

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 juin 2012 (28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/085865 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C08G 8/12* (2006.01) *C10L 10/14* (2006.01)  
*C08G 8/28* (2006.01) *C10L 1/18* (2006.01)  
*C10L 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2011/055863

(22) Date de dépôt international :  
21 décembre 2011 (21.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1061193 23 décembre 2010 (23.12.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DOLMAZON, Nelly** [FR/FR]; 72, rue des Fleurs, F-69360 Serezin Du Rhone (FR). **PAPIN, Géraldine** [FR/FR]; 71, rue Chevreuil, F-69007 Lyon (FR). **TORT, Frédéric** [FR/FR]; N° 2 Clos de la Pinette, F-69530 Brignais (FR).

(74) Mandataires : **VIEILLEFOSSE Jean Claude** et al.; **HIRSCH & PARTNERS**, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : MODIFIED ALKYL-PHENOL-ALDEHYDE RESINS, USE THEREOF AS ADDITIVES FOR IMPROVING THE PROPERTIES OF LIQUID HYDROCARBON FUELS IN COLD CONDITIONS

(54) Titre : RÉSINES ALKYLPHÉNOL-ALDÉHYDE MODIFIÉES, LEUR UTILISATION COMME ADDITIFS AMÉLIORANT LES PROPRIÉTÉS À FROID DE CARBURANTS ET COMBUSTIBLES HYDROCARBONÉS LIQUIDES

(57) Abstract : The present invention relates to novel alkyl-phenol-aldehyde resins modified with one or more alkylamines, preferably with at least one primary amine grouping, as well as to the use thereof for improving the flow properties of hydrocarbon fuels, in particular such as jet fuel, diesel fuel, heating gas oil, and heavy fuel oil.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde modifiées avec un ou plusieurs alkylamines, ayant de préférence au moins un groupement de type amine primaire ainsi que leur utilisation pour améliorer les propriétés d'écoulement des carburants et combustibles hydrocarbonés, tels que notamment carburant jet, gazole, fioul domestique et fioul lourd.



WO 2012/085865 A1

RESINES ALKYLPHENOL-ALDEHYDE MODIFIEES, LEUR UTILISATION  
COMME ADDITIFS AMELIORANT LES PROPRIETES A FROID DE CARBURANTS  
ET COMBUSTIBLES HYDROCARBONES LIQUIDES

La présente invention concerne de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde  
5 utilisables notamment comme additifs anti-sédimentation des paraffines pour huiles  
et distillats d'huiles et notamment pour carburants et combustibles hydrocarbonés  
liquides.

Les résines alkylphénols-aldéhydes issues de la condensation d'alkyl phénol  
et d'aldéhyde sont connues de longue date comme agents d'amélioration de  
10 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 ; EP 857 776 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  
15 pas plus de 10 % mol d'alkylphénols ayant plus d'un groupe alkyle, en association  
avec des co- ou ter-polymères éthylène /ester vinylique pour améliorer la fluidité  
d'huiles minérales ; EP1 584 673 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  
20 de 1 à 20 atomes de carbone destinés à améliorer les propriétés d'écoulement à  
froid de compositions de carburants .

Des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ont également été proposées  
comme additifs pour améliorer l'écoulement à froid d'huiles minérales : EP 1 767 610  
décrit des résines alkylphénol dont la réaction de condensation avec les aldéhydes  
25 est menée en présence d'acides gras ayant de 2 à 50 atomes de carbone, ou leurs  
dérivés, tels que des esters.

La présente invention propose de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde  
modifiées utilisables pour améliorer la stabilité à froid de carburants et combustibles  
hydrocarbonés liquides et plus particulièrement l'écoulement à basse température en  
30 limitant la sédimentation des paraffines contenues dans les carburants et  
combustibles liquides.

Les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention 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, dénommé dans ce qui suit alkylamine,

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.

Les résines alkylphénol-aldéhyde sont connues en soi.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para ; de préférence au moins le nonylphénol.

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 de préférence compris entre 8 et 17, et plus particulièrement entre 9 et 16 noyaux phénoliques par molécule. Le nombre de noyaux phénoliques peut être déterminé par RMN ou par GPC.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues 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.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire .

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine à chaîne grasse ayant entre 12 et 24 atomes de carbone, de préférence entre 12 et 22 atomes de carbone.

5            Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues 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.

10           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 commercialisés sous les dénominations : Noram®, Duomeen®, Dinoram®, Trinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® et Cemulcat®.

15           La viscosité des résines de condensation alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention diluées 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<sup>-1</sup> est en général comprise entre 1.000 et 10.000 mPa.s, de préférence entre 1.500 et 6.000 mPa.s, et avantageusement entre 2.500 et 5.000 mPa.s.

20           Les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées 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.

25           Les huiles brutes 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 des huiles brutes, 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  
30           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, du stockage et/ou de l'huile ou le combustible : les cristaux de cire

ayant tendance à boucher 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 ou du distillat à température 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 sont 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.

Les agents d'amélioration d'écoulement habituels pour les huiles brutes et les distillats moyens sont des co- et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou 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 chaîne alkyle.

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 dénommés WASA (acronyme du terme anglais *wax anti-settling additive*)

Les inventeurs ont constaté que les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention possèdent une activité dispersante des paraffines: elles permettent de limiter la sédimentation des paraffines cristallisées sans ajout d'agent dispersant supplémentaire. Ainsi un mélange de co- et/ou ter-polymère(s) d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et /ou ester(s) acrylique(s) avec au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée objet de l'invention permet d'éviter la sédimentation des cristaux de paraffines à basse température.

Les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées pour améliorer le comportement à froid et en particulier la dispersion des paraffines dans les carburants et combustibles liquides à base d'huiles

hydrocarbonées et de distillats moyens dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C .

En particulier les carburants et combustibles liquides dans lesquels les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont ajoutées sont par exemple le carburant jet, le gazole ou carburant diesel, le fioul domestique, le fioul lourd qui ont un domaine d'ébullition allant de 120 à 500 °C, de préférence 140 à 400 °C.

En général la teneur en soufre des compositions de carburants et combustibles liquides est inférieure à 5.000 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 et jet.

Les carburants et combustibles liquides comprennent des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C ; leur température de cristallisation commençante Tcc est souvent supérieure ou égale à -20°C, en général comprise entre -15°C et +10°C. 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 (biomass to liquid) de la biomasse végétale et/ou animale, et/ou leurs mélanges.

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

Les carburants et combustibles liquides 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,

5       - 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 hydrodéoxycgénées (HDO)

- ou encore les biodiesel d'origine animale et/ou végétale.

10       Ces nouvelles bases carburants et combustibles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme base carburant 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 C14 à C30.

15       Selon un mode de réalisation de l'invention, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées dans les carburants et combustibles liquides en association avec au moins un additif améliorant l'écoulement à froid, tels que les co-polymères et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s). A titre d'exemple d'additifs améliorant l'écoulement à froid de type copolymères, on  
20       peut citer les EVA (copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle) ; à titre d'exemples de ter-polymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP 1 692 196, WO09/106743, WO09/106744.

      Selon un mode de réalisation de l'invention, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées en association avec au moins un  
25       additif dispersant de paraffines différent des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention. Parmi les additifs dispersants les paraffines, on peut citer les composés azotés polaires.

      Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées dans les carburants et combustibles liquides  
30       sans ajout de dispersant, choisi par exemple parmi les composés azotés polaires.

      Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées en association avec au moins un additif dispersant de paraffines différent des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon

l'invention, tel que par exemple une résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée et éventuellement avec au moins un additif améliorant l'écoulement à froid.

Selon un mode de réalisation préféré, on dissout ou disperse chaque additif séparément ou les mélanges d'additifs avec un ou plusieurs agents solvants ou dispersants avant l'addition aux huiles ou aux distillats. Des agents solvants ou dispersants sont par exemple des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques ou des mélanges d'hydrocarbures, par exemple des fractions d'essence, du kérosène, le décane, le pentadécane, le toluène, le xylène, et/ou l'éthylbenzène et/ou des mélanges de solvants commerciaux comme Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR.

On peut également ajouter des adjuvants de dissolution polaires, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

Outre les additifs mentionnés dans les modes de réalisation ci-dessus, à savoir les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention, les additifs améliorant l'écoulement à froid les additifs dispersant de paraffines, d'autres additifs peuvent également être ajoutés 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 lubrification ou d'onctuosité, .....

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 EP 861 182, EP 663 000, EP 736 590 ;

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 ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 938 535 ;



d) les additifs de lubrification 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  
5 dans les documents suivants: EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR2 772 783, FR 2 772 784 ;

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.  
10 Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367 ;

f) les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide  
15 (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde différentes des résines alkylphénol/aldéhyde selon l'invention ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172,  
20 US 2005/0223631, US 5 998 530, WO 93/14178 ;

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 EP 573 490 ;

h) d'autres additifs améliorant la tenue à froid et la filtrabilité (CFI), tels que les  
25 copolymères EVA et/ou EVP ;

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)

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

Ces autres additifs ainsi que les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont en général ajoutés en quantité allant de 5 à 1 000 ppm (chacun)

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

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<sup>-1</sup> sur la résine diluée avec 30% en masse de solvant aromatique (Solvesso 150) comprises entre 1.800 et 4.800 mPa.s.

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).

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<sup>-1</sup>)

N° résine	alkylamine utilisée	Matières sèches	Viscosité à 50°C (mPa.s)	Nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine
		(1g-30min-200°C)		
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

On évalue chacune des résines alkylphénol 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.

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 œuvre).

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 2.000 mPa.s)

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

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

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.

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 alkylphénol-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.

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
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

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.

- 5 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) dont les caractéristiques 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
- 10 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 <sup>3</sup> ) 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

## Revendications

1. Résines alkylphénol-aldéhyde modifiées 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 (alkylamine), ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,

la dite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenues 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.

2. Résines selon la revendication 1, susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence à partir du p-nonylphénol.

3. Résines selon la revendication 1 ou 2, susceptibles d'être obtenues 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.

4. Résines selon l'une des revendications 1 à 3, susceptibles d'être obtenues 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.

5. Résines selon l'une des revendications 1 à 4, susceptibles d'être obtenues à partir de p-nonylphénol, de formaldéhyde et d'au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine.

6. Résines selon l'une des revendications 1 à 5, susceptibles d'être obtenues 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.



7. Résines selon l'une des revendications 1 à 6 de viscosité à 50°C mesurée à l'aide d'un rhéomètre dynamique à une vitesse de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> sur une solution de ladite résine diluée avec 30% en masse d'un solvant aromatique comprise entre 1.000 et 10.000 mPa.s, de préférence 1.500 et 6.000 mPa.s et  
5 avantageusement entre 2.500 et 5.000 mPa.s.

8. Utilisation d'une ou plusieurs résines telles que définies dans l'une des revendications 1 à 7 comme additifs améliorant les propriétés à froid de carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

9. Utilisation selon la revendication 8 d'une ou plusieurs résines pour  
10 améliorer la dispersion de paraffines et/ou limiter la sédimentation des paraffines dans les carburants et combustibles liquides à base d'huiles hydrocarbonées et de distillats moyens dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9 d'une ou plusieurs résines  
15 incorporées dans des carburants et/ou combustibles ayant un domaine d'ébullition allant de 120 à 500 °C, de préférence 140 à 400 °C, et avantageusement dans les carburants jet, les gazoles ou carburants diesel, le fioul domestique, le fioul lourd.

11. Compositions de carburants et combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et  
20 500°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, de préférence comprise entre 5 et 5.000 ppm  
25 massique d'au moins une des résines telles que définies dans les revendications 1 à 7.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2011/055863

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G8/12 C08G8/28 C10L1/00 C10L10/14 C10L1/18  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 311 452 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 12 April 1989 (1989-04-12) page 2 - page 16, line 60; claims 1-79; examples	1-11
Y	EP 0 857 776 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 12 August 1998 (1998-08-12) page 2 - page 7, line 4; claims 1-26; examples	1-11
Y	WO 99/61562 A1 (INFINEUM USA LP [US]; INFINEUM UK LTD [GB]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 1, line 5 - page 37, line 22; claims 1-25; examples	1-11
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2012

Date of mailing of the international search report

23/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/055863

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 743 252 A (DE GROOTE MELVIN) 24 April 1956 (1956-04-24)	1-7
Y	column 1, line 15 - column 31, line 39; claims 1-8; examples -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/055863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0311452	A2	12-04-1989	CA 1316292 C 13-04-1993
			DE 3879607 D1 29-04-1993
			DE 3879607 T2 19-08-1993
			EP 0311452 A2 12-04-1989
			JP 1198695 A 10-08-1989
			JP 2686627 B2 08-12-1997
			US 5039437 A 13-08-1991
-----			
EP 0857776	A1	12-08-1998	AT 223953 T 15-09-2002
			CA 2226278 A1 07-07-1998
			EP 0857776 A1 12-08-1998
			ES 2183073 T3 16-03-2003
			JP 4132167 B2 13-08-2008
			JP 10245575 A 14-09-1998
			NO 980064 A 08-07-1998
			US 5998530 A 07-12-1999
-----			
WO 9961562	A1	02-12-1999	AU 4143199 A 13-12-1999
			CA 2332868 A1 02-12-1999
			DE 69903545 D1 21-11-2002
			DE 69903545 T2 14-08-2003
			EP 1088045 A1 04-04-2001
			JP 2002516382 A 04-06-2002
			US 6232277 B1 15-05-2001
			WO 9961562 A1 02-12-1999
-----			
US 2743252	A	24-04-1956	NONE
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/IB2011/055863

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08G8/12      C08G8/28      C10L1/00      C10L10/14      C10L1/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 311 452 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 12 avril 1989 (1989-04-12) page 2 - page 16, ligne 60; revendications 1-79; exemples -----	1-11
Y	EP 0 857 776 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 12 août 1998 (1998-08-12) page 2 - page 7, ligne 4; revendications 1-26; exemples -----	1-11
Y	WO 99/61562 A1 (INFINEUM USA LP [US]; INFINEUM UK LTD [GB]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 1, ligne 5 - page 37, ligne 22; revendications 1-25; exemples ----- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19 mars 2012</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">23/03/2012</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kiebooms, Rafaël</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/055863

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 743 252 A (DE GROOTE MELVIN)	1-7
Y	24 avril 1956 (1956-04-24) colonne 1, ligne 15 - colonne 31, ligne 39; revendications 1-8; exemples -----	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/055863

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0311452	A2	12-04-1989	CA 1316292 C	13-04-1993
			DE 3879607 D1	29-04-1993
			DE 3879607 T2	19-08-1993
			EP 0311452 A2	12-04-1989
			JP 1198695 A	10-08-1989
			JP 2686627 B2	08-12-1997
			US 5039437 A	13-08-1991
-----				
EP 0857776	A1	12-08-1998	AT 223953 T	15-09-2002
			CA 2226278 A1	07-07-1998
			EP 0857776 A1	12-08-1998
			ES 2183073 T3	16-03-2003
			JP 4132167 B2	13-08-2008
			JP 10245575 A	14-09-1998
			NO 980064 A	08-07-1998
			US 5998530 A	07-12-1999
-----				
WO 9961562	A1	02-12-1999	AU 4143199 A	13-12-1999
			CA 2332868 A1	02-12-1999
			DE 69903545 D1	21-11-2002
			DE 69903545 T2	14-08-2003
			EP 1088045 A1	04-04-2001
			JP 2002516382 A	04-06-2002
			US 6232277 B1	15-05-2001
			WO 9961562 A1	02-12-1999
-----				
US 2743252	A	24-04-1956	AUCUN	
-----				