

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.08.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.03.20 Bulletin 20/10.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TOTAL MARKETING SERVICES —
FR.

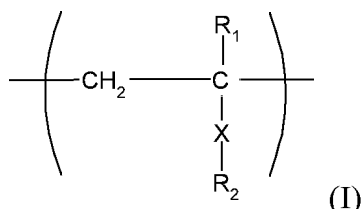
72 Inventeur(s) : CENNACCHI-PEIRERA ANA-MARIA
et JULIE PREVOST.

73 Titulaire(s) : TOTAL MARKETING SERVICES.

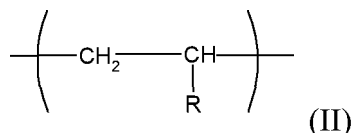
74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 UTILISATION DE COPOLYMERES SPECIFIQUES POUR AMELIORER LES PROPRIETES A FROID DE
CARBURANTS OU COMBUSTIBLES.

57 La présente invention a pour objet l'utilisation, pour
améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition
de carburant ou de combustible, d'un ou plusieurs copoly-
mères comprenant :
- au moins un motif de formule (I) :



dans laquelle $\text{R}_{>1}$ représente un atome d'hydrogène ou
un groupement méthyle; X représente -O-CO-, ou -CO-O-
ou -NH-CO- ou -CO-NH-; $\text{R}_{>2}$ représente un groupe alkyle
en $\text{C}_{>6}$ à $\text{C}_{>24}$; et - au moins un motif de formule (II) :



dans laquelle R représente un groupe en $\text{C}_{>2}$ à $\text{C}_{>34}$,
comprenant au moins un hétérocycle azoté.

L'invention concerne également des compositions d'ad-
ditifs contenant un tel polymère, ainsi que des compositions
de carburant et de combustible additivées avec de tels po-
lymères, de préférence en combinaison avec un additif flui-
difiant à froid (CFI) ou un additif anti-sédimentation de
paraffines (WASA).



Utilisation de copolymères spécifiques pour améliorer les propriétés à froid de carburants ou combustibles

5 La présente invention concerne l'utilisation de copolymères particuliers pour améliorer les propriétés de tenue à froid des carburants et des combustibles lors de leur stockage et/ou leur utilisation à basse température.

10 La présente invention concerne également des compositions d'additifs (ou « packages d'additifs ») contenant ces copolymères, ainsi que des compositions de carburant et de combustible additivées avec de tels copolymères, de préférence en combinaison avec au moins un additif fluidifiant à froid (CFI) et/ou au moins un additif anti-sédimentation de paraffines (WASA).

15 ETAT DE L'ART ANTERIEUR

Les carburants ou combustibles contenant des composés paraffiniques, notamment des composés contenant des groupements n-alkyle, iso-alkyle ou n-alcényle telles que des cires paraffiniques, sont connus pour présenter des propriétés d'écoulement détériorées à basse
20 température, typiquement en dessous de 0°C. En particulier, on sait que les distillats moyens obtenus par distillation à partir d'huiles brutes d'origine pétrolière comme le gazole ou le fioul domestique, contiennent différentes quantités de n-alcanes ou n-paraffines selon leur provenance. Ces composés ont tendance à cristalliser à basse
25 température, bouchant les tuyaux, canalisations, pompes et filtres, par exemple dans les circuits du carburant des véhicules automobiles. En hiver ou dans des conditions d'utilisation des carburants ou combustibles à température inférieure à 0°C, le phénomène de cristallisation de ces composés peut conduire à la diminution des
30 propriétés d'écoulement des carburants ou combustibles et, par conséquent engendrer des difficultés lors de leur transport, de leur

stockage et/ou de leur utilisation. L'opérabilité à froid des carburants ou combustibles est une propriété très importante, notamment pour assurer le démarrage des moteurs à froid. Si des paraffines sont cristallisées au fond du réservoir, elles peuvent être entraînées au
 5 démarrage dans le circuit de carburant et colmater notamment les filtres et préfiltres disposés en amont des systèmes d'injection (pompe et injecteurs). De même, pour le stockage des fiouls domestiques, si des paraffines précipitent en fond de cuve, elles peuvent être entraînées et obstruer les conduites en amont de la pompe et du
 10 système d'alimentation de la chaudière (gicleur et filtre).

Ces problèmes sont bien connus dans le domaine des carburants et combustibles, et de nombreux additifs ou mélanges d'additifs ont été proposés et commercialisés pour réduire la taille des cristaux de paraffines et/ou changer leur forme et/ou les empêcher de
 15 se former. Une taille de cristaux la plus faible possible est préférée car elle minimise les risques de bouchage ou de colmatage des filtres.

Les agents d'amélioration d'écoulement habituels dits fluidifiants à froid (en anglais « cold flow improvers » ou CFI) sont en général des co- et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s)
 20 et/ou acrylique(s), employés seuls ou en mélange. Ces additifs fluidifiants à froid (CFI), destinés à abaisser la Température Limite de Filtrabilité (TLF) et le point d'écoulement (PE), inhibent la croissance des cristaux à basse température en favorisant la dispersion des cristaux de paraffine ; ce sont par exemple les polymères d'éthylène et
 25 d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle (EVA ou EVP), aussi communément appelés additifs de TLF. Ce type d'additifs, très largement connu par l'homme du métier, est systématiquement ajouté aux distillats moyens classiques en sortie de raffinerie. Ces distillats additivés sont utilisés comme carburant pour moteur Diesel ou comme
 30 combustible de chauffage. Des quantités supplémentaires de ces additifs peuvent être ajoutées aux carburants vendus en stations service notamment pour satisfaire les spécifications dites Grand Froid.

Pour améliorer à la fois la TLF et le point d'écoulement des distillats, il est connu d'ajouter à ces additifs CFI des additifs

supplémentaires ou « boosters » ayant la fonction d'agir en combinaison avec les additifs CFI de manière à en augmenter l'efficacité. L'art antérieur décrit abondamment de telles combinaisons d'additifs.

5 A titre d'exemple, on peut citer le brevet US 3 275427 décrivant un distillat moyen de coupe de distillation comprise entre 177 et 400°C contenant un additif constitué de 90 à 10 % massique d'un copolymère d'éthylène comprenant de 10 à 30% de motifs acétate de vinyle de masse molaire en poids comprise entre 1000 et 3000
10 g.mol⁻¹ et de 10 à 90 % massique d'un polyacrylate de lauryle et/ou d'un polyméthacrylate de lauryle de masse molaire en poids variant de 760 à 100.000 g.mol⁻¹.

 Le document EP0857776 propose d'employer des résines alkylphénol-aldéhyde issues de la condensation d'alkylphénol et
15 d'aldéhyde en association avec des copolymères ou terpolymères éthylène /ester vinylique, pour améliorer la fluidité d'huiles minérales.

 La demande de brevet WO 2008/006965 décrit l'utilisation d'une combinaison d'un homopolymère obtenu à partir d'un ester oléfinique d'acide carboxylique de 3 à 12 atomes de carbone et d'un
20 alcool gras comprenant une chaîne de plus de 16 atomes de carbone et éventuellement une double liaison oléfinique et d'un additif fluidifiant à froid (CFI) de type EVA ou EVP, pour augmenter l'efficacité des additifs CFI en amplifiant leur effet sur la TLF.

25 La demande de brevet WO 2016/128379 décrit l'utilisation, comme additif de tenue à froid d'un carburant ou combustible, d'un copolymère à blocs comprenant :

 (i) un bloc A consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un ou de plusieurs monomères α,β -insaturés acrylate ou
30 méthacrylate d'alkyle,

 (ii) un bloc B consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un ou de plusieurs monomères α,β -insaturés contenant au moins un noyau aromatique.

Cet additif est notamment utile comme booster de TLF en

association avec un additif fluidifiant à froid (CFI).

5 Outre l'amélioration de l'écoulement de la composition de carburant ou combustible, un autre but des additifs de tenue à froid est d'assurer la dispersion des cristaux de paraffines, de manière à retarder ou empêcher la sédimentation de tels cristaux et d'éviter la formation d'une couche riche en paraffines au fond des récipients, cuves ou réservoirs de stockage ; ces additifs dispersants de paraffines sont dénommés additifs anti-sédimentation ou WASA (acronyme du terme anglais « Wax Anti-Settling Additive »).

10 Des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ont été décrites dans le document FR2969620 comme additif anti-sédimentation en combinaison avec un additif de TLF.

15 Du fait de la diversification des sources de carburants et de combustibles, il existe toujours un besoin de trouver de nouveaux additifs pour améliorer les propriétés des carburants ou combustibles à basse température également dénommées propriétés de tenue à froid, et notamment leurs propriétés d'écoulement lors de leur stockage et/ou leur utilisation à basse température.

20 Ce besoin est particulièrement important pour les carburants ou combustibles comprenant un ou plusieurs composés paraffiniques, par exemple des composés contenant des groupements n-alkyle, iso-alkyle ou n-alcényle présentant une tendance à la cristallisation à basse température.

25 Notamment, les distillats utilisés dans les carburants et combustibles sont de plus en plus issus d'opérations de raffinage plus complexes que ceux issus de la distillation directe du pétrole, et peuvent provenir notamment des procédés de craquage, d'hydrocraquage, de craquage catalytique et des procédés de viscoréduction. Avec la demande croissante en carburants Diesel, le raffineur a tendance à introduire dans ces carburants des coupes plus difficilement exploitables, comme les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction qui sont riches en paraffines à longues chaînes.

30 En outre, des distillats synthétiques issus de la transformation

du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch, ainsi que des distillats résultant du traitement de biomasses d'origine végétale ou animale, comme notamment le NexBTL et des distillats comprenant des ester d'huiles végétales ou animales sont apparus sur le marché, et
5 constituent une nouvelle gamme de produits utilisables comme base pour formuler des carburants et ou des fiouls domestiques. Ces produits comprenant également des hydrocarbures à chaînes paraffiniques longues.

De plus, on a constaté l'arrivée de nouveaux pétroles bruts sur
10 le marché, beaucoup plus riches en paraffines que ceux communément raffinés et dont la température de filtrabilité des distillats issus de distillation directe était difficilement améliorée par les additifs de filtrabilité classique au même titre que ceux précédemment cités.

On a constaté que les propriétés de tenue à froid des distillats
15 obtenus par combinaison des anciennes bases et de ces nouvelles sources était difficilement améliorée par l'ajout d'additifs classiques de filtrabilité, entre autres du fait de la présence importante de paraffines à longue chaîne et de la distribution complexe en paraffines dans leur composition. On a pu noter en effet dans ces nouvelles
20 combinaisons de distillats, des distributions discontinues en paraffines, en présence desquelles les additifs de filtrabilité connus ne sont pas toujours suffisamment efficaces.

Il existe donc un besoin d'adapter les additifs de tenue à froid à ces nouveaux types de bases pour carburants et combustibles,
25 considérés comme particulièrement difficiles à traiter.

La présente invention s'applique aux carburants et combustibles contenant non seulement des distillats classiques tels que ceux issus de la distillation directe des pétroles bruts, mais également aux bases issues d'autres sources, telles que celles décrites ci-avant.

30 Ainsi, le but de la présente invention est de proposer de nouveaux additifs et des concentrés les contenant qui peuvent avantageusement être utilisés comme additifs pour améliorer les propriétés de tenue à froid, en particulier les propriétés d'écoulement à froid de ces carburants ou combustibles, lors de leur stockage et/ou

leur utilisation à basse température, typiquement inférieure à 0°C.

Le but de la présente invention est en outre de proposer de nouveaux additifs pour carburants et combustibles, et des concentrés contenant de tels additifs, agissant sur la Température Limite de Filtrabilité (TLF), le point d'écoulement (PE), et retardant et/ou empêchant la sédimentation de cristaux de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines.

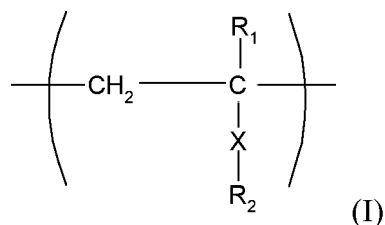
Enfin, un autre objet de l'invention est de proposer une composition de carburant ou de combustible ayant des propriétés de tenue à froid améliorées, en particulier à des températures inférieures à 0°C, de préférence inférieures à -5°C.

OBJET DE L'INVENTION

La demanderesse a maintenant découvert que des copolymères particuliers, tels que décrits ci-après, possédaient des propriétés inattendues pour améliorer la tenue à froid des compositions de carburants et de combustibles, y compris celles qui sont particulièrement difficiles à traiter.

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation, pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible, d'un ou plusieurs copolymères comprenant :

- au moins un motif de formule (I) suivante :



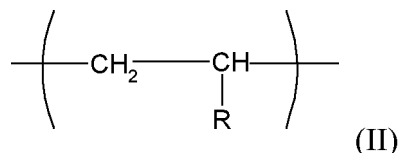
dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

X représente -O-CO-, ou -CO-O- ou -NH-CO- ou -CO-NH-, et

R₂ représente un groupe alkyle en C₆ à C₂₄; et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



dans laquelle

5 R représente un groupe en C₂ à C₃₄, comprenant au moins un hétérocycle azoté.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère défini ci-avant est employé comme additif dit « booster de TLF », c'est à dire en combinaison avec un additif d'amélioration d'écoulement ou additif fluidifiant à froid (en anglais « cold flow improvers » ou CFI) dont il
10 améliore les performances.

L'invention a également pour objet une composition d'additifs comprenant un tel copolymère en association avec au moins un additif de tenue à froid différent des copolymères selon l'invention, ainsi qu'un concentré d'additifs contenant une telle composition. L'additif
15 de tenue à froid est de préférence choisi parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange.

L'invention a également pour objet une composition de carburant ou de combustible, comprenant :

20 (1) au moins une coupe d'hydrocarbures issue d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales (de préférence le pétrole), animales, végétales et synthétiques, et

(2) au moins un copolymère tel que défini ci-avant.

25 Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend en outre au moins un additif de tenue à froid différent des copolymères selon l'invention définis ci-avant.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la
30 description et des exemples qui suivent.

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

5 Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

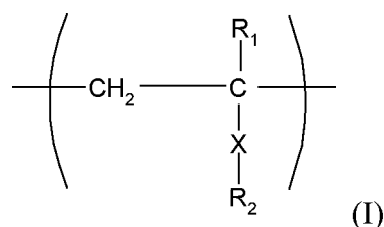
10 Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé ou groupe en C_N un composé ou un groupe contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

DESCRIPTION DETAILLEE

Le copolymère:

15

L'invention met en œuvre un copolymère, comprenant au moins un motif de formule (I) suivante :



20

dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, X représente -O-CO-, ou -CO-O- ou -NH-CO- ou -CO-NH-, et R₂ représente un radical alkyle en C₆ à C₂₄.

Le groupement X de la formule (I) est choisi parmi :

25

- X = -O-CO-, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome d'oxygène ;

- X = -CO-O-, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome de carbone ;

30

- X = -NH-CO-, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome d'azote ; et

- $X = -CO-NH-$, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome de carbone.

5 Selon un premier mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est choisi parmi : $-O-CO-$ et $-NH-CO-$, étant entendu que le groupement $X = -O-CO-$ est relié au carbone vinylique par l'atome d'oxygène et que le groupement $X = -NH-CO-$ est relié au carbone vinylique par l'atome d'azote. Dans ce mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est de préférence le groupement $-O-CO-$.

10 Selon un deuxième mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est choisi parmi : $-CO-O-$ et $-CO-NH-$, étant entendu que le groupement X est relié au carbone vinylique par l'atome de carbone. Dans ce mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est de préférence le groupement $-CO-O-$.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement X est un groupement $-CO-O-$, X étant relié au carbone vinylique par l'atome de carbone.

20 Le groupement R_2 de la formule (I) est un radical alkyle en C_6 à C_{24} . Ce radical alkyle peut être linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique. Ce radical alkyle peut comprendre une partie linéaire ou ramifiée et une partie cyclique.

25 Selon un premier mode de réalisation, le groupement R_2 de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C_6 à C_{14} , de préférence en C_8 à C_{14} , plus préférentiellement encore en C_{12} à C_{14} .

On peut citer par exemple, de façon non limitative, les groupements alkyles tels que l'octyle, le décyle, le dodécyle, l'éthyl-2-hexyle, l'isooctyle, l'isodécyle et l'isododécyle, les groupements alkyle en C_{14} .

30 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement X est un groupement $-CO-O-$, X étant relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, et le groupement R_2 est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C_8 à C_{14} , de préférence en C_{10} à C_{14} , et plus préférentiellement encore en C_{12} à C_{14} .

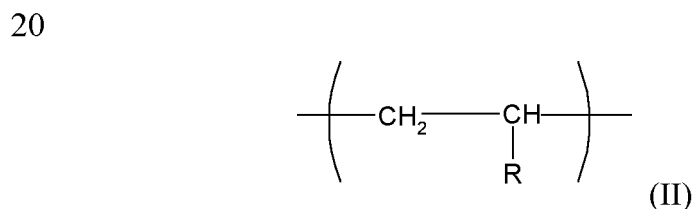
Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle ayant un groupe alkyle en C₈ à C₁₄, de préférence en C₁₀ à C₁₄, et plus préférentiellement encore en C₁₂ à C₁₄.

5 Selon un second mode de réalisation, le groupement R₂ de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C₁₄ à C₂₄, de préférence en C₁₆ à C₂₂, plus préférentiellement encore en C₁₈ à C₂₂.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement X est un groupement -CO-O-, X étant relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, et le groupement R₂ est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C₁₄ à C₂₄, de préférence en C₁₆ à C₂₂, plus préférentiellement encore en C₁₈ à C₂₂.

15 Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle ayant un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄, de préférence en C₁₆ à C₂₂, plus préférentiellement encore en C₁₈ à C₂₂.

Le copolymère employé dans la présente invention comprend également au moins un motif de formule (II) suivante :



dans laquelle

R représente un groupe en C₂ à C₃₄, de préférence en C₂ à C₁₂, plus préférentiellement encore en C₂ à C₆, et comprenant au moins un hétérocycle azoté.

25 Par hétérocycle azoté, on désigne de manière connue en soi un groupement cyclique comprenant des atomes de carbone et au moins un atome d'azote dans le cycle.

30 Le groupement R peut être saturé ou insaturé, monocyclique ou polycyclique, le ou les cycles pouvant être substitués ou non substitués. Le ou les substituant(s) éventuellement présent(s) sur le ou

les cycle(s) peuvent être saturés ou insaturés, et être notamment choisis parmi les substituants hydrocarbonés, oxygénés, azotés, halogénés,...

5 Selon un mode de réalisation préféré, le ou les hétérocycle(s) azoté(s) sont choisis parmi les cycles formés de 5 à 7 atomes parmi lesquels 1, 2, 3 ou 4 atomes sont des atomes d'azote, ces cycles étant saturés ou insaturés, substitués ou non substitués.

10 On peut citer à titre d'exemples non limitatifs d'hétérocycles azotés les cycles suivants : pyrrolidine, pyrroline, pyrrole, pyrazolidine, imidazolidine, pyrazoline, imidazoline, pyrazole, imidazole, triazole, tétrazole, piperidine, pyridine, piperazine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine.

15 Le ou les hétérocycles azotés peuvent également contenir, en plus des atomes de carbone et d'azote, un ou plusieurs autres hétéroatomes tels que notamment un ou plusieurs atomes d'oxygène, qui peuvent faire partie du cycle ou être rattachés à celui-ci. A titre d'exemple, on peut citer les cycles suivants : pyrrolidone, caprolactame.

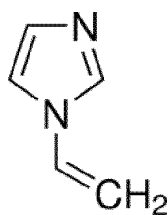
20 Selon un mode de réalisation préféré, le groupement R contient au moins un hétérocycle azoté ayant de un à trois atomes d'azote, plus préférentiellement deux atomes d'azote. Des groupements R préférés sont en particulier choisis parmi les cycles suivant : un cycle imidazole substitué ou non substitué, un cycle triazole substitué ou non substitué, un cycle pyrrolidone substitué ou non substitué.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement R est un cycle imidazole substitué ou non substitué.

Selon un mode de réalisation, les motifs de formule (II) sont issus d'un ou plusieurs monomères vinyliques portant un groupe R tel que décrit ci-avant.

30 On peut citer à titre d'exemples de monomères préférés :

- Les 1,2,3 et les 1,2,4 N-vinyltriazoles,
- La N-vinylpyrrolidone,
- Le 1-vinylimidazole (ou N-vinylimidazole):



ce dernier étant particulièrement préféré.

Le copolymère employé dans la présente invention peut être réticulé ou non. De préférence, il n'est pas réticulé.

5 Le copolymère employé dans la présente invention peut être avantageusement un copolymère statistique, ou un copolymère à blocs. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, il s'agit d'un copolymère statistique.

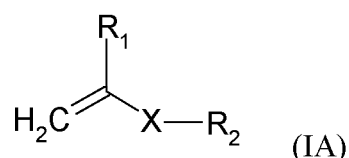
10 Le copolymère selon l'invention contient avantageusement de 50 à 99% en moles de motifs de formule (I), de préférence de 60 à 95% en moles, plus préférentiellement de 70 à 90% en moles, et mieux encore de 75 à 90% en moles.

15 Le copolymère selon l'invention contient avantageusement de 1 à 50% en moles de motifs de formule (II), de préférence de 5 à 40% en moles, plus préférentiellement de 10 à 30% en moles, et mieux encore de 10 à 25% en moles.

De préférence, le copolymère employé dans la présente invention contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

20 Le copolymère employé dans la présente invention peut être obtenu par copolymérisation de :

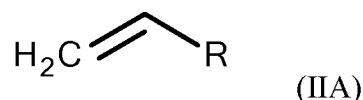
- au moins un monomère répondant à la formule suivante (IA) :



25 dans laquelle

R_1 , X et R_2 sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R_1 , X et R_2 selon la formule (I) décrites ci-dessus étant

également des variantes préférées de la formule (IA), et
 - au moins un monomère répondant à la formule suivante (IIA) :



5

dans laquelle R est tel que défini ci-avant, les variantes préférées de R selon la formule (II) décrites ci-dessus étant également des variantes préférées de la formule (IIA)

Lorsque le groupement X du monomère de formule (IA) est le
 10 groupement $-\text{O}-\text{CO}-$, étant entendu que le groupement $-\text{O}-\text{CO}-$ est
 relié au carbone vinylique par l'atome d'oxygène, le monomère de
 formule (IA) est, de préférence, choisi parmi les alkyl esters
 vinyliques ayant un groupe alkyle en C_6 à C_{24} , et plus
 15 préférentiellement parmi les alkyl esters vinyliques ayant un groupe
 alkyle en C_{12} à C_{14} ou en C_{18} à C_{22} . Le radical alkyle de l'alkyl ester
 vinylique est linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence
 acyclique.

Parmi les monomères ester vinylique d'alkyle, on peut citer à
 titre d'exemple non limitatif l'octanoate de vinyle, le décanoate de
 20 vinyle, le dodécanoate de vinyle, le tétradécanoate de vinyle, le 2-
 éthylhexanoate de vinyle.

Lorsque le groupement X du monomère de formule (IA) est le
 groupement $-\text{CO}-\text{O}-$, étant entendu que le groupement $-\text{CO}-\text{O}-$ est
 relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, le monomère de
 25 formule (IA) est typiquement choisi parmi les acrylates et les
 méthacrylates d'alkyle ayant un groupe alkyle en C_6 à C_{24} , et plus
 préférentiellement parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle
 ayant un groupe alkyle en C_{12} à C_{14} ou en C_{18} à C_{22} .

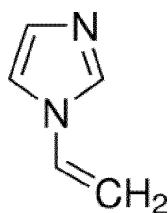
Parmi les (méth)acrylates d'alkyle susceptibles d'être utilisés
 30 comme monomères dans la fabrication du copolymère de l'invention,
 on peut citer les acrylates d'alkyle en C_6 à C_{24} et les méthacrylates
 d'alkyle en C_6 à C_{24} , et notamment, à titre d'exemples non limitatifs :

l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate de n-dodécyle, le méthacrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle, le méthacrylate d'isodécyle, les acrylates d'alkyle en C₁₂ à C₁₄ et les méthacrylates d'alkyle en C₁₂ à C₁₄, les acrylates d'alkyle en C₁₈ à C₂₂ et les méthacrylates d'alkyle en C₁₈ à C₂₂. On préfère tout particulièrement employer les acrylates d'alkyle en C₁₂ à C₁₄ et les méthacrylates d'alkyle en C₁₂ à C₁₄.

Les monomères de formule (IIA) sont des monomères vinyliques portant un groupe R tel que décrit ci-avant.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement R contient au moins un hétérocycle insaturé azoté ayant de un à trois atomes d'azote, plus préférentiellement deux atomes d'azote, tel qu'en particulier un cycle imidazole, substitué ou non substitué.

On peut citer à titre de monomère de formule (IIA) particulièrement préféré le 1-vinylimidazole (ou N-vinylimidazole) de formule:



Il est entendu que l'on ne sortirait pas de l'invention si l'on obtenait le polymère selon l'invention à partir de monomères différents de ceux de formule (IA) et (IIA) ci-avant, dans la mesure où le copolymère final correspond à un polymère comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II) tels que définis ci-avant. Par exemple, on ne sortirait pas de l'invention, si l'on obtenait le polymère par polymérisation de monomères différents, suivie d'une post-fonctionnalisation. Par exemple, les motifs de formule (I)

peuvent être obtenus à partir de l'acide acrylique, par réaction de transestérification.

5 Le polymère selon l'invention peut être préparé selon tout procédé connu de polymérisation. Les différentes techniques et conditions de polymérisation et de réticulation sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.

10 Dans le cas d'un copolymère statistique, on peut procéder notamment par polymérisation radicalaire classique : on procède généralement par mélange des différents monomères dans un solvant approprié, et la copolymérisation est amorcée au moyen d'un agent de polymérisation radicalaire.

15 Dans le cas d'un copolymère à blocs, on peut procéder notamment par polymérisation séquencée et contrôlée. Une telle polymérisation est, avantageusement, choisie parmi la polymérisation radicalaire contrôlée ; par exemple, par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP en anglais « Atom Transfer Radical Polymerization ») ; la polymérisation radicalaire par le nitroxyde (NMP en anglais « Nitroxide-mediated polymerization ») ; les
20 procédés de transfert dégénératif (en anglais « degenerative transfer processes ») tels que la polymérisation par transfert d'iode dégénérative (en anglais « ITRP- iodine transfer radical polymerization ») ou la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais
25 « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») ; les polymérisations dérivées de l'ATRP telles que les polymérisations utilisant des initiateurs pour la régénération continue de l'activateur (ICAR –Initiators for continuous activator regeneration) ou utilisant des activateurs régénérés par transfert d'électron (ARGET en anglais
30 « activators regenerated by electron transfer »).

Le copolymère selon l'invention a, avantageusement, une masse molaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 1 000 et 50 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement entre 1 000 et 20 000, encore plus préférentiellement entre 3 000 et 15 000 g.mol^{-1} .

Le copolymère selon l'invention a, avantageusement, une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 1 000 et 50 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement entre 1 000 et 20 000, encore plus préférentiellement entre 2 000 et 10 000 g.mol^{-1} .

5 Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais «Size Exclusion Chromatography »).

L'utilisation:

10

Le copolymère décrit ci-avant est utilisé pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible, en particulier, d'une composition choisie parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B_x et les fiouls, de
15 préférence, les fiouls domestiques (FOD).

15

La composition de carburant ou de combustible est telle que décrite ci-après et comprend avantageusement au moins une coupe d'hydrocarbures issue d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, de préférence le pétrole,
20 les sources animales, végétales et synthétiques.

20

Avantageusement, ledit copolymère est utilisé pour améliorer les propriétés d'écoulement à basse température du carburant ou du combustible lors de son stockage et/ou son utilisation à basse température, en abaissant sa température limite de filtrabilité (ou TLF, mesurée selon la norme NF EN 116) et/ou son point d'écoulement (ou PE, mesuré selon la norme ASTM D 7346) et/ou en retardant ou en empêchant la sédimentation de cristaux, et de préférence en abaissant sa température limite de filtrabilité (TLF, mesurée selon la norme NF EN 116).
25

25

Le copolymère selon l'invention peut être utilisé pour retarder ou empêcher la sédimentation des cristaux de paraffines et plus particulièrement de n-alcanes, de préférence, les n-alcanes contenant au moins 12 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de préférence au
30

30

moins 24.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère selon l'invention est employé comme additif booster de TLF, c'est à dire en combinaison avec au moins un additif d'amélioration d'écoulement ou additif fluidifiant à froid (en anglais « cold flow improvers » ou CFI).

L'additif fluidifiant à froid (CFI) est, de préférence, choisi parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange.

Dans ce mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est utilisé pour amplifier l'effet fluidifiant de l'additif fluidifiant à froid, notamment en abaissant la température limite de filtrabilité (TLF) et/ou le point d'écoulement, et/ou en retardant ou en empêchant la sédimentation de cristaux, tels que ceux contenant des paraffines.

Cet effet est usuellement dénommé effet « booster de TLF » dans la mesure où la présence du copolymère selon l'invention améliore le caractère fluidifiant de l'additif CFI. Cette amélioration se traduit, en particulier, par une baisse significative de la TLF de la composition de carburant ou combustible additivée avec cette association comparativement à la même composition de carburant ou combustible additivée uniquement avec l'additif CFI, au même taux de traitement. Généralement, une baisse significative de la TLF se traduit par une diminution d'au moins 3°C de la TLF selon la norme NF EN 116.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le copolymère est utilisé pour amplifier l'effet fluidifiant (d'écoulement) de l'additif fluidifiant à froid (CFI) en améliorant la Température Limite de Filtrabilité (TLF) du carburant ou combustible, la TLF étant mesurée selon la norme NF EN 116.

Le copolymère peut être ajouté dans les carburants ou combustibles au sein de la raffinerie, et/ou être incorporé en aval de la raffinerie, éventuellement, en mélange avec d'autres additifs, sous forme d'un concentré d'additif, encore appelé selon l'usage « package d'additif ».

Le copolymère est avantageusement utilisé dans le carburant

ou combustible à une teneur d'au moins 0,0001% en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

De préférence, la teneur dudit copolymère va de 0,0001 à 0,01% en poids, de préférence de 0,0002 à 0,005% en poids, et mieux encore de 0,0003 à 0,003% en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

La composition d'additifs :

L'invention a également pour objet une composition d'additifs comprenant un copolymère tel que décrit ci-avant, et un ou plusieurs additif(s) de tenue à froid différent(s) des copolymères comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II) tels que décrits ci-avant.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les additif(s) de tenue à froid sont choisis parmi les additifs fluidifiant(s) à froid, les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, et les mélanges de ces additifs.

Les additifs fluidifiants à froid (CFI) peuvent être notamment choisis parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange. A titre d'exemple, on peut citer les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 et EP261957. On peut également citer les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique, par exemple le néodécanoate de vinyle.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition contient au moins un additif fluidifiant à froid (CFI) choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s), seuls ou en mélange, en particulier les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), le copolymères éthylène/propionate de vinyle (EVP) et les

terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique ; plus préférentiellement les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et leurs mélanges avec un terpolymère d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique, tel que notamment le

5 néodécanoate de vinyle.

Dans ce mode de réalisation, le ratio pondéral entre la teneur en copolymère(s) selon l'invention d'une part, et la teneur en copolymère(s) d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) d'autre part, est avantageusement compris dans la gamme allant de 0,01 : 100 à 20 :

10 100 , de préférence de 0,1 : 100 à 10 : 100, et mieux encore de 0,5 : 100 à 5 : 100. Un ratio pondéral particulièrement préféré est de 1 : 100 $\pm$ 10%.

Les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines (WASA) peuvent être notamment, mais non limitativement,

15 choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifiés par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne; des résines alkylphénol éventuellement greffées. Des exemples de tels additifs sont donnés

20 dans les documents suivants : EP261959, EP593331, EP674689, EP327423, EP512889, EP832172; US2005/0223631 ; US5998530; WO93/14178.

Les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines (WASA) particulièrement préférés sont choisis parmi les

25 résines alkylphénol et les résines alkylphénol greffées par exemple par des groupes fonctionnels tels que des polyamines.

La composition d'additifs peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs couramment utilisés dans les carburants ou combustibles, différents du copolymère selon l'invention et des

30 additifs de tenue à froid décrits précédemment.

La composition d'additifs peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les

additifs de lubrifiante ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

- 5 a) les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-butyle;
- 10 b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP861882, EP663000, EP736590 ;
- 15 c) les additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines, les sels d'ammonium quaternaire et les dérivés du triazole ; des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants : EP0938535,

20 US2012/0010112 et WO2012/004300. On peut également avantageusement employer les copolymères blocs formés d'au moins un motif polaire et un motif apolaire, tels que par exemple ceux décrits dans la demande de brevet FR 1761700 au nom de la Demanderesse ;
- 25 d) les additifs de lubrifiante ou agents anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les

30 documents suivants: EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784.

La composition d'additifs peut, avantageusement, comprendre de 0,1 à 50% en poids de copolymère tel que décrit précédemment, par rapport au poids total de la composition d'additifs.

La présente invention a également pour objet un concentré d'additifs comprenant une composition d'additifs telle que décrite ci-avant, en mélange avec un liquide organique. Le liquide organique est
 5 d'additifs, et miscible aux carburants ou combustibles, notamment ceux issus d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérale, de préférence le pétrole, animale, végétale et synthétique.

Le liquide organique est de préférence choisi parmi les
 10 solvants hydrocarbonés aromatiques tels que le solvant commercialisé sous le nom « SOLVESSO », les alcools, les éthers et autres composés oxygénés, et les solvants paraffiniques tels que l'hexane, pentane ou les isoparaffines, seuls ou en mélange.

15 La composition de carburant ou de combustible :

L'invention concerne également une composition de carburant ou de combustible, comprenant :

(1) au moins une coupe d'hydrocarbures issue d'une ou de
 20 plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques, et

(2) au moins un copolymère tel que défini ci-avant.

Les sources minérales sont de préférence le pétrole.

La composition de carburant ou de combustible selon
 25 l'invention comprend avantageusement ledit ou lesdits copolymère(s) en une teneur d'au moins 0,0001% en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible. De préférence, la teneur en copolymère(s) va de 0,0001 à 0,01% en poids, de préférence de 0,0002 à 0,005% en poids, et mieux encore de 0,0003 à 0,003% en
 30 poids, par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend en outre au moins un additif de tenue à froid, choisi parmi les additifs fluidifiants à froid (CFI) et les additifs d'anti-

sédimentation et/ou dispersants de paraffines (WASA), différent(s) des copolymères selon l'invention comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II). De tels additifs sont avantageusement choisis parmi ceux décrits ci-avant.

5 Dans ce mode de réalisation, la composition contient avantageusement au moins 20 ppm, de préférence au moins 50 ppm, avantageusement entre 20 et 5000 ppm, plus préférentiellement entre 50 et 1 000 ppm au total d'additif(s) de tenue à froid.

10 Les carburants ou combustibles peuvent être choisis parmi les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides, seuls ou en mélange. Les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides comprennent notamment des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation
15 directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par désulfuration de résidu atmosphérique) et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la
20 valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL (biomass to liquid) de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison, et/ou les biodiesels d'origine animale et/ou végétale et/ou les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales.

25 La teneur en soufre des carburants ou combustibles est, de préférence, inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm, et avantageusement sans soufre.

30 Le carburant ou combustible est, de préférence, choisi parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B_x et les fiouls, de préférence, les fiouls domestiques (FOD).

On entend par gazole de type B_x pour moteur Diesel (moteur à compression), un carburant gazole qui contient x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées)

transformés par un procédé chimique appelé transestérification faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient respectivement des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). La lettre "B" suivie par un nombre x allant de 0 à 100, qui indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile, le B20, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc... On distingue donc les carburants gazoles de type B₀ qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des carburants gazoles de type B_x qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque l'EAG est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

Le carburant ou combustible peut également contenir des huiles végétales hydrogénées, connues de l'homme du métier sous l'appellation HVO (de l'anglais « hydrogenated vegetable oil ») ou HDRD (de l'anglais « hydrogenation-derived renewable diesel »).

Selon un développement particulier, le carburant ou combustible est choisi parmi les gazoles, les biodiesel et les gazoles de type B_x, les huiles végétales hydrogénées (HVO), et leurs mélanges.

La composition de carburant ou combustible peut également contenir un ou plusieurs additifs additionnels, différents des copolymères et des additifs de tenue à froid décrits ci-avant. De tels additifs peuvent être notamment choisis parmi les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, les agents anti-mousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

Ces additifs additionnels peuvent être en général présents en quantité allant de 50 à 1 000 ppm (chacun).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, un procédé d'amélioration des propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou combustible comprend les étapes successives de :

5 a) détermination d'une composition d'additif(s) la plus adaptée à la composition de carburant ou combustible à traiter ainsi que du taux de traitement nécessaire pour atteindre une spécification donnée relative aux propriétés de tenue à froid pour la composition de carburant ou combustible spécifique, ladite composition d'additif(s) comprenant au moins un copolymère selon l'invention et, en option, au moins additif de tenue à froid, choisi parmi les additifs fluidifiants à froid et les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, différent(s) des copolymères comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II);

10 b) traitement de la composition de carburant ou combustible avec la quantité déterminée à l'étape a) de ladite composition d'additif(s).

Le procédé d'amélioration des propriétés de tenue à froid est typiquement destiné à une composition de carburant ou combustible telle que décrite ci-avant.

20 L'étape a) est réalisée selon tout procédé connu et relève de la pratique courante dans le domaine de l'additivation des carburants ou combustibles. Cette étape implique de définir une caractéristique représentative des propriétés de tenue à froid du carburant ou combustible, par exemple les caractéristiques d'écoulement à basse température, de fixer la valeur cible puis de déterminer l'amélioration qui est requise pour atteindre la spécification.

25 Par exemple, une spécification relative à la tenue à froid peut être une spécification européenne Grand Froid définissant, en particulier, une TLF maximale selon la norme NF EN 116. La détermination de la quantité de composition d'additif(s) à ajouter à la composition de carburant ou combustible pour atteindre la spécification sera réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant ou combustible sans ladite composition d'additif(s).

La quantité de copolymère nécessaire pour traiter la composition de carburant ou combustible peut varier en fonction de la nature et de l'origine du carburant ou combustible, en particulier en fonction du taux et de la nature des composés paraffiniques qu'il contient. La nature et l'origine du carburant ou combustible peut donc être également un facteur à prendre en compte pour l'étape a).

Le procédé d'amélioration des propriétés de tenue à froid peut également comprendre une étape supplémentaire après l'étape b) de vérification de la cible atteinte et/ou d'ajustement du taux de traitement avec la composition d'additif(s).

Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de l'invention, et ne sauraient être interprétés de manière à en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : Synthèse de différents polymères

Composés de départ :

- Monomère 1 : Acrylate d'alkyle en C₁₂/C₁₄ (A12/14) (CAS 2156-97-0 et 21643-42-5)
- Monomère 2 : 1-vinylimidazole (NVI) (CAS 1072-63-5)
- Amorceur : 2,2'-Azobis-(2-méthylpropionitrile) (AIBN) (CAS 78-67-1)
- Agent de transfert : Butanethiol (CAS 109-79-5)
- Agent de contrôle : Trithiocarbonate (CAS 558484-21-2)
- Solvant : 1,4-Dioxane (CAS 123-91-1)

Protocole de synthèse d'un copolymère statistique acrylate d'alkyle C₁₂/C₁₄ et N-vinylimidazole avec un ratio molaire 80/20 :

8,84g (35,4 mmol) d'acrylate d'alkyle en C₁₂/C₁₄, 0,832g (8,84 mmol) de 1-vinylimidazole, 0,146g (1,62 mmol) de butanethiol et 15,23g (14,7 mL) de 1,4-Dioxane sont introduits dans un ballon de 25 mL équipé d'une entrée et d'une sortie d'azote. Le mélange est ensuite

agit  et dégazé avec un flux d'azote pendant 30 minutes. En parallèle, une solution d'AIBN (0,097g ; 0,57 mmol) dans du 1,4-Dioxane (1 mL) est également préparé et mise à dégazer pendant 30 minutes. Le ballon contenant le milieu réactionnel est mis à chauffer et une fois la
 5 température cible atteinte (70 C), la solution d'amorceur est introduite pour démarrer la polymérisation. La réaction est laissée pendant 6h à 70 C. En fin de réaction, le chauffage est coupé et le milieu est exposé à l'air afin d'arrêter la polymérisation. Le solvant est ensuite évaporé sous vide afin de récupérer le polymère.

10

Les polymères statistiques des différents exemples dont les caractéristiques figurent dans le tableau I ci-après ont été synthétisés suivant ce protocole. La quantité et la nature des monomères ont été adaptées dans chaque cas.

15

Protocole de synthèse d'un copolymère à blocs acrylate d'alkyle C₁₂/C₁₄ et N-vinylimidazole avec un ratio molaire 80/20

Synthèse du bloc 1 :

20 8,5g (34 mmol) d'acrylate d'alkyle en C₁₂/C₁₄, 0,329g (0,94 mmol) de trithiocarbonate et 9,0g de 1,4-Dioxane sont introduits dans un ballon de 25 mL  quipp  d'une entrée et d'une sortie d'azote. Le mélange est ensuite agit  et dégazé avec un flux d'azote pendant 30 minutes. En parallèle, une solution d'AIBN (0,015g ; 0,094 mmol) dans du 1,4-
 25 Dioxane (1 mL) est également préparée et mise à dégazer pendant 30 minutes. Le ballon contenant le milieu réactionnel est mis à chauffer et une fois la température cible atteinte (70 C), la solution d'amorceur est introduite pour démarrer la polymérisation. La réaction est laissée à 70 C jusqu'à ce que la conversion en acrylate d'alkyle en C₁₂/C₁₄
 30 soit supérieure à 95%.

Synthèse du bloc 2 :

0,795g (8,46 mmol) de 1-vinylimidazole sont introduits au milieu réactionnel issu de la synthèse du bloc 1, et le mélange est agit  et

- dégazé avec un flux d'azote pendant 30 minutes. En parallèle, une nouvelle solution d'AIBN (0,015g ; 0,094 mmol) est préparée dans du 1,4-Dioxane et mise à dégazer pendant 30 minutes. La solution d'AIBN est ensuite ajoutée au milieu réactionnel pour redémarrer la polymérisation. La réaction est laissée pendant 6h à 70°C. En fin de réaction, le chauffage est coupé et le milieu est exposé à l'air afin d'arrêter la polymérisation. Le solvant est ensuite évaporé sous vide afin de récupérer le polymère.
- 5
- 10 Les copolymères à blocs des différents exemples dont les caractéristiques figurent dans le tableau I ci-après ont été synthétisés suivant ce protocole. La quantité des monomères a été adaptée dans chaque cas.
- 15 Les polymères ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais «Size Exclusion Chromatography »), afin de déterminer la composition et la masse molaire de chaque copolymère.
- 20 Les caractéristiques des polymères synthétisés selon les protocoles décrits ci-avant sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Type de polymère	Monomère de formule (I)	Monomère de formule (II)	M _w (g.mol ⁻¹)	M _n (g.mol ⁻¹)
Homopolymère	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄	-	7750	4920
Copolymère statistique	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 80% en moles	N-vinylimidazole 20% en moles	8100	5700
Copolymère statistique	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 90% en moles	N-vinylimidazole 10% en moles	10230	6220
Copolymère statistique	acrylate d'alkyle en C ₁₈ /C ₂₂ 80% en moles	N-vinylimidazole 20% en moles	5900	3400
Copolymère à blocs	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 80% en moles	N-vinylimidazole 20% en moles	8613	7245
Copolymère à blocs	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 90% en moles	N-vinylimidazole 10% en moles	9559	7586

Exemple 2 : Evaluation des performances de tenue à froid

- 5 Les polymères décrits dans l'exemple 1 ont été testés comme additifs de tenue à froid dans une composition G de carburant de type gazole particulièrement difficile à traiter, et dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau II ci-dessous :

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	831,2 kg/m ³
Viscosité à 20°C	ISO 3104	5,1 mm ² /s
Viscosité à 40°C	ISO 3104	3,5 mm ² /s
Point de trouble (PTR)°	EN 23015	-3°C
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-2°C
Point d'écoulement (PTE)	ASTM D 7346	-12°C
Teneur en paraffines		21,42% en poids
Teneur en n-paraffines C16+		11,30% en poids
Profil de distillation D86	ISO 3405	
	Point initial	173,0°C
	Point à 5% vol.	196,6°C
	Point à 10% vol.	215,4°C
	Point à 20% vol.	243,4°C
	Point à 30% vol.	261,9°C
	Point à 40% vol.	276,0°C
	Point à 50% vol.	287,7°C
	Point à 60% vol.	299,3°C
	Point à 70% vol.	311,4°C
	Point à 80% vol.	325,5°C
	Point à 90% vol.	343,7°C
	Point à 95% vol.	356,2°C
	Point final	359,0°C
	Volume distillé	97,4 ml
	Résidu	0,6 ml
	Pertes	1,8 ml

La composition de gazole G a été additivée avec un package contenant les deux additif commerciaux classiques fluidifiants à froid (additifs CFI) suivants, dans du solvant Solvesso 150 :

5 - 0,5% en poids d'additif CP7956C commercialisé par la société Total Additifs Carburants Spéciaux, et qui est un copolymère éthylène / acétate de vinyle (EVA) ;

- 0,5% en poids d'additif Dodiflow D4134 commercialisé par la société Clariant, et qui est un terpolymère éthylène / acétate de vinyle / néodécanoate de vinyle.

10 Ce package a été incorporé dans la composition de gazole G à une teneur de 300 ppm en poids de matière active (soit 150 ppm en poids de chaque additif) par rapport au poids total de la composition de gazole.

15 On a ainsi obtenu la composition de gazole additivée G1. Celle-ci présente une Température limite de filtrabilité (TLF, norme EN 116) de -6°C.

20 Les performances comme additifs de tenue à froid de chacun des polymères de l'exemple 1 ont été testées, en évaluant leur aptitude à abaisser la température limite de filtrabilité (TFL) de la composition de gazole additivée G1.

Chaque polymère a été ajouté à une teneur de 3 ppm en poids (0,0003% en poids) à la composition G1, pour donner le gazole G2, dont on a ensuite mesuré la TLF, conformément à la norme EN 116.

25 Les résultats obtenus figurent dans le tableau III ci-dessous :

Type de polymère	TLF (°C) Gazole G2	Différence de TFL : TLF G1 – TLF G2
Homopolymère acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄	-7°C	1°C
Copolymère statistique acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ / N- vinylimidazole (80/20)	-13°C	7°C
Copolymère statistique acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ / N- vinylimidazole (90/10)	-13°C	7°C
Copolymère statistique acrylate d'alkyle en C ₁₈ /C ₂₂ / N- vinylimidazole (80/20)	-15°C	9°C
Copolymère à blocs acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ / N- vinylimidazole (80/20)	-11°C	5°C
Copolymère à blocs acrylate d'alkyle en C ₁₈ /C ₂₂ / N- vinylimidazole (90/10)	-12°C	6°C

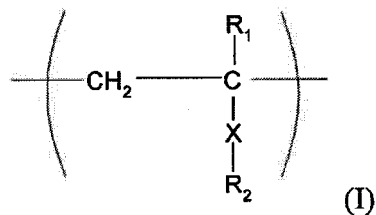
5 Les résultats ci-dessus montrent que l'utilisation des copolymères selon l'invention conduit à un abaissement significatif de

la TLF, allant de 7 à 9 points pour les copolymères statistiques, et de 5 à 6 points pour les copolymères à blocs.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible, d'un ou plusieurs copolymères comprenant :

- 5 - au moins un motif de formule (I) suivante :



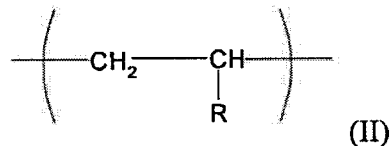
dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

10 X représente -O-CO-, ou -CO-O- ou -NH-CO- ou -CO-NH-, et

R₂ représente un groupe alkyle en C₆ à C₂₄; et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



15 dans laquelle

R représente un groupe en C₂ à C₃₄, comprenant au moins un hétérocycle azoté.

20 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le groupement X de la formule (I) est choisi parmi : -CO-O- et -CO-NH-, étant entendu que le groupement X est relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, et de préférence le groupement X de la formule (I) est le groupement -CO-O-.

25 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupement R₂ de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C₆ à C₁₄, de

préférence en C₈ à C₁₄, plus préférentiellement encore en C₁₂ à C₁₄.

4. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le groupement X est un groupement -CO-O-, X étant relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, et le groupement R₂ est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C₈ à C₁₄, de préférence en C₁₀ à C₁₄, et plus préférentiellement encore en C₁₂ à C₁₄.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le groupement R₂ de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en C₁₄ à C₂₄, de préférence en C₁₆ à C₂₂, plus préférentiellement encore en C₁₈ à C₂₂.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupement R de la formule (II) représente un groupe en C₂ à C₁₂, de préférence en C₂ à C₆, et comprenant au moins un hétérocycle azoté.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les hétérocycle(s) azoté(s) sont choisis parmi les cycles formés de 5 à 7 atomes parmi lesquels 1, 2, 3 ou 4 atomes sont des atomes d'azote, ces cycles étant saturés ou insaturés, substitués ou non substitués.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupement R contient au moins un hétérocycle azoté ayant de un à trois atomes d'azote, plus préférentiellement deux atomes d'azote, plus préférentiellement encore le groupement R est choisi parmi les cycles suivant : un cycle imidazole substitué ou non substitué, un cycle triazole substitué ou non substitué, un cycle pyrrolidone substitué ou non substitué ; et plus préférentiellement encore le groupement R est un cycle imidazole substitué ou non substitué.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère contient de 50 à 99% en moles de motifs de formule (I), de préférence de 60 à 95% en moles, plus préférentiellement de 70 à 90% en moles, et mieux encore de 75 à 90% en moles.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications

précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère contient de 1 à 50% en moles de motifs de formule (II), de préférence de 5 à 40% en moles, plus préférentiellement de 10 à 30% en moles, et mieux encore de 10 à 25% en moles.

5 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

10 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère est un copolymère statistique, ou un copolymère à blocs, et de préférence ledit copolymère est un copolymère statistique.

15 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de carburant ou de combustible est choisie parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B_x contenant x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animales ou d'acides gras avec x un nombre allant de 0 à 100, les huiles végétales hydrogénées (HVO), et les fiouls tels que les fiouls domestiques (FOD).

20 14. Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour abaisser la température limite de filtrabilité mesurée selon la norme NF EN 116 et/ou le point d'écoulement mesuré selon la norme ASTM D 7346, et/ou pour retarder ou en empêcher la sédimentation de cristaux, et de préférence pour abaisser le température limite de filtrabilité mesurée selon la
25 norme NF EN 116.

30 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère est employé en combinaison avec au moins un additif fluidifiant à froid, de préférence choisi parmi les copolymères et terpolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange.

16. Composition d'additifs comprenant un copolymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, et un ou plusieurs additif(s) de tenue à froid différent(s) des copolymères comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II), de

préférence choisis parmi les additifs fluidifiant(s) à froid, les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, et les mélanges de ces additifs.

5 17. Composition d'additifs selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s), seuls ou en mélange; de préférence choisi parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), le
10 copolymères éthylène/propionate de vinyle (EVP) et les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique ; plus préférentiellement choisi parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et leurs mélanges avec un terpolymère d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique, tel que notamment le néodécanoate de vinyle.

15 18. Composition d'additifs selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ratio pondéral entre la teneur en copolymère(s) selon l'invention d'une part, et la teneur en copolymère(s) d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) d'autre part, est compris dans la gamme allant de 0,01 : 100 à 20 : 100 , de préférence
20 de 0,1 : 100 à 10 : 100, et mieux encore de 0,5 : 100 à 5 : 100.

 19. Concentré d'additifs comprenant une composition d'additifs telle que définie dans l'une des revendications 16 à 18, en mélange avec un liquide organique.

25 20. Composition de carburant ou de combustible, comprenant :

(1) au moins une coupe d'hydrocarbures issue d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques, et

30 (2) au moins un copolymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12.

 21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient le ou les copolymère(s) en une teneur d'au moins 0,0001% en poids, de préférence en une teneur allant de 0,0001 à 0,01% en poids, de préférence de 0,0002 à 0,005%

en poids, et mieux encore de 0,0003 à 0,003% en poids, par rapport au poids total de la composition.

22. Composition selon l'une des revendications 20 et 21, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif de tenue à froid, choisi parmi les additifs fluidifiants à froid et les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, différent(s) des copolymères comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s), seuls ou en mélange; de préférence choisi parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), le copolymères éthylène/propionate de vinyle (EVP) et les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique; plus préférentiellement choisis parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et leurs mélanges avec un terpolymère d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique, tel que notamment le néodécanoate de vinyle.

24. Composition selon l'une des revendications 22 et 23, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 20 ppm, de préférence au moins 50 ppm, plus préférentiellement de 20 à 5000 ppm, et mieux encore de 50 à 1 000 ppm d'additif(s) de tenue à froid.

25. Procédé d'amélioration des propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou combustible comprenant les étapes successives de :

a) détermination d'une composition d'additif(s) adaptée à la composition de carburant ou combustible à traiter, ladite composition d'additif(s) comprenant au moins copolymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12 et, en option, au moins un additif de tenue à froid, choisi parmi les additifs fluidifiants à froid et les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, différent(s) des copolymères comprenant des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II);

b) traitement de la composition de carburant ou combustible avec ladite composition d'additif(s).

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 858069
FR 1857716

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 448 166 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 25 septembre 1991 (1991-09-25) * revendications 1,6,10 * * exemples 6-11; tableaux II, III * * page 2, lignes 1-4, 42-48 * * page 3, lignes 25-33 * -----	1-14,18, 20,25	C10L1/195 C10L1/236 C10L10/14
X	CN 101 691 508 B (JINAN DEV ZONE XINGHUO SCIENCE & TECHNOLOGY RES INST) 3 octobre 2012 (2012-10-03) * alinéas [0013] - [0017], [0020], [0028], [0029], [0031] * * revendication 1; exemples 1-3; tableau I * * abrégé * -----	1,2,4-8, 13-16, 20-22, 24,25	
X	EP 0 120 512 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 3 octobre 1984 (1984-10-03) * revendications 1-7; exemple 4 * * page 2, lignes 8-18, 30-35 * -----	1-9,13, 14,19,20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	EP 0 479 353 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 8 avril 1992 (1992-04-08) * page 2, lignes 16-31 * * page 3, lignes 18-40 * * exemple 6; tableau I * * additif 4 dans l'exemple 6; tableau I, Test No. 20-25 * ----- -/--	1-8,11, 13-16, 20,22,25	C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mai 2019		Bork, Ana-Maria	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 858069
FR 1857716

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2017/109370 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 29 juin 2017 (2017-06-29) * page 1, lignes 3-8 * * page 3, ligne 30 - page 6, ligne 22 * * page 9, lignes 9-35 * * page 23, ligne 36 - page 24, ligne 3 * * page 26, ligne 23 - page 27, ligne 17 * * page 28, ligne 10 - page 29, ligne 24 * * page 30, lignes 33-35 * -----	16-25	
A	US 5 743 923 A (DAVIES BRIAN WILLIAM [GB] ET AL) 28 avril 1998 (1998-04-28) * colonne 12, lignes 63-67; exemple 1; tableau 2 * * colonne 3, lignes 5-23 * * colonne 10, lignes 59-67 * -----	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mai 2019		Bork, Ana-Maria	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1857716 FA 858069**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-05-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0448166	A2	25-09-1991	AR	247229 A1	30-11-1994
			AU	639539 B2	29-07-1993
			CA	2038634 A1	22-09-1991
			DE	69113496 D1	09-11-1995
			DE	69113496 T2	07-03-1996
			EG	19136 A	30-08-1994
			EP	0448166 A2	25-09-1991
			ES	2078425 T3	16-12-1995
			HK	64297 A	23-05-1997
			IN	178700 B	07-06-1997
			JP	3105561 B2	06-11-2000
			JP	H04222849 A	12-08-1992
			NZ	237485 A	25-09-1992

CN 101691508	B	03-10-2012	AUCUN		

EP 0120512	A2	03-10-1984	CA	1231659 A	19-01-1988
			EP	0120512 A2	03-10-1984
			IN	166642 B	30-06-1990
			JP	S59179591 A	12-10-1984

EP 0479353	A1	08-04-1992	AU	645607 B2	20-01-1994
			BR	9104056 A	02-06-1992
			CA	2052008 A1	26-03-1992
			CN	1060106 A	08-04-1992
			DE	69102750 D1	11-08-1994
			DE	69102750 T2	01-12-1994
			EP	0479353 A1	08-04-1992
			ES	2055958 T3	01-09-1994
			JP	3064058 B2	12-07-2000
			JP	H04261123 A	17-09-1992
			KR	0176252 B1	01-04-1999
			RU	2027741 C1	27-01-1995
			TW	215106 B	21-10-1993
			US	5246608 A	21-09-1993

WO 2017109370	A1	29-06-2017	EP	3394226 A1	31-10-2018
			FR	3045658 A1	23-06-2017
			WO	2017109370 A1	29-06-2017

US 5743923	A	28-04-1998	AT	140474 T	15-08-1996
			AU	674179 B2	12-12-1996
			BR	9307307 A	01-06-1999
			CA	2146542 A1	11-05-1994
			DE	69303722 D1	22-08-1996
			DE	69303722 T2	28-11-1996

EPO FORM P0465

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

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1857716 FA 858069

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-05-2019

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		EP 0665873 A1	09-08-1995
		FI 951965 A	25-04-1995
		JP 3662924 B2	22-06-2005
		JP H08502539 A	19-03-1996
		NO 309389 B1	22-01-2001
		RU 2129587 C1	27-04-1999
		US 5743923 A	28-04-1998
		WO 9410267 A1	11-05-1994
		ZA 9307916 B	01-06-1994
