

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/121958 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/00 (2006.01) C10L 1/30 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050062
- (22) Date de dépôt international :
12 janvier 2017 (12.01.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
16 50208 12 janvier 2016 (12.01.2016) FR
- (71) Déposants : INOVENTEAM [FR/FR]; 5 rue Saint Louis en L'île, 75004 Paris (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 [FR/FR]; 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : MARAIS, Arthur; 9 rue Léon Blum, 56650 Lochrist (FR). OULD-METIDJI, Mahmoud; 92 rue le chatelier, 13015 Marseille (FR). LEPOIVRE, Florian; 6 rue Flandres-Dunkerque 1940, 53000 Laval (FR). COLLET, Anatole; 11 route d'Ancône, 26200 Montelimar (FR). MARTINI, Matteo; 36 rue de la Mantolière, 01330 Villars Les Dombes (FR). ROSSETTI, Fabien; 33 rue de la Filature, 69100 Villeurbanne (FR). TILLEMENT, Olivier; 305 rue des Fours, 69270 Fontaines Saint-Martin (FR). VANLAER, Antoine; 5 rue Saint-Louis en l'île,

75004 PARIS (FR). GHILLEBAERT, François; 11 rue Principale, 62380 Affringues (FR).

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 235 cours Lafayette, 69006 Lyon (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : USE OF RARE EARTH COMPLEXES AS MARKERS OF PETROLEUM PRODUCTS, CRUDE OILS, BIOFUELS OR LUBRICANTS

(54) Titre : UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PÉTROLIERS, DE PÉTROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS

(57) Abstract : The present invention concerns the marking of petroleum products, crude oils, biofuels or lubricants. The invention primarily concerns the use, as markers of petroleum products, crude oils, biofuels or lubricants, of rare earth complexes or one of the constituents thereof chosen from rare earth ligands or salts, being capable of forming a rare earth complex after the addition of a developing solution. Preferably, the rare earth complex can be detected by time-resolved fluorescence. The invention also concerns a marking method and a method for detecting a rare earth complex as a marker of petroleum products, crude oils, biofuels or lubricants.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants. L'invention vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice. De préférence, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu. L'invention a également pour objet un procédé de marquage et un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.



WO 2017/121958 A1

UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

10 Plus précisément, cette invention concerne l'utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants. L'invention se rapporte également à un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces marqueurs.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15

Les produits pétroliers sont couramment marqués par des substances afin de permettre une identification ultérieure de ces produits.

20 En particulier, afin d'éviter la fraude, les organismes gouvernementaux et autorités chargées de la réglementation marquent les produits pétroliers lors du paiement de la taxe d'accise. Les industriels peuvent également vouloir marquer leurs produits pétroliers afin de leur assurer une traçabilité.

25 Les marqueurs les plus couramment utilisés sont des colorants. La couleur du produit pétrolier est alors modifiée spécifiquement par l'ajout du marqueur et cette modification est visible à l'œil nu. Par exemple, le Solvent Yellow 124, un colorant jaune, est utilisé pour marquer certains gazoles et kérosène.

30 D'autres marqueurs non détectables à l'œil nu peuvent également être utilisés. Dans ce cas, les marqueurs sont détectables par des techniques d'analyse chimique telles que la spectrométrie par torche à plasma (ICP) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Néanmoins, l'utilisation de ces techniques d'analyse requiert le plus souvent des préparations et/ou des techniques expérimentales lourdes, peu compatibles avec une détection rapide des marqueurs utilisés.

35

La fluorescence est une technique d'analyse intéressante car elle peut être réalisée facilement et ne nécessite pas de techniques expérimentales lourdes. Cette technique a déjà été utilisée pour détecter des marqueurs de produits pétroliers. Toutefois, les

produits pétroliers présentent souvent intrinsèquement une fluorescence importante, dès lors, il devient difficile de différencier la fluorescence du marqueur de la fluorescence naturellement émise par les produits pétroliers. Cela requiert des concentrations importantes de marqueurs ou des composés capables d'émettre un signal dans des longueurs d'onde, notamment l'infrarouge, qui se distinguent de celles des composés fluorescents présents naturellement dans les produits pétroliers.

Le document WO96/22345 décrit des marqueurs de produits pétroliers qui sont dérivés du 2(3H)-furanone et qui sont détectés par fluorescence après addition d'un réactif. Ces marqueurs peuvent être détectés à une concentration de 10 ppm.

Le document WO2004/068113 décrit l'utilisation comme agents de marquage de produits pétroliers des molécules organiques à une concentration de 1 ppm. Ces marqueurs sont détectés par spectrométrie de mobilité ionique.

Le document WO96/10620 décrit des marqueurs de produits pétroliers à base de squaraine, phtalocyanine ou naphthalocyanine qui peuvent être utilisés à une concentration inférieure au ppm. Ils sont détectés par fluorescence dans le proche infrarouge.

A la connaissance des inventeurs, la concentration des marqueurs effectivement utilisés dans les produits pétroliers reste importante pour un marquage efficace, et est souvent supérieure au ppm.

Un des objectifs de la présente invention est donc de fournir de nouveaux marqueurs, détectables à très faibles concentrations dans des pétroles bruts, des biocarburants, des lubrifiants ou des produits pétroliers, et notamment l'essence, le gazole, le fioul ou le kérosène.

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, qui soient stables dans le temps, pour que leur utilisation soit optimale.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants qui répondent aux critères suivants :

- Différence relative du signal de marquage <5% après 3 mois à température ambiante ;
- Produit soluble et stable de -40 à +60°C ;

- Produit non volatil ;
- Produit chimiquement stable ;
- Pas de rétention sur colonne de silice ou charbon actif.

5 La présente invention vise également à fournir un procédé de marquage des produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants et un procédé de détection de ces marqueurs qui soient simples et qui puissent être facilement mis en œuvre.

RESUME DE L'INVENTION

10

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout
15 d'une solution révélatrice.

L'invention porte également sur un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces complexes dans les produits pétroliers, les pétroles bruts, les biocarburants ou les lubrifiants.

20

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert que les complexes de terres rares pouvaient être utilisés comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants. En particulier, ces complexes peuvent être détectés simplement à des concentrations inférieures à 1 ppm et même à 100 ppb, voire même à
25 1 ppb. Avantagusement, ces complexes sont détectables par fluorescence en temps résolu, cette technique permettant une détection simple et rapide du marqueur dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

30

Sur la figure 1A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1B est
35 représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Eu) à 50 ppb dans le *n*-hexanol préparé

selon l'exemple 4, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 2, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1D est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 8, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 2A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5. Dans un ordre croissant d'intensité à 540 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (*n*-hexanol), 6,25, 12,5, 25, 50, 100 et 200 ppb de DOTA(Tb) et la figure 2B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

Sur la figure 3A est représenté en trait discontinu (---) le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en alternance tiret-point (-.-) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait plein (—) le spectre d'excitation en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en pointillé (···) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 3B est représenté en pointillé (···) le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en trait plein (—) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait discontinu (---) le spectre d'émission en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb

dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en alternance tiret-point (---) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions.

5 Sur la figure 4A est représenté en trait plein le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol
10 avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 4B est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence
15 associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 5 représente un montage possible pour la détection par fluorescence en temps résolu des complexes selon un mode de réalisation particulier de l'invention. Il s'agit
20 d'un montage utilisé pour la détection à l'aide d'un support solide.

La figure 6A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Tb) à différentes concentrations dans le
25 sans plomb 95 préparé selon l'exemple 13. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25, 50 et 100 ppb de PCTA(Tb). Sur la figure 6B sont représentés les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur
30 TMPAC(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 14. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25 et 50 ppb de TMPAC(Tb).

Sur la figure 7A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai
35 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Eu) à 50 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même marqueur à 200 ppb dans le sans plomb 95, tous les deux préparés selon l'exemple 15. Sur la figure 7B est représenté en trait plein

le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 200 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même marqueur à 50 ppb dans le sans plomb 95, tous les deux préparés selon l'exemple 16.

5 Sur la figure 7C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 5 ppb dans le gazole et en trait discontinu le même marqueur à 20 ppb dans le gazole, tous les deux préparés selon l'exemple 17.

10

La figure 8A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 18. Dans un ordre croissant d'intensité à 550
15 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 5,76, 11,52, 23,04, 38,40, 64,00 et 80,00 ppb de DOTA(Tb). La figure 8B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

20

La figure 9A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 19. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 5, 10, 20, 40, 60 et 80 ppb de DOTA(Tb). La figure 9B représente la corrélation entre la concentration et l'aire du
25 signal d'émission entre 531 et 557 nm.

30

La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du marqueur DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 20. Le trait plein correspond à une analyse avec un délai de 0,5 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total de 20 ms avec une accumulation de 1 s par point. Le trait discontinu correspond à une analyse avec un délai de 0,2 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total de 20 ms avec une accumulation de 1 s par point.

35

Sur la figure 11 est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 21. Le trait discontinu représente la référence

associée, correspondant à du pétrole brut non marqué, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 12A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 28. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 100 et 200 ppb de ligand. La figure 12B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 29. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 100 et 200 ppb du ligand.

La figure 13 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 30. Dans un ordre croissant d'intensité à 545 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 10 et 100 ppb de sel de terbium. La figure 13 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'euporium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 31. Dans un ordre croissant d'intensité à 615 nm, les courbes représentent respectivement : 37,5, 50 et 100 ppb de sel d'euporium.

La figure 14 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 32 et la figure 14 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'euporium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 33.

La figure 15 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des sels de terbium et d'euporium à 100 ppb dans du sans plomb 95 préparés selon les exemples 30 et 31 avec en trait plein le sel d'euporium et en trait discontinu le sel de terbium. La figure 15 B et la figure 15C représentent les

spectres d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des mélanges de sels dans le sans plomb 95 préparés selon l'exemple 34 avec pour 15B une concentration en sel de terbium et sel d'euporium dans le sans plomb 95 de 50 ppb et pour 15C une concentration en sel de terbium de 75 ppb et une concentration en sel d'euporium de 25 ppb.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

10 L'invention a donc pour objet l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

On désigne par « marqueur » une substance chimique introduite seule ou en combinaison dans un produit, et ayant des propriétés physico-chimiques spécifiques permettant d'authentifier l'origine ou de vérifier l'intégrité du produit préalablement marqué par une méthode d'analyse physique ou chimique quantitative, semi-quantitative ou qualitative. Le marqueur doit donc pouvoir être détecté dans le produit marqué pour en assurer la traçabilité.

On désigne par « complexe de terre rare » un édifice polyatomique comprenant au moins les constituants suivants : (i) un cation métallique de terre rare et (ii) un ou plusieurs ligands, ledit cation métallique étant associé auxdits ligands par des liaisons non covalentes pour former le complexe de terre rare.

On désigne par « terres rares » l'ensemble constitué par le scandium, l'yttrium et les lanthanides. De façon préférée, la terre rare du complexe métallique est un métal de la série des lanthanides. Les métaux de la série des lanthanides sont les éléments de numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, on choisira les lanthanides dans le groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

Par « ligand », on entend toute molécule capable de former un complexe avec un cation métallique. Un même cation métallique peut être complexé par un ou par plusieurs

ligands. Lorsque le complexe métallique comprend plusieurs ligands, ceux-ci peuvent être identiques ou différents.

Préférentiellement, le ligand est choisi de façon à ce que le complexe métallique ait une constante de dissociation K_d inférieure à 1×10^{-5} et de préférence inférieure à 1×10^{-10} correspondant à un pK_d supérieur à 5 et de préférence supérieur à 10.

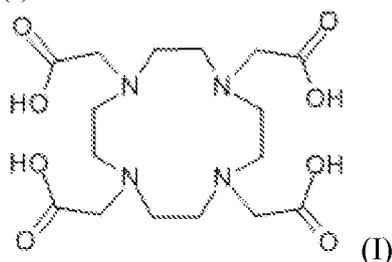
Au sens de l'invention, on entend par « constante de dissociation » la valeur de la constante d'équilibre entre le cation métallique à l'état complexé par l'agent complexant, et le cation métallique et l'agent complexant libres dissociés dans le solvant (K_d). Précisément, le pK_d est l'opposé du logarithme de base 10 de la constante de dissociation ($-\log(K_d)$), définie comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de l'état complexé à l'état ionique.

Le ligand est de préférence un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination. De préférence, le ligand est choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique et leurs dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides. Il s'agit de préférence d'une molécule cyclique.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, le ligand polydenté comprend un hétérocycle et au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.

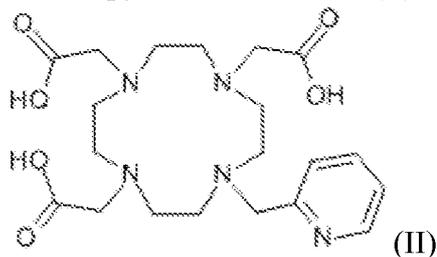
Dans un mode de réalisation plus préféré, le ligand du complexe de terre rare est choisi parmi :

- l'acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique (DOTA), de formule (I)

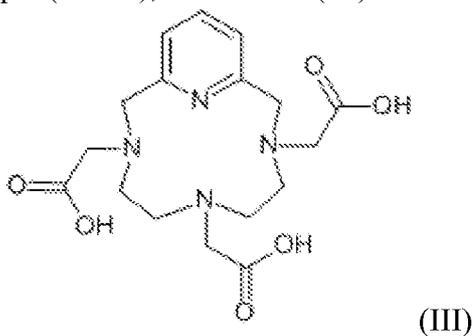


et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer le DOTA-GA (acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-triyl)triacétique), le DOTAEt (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate de

tétraéthyle), le DOTAM (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-Tétrazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tetraacétamide) et le DO3A-pyridine de formule (II) ;



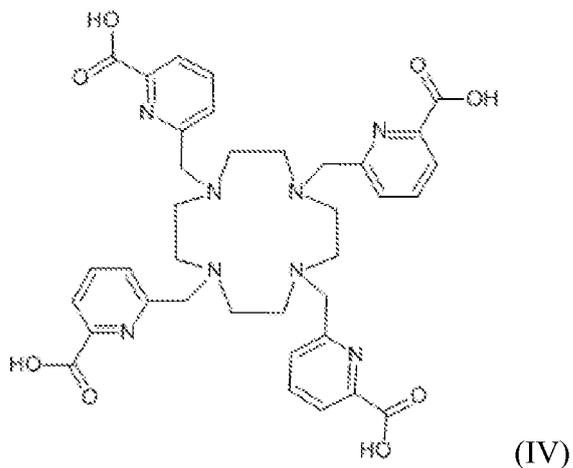
- 5 - l'acide 2,2',2''-[3,6,9,15-tétrazabicyclo[9.3.1]pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique (PCTA), de formule (III)



et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

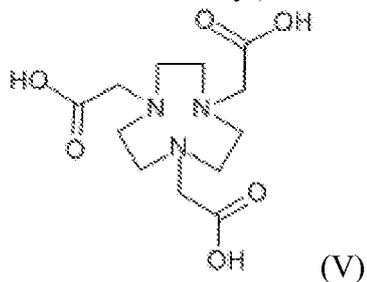
- le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclen (TMPAC) de formule (IV)

10



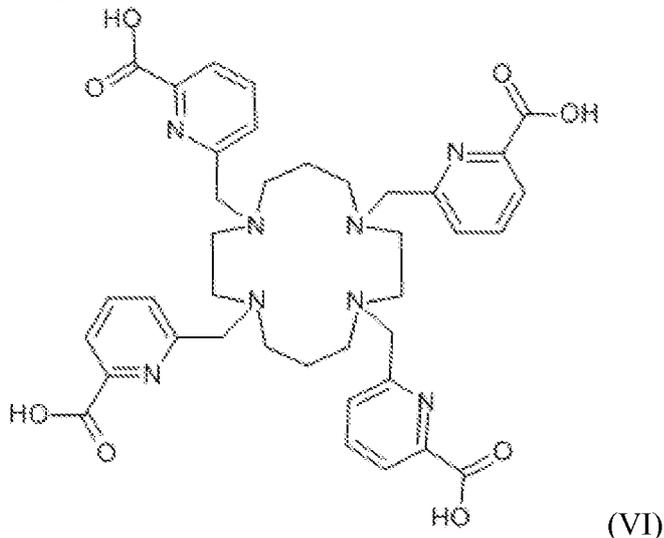
et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

- l'acide 2,2',2''-(1,4,7-triazonane-1,4,7-triyl)triacétique (NOTA), de formule (V),



et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides.

- l'acide 1,4,8,11- tétraazacyclotétradécane-1,4,8,11-tétraacétique (TETA ou cyclam) et ses dérivés parmi lesquels on peut citer le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclam (VI)



5

Parmi les autres ligands utilisables selon l'invention, on peut citer les dendrimères, l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), l'acide nitriloacétique (NTA), l'acide glutamique diacétique (GLDA), les phosphonates, les cyclodextrines et leurs dérivés, le chitosan et les polysaccharides bactériens ou d'algues.

10

Avantageusement, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu. La méthode de détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire enclenchée avec retard après excitation (i.e. quelques microsecondes), est par exemple décrite dans l'article « Ultrasensitive Bioanalytical Assays Using Time-Resolved Fluorescence Detection », *Pharmac. Ther.* Vol. 66, pp. 207-235, 1995. Cette méthode permet d'éliminer une grande partie de la luminescence intrinsèque au produit pétrolier marqué et de ne mesurer que celle relative au marqueur.

15

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ligand comprend un cycle aromatique comprenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou plusieurs cycles aromatiques conjugués qui font effet d'antenne, c'est-à-dire qu'ils amplifient le signal fluorescent émis par le marqueur.

20

Par « produit pétrolier », on entend les dérivés des pétroles bruts issus du raffinage de ceux-ci. Particulièrement, on entend essence, gazole, kérosène, fioul, GPL, bitume,

25

goudron. De préférence, le produit pétrolier est de l'essence, du gazole, du fioul ou du kérosène.

5 Par « pétroles bruts », on entend des huiles minérales composées d'un mélange non raffiné d'hydrocarbures.

10 Par « biocarburant », on entend un carburant issu de la biomasse. Les biocarburants peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un carburant d'origine fossile. Parmi les biocarburants on peut citer le biodiesel et le bioéthanol.

Par « lubrifiant », on entend un produit permettant de réduire le frottement de deux éléments en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Il s'agit le plus souvent d'huiles, parmi lesquelles on peut citer :

- 15 - les huiles minérales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide de combustibles fossiles ;
- les huiles végétales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par trituration de graines, noyaux ou fruits de végétaux, en particulier les plantes oléagineuses. On peut citer comme exemples les huiles de lin, de colza, de tournesol, de soja, d'olive, de palme, de palmiste, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, d'arachide, 20 de coprah, de bois de chine, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coprah, de pin, de courge, de riz, et d'argan. Sont également considérés comme lubrifiant les dérivés de ces huiles, en particulier leurs isomères et/ou des acides et/ou des amides et/ou des esters, plus 25 particulièrement leurs dérivés de transestérification ;
- les huiles animales telles que les huiles de suif et de saindoux ;
- les huiles synthétiques telles que les polyalphaoléfinés.

30 Les complexes de terres rares peuvent également être utilisés en combinaison avec d'autres marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, ou avec d'autres complexes de terres rares tels que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare et étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

35 L'invention a également pour objet la fourniture d'un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis

parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

5 De préférence, ledit complexe de terre rare, ligand ou sel de terre rare est contenu dans le produit pétrolier, le pétrole brut, le biocarburant ou le lubrifiant, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et notamment entre 10 ppb et 100 ppb.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit ligand apte à former un complexe de terre rare contenu dans le produit pétrolier, le pétrole brut, le biocarburant ou le lubrifiant, est choisi parmi DOTA, NOTA, DOTAM, PCTA, TMPAC et leurs dérivés.

15 L'invention porte également sur un pétrole brut, un biocarburant, un lubrifiant ou un produit pétrolier, notamment de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole, caractérisé en ce qu'il comprend un complexe de terre rare, par exemple un lanthanide complexé avec un ligand, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppb, ledit complexe de terre rare étant détectable par fluorescence en temps résolu.

20 L'invention a également pour objet un procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un
25 complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

L'invention a également pour objet un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.

30

Ce procédé comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

35 Avantagement, le complexe de terre rare est détecté par fluorescence en temps résolu après extraction de celui-ci dans une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse. Dans ce cas, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;
- 5 b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.

Le complexe de terre rare peut également être détecté à l'aide d'un support solide tel que papier, bandelette, filtre ou support plan solide. Dans ce cas, le procédé comprend
10 les étapes suivantes :

- a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;
- b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée
15 sur le support solide.

Un exemple de montage utilisé pour l'analyse en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un support solide est proposé en figure 5.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le marquage peut être fait indirectement. Le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant ne contient alors que l'un des constituants du complexe de terre rare, à savoir, le ligand ou l'ion terre rare, et le complexe est formé uniquement au moment de la détection, par ajout d'une solution révélatrice comprenant l'autre constituant, l'ion de terre rare ou ligand, pour former
25 ledit complexe. Par « solution révélatrice », on entend une solution comprenant l'autre constituant en concentration suffisante pour former une quantité de complexe suffisante pour être détectable en fluorescence en temps résolu dans des conditions appropriées. Les deux modes de réalisations suivants font ainsi également partie de l'invention :

- 30 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes :
- a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
- 35 b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
 - b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
 - c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.
- 10 Dans les procédés de détection ci-dessus, l'étape de détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu peut comprendre les sous-étapes suivantes :
- a) émission d'une lumière pulsée sur l'échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant,
 - b) détection de la lumière émise par l'échantillon après au moins 100 nanosecondes, de préférence au moins 1 microsecondes après la fin du pulse d'excitation,

La détection de certaines longueurs d'ondes spécifiques du complexe de terre rare permettant de déterminer la présence dudit complexe dans l'échantillon.

20 **EXEMPLES**

Les analyses de fluorescence en temps résolu ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse ou sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse.

Sauf mention contraire, les micro-cuvettes utilisées sont des micro-cuvettes en quartz Hellma® fluorescence.

Les ligands ont été achetés chez CheMatech® (Dijon, France) et ont été utilisés tels quels.

Le LH8, qui est un ligand capable de former un complexe de terre rare selon l'invention, a été acheté chez Nano-H (Saint Quentin Fallavier, France) et utilisé tel quel.

Le pétrole brut provient du Moyen Orient.

1) Préparation des complexes

35 Exemple 1 : 20 mg de PCTA (acide 2,2',2''-[3,6,9,15-tétraazabicyclo[9.3.1]pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique) sont placés dans un flacon de 120 mL. 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est ensuite placé sous agitation jusqu'à la dispersion complète du ligand. Une solution à 200 ppm de PCTA est alors obtenue.

40 mg de trichlorure d'euprium hexahydraté ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont pesés dans un flacon de 120 mL. Par la suite, 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est placé sous agitation pendant environ 1 h. Une solution à 400 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est alors obtenue dans le flacon.

5 1 mL de solution de PCTA est introduit dans un flacon de 15 mL en présence de 1 mL de solution $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est placé sous agitation puis 8 mL de *n*-hexanol sont ajoutés au mélange. Le système est alors placé à 50 °C sous agitation pendant 12 heures environ. Une solution à 200 ppm de PCTA(Eu) est alors obtenue.

10 Exemple 2 : Une solution de complexe PCTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à la place de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Exemple 3 : Une solution de complexe PCTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à la place de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Exemple 4 : Une solution de complexe DOTA(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA.

Exemple 5 : Une solution de complexe DOTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à la place de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Exemple 6 : Une solution de complexe DOTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à la place de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Exemple 7 : Une solution de complexe TMPAC(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA.

35

Exemple 8 : Une solution de complexe TMPAC(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-

(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

Exemple 9 : Une solution de complexe TMPAC(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

Les figures 1A, 1B, 1C et 1D représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes DOTA(Tb), DOTA(Eu), PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le *n*-hexanol. Les figures 2A et 2B représentent les spectres d'émission du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives des complexes jusqu'à de très faibles concentrations, en dessous de 100 ppb.

2) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole

Les complexes obtenus sont testés comme marqueurs de sans plomb 95 et de gazole.

20

Exemple 10 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND[®]).

25

Exemple 11 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND[®]).

30

Exemple 12 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND[®]).

35

Les figures 3 (A et B) et 4 (A et B) représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe PCTA(Tb) dans le sans plomb 95 et le gazole et les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Tb) dans le gazole. Ces données montrent que le sans plomb 95 et le gazole peuvent être marqués par des complexes de terres rares.

3) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole à l'aide d'un support solide

Exemple 13 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb, 50 ppb ou 25 ppb. Après avoir laissé incuber 30 secondes une membrane en nylon (ref : Magna Nylon Membrane Filter 47 mm NY Membrane 0,45 μ m) dans une des solutions obtenues, l'analyse de la membrane est effectuée en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un porte échantillon solide (ref : Agilent Cary Eclipse solid sample holder). Les mesures sont effectuées avec un échantillon placé à 45° dans le faisceau selon le dispositif représenté en figure 5.

Exemple 14 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 50 ppb ou 25 ppb, puis analysée selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 15 : Une solution de PCTA(Eu) obtenue selon l'exemple 1 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 16 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 17 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb. La solution est alors diluée par 10 dans de l'isopropanol puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Les figures 6A et 6B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le sans plomb 95. Les figures 7A et 7B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Eu) et

TMPAC(Eu) dans le sans plomb 95. La figure 7C représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Eu) dans le gazole. Ces données montrent que ces complexes sont détectables dans le sans plomb 95 et le gazole à des quantités inférieures à 100 ppb, jusqu'à 25 ppb pour certains complexes.

5

- 4) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole par extraction à l'aide d'une solution non miscible

Exemple 18 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µL de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

Exemple 19 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du gazole pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µL de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

Exemple 20 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 80 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 0,8 ppb et 100 mL sont placés en présence de 10 mL d'eau ultra pure dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange est agité vigoureusement. Ensuite, environ 95 mL du mélange sont évaporés. 5 mL d'eau sont alors ajoutés et le mélange est agité. Après 5 minutes de repos, 500 µL de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

Les figures 8 (A et B) et 9 (A et B) représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 et le gazole et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives de complexes de terres rares dans ces carburants jusqu'à de très faibles concentrations.

5

La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans le sans plomb 95. Ces données montrent que la détection des complexes de terres rares comme marqueurs peut être effectuée à des concentrations inférieures à 1 ppb.

10

5) Détection des complexes dans du pétrole brut.

Exemple 21 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du *n*-hexanol pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 10 ppm. 100 mL de pétrole brut sont ensuite marqués à 160 ppb en utilisant cette solution. Après avoir ajouté 10 mL d'eau au pétrole brut marqué, le mélange est agité pendant au moins 1 heure. Le tout est placé dans une ampoule à décanter de 250 mL. 100 mL de cyclohexane sont alors ajoutés. Après avoir fermé l'ampoule, elle est agitée en prenant garde de dégazer le système sous pression. L'ampoule est alors laissée au repos après ouverture. Une fois les phases séparées, la phase aqueuse est prélevée puis analysée en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

15

20

La figure 11 représente le spectre d'émission du complexe DOTA(Tb) dans du pétrole brut. Ces données montrent qu'il est également possible d'utiliser les complexes de terres rares comme marqueurs de pétroles bruts.

25

6) Marquage indirect

Exemples 22 : Préparation d'une solution révélatrice d'euporium

100 mg de chlorure d'euporium hexahydraté ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau sont ajoutés. 2,5 mL de la solution obtenue sont alors introduits dans un flacon de 50 mL et 47,5 mL de *n*-hexanol sont ajoutés.

30

Exemple 23 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu organique (5% H_2O)

35

10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la

solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL contenant 47,5 mL de *n*-hexanol sous agitation.

Exemple 24 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu aqueux

5 10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL. 47,5 mL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés et le système est placé sous agitation.

10 Exemple 25 : Préparation d'une solution de ligand (marqueur)

20 mg de 1,3-di-pyridin-3-yl-propane-1,3-dione sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL de *n*-hexanol sont ensuite ajoutés. Une solution à 200 ppm est alors obtenue.

Exemple 26 : Préparation d'une solution d'euporium (marqueur)

15 10 mL de solution de chlorure d'euporium préparée selon l'exemple 1 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 27 : Préparation d'une solution de terbium (marqueur)

20 10 mL de solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 2 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 28 : 250 µL de solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont introduits
25 dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de gazole sont ensuite ajoutés. Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du gazole à la concentration souhaitée. 1 mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'euporium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 µL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés dans la cuvette. Après 10 minutes
30 environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 29 : 250 µL de la solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont
introduits dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de sans plomb 95 sont ensuite ajoutés.
Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du sans plomb 95 à la
35 concentration souhaitée. 1 mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'euporium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 µL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés

dans la cuvette. Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 12A et 12B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice à une solution de ligand dans du gazole et dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect en ajoutant uniquement le ligand au produit pétrolier.

10 Exemple 30 : 250 μL de la solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL d'essence sans plomb 95. Le système est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 μL de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice, préparée selon
15 l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 31 : 250 μL de la solution de chlorure d'euporium préparée selon l'exemple 26 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de sans plomb 95. Le système
20 est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 μL de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 23 dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

25 Les figures 13A et 13B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe après ajout d'une solution révélatrice à une solution de sel de terre rare dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect en ajoutant uniquement le sel de terre rare au produit pétrolier.

30 Exemple 32 : 250 μL de la solution de chlorure de terbium préparée dans l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice
35 préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon est agité vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®]

2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 33 : 250 μ L de la solution de chlorure d'euporium préparée dans l'exemple 26
5 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est
ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue
sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice
préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon ainsi préparé est agité
vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3
10 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en
PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en
fluorescence en temps résolu.

Les figures 14A et 14B représentent les spectres d'émission en temps résolu des
15 complexes d'euporium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice au pétrole
brut comprenant un sel de terre rare. Ces données montrent qu'il est également possible
de faire du marquage indirect dans du pétrole brut.

Exemple 34 : Des solutions de sans plomb 95 comprenant à la fois du sel de terbium et
20 du sel d'euporium sont préparées. Les différentes concentrations sont obtenues après
dilutions successives à partir des solutions mères d'essence sans plomb 95 marquées à
200 ppb en sel de terbium ou d'euporium (respectivement les exemples 27 et 26). 200
 μ L de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice,
préparée selon l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5
25 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 15A, 15B et 15C représentent les spectres d'émission en temps résolu des
complexes d'euporium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice dans
l'essence sans plomb 95 comprenant une combinaison de sels de terres rares. Ces
30 données montrent qu'il est possible de cumuler plusieurs marqueurs.

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que la terre rare est choisie parmi les lanthanides, de préférence parmi Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit complexe de terre rare comprend au moins un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination.
4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que le ligand polydenté comprend un hétérocycle et qu'au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare comprend un ligand choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique, de préférence, le ligand est choisi parmi DOTA, NOTA, DOTAM, PCTA, TMPAC et leurs dérivés.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ligand comprend au moins un cycle aromatique contenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou des cycles aromatiques conjugués, pour faire effet d'antenne.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le produit pétrolier est de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole.
- 5 9. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini dans les revendications précédentes, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.
- 10 10. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit complexe de terre rare est contenu dans le produit pétrolier à une concentration inférieure ou égale à 1 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et
- 15 notamment entre 10 ppb et 100 ppb.
11. Procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou
- 20 (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.
- 25 12. Procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.
- 30 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un
- 35 complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
- b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;

- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.
14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
- 10 b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.
15. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 15 a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;
- 20 b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.
16. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25 a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;
- b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée sur le support solide.

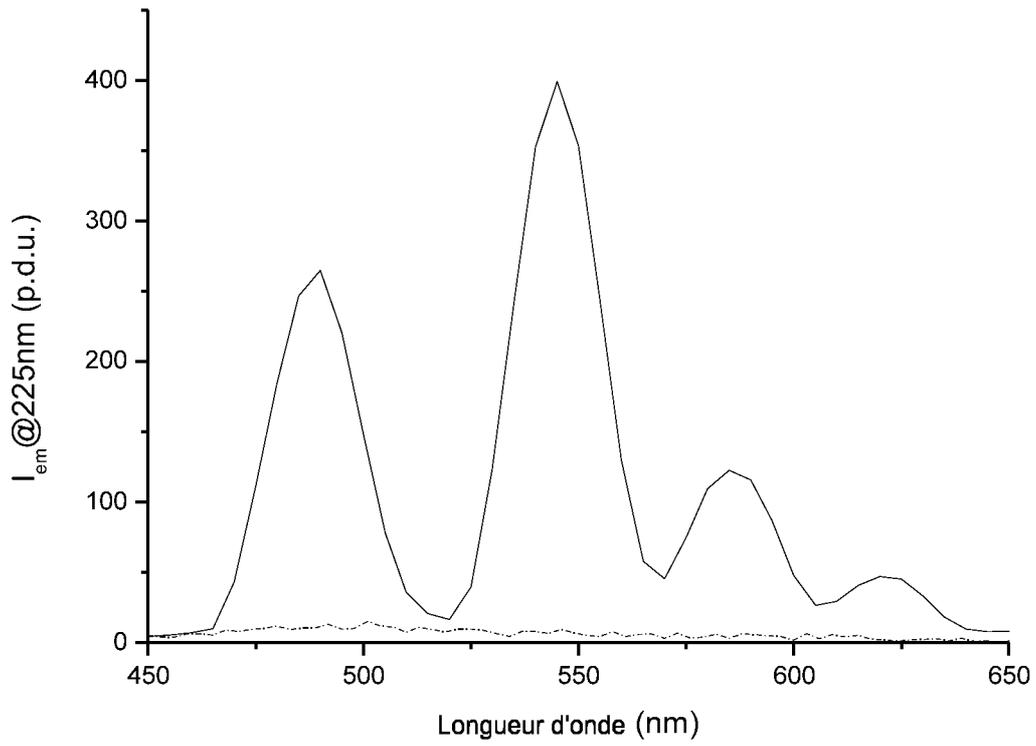


Figure 1A

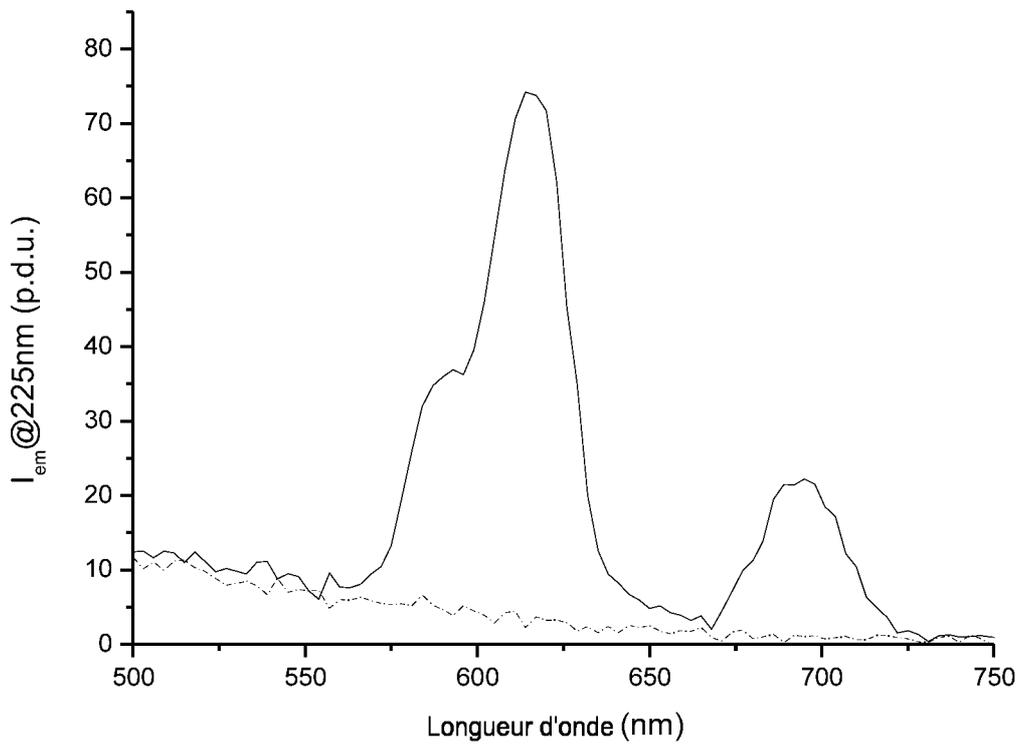


Figure 1B

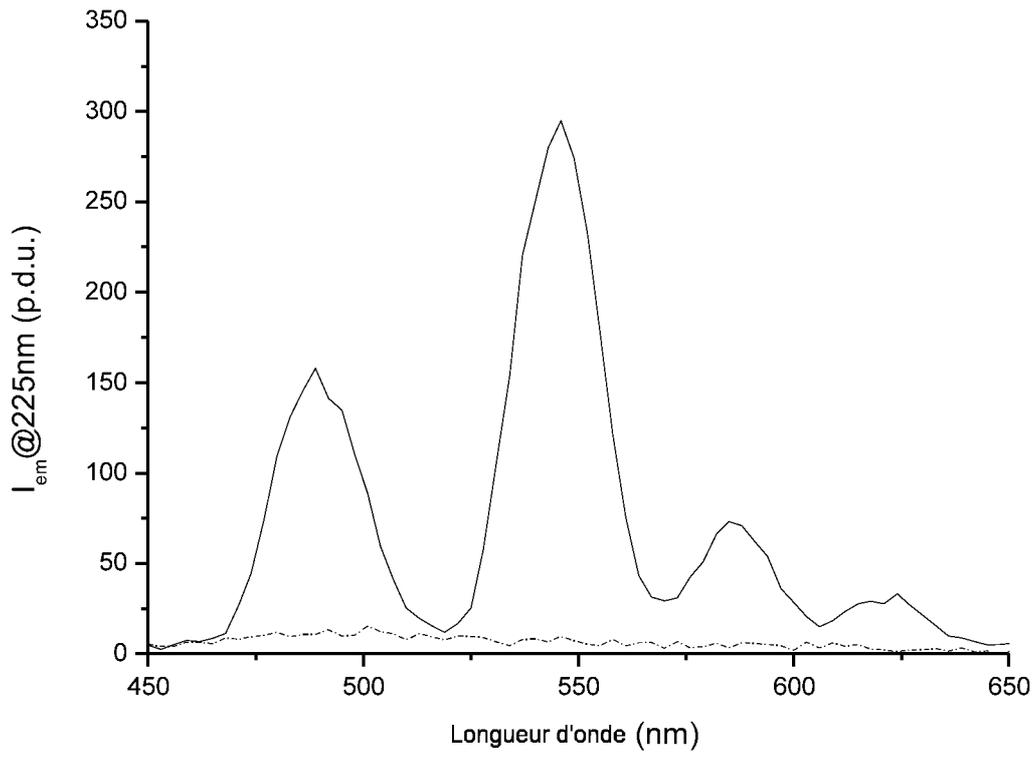


Figure 1C

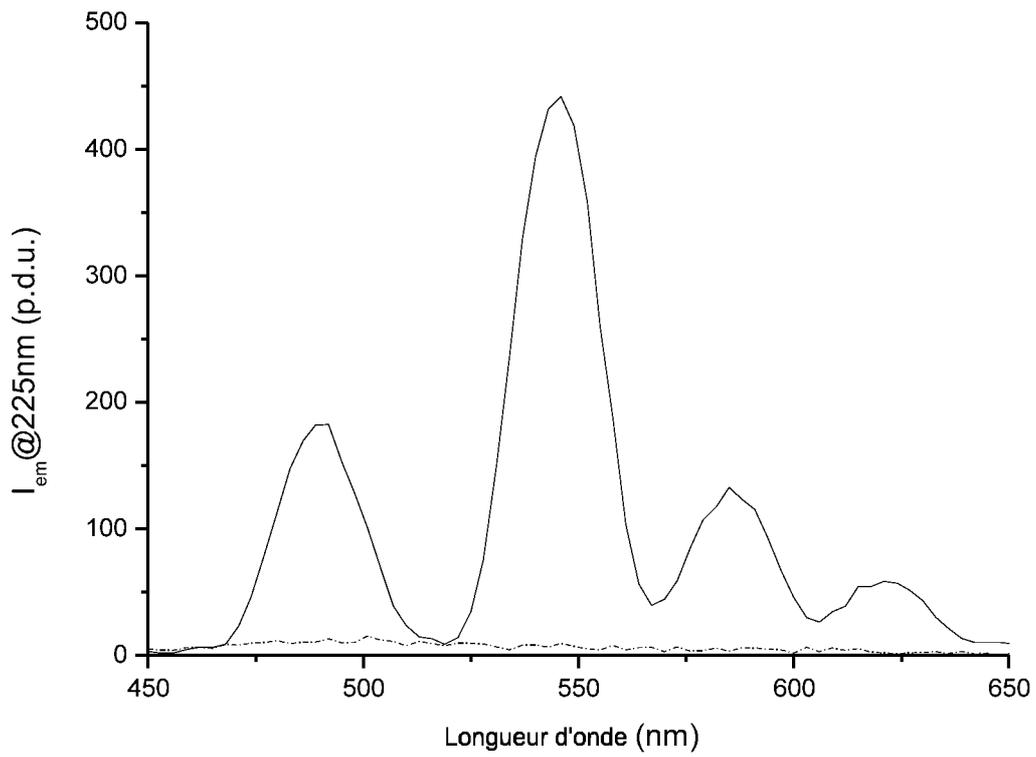


Figure 1D

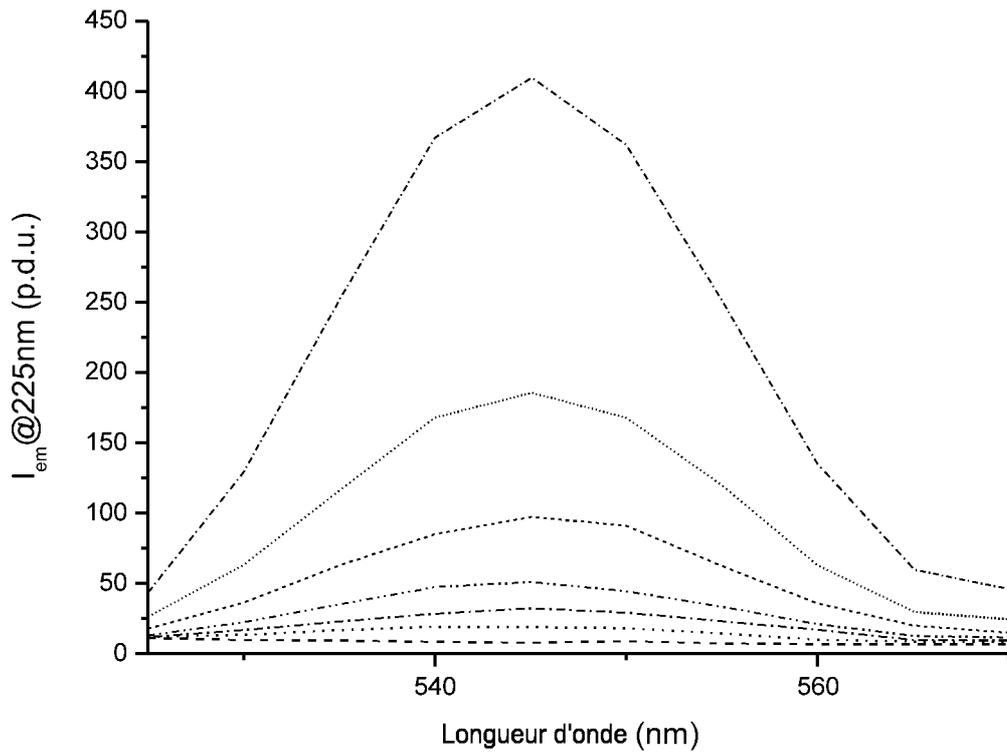


Figure 2A

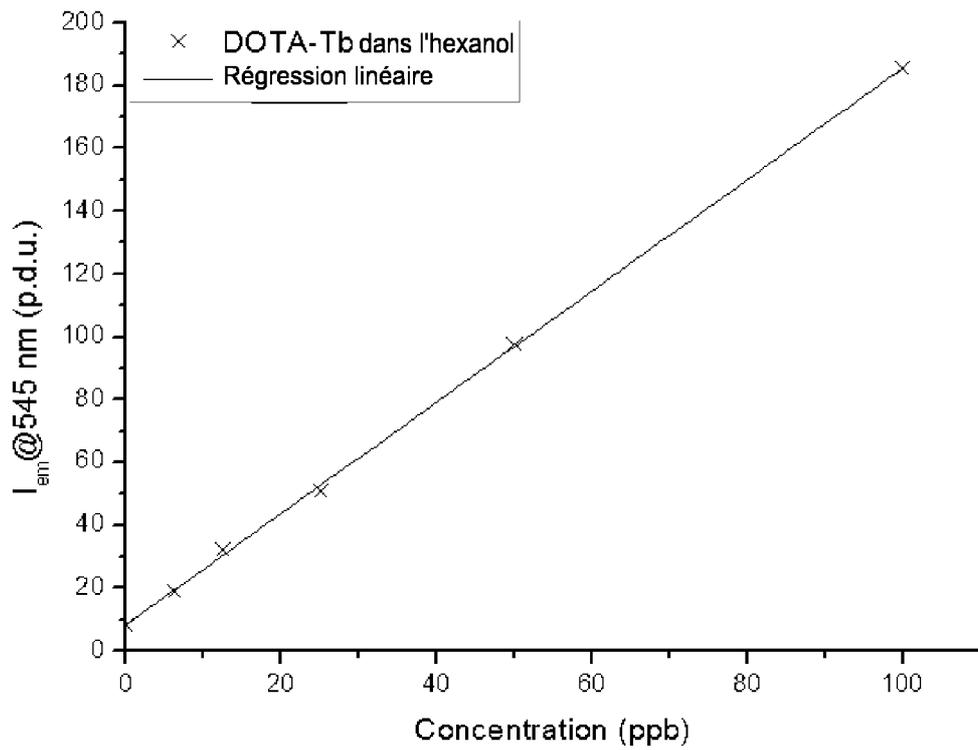


Figure 2B

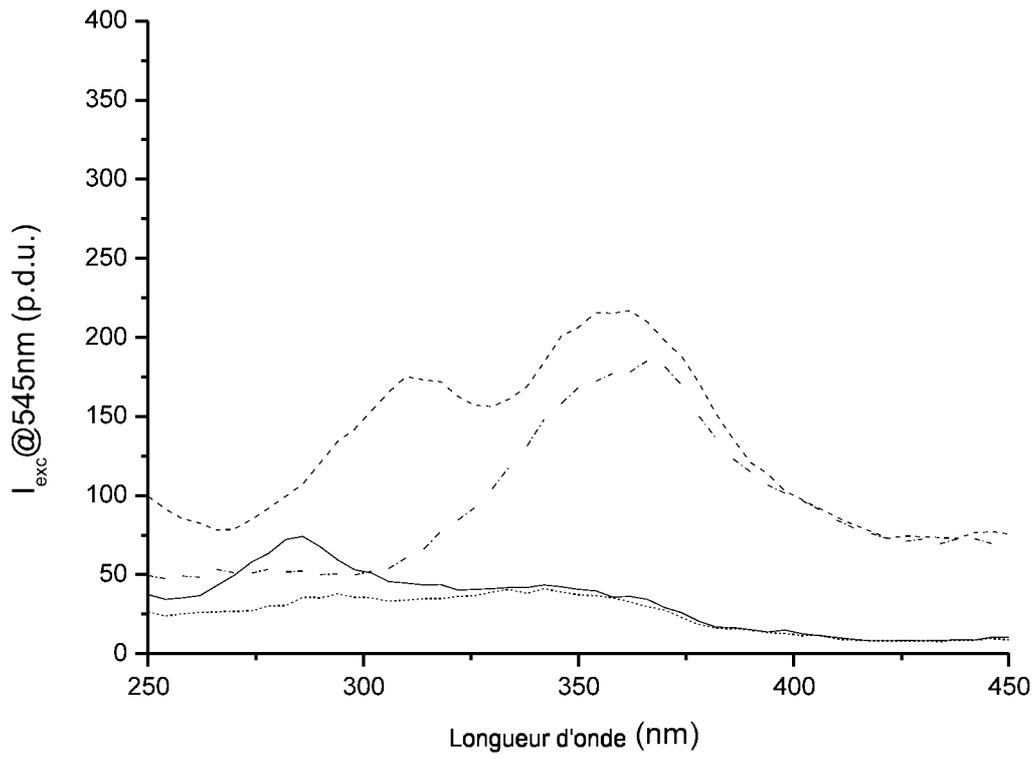


Figure 3A

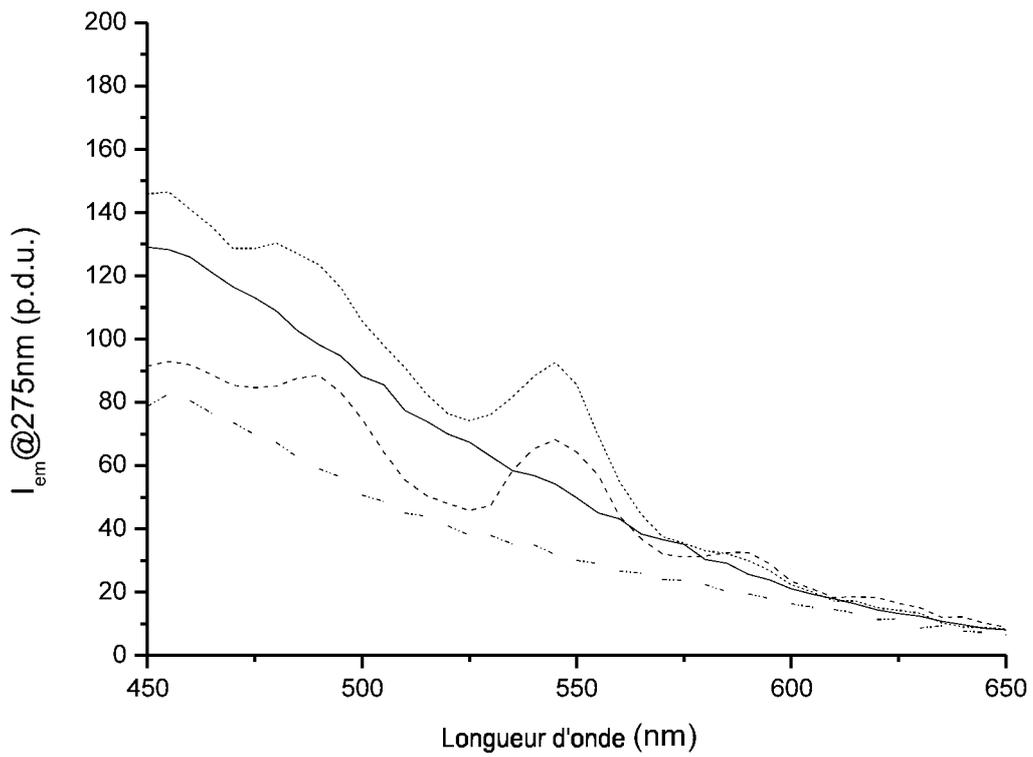


Figure 3B

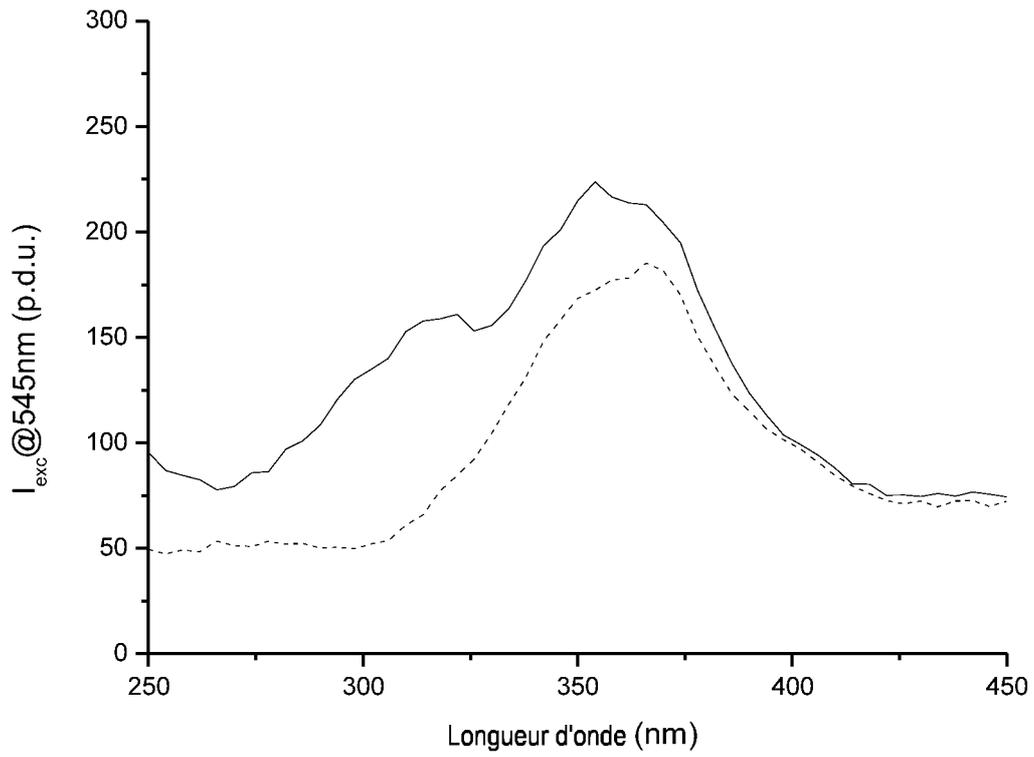


Figure 4A

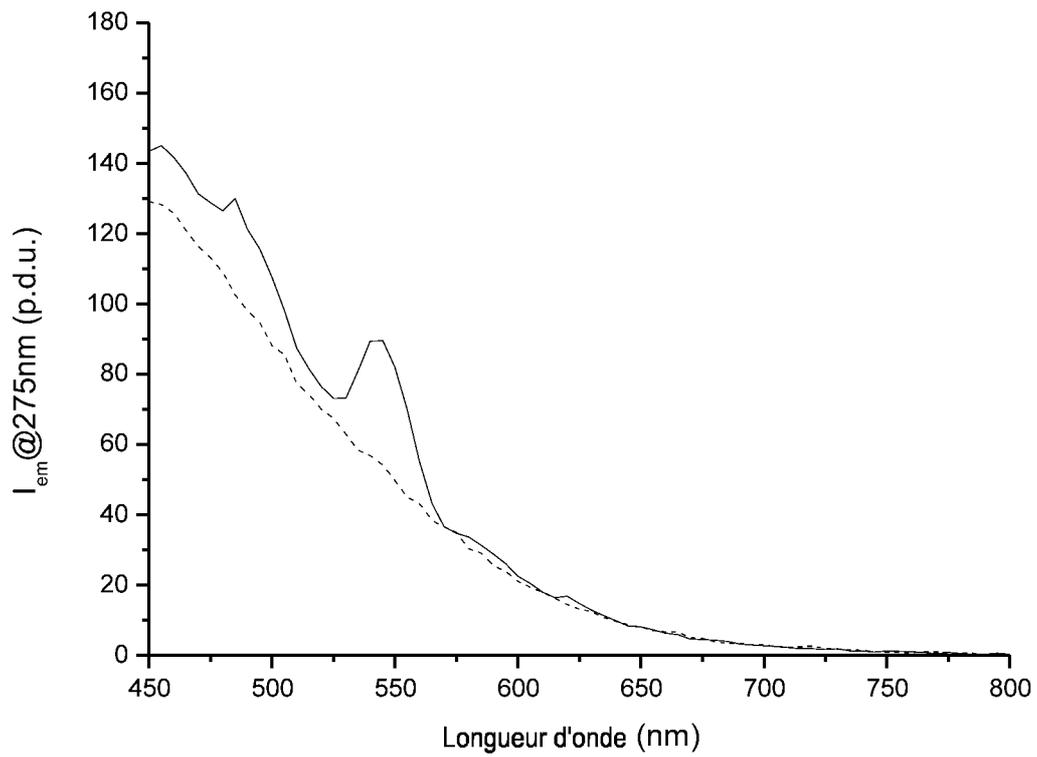


Figure 4B

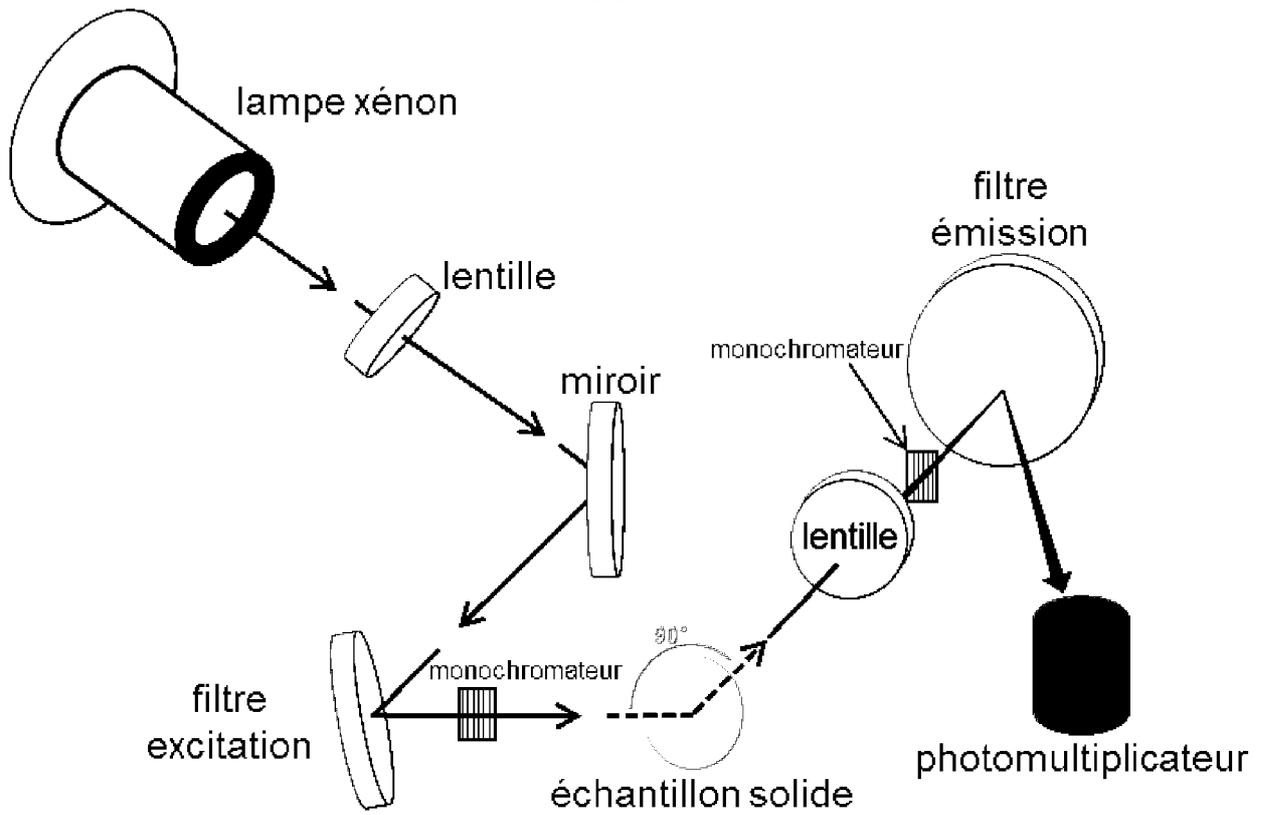


Figure 5

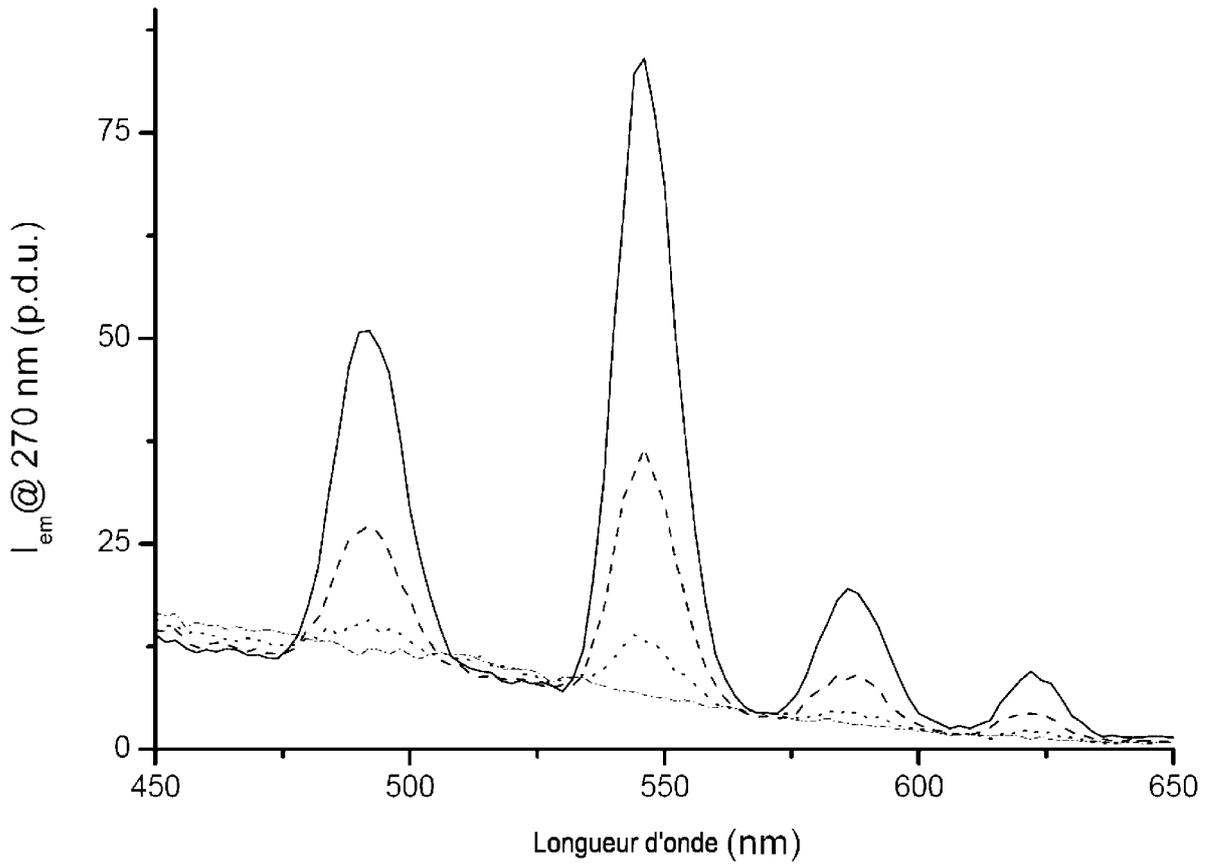


Figure 6A

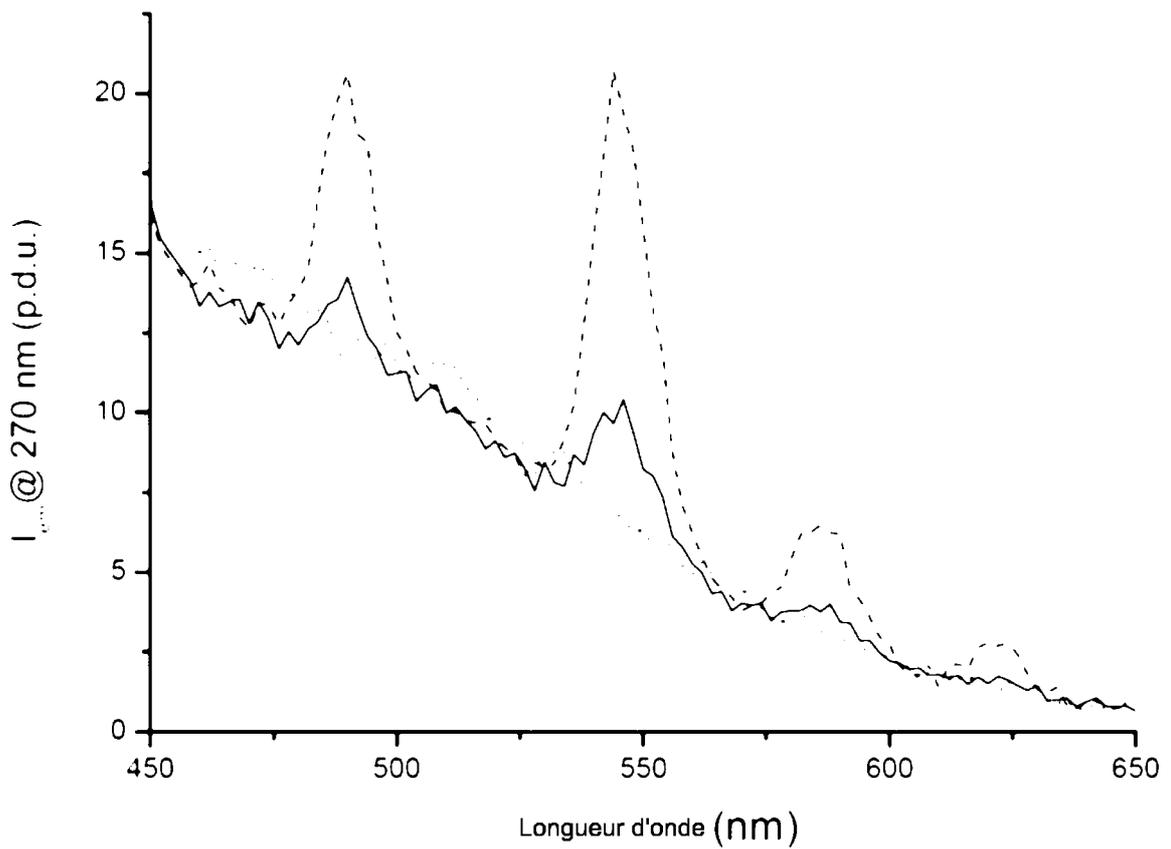


Figure 6B

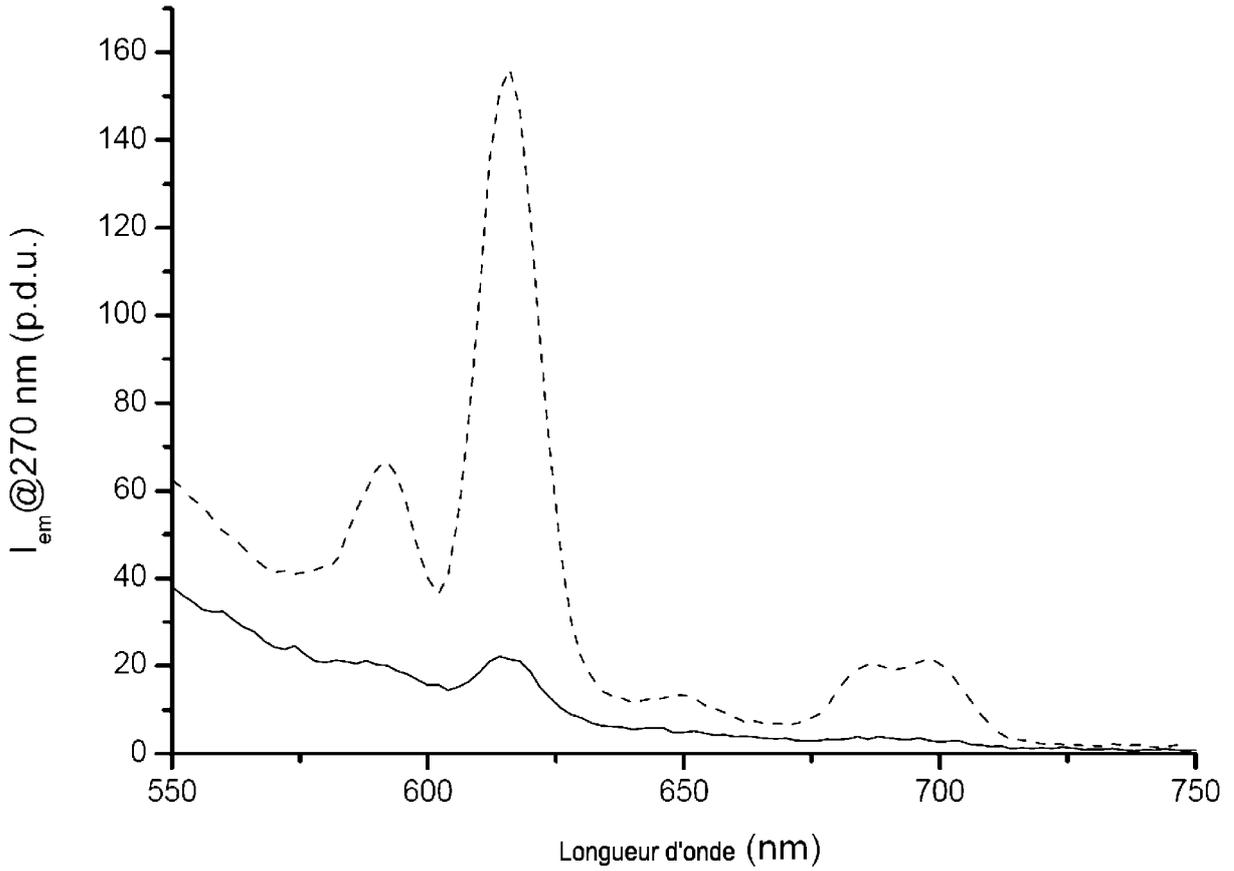


Figure 7A

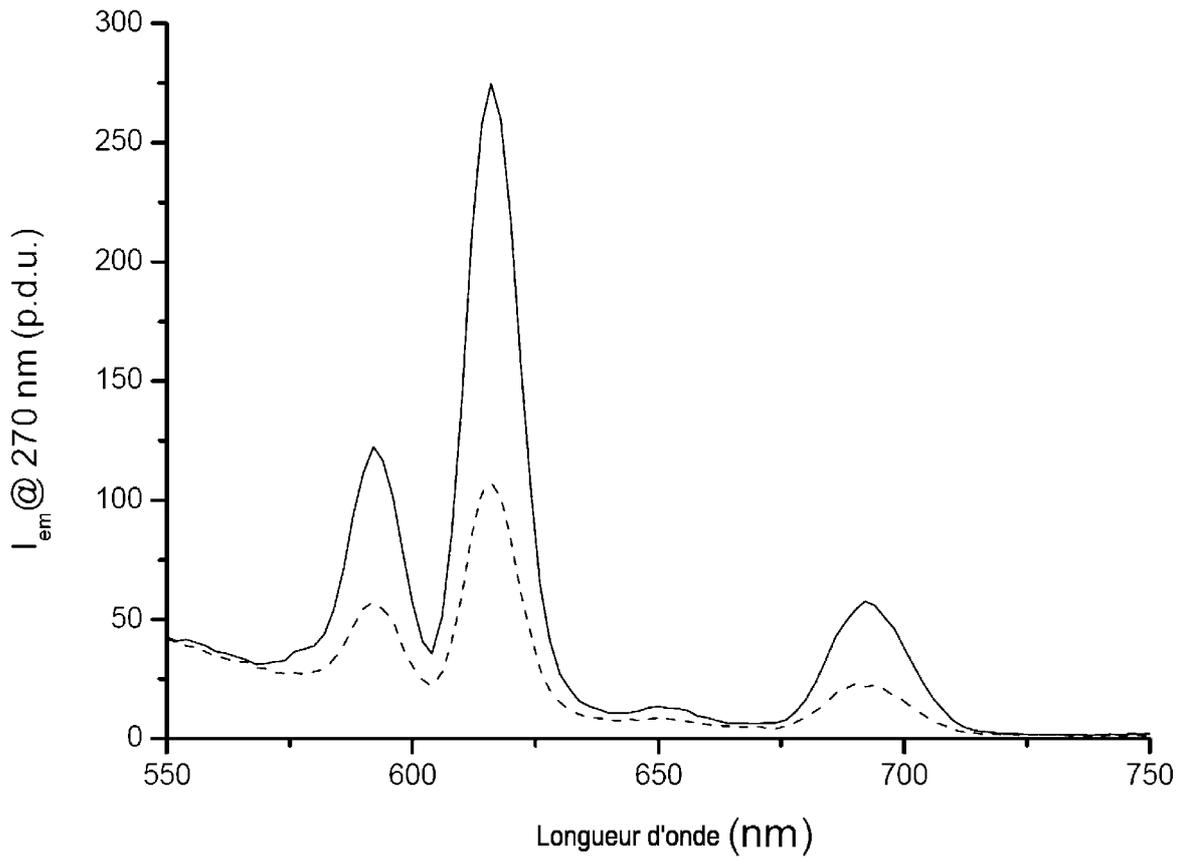


Figure 7B

9/17

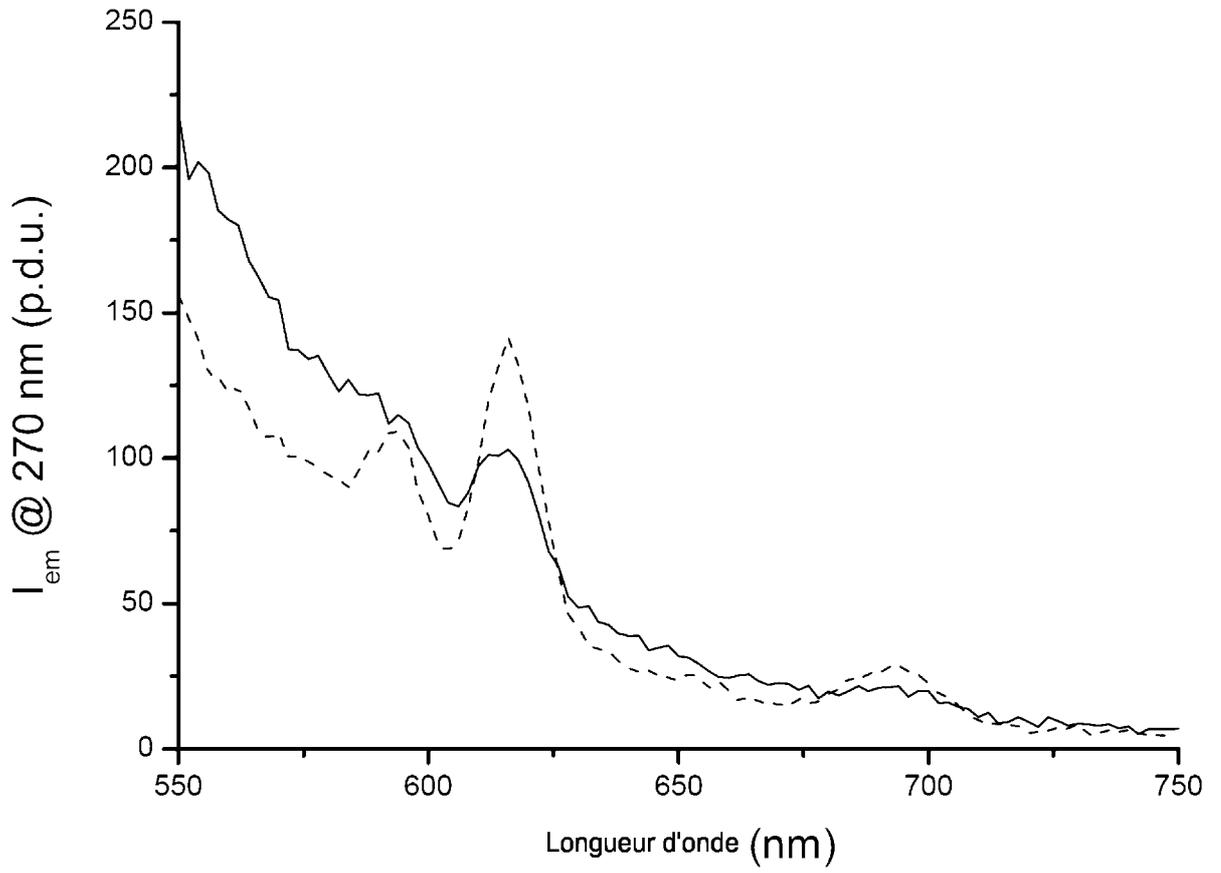


Figure 7C

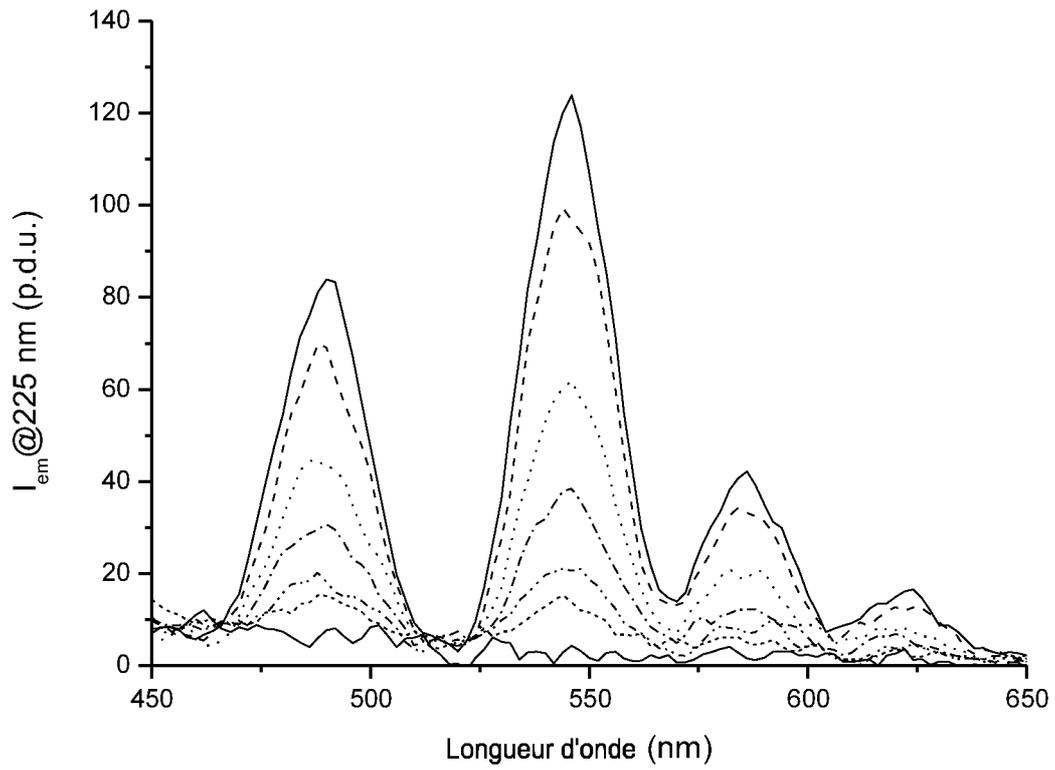


Figure 8A

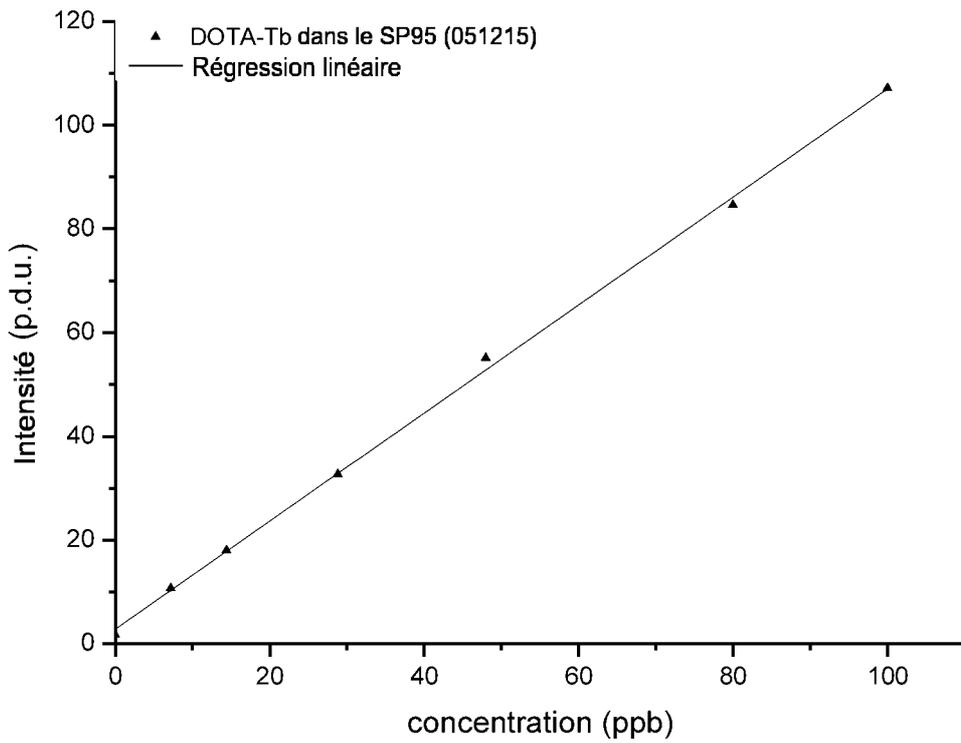


Figure 8B

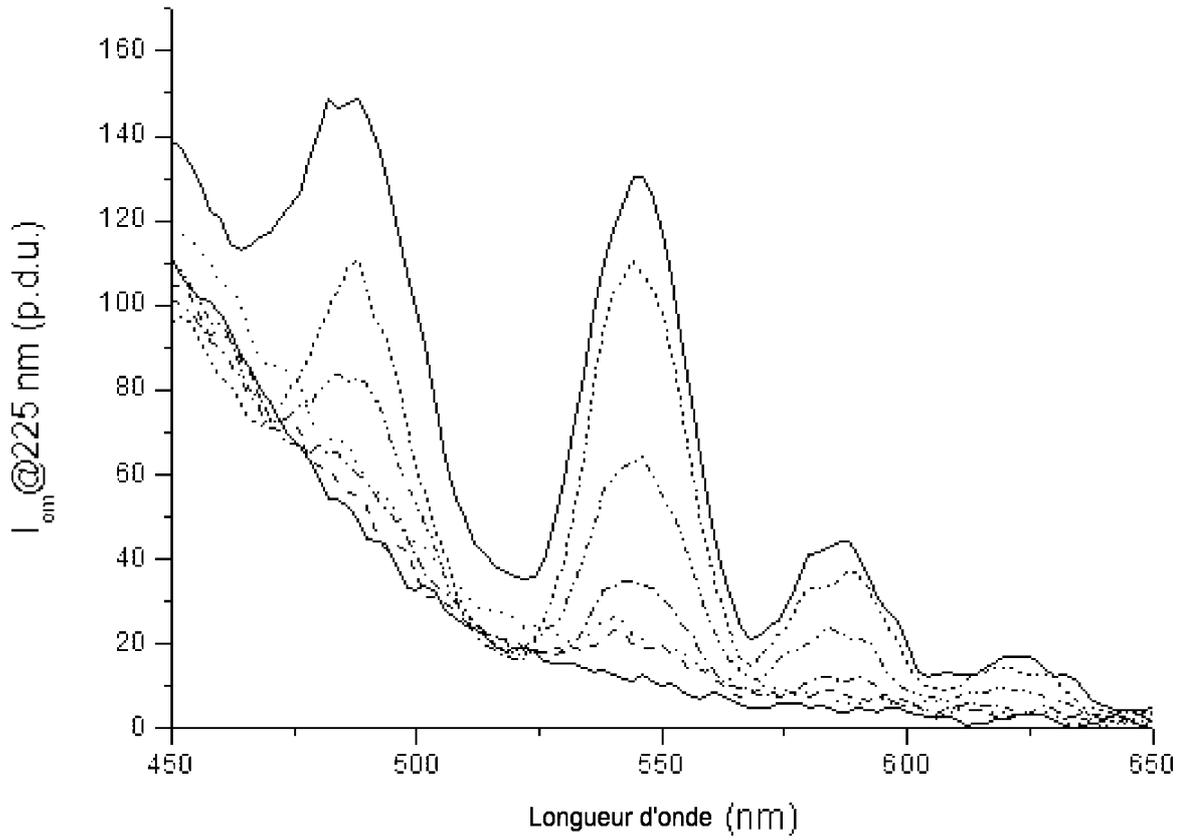


Figure 9A

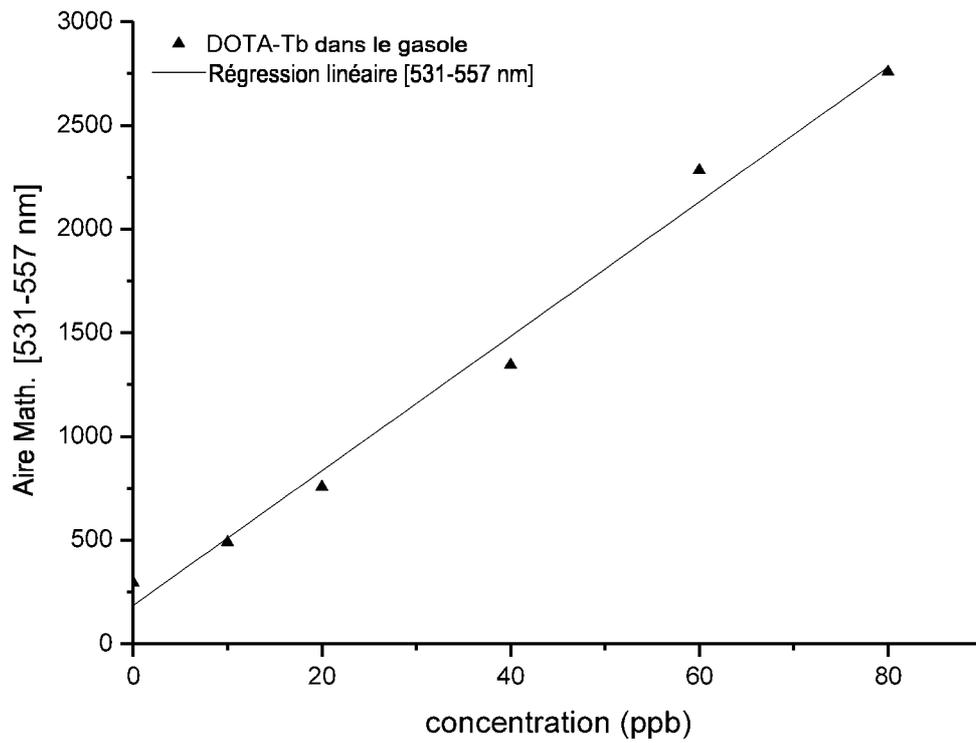


Figure 9B

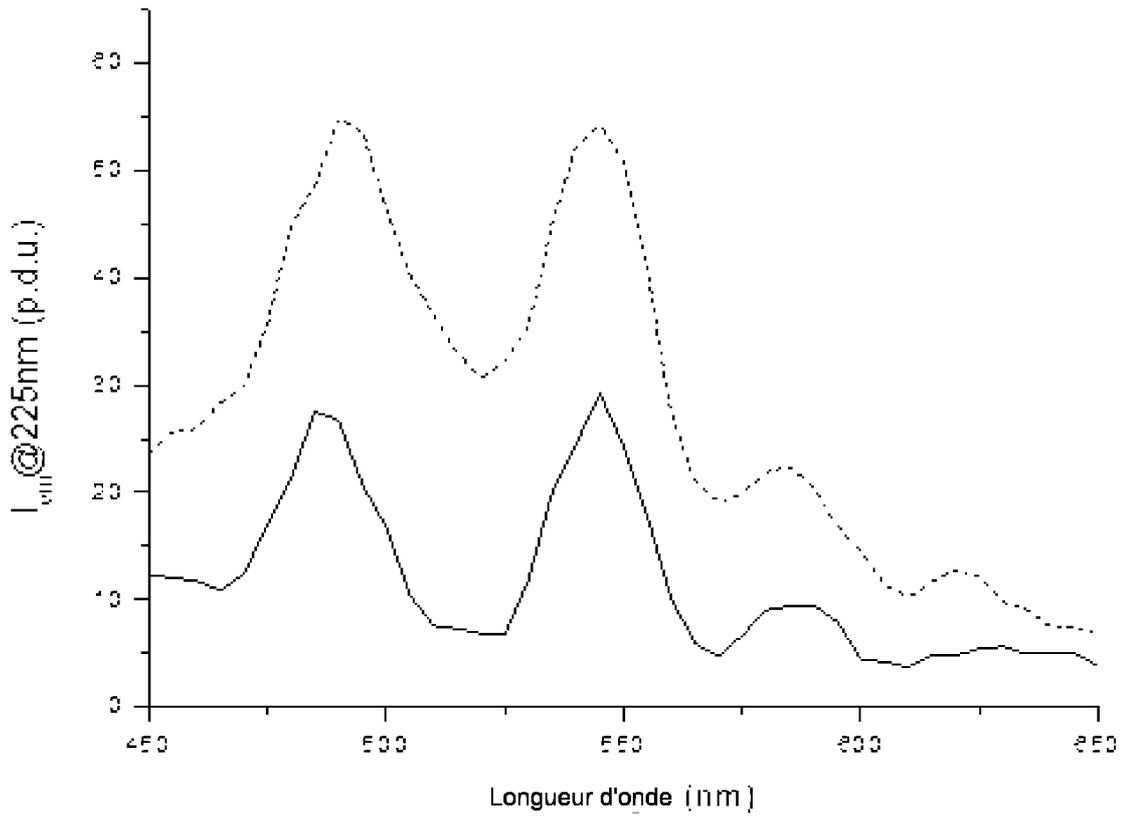


Figure 10

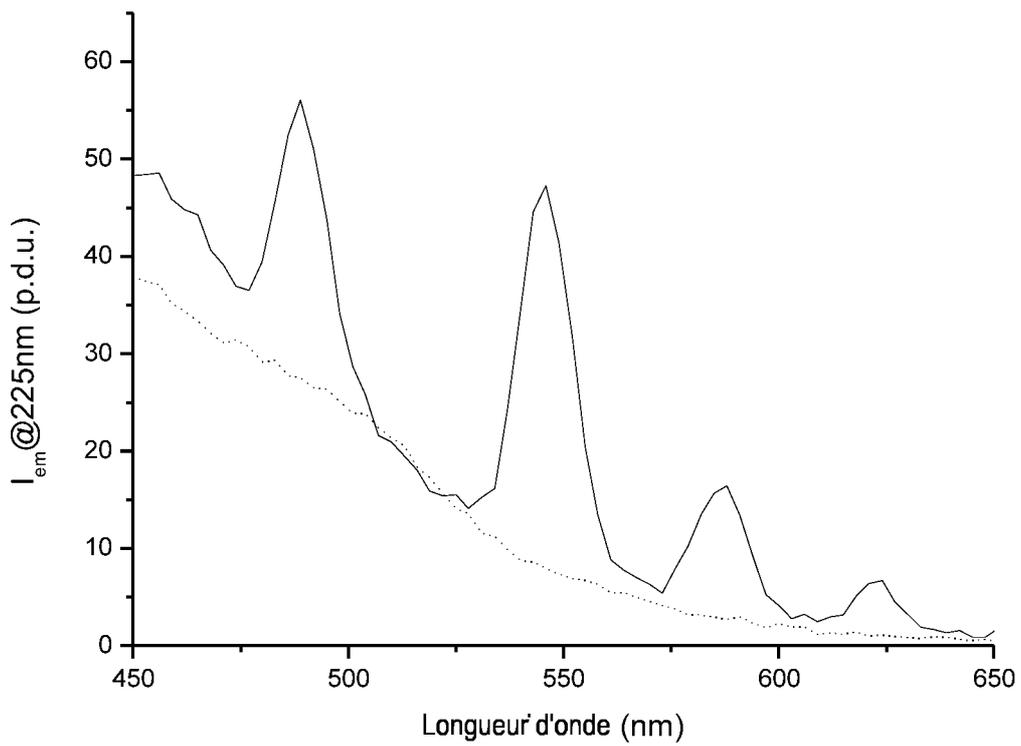


Figure 11

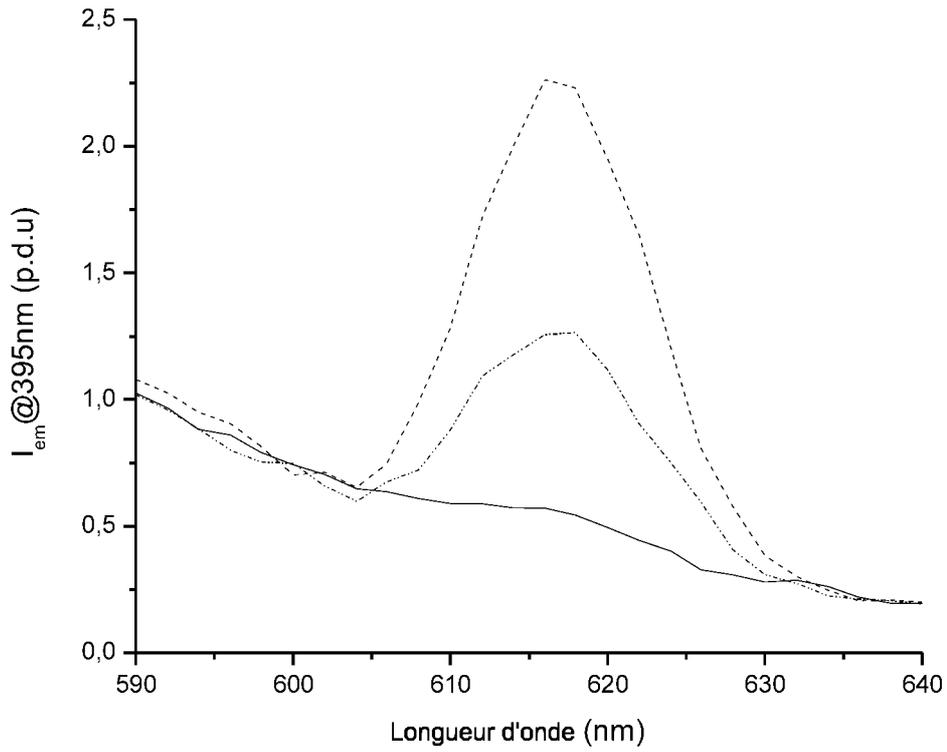


Figure 12A

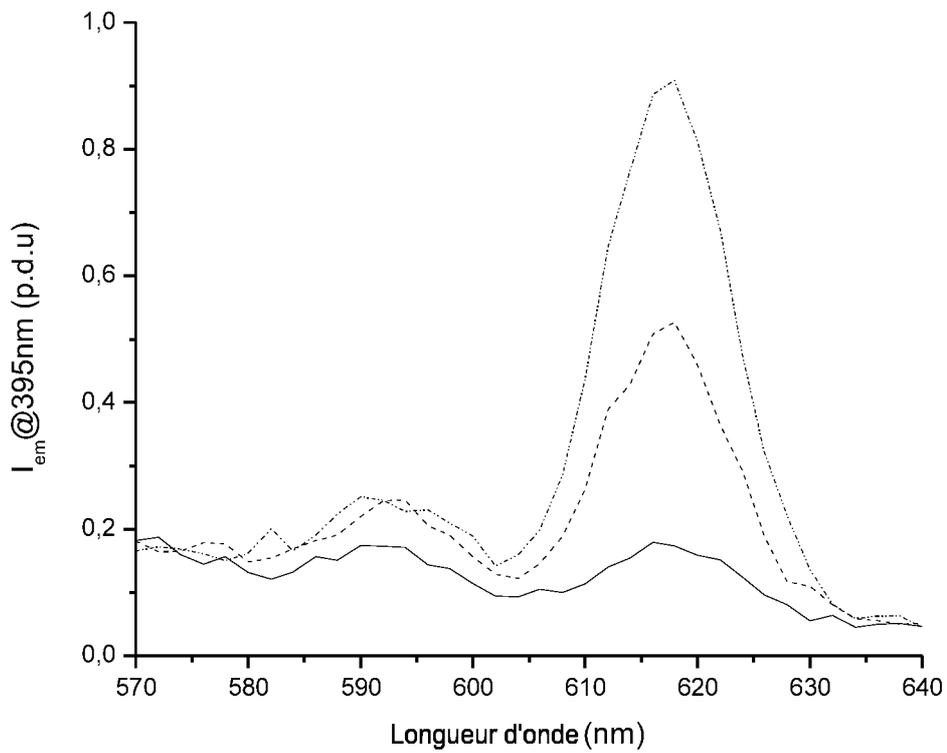


Figure 12B

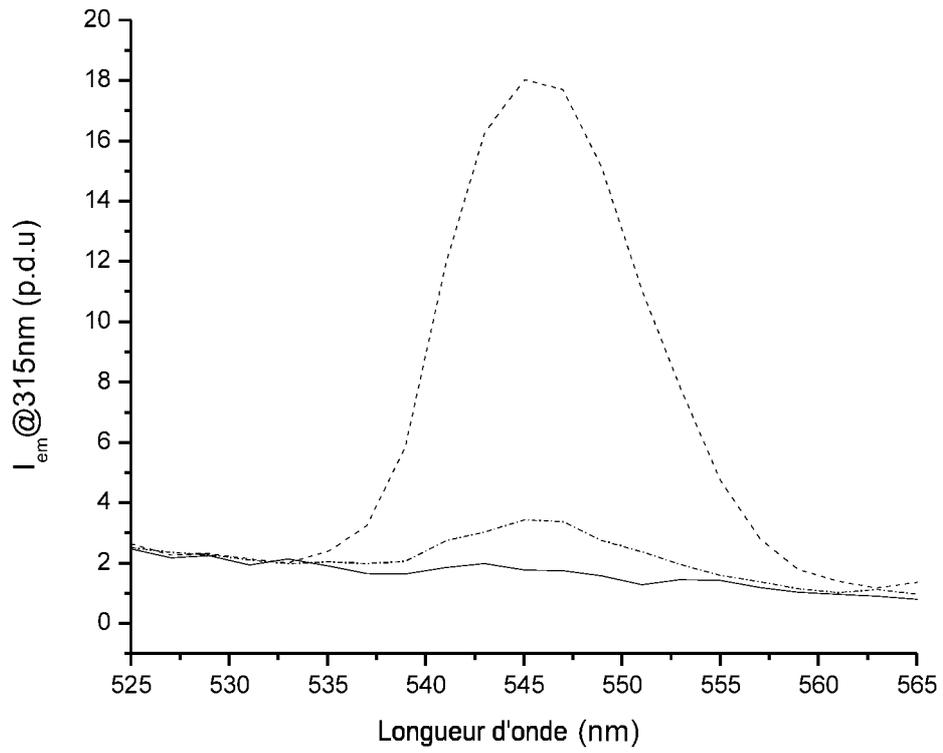


Figure 13A

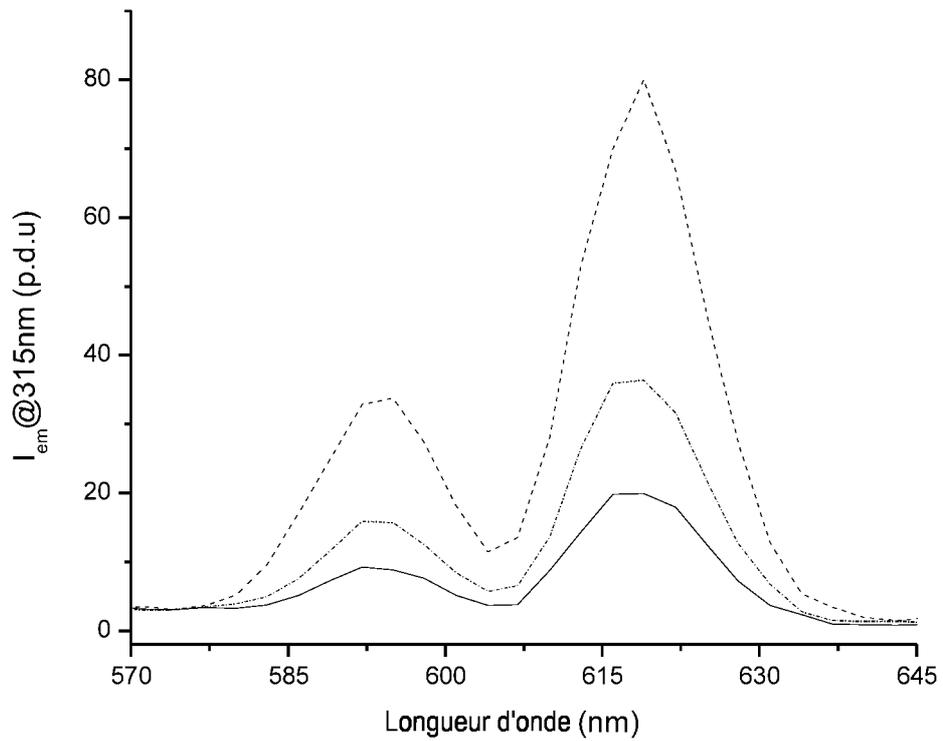


Figure 13B

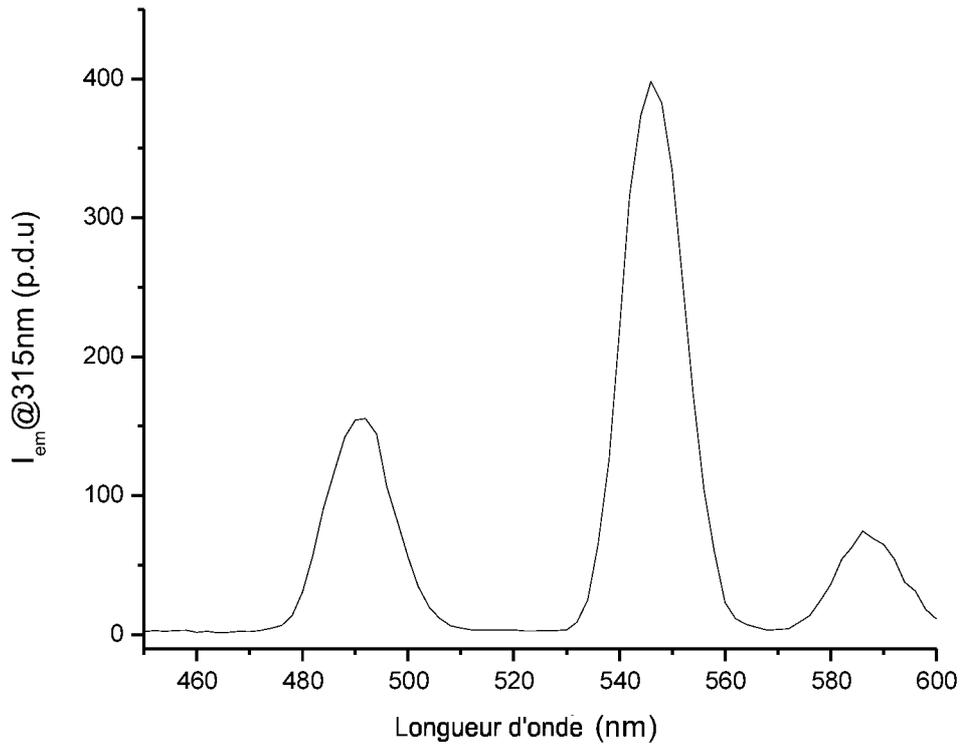


Figure 14A

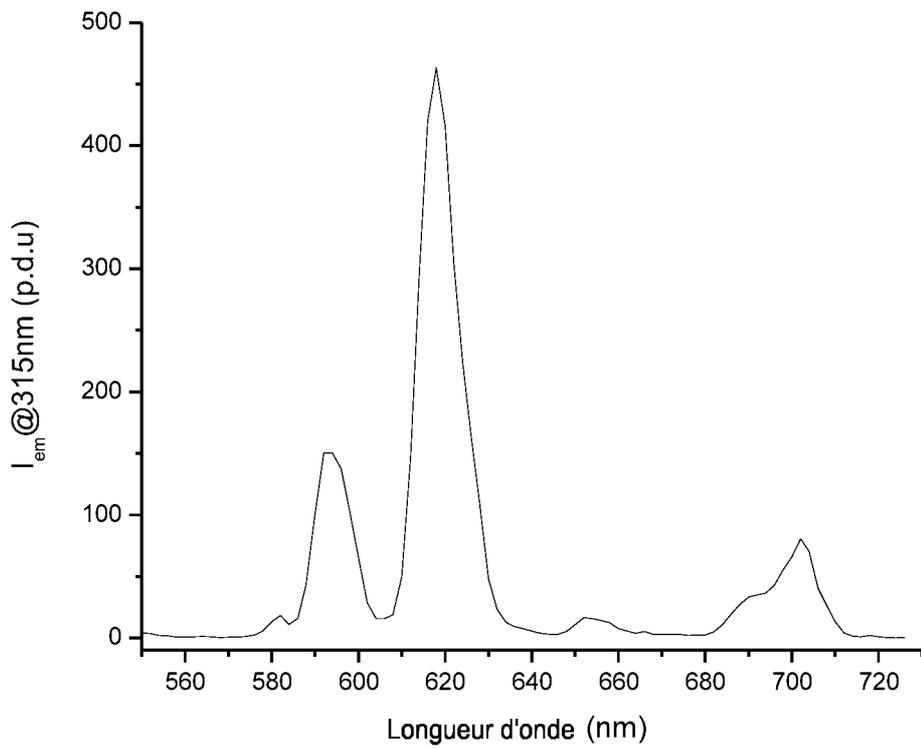


Figure 14B

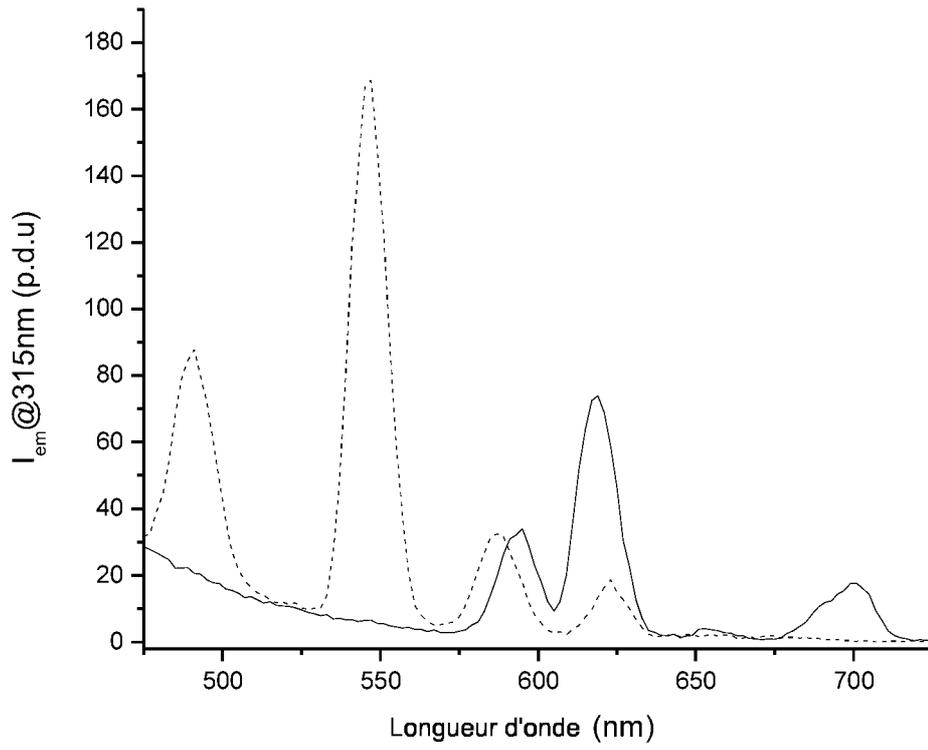


Figure 15 A

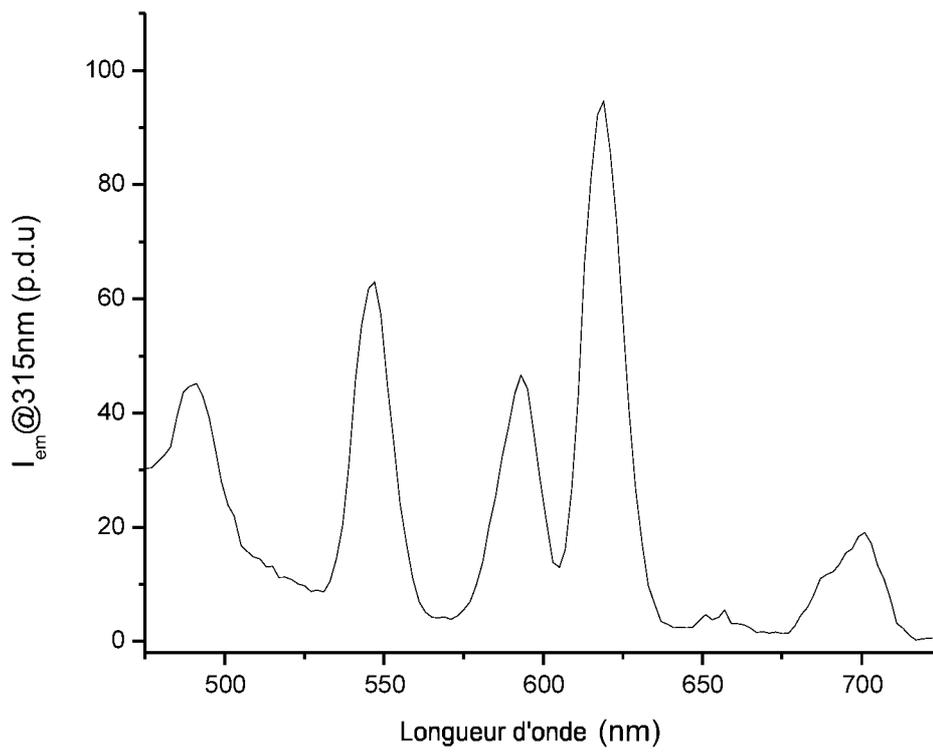


Figure 15 B

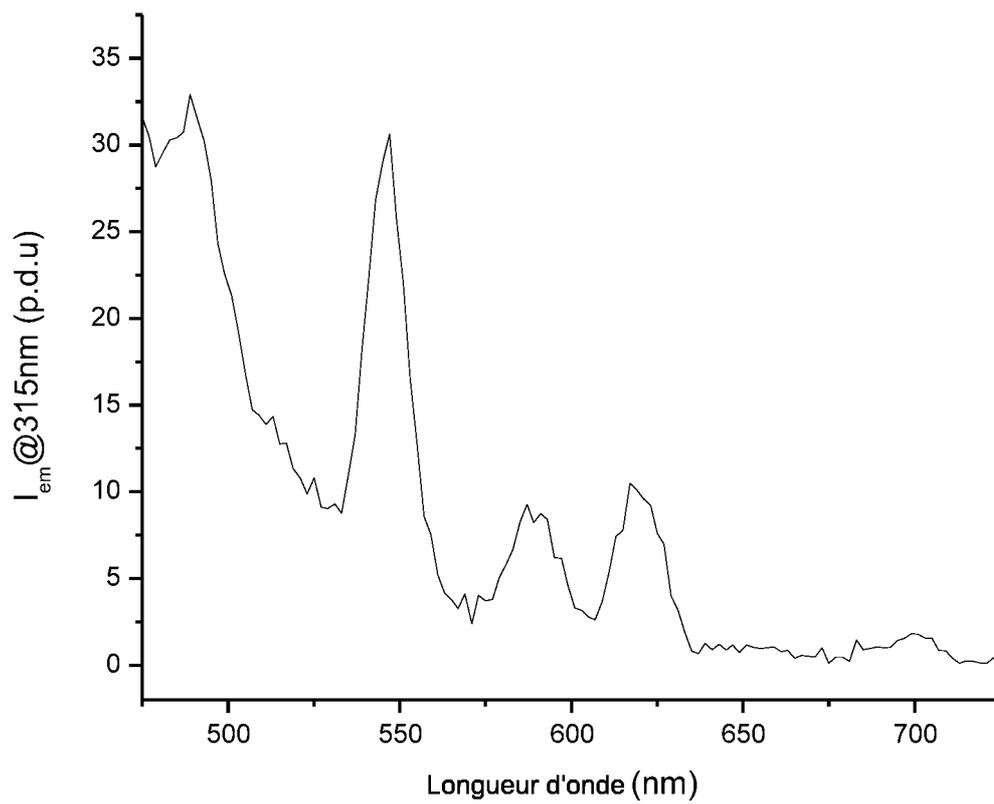


Figure 15 C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/00 C10M171/00 C10L1/30
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)
C10L C10M
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/091144 A2 (TOTAL SA [FR]) 19 June 2014 (2014-06-19) page 15, lines 14-28; figure 7; examples 1-3 page 2, lines 1-5 page 3, lines 5-9 page 7, line 14 - page 9, line 5 page 10, line 33 - page 11, line 10 -----	1-7, 9-12,15 8,13,14, 16
X	US 3 794 473 A (SIEVERS R ET AL) 26 February 1974 (1974-02-26) column 2, lines 4-53 column 4, lines 60-73; claims 1-5,8-13 ----- -/--	9

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 application or patent 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 23 March 2017	Date of mailing of the international search report 03/04/2017
--------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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 Bork, Ana-Maria
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050062

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 998 211 A (ALBERT BERNHARD [DE] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 1, lines 8-28; compounds I-III column 9, lines 35-37 colonne 13, Dyes 11-15; column 10, lines 6-59 Exemple 25, colonne 18, lignes 1-3 -----	8,13,14, 16
Y	EP 1 380 632 A1 (ROHM & HAAS [US]) 14 January 2004 (2004-01-14) paragraphs [0004], [0008] - [0010], [0015]; claims 1,7,8 -----	8,13,14, 16
Y	US 5 525 516 A (KRUTAK JAMES J [US] ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) column 2, line 50 - column 3, line 18 column 22, lines 46-56; claims 1-6,12,23 -----	8,13,14, 16
Y	WO 2015/104509 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; MONACO GEM) 16 July 2015 (2015-07-16) page 3, lines 14-35 page 7, line 1 - page 9, line 29 -----	8,13,14, 16
Y	US 4 374 120 A (SOINI ERKKI [FI] ET AL) 15 February 1983 (1983-02-15) column 2, line 31 - column 3, line 10 -----	8,13,14, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014091144	A2	FR 2999223 A1	13-06-2014
		WO 2014091144 A2	19-06-2014
US 3794473	A	BE 809274 A1	16-04-1974
		CA 1016357 A	30-08-1977
		GB 1452783 A	13-10-1976
		JP S50103505 A	15-08-1975
		US 3794473 A	26-02-1974
US 5998211	A	AT 148736 T	15-02-1997
		AU 673530 B2	14-11-1996
		BR 9306754 A	08-12-1998
		CA 2140667 A1	03-02-1994
		CN 1085239 A	13-04-1994
		CO 4230033 A1	19-10-1995
		CZ 9500150 A3	16-08-1995
		DE 59305414 D1	20-03-1997
		DK 0656929 T3	28-07-1997
		EP 0656929 A1	14-06-1995
		ES 2097525 T3	01-04-1997
		FI 950227 A	19-01-1995
		GR 3022613 T3	31-05-1997
		HU 214637 B	28-04-1998
		IL 106322 A	12-09-1996
		JP 3561739 B2	02-09-2004
		JP H07509507 A	19-10-1995
		KR 100254571 B1	01-05-2000
		MY 117562 A	31-07-2004
		NO 950213 A	20-01-1995
		NO 20003811 A	20-01-1995
		PL 307175 A1	02-05-1995
		TR 28190 A	29-02-1996
		TW 302437 B	11-04-1997
		US 5998211 A	07-12-1999
		WO 9402570 A1	03-02-1994
EP 1380632	A1	BR 0302111 A	08-09-2004
		EP 1380632 A1	14-01-2004
		JP 3708935 B2	19-10-2005
		JP 2004045412 A	12-02-2004
		KR 20040007273 A	24-01-2004
		TW 200410974 A	01-07-2004
		US 2004010169 A1	15-01-2004
US 5525516	A	US 5525516 A	11-06-1996
		WO 9610620 A1	11-04-1996
		ZA 9508247 B	24-04-1996
WO 2015104509	A1	FR 3016440 A1	17-07-2015
		WO 2015104509 A1	16-07-2015
US 4374120	A	SE 428332 B	20-06-1983
		US 4374120 A	15-02-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050062

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L1/00 C10M171/00 C10L1/30 ADD.		
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) C10L C10M		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/091144 A2 (TOTAL SA [FR]) 19 juin 2014 (2014-06-19)	1-7, 9-12,15
Y	page 15, lignes 14-28; figure 7; exemples 1-3 page 2, lignes 1-5 page 3, lignes 5-9 page 7, ligne 14 - page 9, ligne 5 page 10, ligne 33 - page 11, ligne 10 -----	8,13,14, 16
X	US 3 794 473 A (SIEVERS R ET AL) 26 février 1974 (1974-02-26) colonne 2, lignes 4-53 colonne 4, lignes 60-73; revendications 1-5,8-13 ----- -/--	9
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 mars 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/04/2017
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 Bork, Ana-Maria

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 998 211 A (ALBERT BERNHARD [DE] ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) colonne 1, lignes 8-28; composés I-III colonne 9, lignes 35-37 colonne 13, Dyes 11-15; colonne 10, lignes 6-59 Exemple 25, colonne 18, lignes 1-3 -----	8,13,14, 16
Y	EP 1 380 632 A1 (ROHM & HAAS [US]) 14 janvier 2004 (2004-01-14) alinéas [0004], [0008] - [0010], [0015]; revendications 1,7,8 -----	8,13,14, 16
Y	US 5 525 516 A (KRUTAK JAMES J [US] ET AL) 11 juin 1996 (1996-06-11) colonne 2, ligne 50 - colonne 3, ligne 18 colonne 22, lignes 46-56; revendications 1-6,12,23 -----	8,13,14, 16
Y	WO 2015/104509 A1 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; MONACO GEM) 16 juillet 2015 (2015-07-16) page 3, lignes 14-35 page 7, ligne 1 - page 9, ligne 29 -----	8,13,14, 16
Y	US 4 374 120 A (SOINI ERKKI [FI] ET AL) 15 février 1983 (1983-02-15) colonne 2, ligne 31 - colonne 3, ligne 10 -----	8,13,14, 16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050062

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014091144	A2	19-06-2014	FR 2999223 A1	13-06-2014
			WO 2014091144 A2	19-06-2014

US 3794473	A	26-02-1974	BE 809274 A1	16-04-1974
			CA 1016357 A	30-08-1977
			GB 1452783 A	13-10-1976
			JP S50103505 A	15-08-1975
			US 3794473 A	26-02-1974

US 5998211	A	07-12-1999	AT 148736 T	15-02-1997
			AU 673530 B2	14-11-1996
			BR 9306754 A	08-12-1998
			CA 2140667 A1	03-02-1994
			CN 1085239 A	13-04-1994
			CO 4230033 A1	19-10-1995
			CZ 9500150 A3	16-08-1995
			DE 59305414 D1	20-03-1997
			DK 0656929 T3	28-07-1997
			EP 0656929 A1	14-06-1995
			ES 2097525 T3	01-04-1997
			FI 950227 A	19-01-1995
			GR 3022613 T3	31-05-1997
			HU 214637 B	28-04-1998
			IL 106322 A	12-09-1996
			JP 3561739 B2	02-09-2004
			JP H07509507 A	19-10-1995
			KR 100254571 B1	01-05-2000
			MY 117562 A	31-07-2004
			NO 950213 A	20-01-1995
			NO 20003811 A	20-01-1995
			PL 307175 A1	02-05-1995
			TR 28190 A	29-02-1996
			TW 302437 B	11-04-1997
			US 5998211 A	07-12-1999
			WO 9402570 A1	03-02-1994

EP 1380632	A1	14-01-2004	BR 0302111 A	08-09-2004
			EP 1380632 A1	14-01-2004
			JP 3708935 B2	19-10-2005
			JP 2004045412 A	12-02-2004
			KR 20040007273 A	24-01-2004
			TW 200410974 A	01-07-2004
			US 2004010169 A1	15-01-2004

US 5525516	A	11-06-1996	US 5525516 A	11-06-1996
			WO 9610620 A1	11-04-1996
			ZA 9508247 B	24-04-1996

WO 2015104509	A1	16-07-2015	FR 3016440 A1	17-07-2015
			WO 2015104509 A1	16-07-2015

US 4374120	A	15-02-1983	SE 428332 B	20-06-1983
			US 4374120 A	15-02-1983
