

(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  
16 octobre 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/085014 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08F 232/08, 212/32

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01026

(22) Date de dépôt international : 2 avril 2003 (02.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/04393 9 avril 2002 (09.04.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TO-  
TALFINAELF FRANCE [FR/FR]; Tour Total, 24, Cours  
Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEMOINE,  
Guy [FR/FR]; 91, rue Louis Delamare, F-76600 Le Havre  
(FR). YOUSSEF, Boulos [FR/FR]; 3, Parc de la Touques,  
F-76130 Mont Saint-Aignan (FR). BUNEL, Claude  
[FR/FR]; 6, rue Lemaignan, F-76420 Bihorel (FR). JO-  
LIVET, Yannick [FR/FR]; 15, rue Docteur le Nouène,  
F-76600 Le Havre (FR). PINOCHE, Jean-Marie  
[FR/FR]; 15, rue des Barricades, F-76700 Gainneville  
(FR).

(74) Mandataire : CABINET JOLLY; 54, rue de Clichy,  
F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDROCARBON MIXTURES COMPRISING MODIFIED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

(54) Titre : MELANGES HYDROCARBONES COMPRENANT DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCY-  
CLIQUES MODIFIES

(57) Abstract: The invention concerns a hydrocarbon mixture comprising modified polycyclic aromatic compounds or modified  
PAC having a chemical structure of mean molecular weight ranging between 200 and 10000, said chemical structure being repre-  
sented by formula (I):  $(A)_x(PAC)_y$ , wherein x and y are integers corresponding to the numbers of A or PAC units, selected such that  
x/y is equal to at least 1, preferably ranging between 1 and 50 and wherein A is a unit corresponding to a polymerisable monomer  
comprising between 2 and 60 carbon atoms.

(57) Abrégé : Ce mélange hydrocarboné comprend des composés aromatiques polycycliques modifiés ou PAC modifiés présentant  
une structure chimique de poids moléculaire moyen compris entre 200 et 10 000, cette structure chimique étant représentée par la  
formule (I):  $(A)_x(PAC)_y$ , dans laquelle x et y sont des nombres entiers correspondant aux nombres de motifs A ou PAC, choisis tels  
que x/y est supérieur ou égal à 1 de préférence compris entre 1 et 50 et dans laquelle A est un motif correspondant à un monomère  
polymérisable comprenant entre 2 et 60 atomes de carbone.



WO 03/085014 A1

**MELANGES            HYDROCARBONES            COMPRENANT            DES  
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES MODIFIES**

La présente invention concerne des mélanges hydrocarbonés issus de coupes pétrolières comprenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques modifiés ou PAC modifiés. Elle concerne également des procédés d'obtention de ces mélanges hydrocarbonés et des utilisations  
5 de ces mélanges hydrocarbonés.

La présence de composés aromatiques dans les hydrocarbures issus de coupes pétrolières ou de leur raffinage est un problème majeur pour le raffineur. Certains composés aromatiques sont nécessaires à la bonne qualité du produit commercialisé, mais d'autres, tels les  
10 composés aromatiques polycycliques ou PAC, sont toxiques pour l'environnement et l'homme en particulier. En effet, les normes de toxicologie ont classé certains de ces composés aromatiques PAC parmi les produits présentant un éventuel danger cancérigène.

On entend par PAC, dans la suite de la présente description, l'ensemble des composés aromatiques polycycliques, y compris ceux comprenant dans leur structure chimique des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène. Parmi ces PAC, on trouve des composés dits HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés purs, dont certains apparaissent dans des listes de produits reconnus comme  
15 étant des produits cancérigènes et/ou mutagènes.

Ainsi, certaines coupes pétrolières contenant certains de ces HAP ont-elles été classées Cancérigènes Cat2 (substances cancérigènes chez l'animal).

Un des grands soucis des raffineurs est donc de limiter, voire  
25 supprimer, ces composés PAC des produits vendus sur le marché, quelle que soit leur utilisation ultérieure.

De multiples procédés ont été étudiés pour réduire la teneur en PAC de ces coupes pétrolières, en vue de réduire leur pouvoir cancérigène.

30 Parmi ces procédés, beaucoup visent à extraire ou convertir les dérivés du dibenzothiophène, les dérivés du carbazole et les hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés (HAP). Les voies explorées sont l'hydrogénation catalytique, l'oxydésulfuration ou encore

l'extraction de ces composés par formation de complexes à transfert de charge.

Si tous ces procédés présentent un intérêt pour le raffineur, les procédés mis en oeuvre ne sont pas efficaces à 100% sur toutes les coupes hydrocarbonées et se traduisent souvent par une perte de matières, car les produits indésirables sont extraits avant d'être traités.

Dans le domaine du traitement des sables bitumineux, des goudrons et des résidus du charbon, les industriels ont choisi d'ajouter, dans les coupes et extraits séparés, des polymères du groupe constitué par le PVC, le butadiène-styrène, l'huile d'anthracène et de polystyrène et éventuellement du chlorure ferrique, puis de chauffer les mélanges ainsi obtenus pour diminuer leur teneur en benzo-pyrène de façon significative ( voir DE 4138561, et les publications de Janusz Zielinsky dans *Polymer-Tworzywa wielkocząsteczkowe*, 1995, 40 (10), 591 et *J. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* (1995), 40 (4), 768-770).

Dans le brevet JP 05271117, on décrit la purification de coupes aromatiques naphthéniques extraites du goudron de houille contenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés, notamment des dibenzothiophènes. Dans ce procédé de purification, une première étape consiste à polymériser sur ces composés polycycliques soufrés une oléfine en présence d'un catalyseur acide, argile, alumine ou zéolithe, de préférence une zéolithe Y, à une température comprise entre 50 et 250°C. Dans une deuxième étape, les polymères ainsi formés sont ensuite extraits par distillation, une coupe aromatique purifiée étant ainsi obtenue.

Aucun des procédés proposés n'envisage le traitement d'un mélange de PAC dans un mélange d'hydrocarbures en tout ou en partie aromatiques.

Par ailleurs, dans le domaine de la polymérisation, il est connu d'utiliser les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou PAC, pris individuellement, comme retardateurs de polymérisation. Ainsi, on peut utiliser individuellement, comme retardateur, le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène, ou les benzo-pyrènes. Cet effet retardateur dépend essentiellement de leur réactivité propre dans une réaction de polymérisation.

Dans le cadre de la présente invention, la Demanderesse vise à modifier en priorité les PAC qui sont présents en mélange avec d'autres

composés aromatiques dans les coupes pétrolières et donc à mettre en oeuvre un procédé sélectif visant le blocage des sites chimiques les plus réactifs sur les molécules de PAC, tout en gardant aux PAC ainsi modifiés leur caractère aromatique. Ces sites, bien connus, sont les sites les plus réactifs chimiquement (J.L.Ihrig and S. Pal Sood dans Journal of polymer science, Part A, Vol. 3, 1573-1586 1965). Bien entendu, ce procédé sélectif peut modifier la structure chimique des hydrocarbures aromatiques non PAC initialement présents, sans que cela soit un but visé par l'invention.

La présente invention a donc pour premier objet un mélange hydrocarboné comprenant des composés aromatiques polycycliques modifiés ou PAC modifiés, caractérisé en ce que ces PAC modifiés présentent une structure chimique de masse molaire moyenne comprise entre 150 et 10 000, cette structure chimique étant représentée par la formule (I) ci-après :



dans laquelle x et y sont des nombres entiers correspondant respectivement aux nombres de motifs A et PAC choisis tels que x/y est supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 50,

et dans laquelle le motif A représente un monomère polymérisable ou un mélange de monomères, comprenant de 2 à 60 atomes de carbone.

On entend par PAC initiaux dans la suite de la présente description, les PAC initialement présents dans les mélanges hydrocarbonés avant l'ajout d'un ou plusieurs monomères A. Par PAC modifiés, on entend les composés de formule (I).

Dans la suite de la présente description, le motif A sera décrit en référence à la nature du monomère qui l'a engendré et sera appelé monomère A.

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, les PAC modifiés ont une masse molaire moyenne comprise entre 150 et 5000, et le rapport x/y est compris entre 1 et 20.

Les motifs A, dans la formule (I) selon la présente invention, correspondent de préférence à des monomères A de structure chimique répondant à la formule (II) ci-après :



5

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , sont identiques ou différents et choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène, les groupes alkyle linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, substitués ou non par des atomes d'halogène, des cycles aromatiques ou non et/ou des groupements acétate alkyloxycarboxyle, acrylate et alkylacrylate, ou choisis tels qu'au moins deux groupements  $R_1$  et  $R_3$ , ou  $R_2$  et  $R_4$ , sont reliés pour former un cycle à 5 ou 6 atomes de carbone.

10

Dans un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, le monomère A est une oléfine choisie parmi les alcènes et diènes comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence parmi le butadiène, l'isoprène, le propène et l'isobutène.

15

Dans un deuxième mode préféré de mise en œuvre, le monomère A est choisi parmi les halogénures d'alcényle, de préférence le chlorure de vinyle, les acétates d'alcényle, de préférence l'acétate de vinyle, les dérivés acryliques, de préférence les acrylates et les méthacrylates d'alkyle, notamment l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, le styrène et ses dérivés, et les hétérocycles comprenant au moins un hétéroatome d'oxygène, d'azote ou de soufre, de préférence le tétrahydrofurane, les époxydes et les cyclosiloxanes.

20

Parallèlement, les motifs PAC dans la formule (I) correspondent à des composés aromatiques polycycliques du groupe constitué par le pyrène, le phénanthrène, l'anthracène, les benzo-pyrènes, les benzo-anthracènes, le chrysène, le benzo-pérylène, le fluoranthène, les benzo-fluoranthènes, le naphthalène, l'acénaphthène, le fluorène, l'acénaphthylène et les dérivés des familles du dibenzothiophène et du carbazole.

25

30

Les mélanges selon l'invention comprennent également des hydrocarbures du groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et/ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, contenant éventuellement des hétéroatomes soufre, azote ou oxygène.

35

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation des mélanges hydrocarbonés contenant des PAC modifiés, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première étape qui consiste à

ajouter au mélange hydrocarboné contenant des PAC non modifiés au moins 1% de monomère A, et éventuellement au moins 0,1% en poids d'un amorceur de polymérisation radicalaire et/ou ionique.

5 Dans le procédé selon l'invention, le monomère A est choisi de façon à ce que les PAC initiaux du mélange présentent une constante de transfert de préférence supérieure à 1 vis-à-vis du monomère A. La concentration en PAC initiaux étant généralement faible, le monomère A est choisi de préférence parmi ceux dont la constante de transfert vis-à-vis de ces PAC est la plus élevée possible, afin de limiter au maximum  
10 les quantités de monomère A ajouté.

De plus, quelle que soit la réaction de polymérisation utilisée, le choix des amorceurs dépend de la nature du monomère A utilisé.

Dans un premier mode de réalisation de ce procédé, lorsque la réaction de polymérisation est radicalaire, le monomère A est choisi  
15 parmi les monomères du groupe constitué par les halogénures d'alcényle, de préférence le chlorure de vinyle, les acétates d'alcényle, de préférence l'acétate de vinyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle, de préférence le méthacrylate de méthyle, et le styrène et ses dérivés, et l'amorceur est choisi dans le groupe constitué par les amorceurs  
20 azoïques et peroxydes, de préférence de l'azo-bis-isobutyronitrile, et le peroxyde de benzoyle.

Dans un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, lorsque la réaction de polymérisation est ionique, de préférence cationique, le monomère A est choisi parmi les monomères du groupe  
25 constitué par les alcènes, les diènes, de préférence le butadiène, l'isoprène, le propène et l'isobutène, le styrène et ses dérivés, et les hétérocycles comprenant au moins un hétéroatome d'oxygène, d'azote ou de soufre, de préférence le tétrahydrofurane, les époxydes et les cyclosiloxanes, et l'amorceur ionique est choisi de préférence parmi les  
30 amorceurs cationiques.

Dans ce mode de réalisation, l'amorceur cationique est choisi de préférence dans le groupe constitué par les acides de Lewis du groupe comprenant les halogénures d'aluminium, de titane, d'étain, et de bore, et les acides de Brønsted, de préférence l'acide perchlorique, l'acide  
35 sulfurique et l'acide triflique.

De façon tout à fait avantageuse, ces réactions de polymérisation dans le mélange hydrocarboné se font à une température à laquelle il

n'y a pas de dégradation des PAC modifiés. Ainsi, non seulement, la réaction peut avoir lieu sous pression atmosphérique, à température ambiante ou plus élevée, mais aussi aux basses températures, par exemple à moins de 0°C pour les hydrocarbures à très bas point  
5 d'écoulement. De préférence, le domaine de températures de la réaction comprendra celles favorisant les réactions de transfert des centres actifs, radicalux ou ions, aux PAC présents dans le mélange. On ne sortirait pas du cadre de l'invention, en opérant à haute température et sous pression pour certains produits très visqueux.

10 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on ajoute de 1 à 100% en poids de monomère A dans le mélange hydrocarboné contenant les PAC initiaux, et de 0,1 à 5% en poids d'un amorceur de polymérisation. Bien évidemment, sans sortir du cadre de l'invention, on pourrait augmenter les quantités de monomère A ayant réagi avec  
15 les PAC pour modifier les propriétés physico-chimiques du mélange hydrocarboné.

Lorsque après la première étape du procédé, le mélange hydrocarboné se sépare en deux phases non miscibles, le procédé selon l'invention comprend avantageusement au moins une deuxième étape  
20 de séparation par décantation, filtration, centrifugation ou encore distillation. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en répétant l'opération de séparation.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du mélange contenant des PAC modifiés selon l'invention comme composant, en  
25 tout ou partie, de plastifiants, de produits bitumineux, de produits de craquage catalytique, de résidus atmosphériques, de résidus sous vide, des bases lubrifiantes et de combustibles, carburants ou fiouls.

En effet, contrairement aux enseignements de la technique antérieure, les hydrocarbures contenant les PAC modifiés selon  
30 l'invention peuvent être utilisés tels quels. Dans certains cas, ces PAC modifiés améliorent les propriétés physico-chimiques d'un produit, favorisent l'augmentation de leur viscosité et la diminution de leur teneur en PAC initiaux.

Dans la suite de la présente description, des exemples sont  
35 donnés pour illustrer l'invention sans toutefois vouloir en limiter la portée.

EXEMPLE I

Le présent exemple décrit un procédé de polymérisation radicalaire selon l'invention appliqué à un extrait aromatique de distillat sous vide (ci-après « extrait ») constitué par une coupe pétrolière 350°C à 550°C contenant 100 ppm de PAC.

Pour modifier ces PAC, on opère à l'échelle du laboratoire dans un ballon de 100 ml à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une entrée de gaz inerte (de l'azote), équipé d'un agitateur et placé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C pendant 6 heures. Plusieurs mélanges ont été testés et sont référencés dans le Tableau I comme des échantillons X<sub>1</sub> à X<sub>7</sub>. Après réaction, l'excès de monomère a été évaporé sous vide.

TABLEAU I

Echantillon	M(extrait) (g)	M(VA) (g)	AIBN/VA (*)	Masse (VA) polymérisée (g)
X <sub>1</sub>	10	10	10 <sup>-2</sup>	1,47
X <sub>2</sub>	10	10	4x10 <sup>-2</sup>	3,92
X <sub>3</sub>	10	10	5x10 <sup>-2</sup>	4,35
X <sub>4</sub>	10	10	6x10 <sup>-2</sup>	5,45
X <sub>5</sub>	5	10	6x10 <sup>-2</sup>	6,57
X <sub>6</sub>	15	10	6x10 <sup>-2</sup>	2,93
X <sub>7</sub>	20	10	6x10 <sup>-2</sup>	1,61

• AIBN = l'azo-bis-isobutyronitrile commercialisé par la société ALDRICH

• VA = acétate de vinyle commercialisé par la société ALDRICH

• (\*) Rapport de concentrations

Chaque échantillon ainsi préparé a été analysé par GC-MS (couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse) pour mesurer la teneur en HAP (contenus dans les PAC) des échantillons X<sub>1</sub> à X<sub>7</sub> après polymérisation radicalaire.

Les résultats de ces analyses par rapport à la nature des HAP encore présents sont donnés dans le Tableau II ci-après.

TABLEAU II

HAP	Toxicité	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
Benzo(a)pyrène	+++	60,6	67	71	72	69	66,4	57,4
Benzo(b)fluoranthène	++	27,1	56	70,3	70,0	90,6	68	12,4
Benzo(a)anthracène	+	15,5	-	3,8	0,6	13,5	16,9	6,8
Chrysène	+	21,6	9,5	20,2	12,3	42,3	24,6	11,1
Benzo(g,h,i)pérylène	+/-	4	45,1	67,5	58,2	90,1	53,7	31,2
Benzo(e)pyrène	+/-	-	18,6	34,3	24	56,3	26,9	12,9

La toxicité des échantillons est en accord avec le dossier  
 5 N°92/101 intitulé "Aromatic Extracts", page 7, du Concawe (The Oil  
 Companies European Organization for Environmental and Health  
 Protection).

On constate que les composés HAP les plus toxiques sont  
 éliminés à plus de 50% en 6 heures et même à plus de 70% pour les  
 10 échantillons X<sub>3</sub> à X<sub>5</sub>. Lorsque l'on se reporte aux échantillons les moins  
 toxiques (+/-), la réactivité à la polymérisation est beaucoup plus faible.

D'une manière générale, le pourcentage de HAP éliminés  
 augmente lorsque la concentration en acétate de vinyle augmente (de X<sub>1</sub>  
 à X<sub>5</sub>) et lorsque la concentration en AIBN augmente (de X<sub>7</sub> à X<sub>5</sub>).

15 Dans le milieu réactionnel constitué par l'extrait aromatique,  
 l'amorçage de polymérisation de l'acétate de vinyle et la décroissance du  
 pourcentage en HAP sont plus efficaces en présence d'AIBN (voir  
 Tableau III ci-après pour le peroxyde de benzoyle).

TABLEAU III

HAP	Toxicité	%
Benzo (a) pyrène	+++	9
Benzo (b) fluoranthène	++	26
Benzo (a) anthracène	+	54
Chrysène	+	19
Benzo (g,h,i) pérylène	+/-	25
Benzo (e) pyrène	+/-	1

EXEMPLE II

Le présent exemple vise à comparer l'efficacité des amorceurs de polymérisation radicalaire. Deux amorceurs de polymérisation ont été testés pour modifier les HAP initiaux de l'extrait aromatique de l'Exemple I en présence d'acétate de vinyle.

Pour le peroxyde de benzoyle ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on a opéré la polymérisation à 91°C pendant 6 heures, avec un rapport (peroxyde de dibenzoyle)/(VA) de 0,06.

Pour le tert-butylperoxy-benzoate ( $C_6H_5CO_2OC(CH_3)_3$ ), on a opéré la polymérisation à 110°C pendant 6 heures, avec un rapport amorceur/VA de 0,06.

Les quantités d'extrait aromatique et de VA sont de 10 g chacun. La quantité de VA ayant réagi avec les HAP initiaux correspond à 0,13 g et 0,25 g respectivement pour le peroxyde de benzoyle et le tert-butylperoxy-benzoate.

En conclusion, comparés à ces rendements, ceux obtenus dans l'Exemple I en présence de AIBN comme amorceur de polymérisation sont plus élevés. Dans le milieu réactionnel constitué par l'extrait aromatique, l'amorçage de polymérisation de l'acétate de vinyle par l'AIBN est plus efficace.

EXEMPLE III

Cinq échantillons Yi ont été préparés en utilisant comme monomère du styrène, en remplacement du VA de l'Exemple 1, dans les mêmes conditions de température et de durée que dans cet Exemple I.

Les rapports massiques et les résultats des analyses par GC-MS pour l'échantillon Y1 sont donnés dans les Tableaux IV et V ci-après.

Tableau IV

Echantillon	M (extrait) (g)	M (styrène) (g)	(AIBN)/(Styrène)	M(Styrène polymérisé) (g)
Y1	10	5	$5 \cdot 10^{-2}$	3,14
Y2	10	10	$5 \cdot 10^{-2}$	9,79
Y3	30	10	$5 \cdot 10^{-2}$	9,42
Y4	30	5	0,12	4,56
Y5	20	1	0,6	0,59

Tableau V

HAP	Toxicité	Y1
Benzo (a) pyrène	+++	nd
Benzo (b) fluoranthène	++	23
Benzo (a) anthracène	+	43
Chrysène	+	23
Benzo (g,h,i) pérylène	+/-	21
Benzo (e) pyrène	+/-	3

5 La masse de styrène polymérisé est pratiquement quantitative. Cependant, l'abaissement du pourcentage de HAP est inférieur par rapport à l'acétate de vinyle. L'homopolymérisation est favorisée par rapport au transfert aux HAP.

10 EXEMPLE IV

Le présent exemple décrit l'utilisation d'un autre monomère, le butyl vinyl éther (BVE), en remplacement du VA dans les conditions de température et de durée de l'exemple I. Les quantités d'extrait aromatique sont de 10g pour 5g de BVE en présence d'AIBN tel que  
 15 (AIBN)/(BVE) =  $5 \cdot 10^{-2}$ . La quantité de BVE polymérisé est de 0,05g. Les résultats des analyses sont donnés dans le Tableau VI.

TABLEAU VI

HAP	Toxicité	%
Benzo (a) pyrène	+++	83
Benzo (b) fluoranthène	++	25
Benzo (a) anthracène	+	61
Chrysène	+	40
Benzo (g,h,i) pérylène	+/-	49
Benzo (e) pyrène	+/-	96

20

La masse polymérisée est très faible, mais le transfert aux HAP est important. L'abaissement du pourcentage en HAP est comparable à celui du VA.

EXEMPLE V

Le présent exemple décrit un procédé de polymérisation cationique selon l'invention appliqué à un extrait aromatique de distillat sous vide de l'Exemple I contenant 100 ppm de HAP.

5 Pour modifier ces HAP, on opère à l'échelle du laboratoire dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant et d'une entrée de gaz inerte. On introduit dans le ballon, B g d'extrait aromatique, C g de monomère (styrène) et D ml d'une solution contenant l'amorceur. Dans cet exemple, cette solution est constituée de 6,67 g de chlorure d'aluminium dans 50 ml de nitrobenzène.

10

Quatre essais ont été réalisés en faisant varier les concentrations des différents réactifs. Ces essais sont référencés Z<sub>1</sub> - Z<sub>4</sub> dans le Tableau VII ci-après.

TABLEAU VII

15

	Z1	Z2	Z3	Z4
B (g)	10	10	10	10
C (g)	0	2,7	4,5	9,1
D (ml)	1	1	1	1
M (*) (g)	0	0,8	0,9	7,6

(\*) M = Masse de styrène ayant réagi.

20

Le rendement en polystyrène ne devient important que lorsque la quantité de monomère est équivalente à celle en extrait aromatique. Les analyses montrent que les meilleurs résultats sont obtenus pour Z3 et que c'est essentiellement le benzo (e) pyrène qui est éliminé (Tableau VIII).

TABLEAU VIII

25

HAP	Toxicité	Z1	Z2	Z3	Z4
Benzo (a) pyrène	+++	13	0	24	7
Benzo (b) fluoranthène	++	19	0	46	8
Benzo (a) anthracène	+	50	65	44	0
Chrysène	+	6	0	2	28
Benzo (g,h,i) pérylène	+/-	16	8	18	0
Benzo (e) pyrène	+/-	87	85	92	86

EXEMPLE VI

Le présent exemple concerne la polymérisation d'acétate de vinyle sur les PAC contenus dans un fioul domestique ou FOD. On opère dans les conditions de l'Exemple I en utilisant de l'AIBN comme amorceur de polymérisation.

Les résultats sont donnés dans le Tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

Echantillon	M (FOD) (g)	M (VA) (g)	M (AIBN) (g)	(AIBN)/(VA)	M(VA polymérisé) (g)
E1	10	10	0,12	$5 \cdot 10^{-3}$	0,93
E2	10	10	0,76	$4 \cdot 10^{-2}$	7,16
E3	10	10	1,14	$6 \cdot 10^{-2}$	6,78
E4	30	10	0,96	$5 \cdot 10^{-2}$	3,11

Pour chaque essai, deux phases bien distinctes ont été obtenues : une phase liquide de même aspect que le FOD et une phase gel.

On sépare les phases par décantation et on observe le taux de disparition de PAC dans le premier liquide d'aspect semblable au FOD.

Les résultats sont donnés dans le Tableau X ci-après et concernent les deux HAP les plus toxiques rencontrés dans le FOD.

TABLEAU X

HAP	Toxicité	E1	E2	E3	E4
Benzo (a) anthracène	+	68	100	100	100
Chrysène	+	27	54	67	61

Dans le cas du FOD, on observe une disparition complète du benzo (a) anthracène et jusqu'à environ 70% du chrysène (expérience E3).

## REVENDEICATIONS

1. Mélange hydrocarboné comprenant des composés aromatiques polycycliques modifiés ou PAC modifiés, caractérisé en ce que ces PAC modifiés présentent une structure chimique de masse molaire moyenne comprise entre 150 et 10 000, cette structure chimique étant représentée par la formule (I) ci-après :



dans laquelle x et y sont des nombres entiers correspondant respectivement aux nombres de motifs A et PAC choisis tels que x/y est supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 50

et dans laquelle le motif A représente un monomère polymérisable ou un mélange de monomères, comprenant entre 2 et 60 atomes de carbone.

2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce les PAC modifiés ont une masse molaire comprise entre 150 et 5000, et le rapport x/y varie de 1 à 20.

3. Mélange selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le motif A correspond à un monomère A de formule (II) ci-après :



où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents, et choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène, les groupes alkyle linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, substitués ou non par des atomes d'halogène, des cycles aromatiques ou non et/ou des groupements acétate, alkyloxy carbonyle, acrylate et alkylacrylate, ou choisis tels qu'au moins deux groupements R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub>, ou R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub>, sont reliés pour former un cycle à 5 ou 6 atomes de carbone.

4. Mélange selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère A correspond à une oléfine choisie parmi les alcènes et les diènes comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence le butadiène, l'isoprène, le propène et l'isobutène.

5. Mélange selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le monomère A correspond à un composé choisi parmi les halogénures d'alcényle, de préférence le chlorure de vinyle, les acétates

d'alcène de préférence l'acétate de vinyle, les dérivés acryliques, de préférence les acrylates et méthacrylates d'alkyle, notamment l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, le styrène et ses dérivés, de préférence le styrène, et les hétérocycles comprenant au moins un hétéroatome d'oxygène, d'azote ou de soufre, de préférence le tétrahydrofurane, les époxydes et les cyclosiloxanes.

6. Mélange selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les motifs PAC correspondent à ceux des hydrocarbures aromatiques du groupe constitué par le pyrène, le phénanthrène, l'anthracène, les benzo-pyrènes, les benzo-anthracènes, le chrysène, le benzo-pérylène, le fluoranthène, les benzo-fluoranthènes, le naphthalène, l'acénaphène, le fluorène et l'acénaphylène, et les dérivés des familles du dibenzothiophène et du carbazole.

7. Mélange selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et/ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, contenant éventuellement des hétéroatomes de soufre, d'azote ou d'oxygène.

8. Procédé de préparation du mélange hydrocarboné selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première étape qui consiste à ajouter à un mélange hydrocarboné contenant des PAC non modifiés au moins 1% de monomère A, et au moins 0,1% en poids d'un amorceur de polymérisation radicalaire et/ou ionique.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que, lorsque la réaction de polymérisation est radicalaire, le monomère A est choisi parmi les monomères du groupe constitué par les halogénures d'alcène, de préférence le chlorure de vinyle, les acétates d'alcène de préférence l'acétate de vinyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle, de préférence le méthacrylate de méthyle, le styrène et ses dérivés, et l'amorceur dans le groupe constitué par les amorceurs azoïques et les peroxydes, de préférence l'azo-bis-isobutyronitrile, ou le peroxyde de benzoyle.

10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que, lorsque la réaction de polymérisation est ionique, de préférence cationique, A est choisi parmi les monomères du groupe constitué par les alcènes et les diènes, de préférence le butadiène, l'isoprène, le propène et l'isobutène, le styrène et ses dérivés, et les hétérocycles comprenant au

moins un hétéroatome d'oxygène, d'azote ou de soufre, de préférence le tétrahydrofurane, les époxydes et les cyclosiloxanes, et l'amorceur est ionique, de préférence cationique.

5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'amorceur cationique est choisi parmi les acides de Lewis du groupe constitué par les halogénures d'aluminium, de titane, d'étain, et de bore, et les acides de Brønsted, de préférence l'acide perchlorique, l'acide sulfurique et l'acide triflique.

10 12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est conduite à une température inférieure à la température de dégradation des PAC modifiés.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'on ajoute de 1 à 100% en poids de monomère A dans le mélange hydrocarboné contenant des PAC initiaux et de 0,1 à 5% en poids d'un amorceur de polymérisation.

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend une seconde étape de séparation par décantation, centrifugation ou distillation, lorsque, à l'issue de la première étape, le mélange obtenu présente deux phases distinctes.

20 15. Utilisation du mélange hydrocarboné selon les revendications 1 à 7 dans la composition de plastifiants, de produits bitumineux, de produits résultant du craquage catalytique de résidus atmosphériques, de résidus sous vide, de bases lubrifiantes et de combustibles, carburants ou fiouls.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01026

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F232/08 C08F212/32

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)

IPC 7 C08F

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 32 806 A (HENKEL KGAA) 30 March 1995 (1995-03-30) -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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

26 August 2003

Date of mailing of the international search report

02/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4332806	A	DE 4332806 A1	30-03-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01026

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F232/08 C08F212/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 43 32 806 A (HENKEL KGAA) 30 mars 1995 (1995-03-30) -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*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)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*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
- \*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
- \*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
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/09/2003

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, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No  
PCT/FR 03/01026

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4332806      A	30-03-1995	DE      4332806 A1	30-03-1995