

(19)



(11)

EP 3 844 251 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

19.02.2025 Bulletin 2025/08

(21) Numéro de dépôt: **19758410.5**

(22) Date de dépôt: **23.08.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

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

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C10L 1/146; C10L 10/14; C10L 10/16;
C10L 1/1973; C10L 1/221; C10L 1/2368;
C10L 1/238; C10L 2200/0446

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2019/072602

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2020/043619 (05.03.2020 Gazette 2020/10)

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

ZUSAMMENSETZUNG VON ADDITIVEN MIT MINDESTENS EINEM COPOLYMER, EINEM
KALTFLIESSVERBESSERER UND EINEM ANTIABSETZADDITIV

COMPOSITION OF ADDITIVES, COMPRISING AT LEAST ONE COPOLYMER, ONE COLD-FLOW
IMPROVER AND ONE ANTI-SETTLING ADDITIVE

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **28.08.2018 FR 1857717**

(43) Date de publication de la demande:

07.07.2021 Bulletin 2021/27

(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech**

92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:

• **TORT, Frédéric**
69530 BRIGNAIS (FR)

• **DUBOIS, Thomas**
69008 LYON (FR)

(74) Mandataire: **Casalonga**

Casalonga & Partners
Bayerstraße 71/73
80335 München (DE)

(56) Documents cités:

EP-A2- 0 120 512 EP-A2- 0 448 166
EP-B1- 0 448 166 WO-A1-2016/128379
WO-A1-2017/109370 CN-A- 101 691 508
US-A- 5 743 923 US-A- 5 747 616

EP 3 844 251 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] 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.

[0002] La présente invention concerne également des compositions de carburant et de combustible contenant une telle composition d'additifs.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

[0003] 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 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).

[0004] 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 les risques de bouchage ou de colmatage des filtres.

[0005] 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 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 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 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.

[0006] 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.

[0007] A titre d'exemple, on peut citer le brevet US 3 275 427 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⁻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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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 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.

[0011] Cet additif est notamment utile comme booster de TLF en association avec un additif fluidifiant à froid (CFI).

[0012] 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 »).

[0013] Des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ont été décrites dans le document FR2969620 comme additif anti-sédimentation en combinaison avec un additif de TLF.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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 combinaisons de distillats, des distributions discontinues en paraffines, en présence desquelles les additifs de filtrabilité connus ne sont pas toujours suffisamment efficaces.

[0020] Il existe donc un besoin d'adapter les additifs de tenue à froid à ces nouveaux types de bases pour carburants et combustibles, considérés comme particulièrement difficiles à traiter.

[0021] 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.

[0022] 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, typiquement inférieure à 0°C.

[0023] 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.

[0024] 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

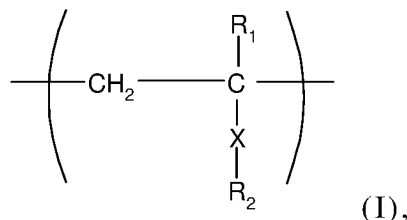
[0025] La demanderesse a maintenant découvert qu'une composition d'additifs particuliers, tels que décrits ci-après, possédait des propriétés inattendues pour améliorer la tenue à froid des compositions de carburants et de combustibles, y

compris celles qui sont particulièrement difficiles à traiter.

[0026] 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 :



dans laquelle

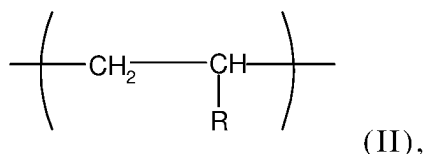
R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

X représente $-\text{O}-\text{CO}-$, ou $-\text{CO}-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-\text{CO}-$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-$, et

R_2 représente un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$,

le copolymère contenant de 70 à 95% en moles dudit motif de formule (I) par rapport au nombre de moles totales du copolymère ; et

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



dans laquelle

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,

le copolymère contenant de 5 à 30% en moles dudit motif de formule (II) par rapport au nombre de moles totales du copolymère ;

ledit copolymère étant présent dans une teneur de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs ;

- au moins un additif fluidifiant à froid choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester(s) insaturé(s) ;
- de 1 à 50% en poids d'au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines par rapport au poids total de la composition d'additifs.

[0027] 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.

[0028] L'invention a également pour objet une composition de carburant ou de combustible.

[0029] 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.

[0030] 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 ... ».

[0031] 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 ».

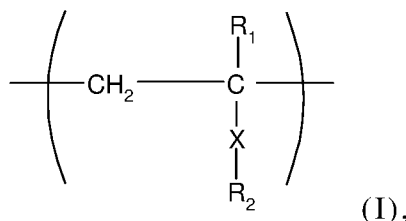
[0032] Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé ou groupe en C_N un composé ou un groupe contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0033] La présente invention est divulguée dans et par les revendications annexées.

5 La composition d'additifs :

[0034] 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

20 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,
 X représente $-\text{O}-\text{CO}-$, ou $-\text{CO}-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-\text{CO}-$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-$, et
 R_2 représente un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$.

[0035] Le groupement X de la formule (I) est choisi parmi :

- $\text{X} = -\text{O}-\text{CO}-$, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome d'oxygène ;
- $\text{X} = -\text{CO}-\text{O}-$, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome de carbone ;
- $\text{X} = -\text{NH}-\text{CO}-$, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome d'azote ; et
- $\text{X} = -\text{CO}-\text{NH}-$, étant entendu que X est alors relié au carbone vinylique par l'atome de carbone.

[0036] Selon un premier mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est choisi parmi : $-\text{O}-\text{CO}-$ et $-\text{NH}-\text{CO}-$, étant entendu que le groupement $\text{X} = -\text{O}-\text{CO}-$ est relié au carbone vinylique par l'atome d'oxygène et que le groupement $\text{X} = -\text{NH}-\text{CO}-$ 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 $-\text{O}-\text{CO}-$.

[0037] Selon un deuxième mode de réalisation, le groupement X de la formule (I) est choisi parmi : $-\text{CO}-\text{O}-$ et $-\text{CO}-\text{NH}-$, 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 $-\text{CO}-\text{O}-$.

[0038] 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.

. Selon un mode de réalisation particulier, le groupement R_2 de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$. Selon un autre mode de réalisation particulier, le groupement R_2 de la formule (I) est un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{18}-\text{C}_{22}$.

[0039] On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs de groupements R_2 préférés, les groupements alkyles tels que le dodécyle, l'isododécyle, le lauryle, le stéaryle, l'octadécyle, le béhényle, les groupements alkyle en C_{14} .

[0040] 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 alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$.

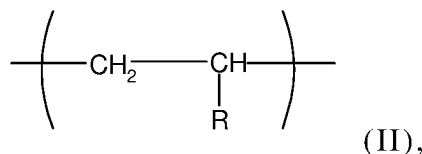
[0041] Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$.

[0042] 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 $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$. Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$.

[0043] 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 $\text{C}_{18}-\text{C}_{22}$. Les motifs selon ce mode de réalisation correspondent à ceux issus de monomères choisis parmi les acrylates et

les méthacrylates d'alkyle en C₁₈-C₂₂.

[0044] Le copolymère employé dans la présente invention comprend également au moins un motif de formule (II) suivante :



dans laquelle

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.

[0045] 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,...

[0046] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le groupement R est un cycle imidazole substitué ou non substitué.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] Le copolymère employé dans la présente invention peut être réticulé ou non. De préférence, il n'est pas réticulé.

[0050] Le copolymère selon l'invention contient de 70 à 95% en moles de motifs de formule (I) par rapport au nombre de moles totales du copolymère, plus préférentiellement de 70 à 90% en moles, et mieux encore de 75 à 85% en moles.

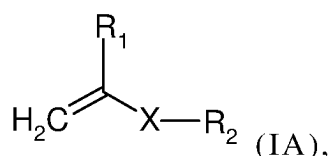
[0051] Le copolymère selon l'invention contient de 5 à 30% en moles de motifs de formule (II) par rapport au nombre de moles totales du copolymère, plus préférentiellement de 10 à 30% en moles, et mieux encore de 15 à 25% en moles.

[0052] De préférence, le copolymère employé dans la présente invention contient uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

[0053] 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.

[0054] Le copolymère employé dans la présente invention peut être obtenu par copolymérisation de :

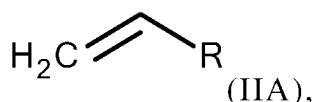
- au moins un monomère de formule suivante (IA) :



dans laquelle

R₁, X et R₂ sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R₁, X et R₂ 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) :



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).

[0055] Lorsque le groupement X du monomère de formule (IA) est le groupement -O-CO-, étant entendu que le groupement -O-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 en C_{12} à C_{22} . Selon un mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les alkyl esters vinyliques en C_{12} à C_{14} . Selon un autre mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les alkyl esters vinyliques en C_{18} à C_{22} . Le radical alkyle de l'alkyl ester vinylique est linéaire ou ramifié, acyclique.

[0056] Parmi les monomères ester vinylique d'alkyle, on peut citer par exemple le dodécanoate de vinyle, le tétradécanoate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle.

[0057] Lorsque le groupement X du monomère de formule (IA) est le 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_{12} à C_{22} . Selon un mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C_{12} à C_{14} . Selon un autre mode de réalisation particulier, le monomère de formule (IA) est choisi parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle en C_{18} à C_{22} .

[0058] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle susceptibles d'être utilisés comme monomères dans la fabrication du copolymère employé dans l'invention, on peut citer notamment, à titre d'exemples non limitatifs : , l'acrylate de n-dodécyle, le méthacrylate de n-dodécyle, , le, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate d'octadécyle, l'acrylate de béhényle, les acrylates d'alkyle en C_{12} à C_{14} et les méthacrylates d'alkyle en C_{12} à C_{14} . On préfère tout particulièrement employer les acrylates d'alkyle en C_{12} à C_{14} et les méthacrylates d'alkyle en C_{12} à C_{14} et également les acrylates d'alkyle en C_{18} à C_{22} et les méthacrylates d'alkyle en C_{18} à C_{22} .

[0059] Les monomères de formule (IIA) sont des monomères vinyliques portant un groupe R tel que décrit ci-avant.

[0060] On peut citer à titre de monomère de formule (IIA) particulièrement préféré le 1-vinylimidazole (ou N-vinylimidazole).

[0061] 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 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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 dégénératif (en anglais « ITRP- iodine transfer radical 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 »).

[0065] Le copolymère employé dans 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 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement entre 3 000 et 15 000 g.mol⁻¹.

[0066] 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 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement entre 2 000 et 10 000 g.mol⁻¹.

[0067] Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais « Size Exclusion Chromatography »).

[0068] La composition d'additifs selon l'invention comprend 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.

[0069] 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).

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] La composition d'additifs selon l'invention comprend également de 1 à 50% en poids d'au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines par rapport au poids total de la composition d'additifs.

[0074] 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 phthalamique 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.

[0075] 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.

[0076] La composition d'additifs selon l'invention peut, avantageusement, comprendre de 2 à 30% en poids d'additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines tel que décrit précédemment, de préférence de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

[0077] 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.

[0078] 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.

[0079] 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-éthyl hexyle, 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 lubrification 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.

Utilisation

[0080] 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.

[0081] Ladite composition de carburant ou de combustible peut être une composition 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, 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.

[0082] 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.

[0083] 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 préférence en abaissant sa température limite de filtrabilité (TLF, mesurée selon la norme NF EN 116).

[0084] 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 contenant au moins 12 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 20 atomes de carbone.

Composition de carburant ou de combustible :

[0085] 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, et dans laquelle ladite composition de carburant ou de combustible contient :

- le ou les copolymère(s) en une teneur allant de 0,0001 à 0,01% en poids par rapport au poids total de la composition ;
- l'additif ou les additifs fluidifiant à froid en une teneur allant de 0,0005 à 0,2% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible ;
- l'additif ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersant(s) de paraffines en une teneur allant de 0,0001 à 0,1% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

[0086] Les sources minérales sont de préférence le pétrole.

[0087] La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement le ou les copolymère(s) en une teneur allant de 0,0002 à 0,005% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

[0088] La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement l'additif ou les additifs fluidifiant à froid en une teneur allant 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.

[0089] La composition de carburant ou de combustible selon l'invention comprend avantageusement l'additif ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersant(s) de paraffines en une teneur allant 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.

[0090] 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 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 biodiesels d'origine animale et/ou végétale et/ou les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales.

[0091] 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.

[0092] Le carburant ou combustible est, de préférence, choisi parmi les gazoles, les biodiesel, les gazoles de type Bx et les fiouls, de préférence, les fiouls domestiques (FOD).

[0093] 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 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 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.

[0094] 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 »).

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] 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).

[0098] 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.

[0099] 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

[0100] 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. 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.

[0101] 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.

[0102] Les caractéristiques des polymères synthétisés selon le mode opératoire ci-avant sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

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 1	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 80% en moles	N-vinylimidazole 20% en moles	8100	5700
Copolymère statistique 2	acrylate d'alkyle en C ₁₂ /C ₁₄ 90% en moles	N-vinylimidazole 10% en moles	10230	6220

Exemple 2 : Evaluation des performances de tenue à froid

[0103] Une composition G de carburant de type gazole particulièrement difficile à traiter, et dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau II ci-dessous :

EP 3 844 251 B1

Tableau II

Caractéristique	Méthode	Valeur
Masse volumique à 15°C	ISO 12185	836,8 kg/m ³
Point de trouble (PTR)°	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.

[0104] En particulier, deux compositions G1 et G2 ont été préparées. La composition G1 comprend :

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

[0105] La composition G2 comprend :

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

[0106] 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

EP 3 844 251 B1

(suite)

Additif	MDFI A	WASA 1	WASA 2
terpolymère alpha-oléfine / acrylate de stéaryle / anhydride maléique amidifié avec une amine de suif	-	10	10

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] 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.

[0110] 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.

[0111] Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. On a mesuré les TLF des compositions G1 et G2, conformément à la norme EN 116.

[0112] Les résultats de TLF sont 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).

[0113] La cible de TLF à atteindre est fixée à -28°C.

[0114] La composition d'additifs selon l'invention permet d'atteindre la cible de TLF de -28°C avec un taux en additif MDFI A de seulement 100 ppm. Cette même TLF de -28°C est atteinte avec la composition d'additifs comparative avec un taux supérieur de 50%, i.e 150 ppm.

[0115] 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 de meilleures performances de tenue à froid.

Exemple 3 : Evaluation des performances de tenue à froid

[0116] 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 ³
Point de trouble (PTR) ^o	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

EP 3 844 251 B1

(suite)

Caractéristique	Méthode	Valeur
	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.

[0117] En particulier, trois compositions G'1, G'2 et G'3 ont été préparées.

[0118] 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.

[0119] 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.

[0120] 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.

[0121] 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.

[0122] Pour chacune des compositions G'1, G'2 et G'3, deux taux d'additif MDFI B sont testés : 400 et 600 ppm.

[0123] Pour la composition G'2, 200 ppm d'additif WASA 1 ont été ajoutés.

[0124] Pour la composition G'3, 200 ppm d'additif WASA 2 ont été ajoutés.

[0125] 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 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.

[0126] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V ci-dessous :

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

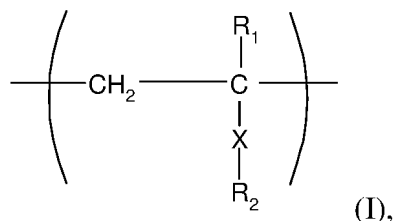
[0127] Les résultats montrent clairement que la composition d'additifs selon l'invention conduit à un abaissement significatif de la TLF.

Revendications

1. Composition d'additifs comprenant :

- au moins un copolymère comprenant :

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



dans laquelle

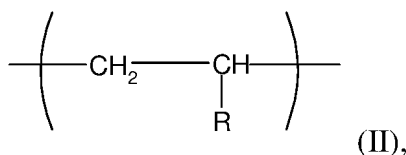
R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,

X représente $-\text{O}-\text{CO}-$, ou $-\text{CO}-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-\text{CO}-$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-$, et

R_2 représente un radical alkyle acyclique linéaire ou ramifié en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$,

le copolymère contenant de 70 à 95% en moles dudit motif de formule (I) par rapport au nombre de moles totales du copolymère ; et

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



dans laquelle

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,

le copolymère contenant de 5 à 30% en moles dudit motif de formule (II) par rapport au nombre de moles totales du copolymère ;

ledit copolymère étant présent dans une teneur de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs ;

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

- de 1 à 50% en poids d'au moins un additif anti-sédimentation et/ou dispersant de paraffines par rapport au poids total de la composition d'additifs.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le groupement R est un cycle imidazole substitué ou non substitué.

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).

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.

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

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.

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

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 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_x 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. 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 ;

et dans laquelle ladite composition de carburant ou de combustible contient :

- le ou les copolymère(s) en une teneur allant de 0,0001 à 0,01% en poids par rapport au poids total de la composition ;

- l'additif ou les additifs fluidifiant à froid en une teneur allant de 0,0005 à 0,2% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible ;

- l'additif ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersant(s) de paraffines en une teneur allant de 0,0001 à 0,1% en poids par rapport au poids total de la composition de carburant ou de combustible.

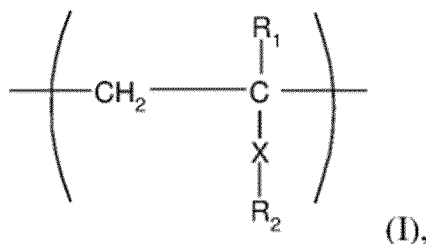
14. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce qu'elle** contient le ou les copolymère(s) en une teneur de 0,0002 à 0,005% en poids par rapport au poids total de la composition.

Patentansprüche

1. Additivzusammensetzung umfassend:

- mindestens ein Copolymer, umfassend:

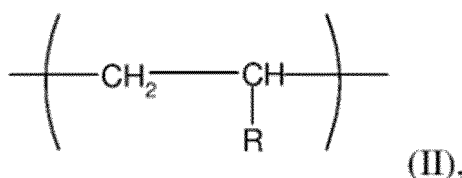
- mindestens eine Einheit der folgenden Formel (I) :



wobei

R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
X -O-CO- oder -CO-O- oder -NH-CO- oder -CO-NH- darstellt, und
R₂ einen linearen oder verzweigten acyclischen C₁₂-C₂₂-Alkylrest darstellt,
das Copolymer, das 70 bis 95 Mol-% der Einheit der Formel (I), bezogen auf die Gesamtanzahl der
Einheiten des Copolymers, enthält; und

- mindestens eine Einheit der folgenden Formel (II) :



wobei

R aus den folgenden Ringen ausgewählt ist: einem substituierten oder unsubstituierten Imidazolring,
einem substituierten oder unsubstituierten Triazolring, einem substituierten oder unsubstituierten
Pyrrolidinring, wobei das Copolymer 5 bis 30 Mol-% der Einheit der Formel (II), bezogen auf die
Gesamtanzahl der Einheiten des Copolymers, enthält;
wobei das Copolymer in einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Additivzusammensetzung, vorliegt;

- mindestens ein kaltfließendes Additiv, ausgewählt aus Copolymeren von Ethylen und ungesättigtem(n)
Ester(n);
- 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Additivs gegen Sedimentation und/oder zum Dispergieren von Paraffinen,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Additivzusammensetzung.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gruppe R ein substituiertes oder
unsubstituiertes Imidazolring ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer nur Einheiten der
Formel (I) und Einheiten der Formel (II) enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer ein
statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer ist, und vorzugsweise ist das Copolymer ein statistisches Copoly-
mer.
5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis 20 Gew.-%
des Copolymers umfasst, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Additivzu-
sammensetzung.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 50 bis 90 Gew.-% des kaltfließenden Additivs umfasst, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Additivzusammensetzung.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 2 bis 30 Gew.-% des Antisedimentationsadditivs und/oder des Paraffindispersiermittels umfasst, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Additivzusammensetzung.

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kaltfließende Additiv ausgewählt ist aus Copolymeren von Ethylen und Vinylester(n) und/oder Acrylester(n), vorzugsweise aus Copolymeren von Ethylen und Vinylester(n), noch bevorzugter aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen/Vinylpropionat-Copolymeren und Terpolymeren von Ethylen, Vinylacetat und einem anderen Vinylester; noch bevorzugter Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und deren Mischungen mit einem Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und einem anderen Vinylester, wie insbesondere Vinylneodecanoat.

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Antisedimentationszusatz aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus mit Polyamin amidierten (Meth)acrylsäure/Alkyl(meth)acrylat-Copolymeren, Polyamin-Alkenylsuccinimiden, Derivaten von Phthalaminsäure und doppelkettigen Fettaminen, Kondensationsprodukten von einer oder mehreren Carbonsäuren mit einem oder mehreren Polyaminen, modifizierten Alkylphenol-Aldehydharzen und gegebenenfalls gepfropften Alkylphenolharzen, vorzugsweise Alkylphenolharzen und gepfropften Alkylphenolharzen.

10. Verwendung der Additivzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Verbesserung der Kälteeigenschaften einer Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung.

11. Verwendung nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung ausgewählt ist aus Gasölen, Biodiesel, Gasölen vom Typ B_x, die x % (Vol./Vol.) Ester von pflanzlichen oder tierischen Ölen oder Fettsäuren enthalten, hydrierten Pflanzenölen und Heizölen wie beispielsweise Haushaltsheizölen.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11 zur Senkung der Grenztemperatur der Filtrierbarkeit, gemessen nach NF EN 116, und/oder des Fließpunkts, gemessen nach ASTM D 7346, und/oder zur Verzögerung oder Verhinderung der Sedimentation von Kristallen, und vorzugsweise zur Senkung der Grenztemperatur der Filtrierbarkeit, gemessen nach NF EN 116.

13. Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung, umfassend:

- (1) mindestens eine Kohlenwasserstofffraktion aus einer oder mehreren Quellen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus mineralischen, tierischen, pflanzlichen und synthetischen Quellen, und
- (2) mindestens eine Zusatzstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9;

und wobei die Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung Folgendes enthält:

- das (die) Copolymer(e) in einem Gehalt von 0,0001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung;
- das/die kaltfließende(n) Additiv(e) in einem Gehalt von 0,0005 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung ;
- den Zusatzstoff oder die Zusatzstoffe gegen Sedimentation und/oder Paraffindispersgator(en) in einem Gehalt von 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoff- oder Brennstoffzusammensetzung.

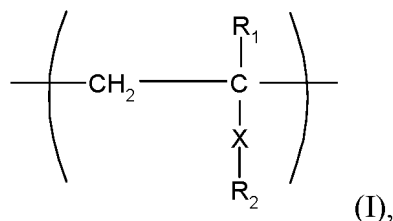
14. Zusammensetzung nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie das (die) Copolymer(e) in einem Gehalt von 0,0002 bis 0,005 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

Claims

1. Composition of additives comprising:

- at least one copolymer comprising:

- at least one unit having the following formula (I):



in which

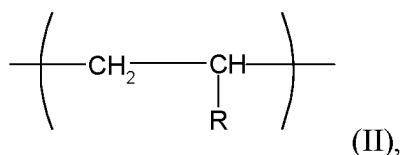
R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group,

X represents -O-CO-, or -CO-O- or -NH-CO- or -CO-NH-, and

R_2 represents a C_{12} - C_{22} linear or branched acyclic alkyl radical,

said copolymer containing from 70 to 95% in moles of units having the formula (I) relative to the total number of moles of the copolymer; and

- at least one unit having the following formula (II):



in which

R is chosen from the following cycles: a substituted or non-substituted imidazole cycle, a substituted or non-substituted triazole cycle, a substituted or non-substituted pyrrolidone cycle,

said copolymer containing from 5 to 30% in moles of units having the formula (II) relative to the total number of moles of the copolymer; and wherein the copolymer is present in a content ranging from 0.1 to 30% by weight relative to the total weight of the composition of additives;

- at least one cold flow improver chosen from the copolymers of ethylene and of unsaturated ester(s);

- from 1 to 50% by weight of at least one anti-settling additive and/or paraffin dispersant relative to the total weight of the composition of additives.

2. Composition according to claim 1, **characterised in that** the group R is a substituted or non-substituted imidazole cycle.

3. Composition according to claims 1 or 2, **characterised in that** said copolymer contains only units having the formula (I) and units having the formula (II).

4. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** said copolymer is a statistical copolymer, or a block copolymer, and preferably said copolymer is a statistical copolymer.

5. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** it comprises from 1 to 20% by weight of said copolymer, more preferably from 2 to 10% by weight relative to the total weight of the composition of additives.

6. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** it comprises from 50 to 90% by weight of said cold flow improver, preferably from 60 to 90% by weight, more preferably from 70 to 90% by weight relative to the total weight of the composition of additives.

7. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** it comprises from 2 to 30% by weight

of said anti-settling additive and/or of said paraffin dispersant, more preferably from 5 to 20% by weight relative to the total weight of the composition of additives.

8. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** the cold flow improver is chosen from the copolymers of ethylene and of vinyl and/or acrylic ester(s), preferably from the copolymers of ethylene and of vinyl ester(s), more preferably from the ethylene/vinyl acetate copolymers, the ethylene/vinyl propionate copolymers and the terpolymers of ethylene, of vinyl acetate and of another vinyl ester, even more preferably the ethylene/vinyl acetate copolymers and their mixtures with a terpolymer of ethylene, of vinyl acetate and of another vinyl ester, in particular such as vinyl neodecanoate.

9. Composition according to any one of the previous claims, **characterised in that** the anti-settling additive is chosen from the group consisting of the (meth)acrylic acid/alkyl (meth)acrylate copolymers amidified by a polyamine, the polyamine alkenylsuccinimides, the derivatives of phthalamic acid and of two-chain fatty amine, the products of condensation of one or more carboxylic acids with one or more polyamines, modified alkylphenol-aldehyde resins and optionally grafted alkylphenol resins, preferably the alkylphenol resins and the grafted alkylphenol resins.

10. Use, to improve the cold resistance properties of a fuel or combustible composition, of the composition of additives as defined in any one of the previous claims.

11. Use according to the previous claim, **characterised in that** the fuel or combustible composition is chosen from the diesel fuels, the biodiesels, the diesel fuels of the B_x type containing x% (v/v) of esters of vegetable or animal oils or of fatty acids, the hydrogenated vegetable oils, and the fuel oils such as the heating oils.

12. Use according to claims 10 or 11 to lower the cold filter plugging point measured according to the standard NF EN 116 and/or the pour point measured according to the standard ASTM D 7346, and/or to delay or prevent the settling of crystals, and preferably to lower the cold filter plugging point measured according to the standard NF EN 116.

13. Fuel or combustible composition, comprising:

- (1) at least one cut of hydrocarbons coming from one or more sources chosen from the group consisting of the mineral, animal, plant and synthetic sources, and
- (2) at least one composition of additives as defined in any one of claims 1 to 9;

and wherein said fuel or combustible composition contains:

- the copolymer in a concentration ranging from 0.0001 to 0.01% by weight relative to the total weight of the fuel or combustible composition;
- the cold flow improver(s) in a concentration ranging from 0.0005 to 0.2% by weight relative to the total weight of the fuel or combustible composition;
- the anti-settling additive and/or paraffin dispersant(s) in a concentration ranging from 0.0001 to 0.1% by weight relative to the total weight of the fuel or combustible composition.

14. Composition according to the previous claim, **characterised in that** it contains the copolymer(s) in a concentration ranging from 0.0002 to 0.005% by weight relative to the total weight of the composition.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3275427 A [0007]
- EP 0857776 A [0008]
- WO 2008006965 A [0009]
- WO 2016128379 A [0010]
- FR 2969620 [0013]
- US 3048479 A [0070]
- US 3627838 A [0070]
- US 3790359 A [0070]
- US 3961961 A [0070]
- EP 261957 A [0070]
- EP 261959 A [0074]
- EP 593331 A [0074]
- EP 674689 A [0074]
- EP 327423 A [0074]
- EP 512889 A [0074]
- EP 832172 A [0074]
- US 20050223631 A [0074]
- US 5998530 A [0074]
- WO 9314178 A [0074]
- WO 2012085865 A [0074]
- EP 861882 A [0079]
- EP 663000 A [0079]
- EP 736590 A [0079]
- EP 0938535 A [0079]
- US 20120010112 A [0079]
- WO 2012004300 A [0079]
- FR 1761700 [0079]
- EP 680506 A [0079]
- EP 860494 A [0079]
- WO 9804656 A [0079]
- EP 915944 A [0079]
- FR 2772783 [0079]
- FR 2772784 [0079]