

(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 2020/043619 A1**

(43) Date de la publication internationale  
05 mars 2020 (05.03.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

*C10L 1/14* (2006.01)      *C10L 1/197* (2006.01)  
*C10L 10/14* (2006.01)    *C10L 1/236* (2006.01)  
*C10L 10/16* (2006.01)    *C10L 1/238* (2006.01)  
*C10L 1/22* (2006.01)

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/072602

(22) Date de dépôt international :

23 août 2019 (23.08.2019)

Publiée:

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

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1857717      28 août 2018 (28.08.2018)      FR

(71) Déposant : **TOTAL MARKETING SERVICES** [FR/FR]  
; 24 cours Michelet, 92800 PUTEAUX (FR).

(72) Inventeurs : **TORT, Frédéric** ; n° 2, Clos de la Pinette, 69530 BRIGNAIS (FR). **DUBOIS, Thomas** ; 6 rue Jacqueline Auriol, 69008 LYON (FR).

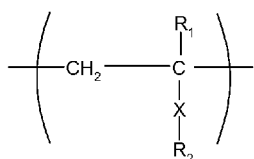
(74) Mandataire : **MARTIN-CHARBONNEAU, Virginie** et al. ; 8, Avenue Percier, 75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JO, 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,

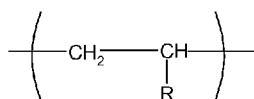
(54) Title: COMPOSITION OF ADDITIVES, COMPRISING AT LEAST ONE COPOLYMER, ONE COLD-FLOW IMPROVER AND ONE ANTI-SETTLING ADDITIVE

(54) Titre : COMPOSITION D'ADDITIFS COMPRENANT AU MOINS UN COPOLYMÈRE, UN ADDITIF FLUIDIFIANT À FROID ET UN ADDITIF ANTI-SÉDIMENTATION



(57) Abstract: The present invention relates to a composition of additives, comprising: at least one copolymer having at least one motif of formula (I) and at least one motif of formula (II); at least one cold-flow improver selected from the copolymers of ethylene and unsaturated ester(s); and at least one anti-settling and/or paraffin dispersant additive.

(I) (57) Abrégé : La présente invention concerne une composition d'additifs comprenant : - au moins un copolymère comprenant : - au moins un motif de formule (I) et - au moins un motif de formule (II) - au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) insaturé(s); - au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines.



(II)



WO 2020/043619 A1

**Composition d'additifs comprenant au moins un copolymère, un additif fluidifiant à froid et un additif anti-sédimentation**

5

La présente invention concerne une composition d'additifs particuliers et son utilisation 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 de carburant et de combustible contenant une telle composition d'additifs.

**ETAT DE L'ART ANTERIEUR**

15

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 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-alcane ou n-paraffines selon leur provenance. Ces composés ont tendance à cristalliser à basse 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 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 démarrage dans le circuit de carburant et colmater notamment les filtres et préfiltres disposés en amont des systèmes d'injection (pompe

35

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 système d'alimentation de la chaudière (gicleur et filtre).

5 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 retarder leur formation. Une taille de cristaux la plus faible possible est préférée car elle minimise  
10 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) et/ou acrylique(s), employés seuls ou en mélange. Ces additifs  
15 fluidifiants à froid (CFI), destinés à abaisser la Température Limite de Filtrabilité (TLF) et le point d'écoulement (PE), inhibent et/ou retardent la croissance des cristaux à basse température en favorisant la dispersion des cristaux de paraffine ; ce sont par exemple les polymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et/ou de propionate de  
20 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 durant les saisons hivernales. Ces distillats additivés sont utilisés comme carburant pour moteur Diesel ou comme combustible  
25 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  
30 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.

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 g.mol<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>.

Le document EP0857776 propose d'employer des résines alkylphénol-aldéhyde issues de la condensation d'alkylphénol et 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 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.

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  $\alpha,\beta$ -insaturés acrylate ou méthacrylate d'alkyle,

(ii) un bloc B consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un ou de plusieurs monomères  $\alpha,\beta$ -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).

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 »).

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

10 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.

15 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.

20 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  
25 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 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.

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

10 On a constaté que les propriétés de tenue à froid des distillats 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  
15 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,  
20 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.

25 Ainsi, le but de la présente invention est de proposer une nouvelle composition d'additifs qui peut avantageusement être utilisée 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,  
30 typiquement inférieure à 0°C.

Le but de la présente invention est en outre de proposer une nouvelle composition d'additifs pour carburants et combustibles, et des concentrés contenant une telle composition, 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.

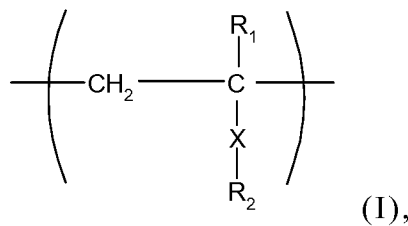
Enfin, un autre but de l'invention est de proposer une composition de carburant ou de combustible ayant des propriétés de tenue à froid améliorées, en particulier à des températures inférieures à 0°C, de préférence inférieures à -5°C.

### OBJET DE L'INVENTION

La demanderesse a maintenant découvert qu'une composition d'additifs particuliers, tels que décrits ci-après, possédait 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 une composition d'additifs comprenant :

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



20

dans laquelle

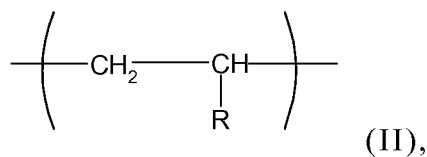
R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

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

R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub> ; et

25

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



dans laquelle

R représente un groupe en  $C_2$  à  $C_{34}$ , comprenant au moins un hétérocycle azoté ;

- au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) insaturé(s) ;

5 - au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines.

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition d'additifs selon l'invention pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible.

10 L'invention a également pour objet un concentré d'additifs contenant une telle composition, ainsi qu'une composition de carburant ou de combustible.

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

15 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 ... ».

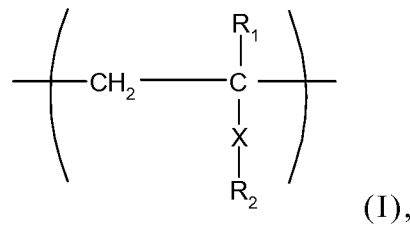
20 Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

25 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

### La composition d'additifs :

30 L'invention met en œuvre une composition d'additifs comprenant au moins un copolymère comprenant au moins un motif de formule (I) suivante :



dans laquelle

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

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

5 R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub>.

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

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

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

- 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.

15 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  
20 groupement X de la formule (I) est de préférence le groupement -O-CO-.

25 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-.

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.

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.

5           Avantageusement, le groupement  $R_2$  de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en  $C_8$ - $C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}$ - $C_{22}$ , plus préférentiellement en  $C_{12}$ - $C_{22}$ . Selon un mode de réalisation particulier, le groupement  $R_2$  de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en  $C_{12}$ - $C_{14}$ . Selon un autre  
10 mode de réalisation particulier, le groupement  $R_2$  de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en  $C_{18}$ - $C_{22}$ .

On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs de groupements  $R_2$  préférés, les groupements alkyles tels que l'octyle, le décyle, le dodécyle, l'éthyl-2-hexyle, l'isooctyle, l'isodécyle, l'isododécyle, le  
15 lauryle, le stéaryle, l'octadécyle, le béhényle, les groupements alkyle en  $C_{14}$ .

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement X est un groupement  $-\text{CO}-\text{O}-$ , X étant relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, et le groupement  $R_2$  est un radical  
20 alkyle acyclique linéaire ou ramifié en  $C_8$ - $C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}$ - $C_{22}$ , plus préférentiellement en  $C_{12}$ - $C_{22}$ .

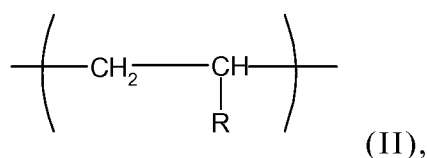
Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en  $C_8$ - $C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}$ - $C_{22}$ , plus préférentiellement  
25 en  $C_{12}$ - $C_{22}$ .

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement X est un groupement  $-\text{CO}-\text{O}-$ , 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  $C_{12}$ - $C_{14}$ . Les motifs selon ce mode de réalisation  
30 correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en  $C_{12}$ - $C_{14}$ .

Selon un autre mode de réalisation particulier, le groupement X est un groupement  $-\text{CO}-\text{O}-$ , 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<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>. Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>.

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



dans laquelle

10 R représente un groupe en C<sub>2</sub> à C<sub>34</sub>, de préférence en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, plus préférentiellement en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, et comprenant au moins un hétérocycle azoté.

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.

15 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,...

20 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.

25 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.

30 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.

5 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 suivants : un cycle imidazole substitué ou non substitué, un cycle triazole substitué ou non substitué, un cycle pyrrolidone substitué ou non substitué.

10 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.

15 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.

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

25 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 85% en moles.

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 15 à 25% en moles.

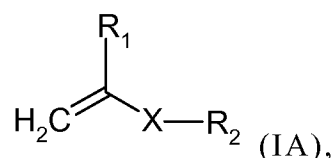
30 De préférence, le copolymère employé dans la présente invention contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

Le copolymère employé dans la présente invention est avantageusement un copolymère statistique ou un copolymère à blocs.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, il s'agit d'un copolymère statistique.

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

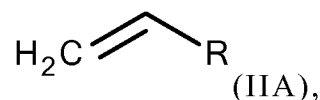
- 5 - au moins un monomère de formule suivante (IA) :



dans laquelle

- 10 R<sub>1</sub>, X et R<sub>2</sub> sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R<sub>1</sub>, X et R<sub>2</sub> selon la formule (I) décrites ci-dessus étant également des variantes préférées de la formule (IA), et

- au moins un monomère de formule suivante (IIA) :



- 15 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 groupement -O-CO-, étant entendu que le groupement -O-CO- est relié  
 20 au carbone vinylique par l'atome d'oxygène, le monomère de formule (IA) est, de préférence, choisi parmi les alkyl esters vinyliques en C<sub>8</sub> à C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub> à C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>. Selon un mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les alkyl esters vinyliques en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub>. Selon un autre  
 25 mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les alkyl esters vinyliques en C<sub>18</sub> à C<sub>22</sub>. 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 par exemple l'octanoate de vinyle, le décanoate de 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  
5 groupement –CO-O-, étant entendu que le groupement –CO-O- est relié au carbone vinylique par l'atome de carbone, le monomère de formule (IA) est typiquement choisi parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub> à C<sub>24</sub>, plus  
10 préférentiellement en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>. Selon un mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub>. Selon un autre mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>18</sub> à C<sub>22</sub>.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle susceptibles d'être utilisés  
15 comme monomères dans la fabrication du copolymère employé dans l'invention, on peut citer les acrylates d'alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub> et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub>, 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,  
20 le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle, le méthacrylate d'isodécyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate d'octadécyle, l'acrylate de béhényle, les acrylates d'alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub> et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub>. On préfère tout particulièrement employer les acrylates d'alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub> et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>14</sub> et également les acrylates d'alkyle en C<sub>18</sub> à C<sub>22</sub> et les méthacrylates d'alkyle en C<sub>18</sub> à C<sub>22</sub>.

Les monomères de formule (IIA) sont des monomères  
30 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).

5 Il est entendu que l'on ne sortirait pas de l'invention si l'on obtenait le copolymère employé dans 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 10 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.

15 Le copolymère employé dans l'invention peut être préparé au moyen de 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 du métier.

20 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.

25 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 procédés de transfert dégénératif (en anglais « degenerative transfer processes ») tels que la polymérisation par transfert d'iode dégénérative (en anglais « ITRP- iodine transfer radical 30

polymerization ») ou la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « 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 « activators regenerated by electron transfer »).

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

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

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

La composition d'additifs selon l'invention peut, avantageusement, comprendre de 0,1 à 30% en poids de copolymère tel que décrit précédemment, de préférence de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

La composition d'additifs selon l'invention comprend également au moins un additif fluidifiant à froid (CFI) choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) insaturé(s).

De préférence, l'additif fluidifiant à froid est choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), 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, l'additif fluidifiant à froid (CFI) est choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s), de préférence parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), les copolymères éthylène/propionate de vinyle (EVP) et les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique ; plus préférentiellement encore les copolymères éthylène/acétate de vinyle 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.

La composition d'additifs selon l'invention peut, avantageusement, comprendre de 50 à 90% en poids d'additif fluidifiant à froid (CFI) tel que décrit précédemment, de préférence de 60 à 90% en poids, plus préférentiellement de 70 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

La composition d'additifs selon l'invention comprend également au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines.

L'additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines (WASA) peut être notamment, mais non limitativement, choisi dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifiés par une polyamine, les produits de condensation d'un ou plusieurs acides carboxyliques avec une ou plusieurs polyamines, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne; des résines alkylphénol éventuellement greffées, des résines alkylphénol-aldéhydes modifiées. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants : EP261959, EP593331, EP674689, EP327423, EP512889, EP832172 ; US2005/0223631 ; US5998530 ; WO93/14178 ; WO2012/085865.

L'additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines (WASA) particulièrement préféré est choisi parmi les résines

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

La composition d'additifs selon l'invention peut, avantagement, comprendre de 1 à 50% en poids d'additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines tel que décrit précédemment, de préférence de 2 à 30% en poids, plus préférentiellement de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

La composition d'additifs selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs couramment utilisés dans les carburants ou combustibles, différents du copolymère, de l'additif de tenue à froid, et de l'additif anti-sédimentation 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 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.

Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

a) les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthylhexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de tert-butyle ;

b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP861882, EP663000, EP736590 ;

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, 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 ;

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

### 15 Utilisation

La présente invention a également pour objet l'utilisation, pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible, de la composition d'additifs selon l'invention.

Ladite composition de carburant ou de combustible peut être une composition choisie parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B<sub>x</sub> contenant x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animales ou d'acides gras, les huiles végétales hydrogénées, et les fiouls tels que les fiouls domestiques, x étant un nombre strictement supérieur à 0 et inférieur ou égal à 100.

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, les sources animales, végétales et synthétiques.

Avantageusement, ladite composition d'additifs est utilisée 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  
5 préférence en abaissant sa température limite de filtrabilité (TLF, mesurée selon la norme NF EN 116).

La composition d'additifs selon l'invention peut être utilisée pour retarder ou empêcher la sédimentation des cristaux de paraffines et plus particulièrement de n-alcanes, de préférence, les n-alcanes  
10 contenant au moins 12 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 20 atomes de carbone.

#### Concentré d'additifs :

15 La présente invention a également pour objet un concentré d'additifs comprenant la composition d'additifs selon l'invention, en mélange avec un liquide organique. Le liquide organique est avantageusement inerte vis-à-vis des constituants de la composition d'additifs, et miscible aux carburants ou combustibles, notamment  
20 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 solvants hydrocarbonés aromatiques tels que le solvant commercialisé  
25 sous le nom « Solvesso 150 », les alcools, les éthers et autres composés oxygénés, et les solvants paraffiniques tels que l'hexane, pentane ou les isoparaffines, seuls ou en mélange.

#### Composition de carburant ou de combustible :

30 L'invention concerne également une 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

(2) au moins une composition d'additifs selon l'invention.

5 Les sources minérales sont de préférence le pétrole.

La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement le ou les 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  
10 en copolymère(s) va de 0,0001 à 0,01% en poids, plus préférentiellement de 0,0002 à 0,005% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement l'additif ou les additifs  
15 fluidifiant à froid en une teneur allant de 0,0005 à 0,2% en poids, de préférence de 0,001 à 0,1% en poids, plus préférentiellement de 0,0015 à 0,05% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement l'additif ou les additifs anti-  
20 sédimentation et/ou dispersant(s) de paraffines en une teneur allant de 0,0001 à 0,1% en poids, de préférence de 0,0005 à 0,05% en poids, plus préférentiellement de 0,001 à 0,02% en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

25 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  
30 exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation 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 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 biodiesel d'origine animale et/ou végétale et/ou les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales.

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

Le carburant ou combustible est, de préférence, choisi parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B<sub>x</sub> et les fiouls, de préférence, les fiouls domestiques (FOD).

On entend par gazole de type B<sub>x</sub> 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 indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole, x étant un nombre strictement supérieur à 0 et inférieur ou égal à 100. Ainsi, un B<sub>99</sub> contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile, le B<sub>20</sub>, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc... On distingue donc les carburants gazoles de type B<sub>0</sub> qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des carburants gazoles de type B<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>, 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, de l'additif fluidifiant à froid et de l'additif anti-sédimentation 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 0,005 à 0,1% en poids, par rapport au poids de la composition de carburant ou de combustible (chacun).

L'invention a également pour objet une méthode d'amélioration des propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible consistant à ajouter une composition d'additifs telle que décrite ci-avant.

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

### 30 Exemple 1 : Synthèse de différents polymères

Les différents polymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en solution. Dans un exemple typique, les monomères ont été solubilisés dans un solvant choisi parmi le toluène ou le dioxane,

et l'agent de transfert a été ajouté au mélange. Le système a été dégazé sous flux d'azote pendant 40 minutes et ensuite mis à chauffer jusqu'à atteindre 70°C. Une fois à cette température, l'amorceur a été ajouté pour démarrer la polymérisation. La réaction a été laissée pendant 6h.

5 Le système a ensuite été ouvert à l'air et laissé refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. Le polymère formé a été récupéré par séchage sous vide.

Le polymère récupéré a été caractérisé par spectroscopie RMN et chromatographie en phase gazeuse (GPC) afin de déterminer la composition et la masse molaire du copolymère, respectivement.

10

Les caractéristiques des polymères synthétisés selon le mode opératoire ci-avant sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

15

Type de polymère	Monomère de formule (I)	Monomère de formule (II)	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
Homopolymère	acrylate d'alkyle en C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub>	-	7750	4920
Copolymère statistique 1	acrylate d'alkyle en C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> 80% en moles	N-vinylimidazole 20% en moles	8100	5700
Copolymère statistique 2	acrylate d'alkyle en C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> 90% en moles	N-vinylimidazole 10% en moles	10230	6220

Exemple 2 : Evaluation des performances de tenue à froid

Une composition G de carburant de type gazole particulièrement difficile à traiter, et dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau II ci-dessous :

20

Tableau II

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	836,8 kg/m <sup>3</sup>
Point de trouble (PTR) <sup>o</sup>	EN 23015	-9°C
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-11°C
Point d'écoulement (PTE)	ASTM D 7346	-15°C
Teneur en paraffines		18,8% en poids
Teneur en n-paraffines C16+		8,51% en poids
Profil de distillation D86	ISO 3405	
	Point initial	172°C
	Point à 5% vol.	194°C
	Point à 10% vol.	203°C
	Point à 20% vol.	219°C
	Point à 30% vol.	234°C
	Point à 40% vol.	250°C
	Point à 50% vol.	263°C
	Point à 60% vol.	276°C
	Point à 70% vol.	290°C
	Point à 80% vol.	307°C
	Point à 90% vol.	327°C
	Point à 95% vol.	346°C
	Point final	363°C

a été additivée avec divers ingrédients.

5

En particulier, deux compositions G1 et G2 ont été préparées.

La composition G1 comprend :

- l'additif MDFI A ;
- l'additif WASA 1.

La composition G2 comprend :

- l'additif MDFI A ;
- l'additif WASA 2.

5 Les compositions des additifs sont reportées dans le tableau III ci-dessous, les teneurs indiquées étant en pourcentage en poids par rapport au poids total de l'additif :

Tableau III

Additif	MDFI A	WASA 1	WASA 2
Solvant Solvesso 150	28	28	28
Copolymère éthylène / acétate de vinyle	61	20	20
Terpolymère éthylène / acétate de vinyle / acrylate de 2-éthylhexyle	10	-	-
Homopolymère tel que défini à l'exemple 1	-	10	-
copolymère statistique 1	-	-	10
résine alkylphénol greffée avec une triamine de suif	-	32	32
terpolymère alpha-oléfine / acrylate de stéaryle / anhydride maléique amidifié avec une amine de suif	-	10	10

10

Ainsi, la composition G1 comprend une composition d'additifs comparative. La composition G1 est donc une composition comparative. La composition G2 comprend une composition d'additifs selon l'invention. La composition G2 est donc une composition selon l'invention.

15

Pour la composition G1, 170 ppm d'additif WASA 1 ont été ajoutés. Deux taux d'additif MDFI A sont testés à 100 et 150 ppm.

Pour la composition G2, 170 ppm d'additif WASA 2 ont été ajoutés. Deux taux d'additif MDFI A sont testés à 100 et 150 ppm.

5

Les performances des compositions d'additifs ont été testées, en évaluant leur aptitude à abaisser la température limite de filtrabilité (TLF) des compositions de gazole additivées G1 et G2.

10 Les résultats obtenus sont présentés dans la figure unique. On a mesuré les TLF des compositions G1 et G2, conformément à la norme EN 116.

La figure présente les résultats de TLF obtenus en ajoutant chacun des additifs définis ci-avant, en fonction du taux d'additif MDFI A, le taux d'additif WASA 1, WASA 2 respectivement, étant constant (170 ppm).

15 La courbe A correspond aux résultats concernant la composition G1 comparative. La courbe B correspond aux résultats concernant la composition G2 selon l'invention.

20 La cible de TLF à atteindre est fixée à  $-28^{\circ}\text{C}$ , tel que cela a été matérialisé sur la figure unique (pointillés).

La figure montre ainsi que la composition d'additifs selon l'invention permet d'atteindre la cible de TLF de  $-28^{\circ}\text{C}$  avec un taux en additif MDFI A de seulement 100 ppm. Cette même TLF de  $-28^{\circ}\text{C}$  est atteinte avec la composition d'additifs comparative avec un taux supérieur de 50%, i.e 150 ppm.

25 Ainsi, l'utilisation de la composition d'additifs selon l'invention permet de réduire de 33% le taux de traitement, par rapport à la composition comparative. Par ailleurs, à taux de traitement identique, la composition d'additifs selon l'invention permet d'obtenir  
30 de meilleures performances de tenue à froid.

Exemple 3 : Evaluation des performances de tenue à froid

5 Une composition G' de carburant de type gazole particulièrement difficile à traiter, et dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau IV ci-dessous :

Tableau IV

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	831,1 kg/m <sup>3</sup>
Point de trouble (PTR)°	EN 23015	-6°C ?
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-6°C
Point d'écoulement (PTE)	ASTM D 7346	-12°C
Teneur en paraffines		13% en poids
Teneur en n-paraffines C16+		6% en poids
Profil de distillation D86	ISO 3405	
	Point initial	167°C
	Point à 5% vol.	192°C
	Point à 10% vol.	205°C
	Point à 20% vol.	225°C
	Point à 30% vol.	243°C
	Point à 40% vol.	260°C
	Point à 50% vol.	276°C
	Point à 60% vol.	291°C
	Point à 70% vol.	305°C
	Point à 80% vol.	319°C
	Point à 90% vol.	335°C
	Point à 95% vol.	349°C
	Point final	355°C

a été additivée avec divers ingrédients.

En particulier, trois compositions G'1, G'2 et G'3 ont été préparées.

5 La composition G'1 comprend :

- l'additif MDFI B, dans du solvant Solvesso 150 (28% en poids par rapport au poids de l'additif), commercialisé par la société Total Additifs Carburants Spéciaux, qui comprend 65% en poids d'un copolymère éthylène / acétate de vinyle (EVA), et 7% en poids d'un terpolymère alpha-oléfine / acrylate de stéaryle / anhydride maléique amidifié avec une amine de suif.

10 La composition G'2 comprend :

- l'additif MDFI B tel que décrit ci-avant ;  
- l'additif WASA 1 tel que décrit dans l'exemple 2.

15 La composition G'3 comprend :

- l'additif MDFI B tel que décrit ci-avant ;  
- l'additif WASA 2 tel que décrit dans l'exemple 2.

20 Ainsi, les compositions G'1 et G'2 comprennent une composition d'additifs comparative. Les compositions G'1 et G'2 sont donc des compositions comparatives. La composition G'3 comprend une composition d'additifs selon l'invention. La composition G'3 est donc une composition selon l'invention.

25 Pour chacune des compositions G'1, G'2 et G'3, deux taux d'additif MDFI B sont testés : 400 et 600 ppm.

Pour la composition G'2, 200 ppm d'additif WASA 1 ont été ajoutés.

30 Pour la composition G'3, 200 ppm d'additif WASA 2 ont été ajoutés.

Les performances des compositions d'additifs ont été testées, en évaluant leur aptitude à abaisser la température limite de filtrabilité (TFL) des compositions de gazole additivées G'1, G'2 et G'3. On a

mesuré les TLF des compositions G'1, G'2 et G'3, conformément à la norme EN 116.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V ci-dessous :

5

Tableau V

Compositions	TLF (°C) G'1	TLF (°C) G'2	TLF (°C) G'3
G'1 MDFI B 400 ppm	-18°C	-	-
G'1 MDFI B 600 ppm	-25°C	-	-
G'2 MDFI B 400 ppm	-	-20°C	-
G'2 MDFI B 600 ppm	-	-23°C	-
G'3 MDFI B 400 ppm	-	-	-24°C
G'3 MDFI B 600 ppm	-	-	-27°C

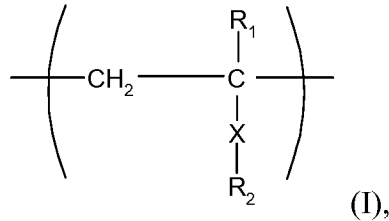
10 Les résultats montrent clairement que la composition d'additifs selon l'invention conduit à un abaissement significatif de la TLF.

## REVENDICATIONS

1. Composition d'additifs comprenant :

- au moins un copolymère comprenant :

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



5

dans laquelle

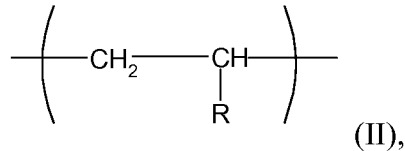
R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

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

R<sub>2</sub> représente un groupement alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub> ; et

10

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



dans laquelle

R représente un groupe en C<sub>2</sub> à C<sub>34</sub>, comprenant au moins un hétérocycle azoté ;

15

- au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) insaturé(s) ;

- au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines.

20

2. Composition selon la revendication 1, 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 suivants : 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.

25

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit copolymère contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

5 4. Composition 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.

10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 30% en poids dudit copolymère, de préférence de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 50 à 90% en poids dudit additif fluidifiant à froid, de préférence de 60 à 90% en poids, plus préférentiellement de 70 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 50% en poids dudit additif anti-sédimentation et/ou dudit dispersant de paraffines, de préférence de 2 à 30% en poids, plus préférentiellement de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

25 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'additif fluidifiant à froid est choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), de préférence parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s), plus préférentiellement parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle, les copolymères éthylène/propionate de vinyle et les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'un autre ester vinylique ; plus préférentiellement encore les copolymères  
30 éthylène/acétate de vinyle 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.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'additif anti-sédimentation est choisi 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, les produits de condensation d'un ou plusieurs acides carboxyliques avec une ou plusieurs polyamines, des résines alkylphénol-aldéhydes modifiées et des résines alkylphénol éventuellement greffées, de préférence les résines alkylphénol et les résines alkylphénol greffées.

10. Utilisation, pour améliorer les propriétés de tenue à froid d'une composition de carburant ou de combustible, de la composition d'additifs telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la composition de carburant ou de combustible est choisie parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type B<sub>x</sub> contenant x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animales ou d'acides gras, les huiles végétales hydrogénées, et les fiouls tels que les fiouls domestiques.

12. Utilisation selon les revendications 10 ou 11 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 la température limite de filtrabilité mesurée selon la norme NF EN 116.

13. Concentré d'additifs comprenant une composition d'additifs telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, en mélange avec un liquide organique.

14. 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

(2) au moins une composition d'additifs telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5 15. 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, plus préférentiellement de 0,0002 à 0,005% en poids par rapport au poids total de la composition.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/072602**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C10L 1/14</i> (2006.01)i; <i>C10L 10/14</i> (2006.01)i; <i>C10L 10/16</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/22</i> (2006.01)i; <i>C10L 1/197</i> (2006.01)n; <i>C10L 1/236</i> (2006.01)n; <i>C10L 1/238</i> (2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0448166 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 25 September 1991 (1991-09-25) page 2, lines 1-4, 42-48 page 3, lines 25-33; examples 6-11; tables II, III	1-15
X	CN 101691508 B (JINAN DEV ZONE XINGHUO SCIENCE & TECHNOLOGY RES INST) 03 October 2012 (2012-10-03) paragraphs [0014] - [0015], [0029]; claim 1; examples 1-3; table I abstract	1-15
X	EP 0120512 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 03 October 1984 (1984-10-03) claims 1-7; example 4 page 2, lines 8-18, 30-35 page 3, lines 1-2	1-15
A	US 5743923 A (DAVIES BRIAN WILLIAM [GB] ET AL) 28 April 1998 (1998-04-28) column 12, lines 63-67; example 1; table 2 column 3, lines 5-23 column 10, lines 59-67	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>25 October 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>05 November 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Bork, Ana-Maria</b>  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/072602**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016128379 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 18 August 2016 (2016-08-18) page 4, lines 21-27 page 25, lines 33-36 page 18, line 35 - page 21, line 17	1-15
A	WO 2017109370 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 29 June 2017 (2017-06-29) page 3, line 30 - page 6, line 22 page 9, lines 9-20 page 28, lines 14-35	1-15
A	US 5747616 A (MUELLER HANS-JOACHIM [DE] ET AL) 05 May 1998 (1998-05-05) claims 1,3,7-9; examples 14-23; tables 2, 9-11 column 4, line 55 - column 5, line 8	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/072602**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	0448166	A2	25 September 1991	AR	247229	A1	30 November 1994
				AU	639539	B2	29 July 1993
				CA	2038634	A1	22 September 1991
				DE	69113496	D1	09 November 1995
				DE	69113496	T2	07 March 1996
				EG	19136	A	30 August 1994
				EP	0448166	A2	25 September 1991
				ES	2078425	T3	16 December 1995
				HK	64297	A	23 May 1997
				IN	178700	B	07 June 1997
				JP	3105561	B2	06 November 2000
				JP	H04222849	A	12 August 1992
				NZ	237485	A	25 September 1992
				-----			
CN	101691508	B	03 October 2012	NONE			
-----							
EP	0120512	A2	03 October 1984	CA	1231659	A	19 January 1988
				EP	0120512	A2	03 October 1984
				IN	166642	B	30 June 1990
				JP	S59179591	A	12 October 1984
-----							
US	5743923	A	28 April 1998	AT	140474	T	15 August 1996
				AU	674179	B2	12 December 1996
				BR	9307307	A	01 June 1999
				CA	2146542	A1	11 May 1994
				DE	69303722	D1	22 August 1996
				DE	69303722	T2	28 November 1996
				EP	0665873	A1	09 August 1995
				FI	951965	A	25 April 1995
				JP	3662924	B2	22 June 2005
				JP	H08502539	A	19 March 1996
				KR	950704452	A	20 November 1995
				NO	309389	B1	22 January 2001
				RU	2129587	C1	27 April 1999
				US	5743923	A	28 April 1998
				WO	9410267	A1	11 May 1994
				ZA	9307916	B	01 June 1994
-----							
WO	2016128379	A1	18 August 2016	BR	112017017187	A2	03 April 2018
				CA	2975564	A1	18 August 2016
				CN	107428893	A	01 December 2017
				EA	201791785	A1	29 December 2017
				EP	3056526	A1	17 August 2016
				EP	3256507	A1	20 December 2017
				KR	20170134343	A	06 December 2017
				US	2018030364	A1	01 February 2018
				WO	2016128379	A1	18 August 2016
				ZA	201705254	B	31 July 2019
-----							
WO	2017109370	A1	29 June 2017	EP	3394226	A1	31 October 2018
				FR	3045658	A1	23 June 2017
				US	2019153343	A1	23 May 2019
				WO	2017109370	A1	29 June 2017
-----							
US	5747616	A	05 May 1998	AT	152138	T	15 May 1997

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/072602**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CA 2170744 A1	13 April 1995
		DK 0721475 T3	26 May 1997
		EP 0721475 A1	17 July 1996
		ES 2100743 T3	16 June 1997
		FI 961470 A	01 April 1996
		JP 3499244 B2	23 February 2004
		JP H09503247 A	31 March 1997
		KR 960704951 A	09 October 1996
		NO 315564 B1	22 September 2003
		US 5684108 A	04 November 1997
		US 5747616 A	05 May 1998
		WO 9509877 A1	13 April 1995

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/072602

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C10L1/14      C10L10/14      C10L10/16      C10L1/22 ADD. C10L1/197      C10L1/236      C10L1/238		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 448 166 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 25 septembre 1991 (1991-09-25) page 2, lignes 1-4, 42-48 page 3, lignes 25-33; exemples 6-11; tableaux II, III -----	1-15
X	CN 101 691 508 B (JINAN DEV ZONE XINGHUO SCIENCE & TECHNOLOGY RES INST) 3 octobre 2012 (2012-10-03) alinéas [0014] - [0015], [0029]; revendication 1; exemples 1-3; tableau I abrégé -----	1-15
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 page 3, lignes 1-2 -----	1-15
	-/--	
<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  25 octobre 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  05/11/2019
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
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 -----	1-15
A	WO 2016/128379 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 18 août 2016 (2016-08-18) page 4, lignes 21-27 page 25, lignes 33-36 page 18, ligne 35 - page 21, ligne 17 -----	1-15
A	WO 2017/109370 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 29 juin 2017 (2017-06-29) page 3, ligne 30 - page 6, ligne 22 page 9, lignes 9-20 page 28, lignes 14-35 -----	1-15
A	US 5 747 616 A (MUELLER HANS-JOACHIM [DE] ET AL) 5 mai 1998 (1998-05-05) revendications 1,3,7-9; exemples 14-23; tableaux 2, 9-11 colonne 4, ligne 55 - colonne 5, ligne 8 -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/072602

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
-----				
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
			EP 0665873 A1	09-08-1995
			FI 951965 A	25-04-1995
			JP 3662924 B2	22-06-2005
			JP H08502539 A	19-03-1996
			KR 950704452 A	20-11-1995
			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
-----				
WO 2016128379	A1	18-08-2016	BR 112017017187 A2	03-04-2018
			CA 2975564 A1	18-08-2016
			CN 107428893 A	01-12-2017
			EA 201791785 A1	29-12-2017
			EP 3056526 A1	17-08-2016
			EP 3256507 A1	20-12-2017
			KR 20170134343 A	06-12-2017
			US 2018030364 A1	01-02-2018
			WO 2016128379 A1	18-08-2016
			ZA 201705254 B	31-07-2019
-----				
WO 2017109370	A1	29-06-2017	EP 3394226 A1	31-10-2018
			FR 3045658 A1	23-06-2017
			US 2019153343 A1	23-05-2019
			WO 2017109370 A1	29-06-2017
-----				
US 5747616	A	05-05-1998	AT 152138 T	15-05-1997
			CA 2170744 A1	13-04-1995
			DK 0721475 T3	26-05-1997
			EP 0721475 A1	17-07-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/072602

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		ES 2100743 T3	16-06-1997
		FI 961470 A	01-04-1996
		JP 3499244 B2	23-02-2004
		JP H09503247 A	31-03-1997
		KR 960704951 A	09-10-1996
		NO 315564 B1	22-09-2003
		US 5684108 A	04-11-1997
		US 5747616 A	05-05-1998
		WO 9509877 A1	13-04-1995
-----			