ou encore un fioul lourd utilisé comme combustible dans les moteurs marins et les chaudières industrielles, ces produits contenant une partie majeure de base hydrocarbonée constituée par au moins un distillat selon l'invention et une partie mineure correspondant de 50 à 5000ppm d'une composition synergique d'additifs utilisant un composé révélateur selon l'invention. Cette composition d'additifs peut être présente dans le carburant ou combustible avec au moins un additif du groupe constitué par les additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, biocides, anti-mousses, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, modificateurs de friction, améliorants de lubrifiante, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.

[0060] Aux fins d'illustrer les avantages de la présente invention, des exemples sont donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

[0061] Cet exemple décrit la nature des composants de l'invention et des composés comparatifs.

[0062] Les distillats selon l'invention réfractaires aux additifs de filtrabilité ou TLF (CFPP en anglais) seuls sont appelés Fi et les distillats non réfractaires à ces additifs sont appelés Gi. Ils sont décrits dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

	G1	G2	F1	F2	F3
% normale paraffines*					
<C13	4,53	2,86	2,05	1,77	0.41
C13-C17	8,61	7,44	4,58	4,2	4.26
C18-C23	5,47	4,02	4,64	4,31	9.38
> C24	0,66	0,24	0,94	0,8	1.5

EP 3 399 009 A1

(suite)

	G1	G2	F1	F2	F3
5	% normale paraffines*				
	TOTAL n-Paraffines	19,27	14,56	12,21	11,08
	TLF (°C)	-4	-8	1	0
	PTE (°C)	-12	-15	-6	-
10	PT (°C)	-4	-7	2	0
	Masse volumique	0,8327	0,8414	0,8541	0,863
	soufre ppm	39,8	320	930	1240
15	Viscosité à 40°C mm ² /s	2,725	2,752	2,6348	-
	Cétane calculé ASTM D4737	50,1	50,2	44,8	-
	Teneur en aromatiques IP391				
	Mono Aromatiques %	22,7	23	26,6	27,6
20	Di Aromatiques %	6,2	5,5	9,1	8,2
	Poly Aromatiques %	0,6	1,2	1,9	3,3
	TCC (°C)	-7/-6,2	-8,3	-1,2	-1,2
25	Distillation D86 (°C)				
	Point Initial	167,6	176,8	156,4	162,6
	T10	203	207,6	189,8	195,5
	T20	224,7	225,6	203,5	220,7
30	T50	274,5	270,7	271,9	293,6
	T80	317,1	314,1	331,3	341
	T90	337,4	333,2	354,3	357
35	T95	353,9	345,9	371,1	372
	Point Final	356	352,2	373,4	382,8
40	*% en poids de paraffines déterminées par couplage chromatographie liquide/chromatographie gazeuse. PTE= température d'écoulement TLF= température de filtrabilité PT= température de point de trouble mesurée par ASTM D2500 ou EN 23015. Tcc= température de cristallisation commençante mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC en anglais) ou selon IP389-93				

- 45 **[0063]** La PTE ou le point d'écoulement mesuré pour les distillats utilisés comme carburants est la température la plus basse à laquelle l'hydrocarbure peut encore couler.
- [0064]** La PT ou le point de trouble est une appréciation visuelle de la germination et de la cristallisation des paraffines, cette mesure est moins précise que celle de la température de cristallisation commençante Tcc.
- 50 **[0065]** La TLF, température limite de filtrabilité des cristaux de paraffines précipitant dans les hydrocarbures à basse température, est intermédiaire entre ces deux températures extrêmes PTE et Tcc : elle est destinée à apprécier la température à laquelle la taille des cristaux est encore suffisamment petite pour ne pas colmater les filtres.
- [0066]** En général, les variations respectives des TLF, PTE et Tcc ne sont pas nécessairement reliées entre elles et sont le plus souvent dépendantes de la composition chimique des produits.
- 55 **[0067]** Des exemples des distillats F1, F2, F3 selon l'invention présentent un taux de n-paraffines supérieur ou égal à 0,7% et une Tcc > -5°C, tandis que les distillats G1, G2 présentent un taux de n-paraffines inférieur à 0,7% et Tcc < -5°C.
- [0068]** La distribution des paraffines est déterminée par Chromatographie Liquide / Gaz. Cette méthode permet de déterminer la concentration en n-paraffine de C9 à C30 dans les distillats moyens.
- [0069]** Dans une première étape la chromatographie liquide permet de séparer le distillat moyen en fonction des

EP 3 399 009 A1

familles chimiques (saturés, mono, di et tri aromatiques). Les n-paraffines étant dans la fraction saturée, cette dernière est récupérée et injectée sur une colonne en chromatographie gazeuse où les paraffines sont séparées en fonction de leur température d'ébullition et donc de leur nombre de carbone. Enfin, les paraffines sont quantifiées par étalonnage.

[0070] Les additifs de filtrabilité utilisés sont des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyl ci-après référencés EVAi dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

	Viscosité à 100 °C (Pa. S-1)	Taux d'acétate de vinyle(% masse)	Masse moléculaire Mw
EVA 1	0,3	28	9500
EVA 2	0,4	31	15000
EVA 3	0,4	36	18000
EVA 4	0,3	24	10000

[0071] Les révélateurs utilisés sont des polyacrylates référencés Bi dont les caractéristiques sont données à 30% de matières actives dans un solvant aromatique de type solvarex 10 (coupe hydrocarbonée aromatique de 8 à 20 carbones et de point d'ébullition variant de 140 à 320°C) dans le tableau III ci après.

[0072] A titres d'exemple de préparation, ces polyacrylates sont obtenus par polymérisation sous atmosphère inerte d'azote du monomère comme suit.

[0073] 100 parties de ce monomère est fondu préalablement dans une étuve à 70°C puis solubilisé dans 158 parties de solvant aromatique (solvarex 10 ou solvarex 150). Le mélange obtenu est introduit en continu pendant 6h30 et sous agitation dans une cuve sous atmosphère d'azote contenant 75 parties massiques de solvant aromatique et 4 parties massiques de peroxyde organique, ce mélange ayant été préalablement porté à 100°C. Tout au long de l'addition, la température de consigne est maintenue à 100°C. Le réacteur est refroidi et la résine stabilisée par l'addition de 100 ppm de 4-methoxyphenol, afin d'éviter une post-polymérisation des monomères résiduels pouvant conduire à une modification de la masse molaire moyenne des polymères lors du stockage.

TABLEAU III

	Monomère	Teneur en acide (mg KOH/g)	Densité à 20°C (kg/l)	Visco à 20°C (mm/s)	Visco à 40°C (mm/s)	GPC Mw,Mn (dalton)
B1	Acrylate de C18/C22	1.5	895	15	5.000	15000
B2	Acrylate de C30/40	0,5	Pas mesurable	solide	Solide	6770

EXEMPLE 2

[0074] Le présent exemple vise à démontrer l'intérêt des révélateurs Bi selon l'invention et leur influence sur l'efficacité des additifs de TLF sur les distillats Fi de l'invention et les distillats Gi.

[0075] Le tableau IV rassemble les résultats obtenus en comparant l'efficacité de B1, seul ou en combinaison avec les additifs de TLF EVA1 et EVA2 sur les distillats Fi et Gi.

TABLEAU IV

	Quantité ppm	G1	G2	F1	F2	F3
Distillat seul		-4	-8	1	0	7
Tcc		-7	-8,3	-1,2	-1,2	5
EVA 1	100	-7	-10	-7	1	7
	200	-13	-10	-11	3	7
	300	-13	/	/	4	7

(suite)

	Quantité ppm	G1	G2	F1	F2	F3
EVA 2	100	-8	-9	4	3	/
	200	-11	-17	3	2	/
EVA1 /B1 95,5/4,5	100	-8	-9	-11	/	/
	200	-11	-10	-10	-6	-7
	300	-14	/	/	-8	-10
EVA2/B1 95,5/4,5	100	/	-10	/	/	/
	200	/	-19	/	-6	-10
B1	4.5	-4	-8	1	0	7
	9.5	-4	-8	1	1	8

[0076] On observe que les distillats Fi de Tcc supérieure à -5°C sont peu ou pas réactifs aux EVAi seuls mais sont réactifs aux mélanges synergiques EVAi/Bi tandis que les distillats hors de l'invention Gi dont la Tcc est inférieure à -5°C ne sont réactifs qu'aux EVA seuls.

[0077] A noter que le révélateur B seul ne montre également aucune efficacité TLF sur aucune des familles de distillats Fi ou Gi.

EXEMPLE 3.

[0078] Le présent exemple décrit l'influence de la concentration relative des révélateurs Bi et des additifs de TLF EVAi sur la réduction des températures de TLF des distillats Fi typiques de l'invention.

[0079] Le tableau V rassemble les températures de filtrabilité des distillats F1 et F2 lorsqu'on fait varier la concentration du révélateur Bi pour des concentrations variables de la composition EVAi/Bi.

TABLEAU V

F		0 ppm	100 ppm	200 ppm
F1	EVA1	1	-7	-11
F1	EVA1/B1 : 97.8/2.2	1	-13	-11
F1	EVA1/B1 : 95.5/4.5	1	-11	-10
F1	EVA1/B1 : 90/10	1	-11	-11
G1	EVA1	-4	-15	-17
G1	EVA1/B1 : 96/4	-4	-15	-17
G1	EVA1/B1 : 92/8	-4	-12	-14
G1	EVA1/B1 : 82/18	-4	-8	-11

[0080] Les essais réalisés en faisant varier le ratio EVA/B1 démontrent dans le cas des distillats Fi une efficacité optimale pour les faibles doses de révélateur.

[0081] En prenant des distillats Gi, on constate au contraire une perte d'efficacité des EVAi avec l'augmentation de la concentration en révélateurs Bi, se traduisant par une augmentation de la température de filtrabilité du distillat.

EXEMPLE 4

[0082] Le présent exemple décrit les polymères préférés de l'invention sélectionnés parmi les polymères d'ester oléfiniques d'acides carboxyliques et d'alcool.

[0083] Il s'agit de décrire l'impact de la nature de l'acide carboxylique et celui de la longueur de chaîne de l'alcool sur la diminution de la température de filtrabilité des distillats F1 et F2.

[0084] Dans la composition selon l'invention, la teneur en homopolymères d'ester oléfiniques d'acides carboxyliques

EP 3 399 009 A1

et d'alcool est de 4,5% pour une teneur en EVA1 de 95,5%.

[0085] La teneur de la composition dans les distillats varie de 0 à 300 ppm dans le présent exemple.

[0086] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI ci-après,

TABLEAU VI

	Monomère utilisé pour synthétiser le révélateur B	Mw (Révélateur)	0 ppm	200 ppm	300 ppm
F2	Sans	-	1	4	3
F2	B1 Acrylate de C18/22	13370	1	-6	-6
F2	Méthacrylate de C18-22	17100	1	3	
F2	Méthacrylate de Stéaryle-C16	16100	1	4	
F2	Méthacrylate de Lauryle-C12	11985	1	3	2
F2	Acrylate de C30/40	6764	1	0	-7
F2	Acrylate de Stéaryle-C16	13660	1	5	3
F2	Acrylate de Lauryle C12	14030	1	3	4
F1	Sans	-	1	-7	-11
F1	B1 Acrylate de C18-22 / Acrylate de 2 Ethyl Hexyle : 80/20	7649	1	0	-1
F1	B1 Acrylate de C18-22 / Acrylate de 2 Ethyl Hexyle : 50/50	7555	1	0	-2
F1	B1 Acrylate de C18-22 / Acétate de vinyle : 70/30	9701	1	0	-2
F1	B1 Acrylate de C18-22 / Acrylate d'isobornyle : 70/30	8382	1	0	-1
F1	B1 Acrylate de C18-22	8000	1	-11	-10

[0087] L'efficacité du composé révélateur varie en fonction de la longueur de chaîne de l'alcool et de la nature de l'acide carboxylique utilisé pour synthétiser le polyester.

[0088] Dans le tableau VI ci-dessus des essais d'efficacité ont été réalisés avec des révélateurs synthétisés par homopolymérisation d'alkyl acrylates de longueur de chaîne variant de C12 à C40 (selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1).

[0089] Ces résultats montrent clairement que l'effet positif du révélateur apparaît pour les polymères constitués majoritairement de chaînes alkyl supérieures à C16. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acrylate de C18-C22 et l'acrylate de C30-C40.

[0090] D'autres essais en substituant le composé révélateur B1 par des polymères synthétisés par copolymérisation de l'acrylate en C18-C22 avec de l'acétate de vinyle (ratio : 70/30) ou avec de l'acrylate de 2-Ethyl Hexyle (ratio 80/20 et 50/50) démontrent que ces copolymères ne sont pas efficaces en comparaison avec les homopolymères en C18-C22 correspondants. Ils ont même un effet néfaste vis-à-vis de la température de TLF des distillats selon l'invention.

[0091] La nature de l'acide carboxylique est également un paramètre important, les essais décrits ci-dessus réalisés en substituant B1 par des homopolymères d'esters d'acide méthacryliques en C12 ; C16 ou C18-C24 montrent qu'ils ne sont pas aussi efficaces que leurs homologues obtenus par homopolymérisation d'esters d'acide acryliques.

[0092] Cet exemple démontre bien que la sélection nécessaire des polyacrylates de l'invention comme révélateur de l'efficacité des additifs de filtrabilité sur la température de filtrabilité des distillats du type de l'invention n'est pas évidente au regard de l'art antérieur. Seule la combinaison synergique de la composition selon l'invention, peut permettre de résoudre le problème de l'abaissement de la température de TLF des distillats de Tcc supérieure ou égale à -5°C.

Revendications

- Utilisation de distillats dans un carburant Diesel comprenant de 0 à 500 ppm de soufre, ou dans un fioul de chauffage comprenant de 0 à 5000 ppm de soufre, ou dans un fioul lourd, lesdits distillats étant des distillats hydrocarbonés comprenant au moins une coupe hydrocarbonée issue du groupe constitué par les distillats de température d'ébullition comprise entre 150 et 450°C, de température de cristallisation commençante Tcc mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle supérieure ou égale à -5°C, de préférence comprise entre -5°C et +10°C, comprenant les distillats de distillation directe, les distillats sous vide, les distillats

hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et les esters d'huiles végétales et animales ou leurs mélanges, lesdits distillats comprenant de 0 à 5000 ppm de soufre, contenant de 10 à 5000 ppm d'une composition comprenant (A) de 85 à 99 % en poids d'au moins un additif de filtrabilité à base de copolymère et/ou terpolymère d'éthylène et d'un ester choisi parmi l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le versatate de vinyle, l'(alkyl)acrylate et l'(alkyl)méthacrylate, pris seuls ou en mélange, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone, et (B) de 1 à 15 % en poids d'un homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5.000 et 20.000 et obtenu par polymérisation d'un ester oléfinique de l'acide acrylique et d'un alcool gras comprenant plus de 16 atomes de carbone.

2. Utilisation d'un distillat selon la revendication 1, dans laquelle l'homopolymère :

a une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 10.000 et 19.000 ; ou
est un ester oléfinique d'acide acrylique avec un alcool comprenant de 18 à 50 atomes de carbone ; ou
est un polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone.

3. Utilisation d'un distillat selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle l'additif de filtrabilité est choisi parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène contenant plus de 20% en poids de motifs esters, ces motifs esters étant eux-mêmes choisis parmi esters de type acétate de vinyle, vinylpropionate, alkylacrylates et alkylméthacrylates pris seule ou en mélange, le groupement alkyl contenant de 1 à 7 atomes de carbone ; ou dans laquelle les additifs de filtrabilité sont choisis 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 pris seuls ou en mélange, comprenant de 20 à 40% en poids de motifs esters ; ou dans laquelle les additifs de filtrabilité sont choisis 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 ayant une masse moléculaire en poids comprise entre 3000 et 20.000.

4. Utilisation d'un distillat selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant de 85 à 98 % en poids de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de 25 à 30% en poids de motifs acétate de vinyle et de 2 à 15% en poids de polyacrylate comprenant des chaînes hydrocarbonées latérales de 18 à 40 atomes de carbone et de masse moléculaire moyenne en poids variant de 10.000 à 19.000.

5. Utilisation d'un distillat selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la composition est en mélange avec d'autres additifs détergents, dispersants, désémulsifiants, anti-mousses, biocide, réodorants, améliorants de cétane, anti-corrosions, modificateurs de friction, améliorants de lubrification, de combustion, de point de trouble, de point d'écoulement, d'antisédimentation et de conductivité.

6. Utilisation d'un distillat selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant une teneur en n-paraffines contenant plus de 18 atomes de carbone supérieur à 4% en poids ; ou comprenant une teneur supérieure ou égale à 0,7% en poids de n-paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 24 ; ou comprenant de 0,7 à 2% de n-paraffines ayant un nombre de carbone variant de C24 à C40.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 18 17 6465

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	CH 546 715 A (SHELL INT RESEARCH) 15 mars 1974 (1974-03-15) * colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 2 * * colonne 4, lignes 55-59 * * colonne 6, lignes 27-31,46-52; exemples *	1-6	INV. C10L1/18 C10L1/14 C10L10/14 C10L10/16 C10L1/236
X	EP 1 391 498 A (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]) 25 février 2004 (2004-02-25) * alinéas [0083], [0119], [0121], [0122], [0126], [0130]; revendications 1,2,4; tableaux 2,7 *	1-6	
A	US 2004/010072 A1 (KRULL MATTHIAS [DE] ET AL) 15 janvier 2004 (2004-01-15) * alinéas [0071], [0088]; exemples 15,17,47,48,60,61; tableaux 1,2,4 *	1-6	
A	EP 0 406 684 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 9 janvier 1991 (1991-01-09) * page 1, lignes 13-23,45-48 * * page 1, ligne 52 - page 2, ligne 9 * * page 2, lignes 47-51; revendications 1,3; exemple 10 *	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 10 septembre 2018	Examineur Bertrand, Samuel
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 18 17 6465

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

10-09-2018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH 546715 A	15-03-1974	AUCUN	
EP 1391498 A	25-02-2004	AU 2002309037 A1	18-11-2002
		EP 1391498 A1	25-02-2004
		WO 02090470 A1	14-11-2002
US 2004010072 A1	15-01-2004	CA 2431746 A1	09-01-2004
		EP 1380635 A2	14-01-2004
		ES 2399626 T3	02-04-2013
		JP 4768956 B2	07-09-2011
		JP 2004043799 A	12-02-2004
		KR 20040005587 A	16-01-2004
		US 2004010072 A1	15-01-2004
EP 0406684 A1	09-01-1991	CA 2020571 A1	07-01-1991
		DE 3922146 A1	17-01-1991
		EP 0406684 A1	09-01-1991
		JP H0345693 A	27-02-1991

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 3275427 A [0005]
- US 3726653 A [0006]
- US 4153422 A [0007]