

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 août 2012 (16.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/107454 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/18 (2006.01) C10L 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/052067

(22) Date de dépôt international :
7 février 2012 (07.02.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1151007 8 février 2011 (08.02.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **AM-BLARD, Bénédicte** [FR/FR]; 13 place Gabriel Péri, F-69007 Lyon (FR). **FADEL, Denis** [FR/FR]; 51 rue de Fon-famineuse, F-38670 Chasse sur Rhône (FR). **MERCIER, Jean-Paul** [FR/FR]; 18 rue Vineuse, F-75016 Paris (FR). **TORT, Frédéric** [FR/FR]; N° 2 Clos de la Pinette, F-69530 Brignais (FR). **TREMOLIERE, Christian** [FR/FR]; 19, Avenue François Goby, F-06460 Saint-Val-lier-de-Thiery (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES (Groupement 161)**; 58, avenue Marceau, F-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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

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

(54) Title : LIQUID COMPOSITIONS FOR MARKING LIQUID HYDROCARBON-BASED FUELS AND COMBUSTIBLES, FUELS AND COMBUSTIBLES CONTAINING THE SAME AND PROCESS FOR DETECTING THE MARKERS

(54) Titre : COMPOSITIONS LIQUIDES POUR MARQUER LES CARBURANTS ET COMBUSTIBLES HYDROCARBONES LIQUIDES, CARBURANTS ET COMBUSTIBLES LES CONTENANT ET PROCEDE DE DETECTION DES MARQUEURS

(57) Abstract : The present invention relates to liquid compositions that can be used for marking liquid hydrocarbon-based fuels and combustibles; these compositions comprising at least one marker a), one or more solvents and, optionally, one or more functional additives other than the markers a). The invention also relates to a process for qualitative and quantitative detection of these markers a) present in a liquid hydrocarbon-based composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions liquides utilisables pour marquer les carburants et combustibles hydrocarbonés liquides; ces compositions comprennent au moins un marqueur a), un ou plusieurs solvants et éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels différents des marqueurs a). L'invention concerne également un procédé de détection qualitative et quantitative de ces marqueurs a) présents dans une composition hydrocarbonée liquide.



WO 2012/107454 A1

COMPOSITIONS LIQUIDES POUR MARQUER LES CARBURANTS ET
COMBUSTIBLES HYDROCARBONES LIQUIDES, CARBURANTS ET COMBUSTIBLES
LES CONTENANT ET PROCEDE DE DETECTION DES MARQUEURS

DOMAINE TECHNIQUE

5 Cette invention concerne l'utilisation de composés chimiques spécifiques comme marqueurs de produits hydrocarbonés liquides ou hydrocarbures liquides, tels que les carburants et les combustibles liquides hydrocarbonés, pétrole brut. Ces marqueurs peuvent être utilisés soit directement dans le produit hydrocarboné, soit via un package d'additifs qui est ensuite incorporé au carburant ou combustible.

10 Ces marqueurs sont destinés à marquer l'hydrocarbure liquide pour qu'il puisse être rapidement identifié en ce qui concerne sa source, son intégrité, et notamment celle des additifs qui sont incorporés. Lorsque les marqueurs chimiques sont préalablement mélangés avec un ou plusieurs additifs (couramment dénommé dans la profession « package d'additifs ») ils permettent l'identification du type et de la quantité de package incorporé dans
15 l'hydrocarbure liquide.

TECHNIQUES ANTERIEURES

De nombreuses techniques ont été utilisées pour marquer des produits hydrocarbonés liquides dans le but d'identifier leur source et leur intégrité, elles impliquent typiquement l'incorporation de petites quantités d'additifs ou marqueurs dans l'hydrocarbure.

20 La détection des marqueurs peut être réalisée par un certain nombre de techniques analytiques standard comme la colorimétrie, l'IR, la spectroscopie UV ou UV-Visible, la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'adsorption atomique, la chromatographie gazeuse et/ou la chromatographie liquide (certaines de ces techniques de détection et d'analyse pouvant éventuellement être couplées entre elles).

25 Lorsqu'un hydrocarbure liquide, tel que du pétrole brut, une base pétrolière issue du raffinage, un carburant ou un combustible, contenant un marqueur est accidentellement déversé dans l'environnement, (par exemple fuites d'hydrocarbures qui s'échappent de bacs de stockage, de réservoirs de station-service, de pipelines, etc,), la détection du marqueur permet d'identifier la source de l'hydrocarbure.

30 Par ailleurs, la présence et la concentration des additifs incorporés dans les carburants et combustibles pour en améliorer les performances peuvent être déduites en mesurant la concentration du marqueur ajouté soit dans le carburant ou le combustible, soit dans l'additif ou le package d'additifs. Le carburant ou le combustible hydrocarboné marqué peut être contrôlé partout dans son réseau de distribution afin de vérifier son intégrité. On peut ainsi
35 s'assurer que le carburant ou le combustible n'a pas subi de contamination ou de dilution avec d'autres liquides hydrocarbonés ; cela permet aussi de vérifier qu'il n'y pas de sous- ou surdosage en additifs dans le carburant ou le combustible commercial. Lorsqu'un marqueur

est inclus dans le package d'additifs en quantité donnée, la concentration du package dans le carburant ou combustible hydrocarboné peut être déduite en déterminant la quantité de marqueur dans le carburant ou combustible hydrocarboné final en mettant en œuvre une technique d'analyse quantitative, fiable et précise.

5 Des marqueurs radioactifs à base de tritium, d'iode 131, ou de soufre 35 ont été utilisés pour tracer du pétrole brut et des carburants dans des pipelines et dans des installations de stockage.

Pour des raisons essentiellement fiscales, chaque type de carburant ou combustible destiné au grand public est additivé avec un marqueur spécifique, appelé traceur douanier, qui est en général un colorant particulier ajouté en quantité déterminée par la réglementation du pays de commercialisation.

10 US 4 141 692 décrit l'utilisation d'hydrocarbures chlorés ayant au moins 3 atomes de chlore, au moins deux atomes de carbone et un ratio d'atome Cl/C d'au moins 1 à 3 comme marqueurs d'hydrocarbures. La détection de ces marqueurs est faite par un détecteur à capture d'électrons après une séparation par chromatographie en phase gazeuse. L'utilisation d'hydrocarbures chlorés comme marqueurs de carburants et combustibles hydrocarbonés liquides présentent des inconvénients, notamment une certaine toxicité (dégagement de chlore gazeux et/ou augmentation d'émissions d'hydrocarbures chlorés potentiellement générateurs de gaz à effet de serre.)

20 US 4 209 302 décrit l'utilisation de 1-(4-morpholino)-3-(alpha ou beta-naphthylamino) propane à raison de 0,5 à 12 ppm comme marqueur de carburants de type essence. Ces marqueurs ne colorent pas l'essence ; pour les détecter, il est nécessaire de procéder à une extraction chimique suivie d'un traitement avec la 2-chloro-4-nitroaniline diazotée qui conduit à une solution de couleur rose, couleur que l'on peut mesurer par colorimétrie. L'inconvénient majeur de cette technique de détection est l'étape d'extraction chimique préliminaire qui peut entraîner des erreurs accrues dans la mesure.

25 FR 2 212 390 ou US 3 862 120 décrivent des colorants diazoïques pour liquides non miscibles à l'eau, notamment les carburants pétroliers et un procédé permettant de détecter quantitativement leur présence dans lesdits liquides par adsorption IR ou par chromatographie en couche mince. US 5 234 475 propose d'utiliser comme marqueurs d'hydrocarbures liquides (essence, diesel, jet, ...) un ou plusieurs fullerènes en quantités allant de 0,01 à 100 ppm, détectables par spectroscopie de masse ou par spectroscopie UV-Visible. La fabrication des fullerènes n'étant pas à l'heure actuelle réellement industrielle, ces molécules sont beaucoup trop chères pour être incorporées dans des carburants et combustibles de commodité destinés au grand public.

35 EP 512 404 décrit l'utilisation, à titre de marqueurs d'hydrocarbures liquides, de composés chimiques ayant un cycle aromatique substitué par 2 groupements NO₂ et un

groupement amide ou ester, détectables par chromatographie en phase gazeuse. Ces marqueurs peuvent être incorporés directement dans le carburant ou bien via le package d'additifs. Ces composés s'hydrolysent en présence de traces d'eau dans l'hydrocarbure, rendant leur utilisation peu fiable pour le marquage et la détection quantitative précise du carburant.

EP 1 699 907 décrit des package d'additifs pour carburants ou lubrifiants qui comprennent des dérivés d'anthraquinone comme marqueurs et l'utilisation de ces packages dans des carburants et lubrifiants.

EP 1 816 181 décrit des marqueurs pour carburants éthanolés qui sont des composés aromatiques substitués, ayant un axe de symétrie ternaire et contenant N, O, P, B utilisables de préférence entre 0,01 ppm et 50 ppm masse dans les carburants éthanolés.

WO 2010/039152 décrit un procédé de marquage de carburants dans un but d'authentification, afin de s'assurer par exemple de leur origine et/ou des éventuels mélanges ou dilutions. La nature chimique des marqueurs n'est pas détaillée, il est seulement indiqué que les marqueurs peuvent être des colorants ou des isotopes non radioactifs.

US 5 984 983 décrit l'utilisation de composés carbonylés comme marqueurs de carburants. Ces marqueurs peuvent être choisis parmi les cétones, aldéhydes, esters dont les lactones), amides (dont les lactames et les imides, anhydrides et acides carboxyliques. la présence de ces marqueurs est détectée par l'absorption en IR des fonctions carbonyles. Le seul exemple concerne un carburant essence marqué avec du dibutyl phtalate (pic d'absorbance 1740 cm^{-1}) et de l'acétophénone (pic d'absorbance 1700 cm^{-1})

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition liquide comprenant

a) au moins un marqueur, choisi parmi les composés aliphatiques ou cycloaliphatiques suivants :

- isobutyrate de tricyclodécényle (3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1h-inden-5 (ou 6) -yl) (CAS 67634-20-2)
- propionate de tricyclodécényle (CAS 17511-60-3)
- acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)
- linalool d'éthyle (CAS 10339-55-6)
- acétate de prényle (CAS 1191-16-8)
- myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)
- acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)
- acétate de butyle (CAS 123-86-4),
- acétate de tricyclodécényle (4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-)(CAS 5413-60-5)

- caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)
- b) un solvant ou un mélange de solvants,
- c) un ou plusieurs additifs fonctionnels pour carburants et/ou combustibles hydrocarbonés liquides, permettant d'améliorer les performances du carburant ou combustible.

5

La présente invention a également pour objet l'utilisation de cette composition liquide comme package d'additifs pour carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides ainsi qu'une méthode d'analyse du produit hydrocarboné liquide additivé avec ledit package par détection et analyse quantitative du ou des marqueur(s) a) contenus dans le carburant ou

10 combustible liquide.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition liquide comprenant

- a) au moins un marqueur, de préférence au moins 2, choisi parmi les composés aliphatiques ou cycloaliphatiques suivants :

- 15
- isobutyrate de tricyclodécényle (3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1 h-inden-5 (ou 6) -yl) (CAS 67634-20-2)
 - propionate de tricyclodécényle (CAS 17511-60-3)
 - acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)
 - linalool d'éthyle (CAS 10339-55-6)
 - 20
 - acétate de prényle (CAS 1191-16-8)
 - myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)
 - acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)
 - acétate de butyle (CAS 123-86-4),
 - acétate de tricyclodécényle (4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 25 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-)(CAS 5413-60-5)
 - caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)

- b) un solvant ou un mélange de solvants,

c) éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels pour carburants et/ou combustibles hydrocarbonés liquides, choisis parmi les détergents, dispersants,

30

Les marqueurs a) pour compositions hydrocarbonées liquides définis ci-dessus satisfont aux conditions suivantes :

- avoir une stabilité suffisante dans les conditions d'utilisation habituelles de la composition hydrocarbonée liquide,
- 35
- maintenir les propriétés physico-chimiques du carburant ou du combustible,
- être compatible avec les composants du package d'additifs et avec ceux du carburant et du combustible

- avoir une stabilité suffisante pour pouvoir être utilisé sous forme de solutions concentrées,
- pouvoir être utilisés en faible quantité et être détectable par des techniques de détection simples, rapides, précises & fiables,
- se distinguer des marqueurs réglementaires et légaux.

De manière avantageuse, certains des marqueurs a) définis ci-dessus présentent, outre les propriétés de marquage énoncées ci-dessus, des propriétés ou performances complémentaires ; c'est par exemple le cas du 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1 h-inden-5 (ou 6)-yl isobutyrate, du tricyclodécényl propionate et du 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate qui améliorent l'odeur et/ou des propriétés bactéricides des carburants et combustibles auxquels ils sont incorporés, voir par exemple EP 1 591 514 ; l'acétate de butyle, le linalool d'éthyle ont également des propriétés odorantes, voir par exemple WO 01/363544 et US 200/096790

Le (ou les marqueurs) a) est ajouté en quantité suffisante pour assurer sa détection, et de préférence sa quantification après qu'il ait été ajouté au carburant ou au combustible. Typiquement chaque marqueur a) est ajouté à une concentration allant en général de 1 à 500 parties par million en masse (ppm m/m) par rapport à la masse totale de carburant ou combustible liquide hydrocarboné additivé, et de préférence à une concentration allant de 1 à 50 ppm m/m. Typiquement, le seuil de détection minimal de ces marqueurs a) est en général de 1 ppm m/m pour une détection qualitative (i-e qui permet d'identifier la présence du marqueur a) et de 2 à 3 ppm m/m pour une détection quantitative.

Le (ou les solvants) b) dans lesquels le ou les marqueurs a) et les éventuels autres additifs c) de la composition liquide sont solubles, comprend en général des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques ou des mélanges d'hydrocarbures, par exemple des fractions d'essence, du kérosène, le décane, le pentadécane, le toluène, le xylène, et/ou l'éthylbenzène et/ou des mélanges de solvants commerciaux comme par exemple Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR et éventuellement des adjuvants de dissolution polaires, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

De manière non exhaustive, le ou les additifs fonctionnels c) peuvent être choisis parmi :

- ❖ les additifs améliorant de combustion ; pour les carburants de type gazole, on peut citer les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aroyale, de

préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de di-ter-butyle; pour les carburants de type essence, on peut citer les additifs améliorant l'indice d'octane; pour les combustibles tels que fioul domestique, fioul lourd, fioul marine, on peut citer le méthylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyl (MMT) ;

5 ❖ les additifs anti-oxydants, tels que des amines aliphatiques, aromatiques, les phénols encombrés, tels que BHT, BHQ ;

 ❖ les désémulsifiants ;

 ❖ les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ;

 ❖ les colorants ;

10 ❖ les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis par exemple 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 EP 861 182, EP 663 000, EP 736 590 ;

 ❖ les additifs détergents ou dispersants, notamment (mais non limitativement) 15 choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les succinamides, les alkénysuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines, les bases de Mannich; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 938 535 ;

 ❖ les additifs anti-corrosion tels que les sels d'ammonium d'acides carboxyliques ;

20 ❖ les agents chélatants et/ou les agents séquestrants de métaux, tels que les triazoles, les disalicylidène alkylène diamines, et notamment le N,N' bis (salicydène)propane diamine ;

 ❖ les additifs de lubrifiante, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, 25 notamment (mais non limitativement) choisi 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: EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR 2 772 783, FR 2 772 784 ;

 ❖ les additifs de tenue à froid et notamment les additifs améliorant le point de 30 trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP 1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367 ; les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines 35 notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double

chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178; les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP 573 490 ;

❖ d'autres additifs améliorant la tenue à froid et la filtrabilité (CFI), tels que les copolymères EVA et/ou EVP ;

❖ les passivateurs de métaux, tels que les triazoles, les benzotriazoles alkylés ;

❖ les neutralisateurs d'acidité tels que les alkylamines cycliques ;

❖ d'autres marqueurs que ceux correspondant à la définition des marqueurs a) et notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple les colorants spécifiques à chaque type de carburant ou combustible.

Les additifs fonctionnels c) sont en général ajoutés dans la composition hydrocarbonée liquide (carburant ou combustible) en quantité allant de 5 à 1 000 ppm via au moins une composition liquide selon l'invention et/ou incorporés via un autre package d'additifs et/ou directement dans la composition hydrocarbonée.

La présente invention concerne également l'utilisation d'au moins une composition liquide telle que définie ci-dessus comme package d'additifs pour carburants et combustibles hydrocarbonés liquides ainsi que pour des huiles lubrifiantes.

Les carburants et combustibles hydrocarbonés liquides comprennent des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C ; leur température de cristallisation commençante TCC est souvent supérieure ou égale à -20°C, en général comprise entre -15°C et +10°C. Ces distillats sont des mélanges de bases pouvant être choisies par exemple parmi les distillats obtenus par distillation directe de pétrole ou d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des 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 carburants et combustibles liquides peuvent également contenir des coupes légères comme les essences issues de la distillation, des unités de craquage catalytique ou thermique, des unités d'alkylation d'isomérisation, de désulfuration, des unités de vapocraquage.

Les carburants et combustibles liquides peuvent également contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on peut notamment citer :

- les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction concentrées en paraffines lourdes, comprenant plus de 18 atomes de carbone,

-les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch,

-les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL, prise seule ou en mélange. La biomasse végétale ou animale et les huiles végétales ou animales pouvant être hydrotraitées ou hydrodésoxygénées,

- les gazoles de cokeur,

- les alcools, tels que méthanol, éthanol, butanols, les éthers, (MTBE, ETBE, ...) en général utilisés en mélange avec les carburants essence, mais parfois avec des carburants plus lourds de type gazole,

- les huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters, tels que les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales (EMHV, EEHV),

- les huiles végétales et/ou animales hydrotraitées et/ou hydrocraquées et/ou hydrodésoxygénées (HDO)

- et/ou encore les biodiesel d'origine animale et/ou végétale.

Ces nouvelles bases carburants et combustibles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme base carburant et/ou combustible ; elles comprennent en général de longues chaînes paraffiniques supérieures ou égales à 10 atomes de carbone et préférentiellement de C14 à C30.

En général la teneur en soufre des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides additivés prêts à l'utilisation est inférieure à 5.000 ppm m/m, de préférence inférieure à 500 ppm m/m, et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm m/m, voire même inférieure à 10 ppm m/m, et avantageusement sans soufre, notamment pour les carburants de type gazole et jet.

Pour les distillats type fioul domestique la teneur en soufre est inférieure à 1.000 ppm m/m.

Les carburants et combustibles hydrocarbonés liquides peuvent être des produits commerciaux, notamment :

- les carburants essence dont la température d'ébullition est en général comprise entre 20 et 200°C,

- les carburants jet,

- les gazole ou carburants diesel,

- les fiouls domestiques,

- les fiouls lourds dont la température d'ébullition est comprise entre 120 et 500 °C, de préférence 140 et 400 °C

La présente invention concerne également un procédé d'analyse du carburant ou combustible hydrocarboné liquide additivé avec au moins un marqueur a) qui peut être ou non

contenu dans une composition liquide telle que définie précédemment par détection et éventuellement analyse quantitative du ou des marqueur(s) a) ajouté au carburant ou au combustible liquide hydrocarboné.

Le procédé selon l'invention, comprend les étapes suivantes :

- analyse d'un échantillon de composition liquide hydrocarbonée contenant au moins un marqueur a) par une méthode analytique simple, fiable et robuste,
- puis détection d'un ou plusieurs marqueurs a)
- et éventuellement mesure de la concentration de chacun des marqueurs a) détecté au sein du carburant ou combustible liquide hydrocarboné.

Les méthodes analytiques de détection des marqueurs a) mises en œuvre dans le cadre du procédé selon l'invention incluent, mais ne sont pas limitées à la chromatographique en phase gazeuse ou liquide couplée à un ou plusieurs détecteurs des marqueurs a) tels que détecteur de capture d'électrons, spectromètre de masse et/ou détecteur à ionisation de flamme.

La chromatographie en phase gazeuse est une des méthodes analytiques préférées pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ; elle permet de séparer des produits chimiques selon leur interaction avec la phase stationnaire de la colonne de chromatographie, soit à une température donnée constante, soit selon un programme donné de températures. Chaque composé chimique interagit différemment avec une phase stationnaire donnée dans la condition donnée de température et a donc dans ces conditions définies un temps de rétention donné. Une fois déterminé, le temps de rétention peut être utilisé pour identifier le marqueur a) tandis que l'aire du pic peut être utilisée pour déterminer la concentration du marqueur. La chromatographie gazeuse classique (GC) et la chromatographie gazeuse multidimensionnelle de type « heart-cutting » (GC-GC) couplée à un spectromètre de masse (MS) sont les méthodes analytiques préférées, la chromatographie gazeuse multidimensionnelle de type « heart-cutting » (GC-GC) qui permet une meilleure séparation est particulièrement préférée.

On peut également citer la chromatographie bidimensionnelle (GC*GC ou GC2D) dont un descriptif détaillé est disponible dans l'article intitulé « *Apport de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Chromatographie en phase gazeuse, GC×GC, chromatographie bidimensionnelle* », disponible sur www.spectrabiology.com/Documents/SA247_26-31.pdf.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION

Lorsque le procédé d'analyse selon l'invention utilise une méthode de chromatographie en phase gazeuse, les phases stationnaires utilisées pour séparer et

identifier les marqueurs a) selon l'invention sont en général des polymères siliconés dérivés de polysiloxane. Cette phase est greffée sur la colonne en silice. La polarité de la colonne peut être modifiée en substituant un groupement phényle ou cyanopropyle à un groupement méthyle.

5 Il existe d'autres phases beaucoup plus polaires à base de polyéthylène glycol. Elles sont greffées sur les parois en silice de la colonne. Les colonnes utilisées sont en général des colonnes capillaires.

Les détecteurs couplés à la chromatographie sont de préférence des détecteurs de spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse est une technique très sensible et
10 spécifique qui permet de détecter à partir des ions de la molécule à doser de très faible teneur (typiquement jusqu'à 1 ppm m/m), ces ions pouvant être spécifiques des marqueurs a) selon l'invention.

Les conditions opératoires de la chromatographie multidimensionnelle GC-GC, sont
15 en général les suivantes :

1) injection dans une 1^{ère} colonne de chromatographie d'un mélange liquide comprenant une composition hydrocarbonée liquide (par exemple un carburant ou un combustible liquide contenant la composition d'additifs définie plus haut) et un ou plusieurs marqueurs a) ;

20 2) séparation du ou des marqueurs a) et d'éventuels autres composés contenus dans le mélange ;

3) injection de la fraction dans une 2^{nde} colonne de chromatographie pour assurer la séparation complète de tous les composés, dont les marqueurs a), puis passage dans un spectromètre de masse permettant l'identification de façon spécifique de chaque composé,
25 (donc de chaque marqueur a)) et leur quantification éventuelle.

La longueur de la 1^{ère} colonne est en général comprise entre 5 à 60 mètres, et est de préférence plus courte que celle de la 2^{ème} colonne, qui va en général de 10 à 60 mètres.

L'injecteur est maintenu à une température suffisante pour assurer la vaporisation de tous les composés du mélange, cette température est typiquement comprise entre 200 et
30 350°C pour les mélanges hydrocarbonés à base de carburant ou de combustible liquide tels qu'essence, kérosène, gazole, fioul) et plus importante dans le cas d'huiles lubrifiantes.

L'analyse peut être effectuée à température constante, cette température pouvant varier entre 10°C et 300°C. L'analyse peut aussi être réalisée en utilisant la programmation de température. Dans ce cas le programme de température sera développé pour chaque type
35 d'échantillon analysé essence, gazole ...

EXEMPLES

Exemple 1

Dans cet exemple, on compare le spectre de chromatographie gazeuse GC-GC d'un carburant commercial de type gazole EN 590 et celui du même carburant gazole additivé avec 7 ppm m/m de 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5) (marqueur a)). Pour le carburant additivé avec le marqueur a), le spectrogramme montre un pic de rétention à 23,3 min, pic qui n'existe pas pour le carburant qui ne contient pas de marqueur a).

A l'aide d'un spectromètre de masse couplé à la GC-GC, on mesure une concentration en marqueur 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5) a) de 6,7 ppm m/m (moyenne obtenue à partir de 3 mesures ; répétabilité : 10%)

Exemple 2

Dans cet exemple, on compare le spectre de chromatographie gazeuse GC-GC d'un carburant commercial de type essence EN 228 et celui du même carburant essence additivé avec des quantités variables d'acétate de butyle (CAS 123-86-4) (marqueur a)) allant de 1 et 20 ppm m/m.

Pour chaque concentration en marqueur a), on mesure la surface du pic ; l'ensemble des données est réuni dans le tableau ci-dessous.

Concentration en marqueur a) dans le carburant essence (ppm m/m)	Surface du pic
1	2.688
5	18.997
10	45.446
15	73.669
20	99.343

A partir des données de ce tableau, on construit une droite de calibration (surface du pic = f (concentration en marqueur a)) qui permet de calculer, pour une surface de pic donnée, la concentration en marqueur a)) correspondante. La droite de calibration correspondante peut être représentée par l'équation suivante :

$$Y = 5175,8 * x - 4764,3 \quad R^2 = 0,9979$$

La valeur du coefficient de corrélation de la droite montre une bonne linéarité sur l'intervalle considéré.

Exemple 3

On prépare différents échantillons de gazole commercial EN 590 additivés avec des quantités variables de 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS

5413-60-5) (marqueur a)) allant de 1 à 20 ppm m/m. Pour chaque concentration en marqueur a), on mesure la surface du pic et on construit une droite de calibration (surface du pic = f (concentration en marqueur a)) qui peut être représentée par l'équation suivante :

$$Y = 0,00155 * x - 0,66999 \quad R^2 = 0,99895$$

5 On prépare également un échantillon du même gazole commercial auquel on ajoute 8,9 ppm m/m. Cet échantillon est ensuite stocké dans un flacon hermétiquement clos à température ambiante pendant 3 mois.

Au bout de 3 mois de stockage, un autre laboratoire mesure à nouveau par GC / MS la teneur du traceur 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5) dans l'échantillon et à l'aide de la droite de calibration la teneur en marqueur a) au
10 bout de 3 mois, est égale à 8,65 ppm m/m.

Cet exemple montre que le marqueur incorporé au carburant reste parfaitement détectable dans le temps et reste aussi parfaitement quantifiable.

Exemple 4

15 Cet exemple concerne un hydrocarbure liquide de type essence EN 228 contenant 2 marqueurs a) différents selon la présente invention : acétate de butyle (CAS 123-86-4) et caprate d'éthyle (CAS 110-38-3) et un procédé d'analyse de ces 2 marqueurs par GC/MS.

Le carburant EN228 contenant les 2 marqueurs a) est analysé par chromatographie gazeuse classique équipée d'une colonne capillaire polaire et couplée à un détecteur MS
20 (GC/MS).

A partir des données du chromatogramme et du spectrogramme réunies dans le tableau ci-dessous, on peut attribuer le temps de rétention à chacun des 2 marqueurs a) :

Marqueur a)	Temps de rétention
acétate de butyle (CAS 123-86-4),	7 minutes
caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)	27 minutes.

25 On constate que les 2 marqueurs se distinguent parfaitement l'un de l'autre par leur temps de rétention différent mais aussi des autres molécules contenues dans le carburant.

Exemple 5

Cet exemple illustre l'utilisation de marqueur a) selon l'invention dans une essence commerciale de type EN 228. Le marqueur est ajouté via un package d'additifs améliorant les
30 performances et est analysé en suivant la procédure décrite dans l'exemple 4.

Le marqueur, caprate d'éthyle (CAS 110-38-3) (marqueur a)) est incorporé dans un package d'additifs de performance commercial pour carburant essence contenant un détergent polymérique ; une huile porteuse synthétique et un mélange d'agents désémulsifiants. Le package additivé avec le marqueur a) résultant est incorporé dans un

carburant essence sans plomb commercial EN 228 au dosage de 500 ppm m/m). Par analyse par chromatographie gazeuse classique couplée à un détecteur spectromètre de masse (GC/MS) selon les conditions de l'exemple 4, le caprate d'éthyle (CAS 110-38-3) est détecté 27 minutes après l'injection. Tous les autres composants de l'essence détectables par le spectromètre de masse ont traversé la colonne de chromatographie soit avant ou après le marqueur a), donc avec des temps de rétention bien différents.

REVENDICATIONS

1. Composition liquide comprenant :

a) au moins un marqueur, choisi parmi les composés aliphatiques ou cycloaliphatiques
suivants :

▪ isobutyrate de tricyclodécényle (3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1
h-inden-5 (ou 6) -yl) (CAS 67634-20-2)

▪ propionate de tricyclodécényle (CAS 17511-60-3)

▪ acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)

▪ linalool d'éthyle (CAS 10339-55-6)

▪ acétate de prényle (CAS 1191-16-8)

▪ myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)

▪ acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)

▪ acétate de butyle (CAS 123-86-4),

▪ acétate de tricyclodécényle (4,7-méthano-1h-inden-6-ol,
3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-)(CAS 5413-60-5)

▪ caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)

b) un solvant ou un mélange de solvants,

c) et éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels pour carburants et/ou
combustibles hydrocarbonés liquides, choisis parmi les détergents, dispersants, améliorants
de combustion, anti-mousse, améliorants de conductivité, additifs anti-corrosion, additifs de
lubrifiante, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, agents chélatants et/ou
séquestrants de métaux, désémulsifiants, colorants, additifs de tenue à froid, passivateurs de
métaux, neutraliseurs d'acidité, marqueurs différents des marqueurs a),....

2. Utilisation d'au moins une composition liquide selon la revendication 1 pour marquer
les carburants et combustibles hydrocarbonés liquides dans lesquels elle est incorporée.

3. Carburants et combustibles hydrocarbonés liquides additivés avec au moins un
marqueur a), de préférence via au moins une composition telle que définie à la
revendication 1.

4. Procédé de détection qualitative d'au moins un marqueur a) tel que défini à la
revendication 1 dans un carburant ou combustible hydrocarboné liquide comprenant les
étapes suivantes :

• analyse d'un échantillon de carburant ou combustible liquide contenant au
moins un marqueur a) par une méthode analytique, de préférence la chromatographie
gazeuse, et avantageusement la chromatographie gazeuse multidimensionnelle,

• puis détection d'un ou plusieurs marqueurs a), de préférence par spectrométrie
de masse.

5. Procédé de détection qualitative et quantitative selon la revendication 4 comprenant une étape ultérieure de mesure de la concentration de chacun des marqueurs a) détecté au sein du carburant ou combustible liquide hydrocarboné, de préférence par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse.

6. Procédé de détection quantitative d'au moins un marqueur a) tel que défini à la revendication 1 dans un carburant ou combustible hydrocarboné liquide comprenant les étapes suivantes :

- analyse d'un échantillon de carburant ou combustible liquide contenant au moins un marqueur a) par une méthode analytique, de préférence la chromatographie gazeuse, et avantageusement la chromatographie gazeuse multidimensionnelle,,
• puis détection du ou des marqueurs a),
• et mesure de la concentration de chacun des marqueurs a) détecté au sein du carburant ou combustible liquide hydrocarboné, de préférence pas spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse.

7. Procédé de détection qualitative et éventuellement quantitative d'au moins un marqueur a) selon la revendication 5 par chromatographie multidimensionnelle couplée à un spectromètre de masse comprenant les étapes suivantes :

1) injection dans une 1^{ère} colonne de chromatographie d'un mélange liquide comprenant une composition hydrocarbonée liquide contenant un ou plusieurs marqueurs a) ;

2) séparation du ou des marqueurs a) et d'éventuels autres composés contenus dans le mélange ;

3) injection de la fraction dans une 2^{nde} colonne de chromatographie pour assurer la séparation complète de tous les composés, dont les marqueurs a),

4) puis passage dans un spectromètre de masse permettant l'identification de façon spécifique de chaque composé, (donc de chaque marqueur a)) et leur quantification éventuelle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/18 C10L1/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 984 983 A (ASGAONKAR ANJALI [US] ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16)	1-6
Y	column 4, lines 58-61; claim 1	7
X	EP 1 591 514 A2 (TOTAL FRANCE [FR]) 2 November 2005 (2005-11-02)	1,3
	paragraphs [0022], [0057]; claim 14	
X	EP 1 484 385 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD [MY]) 8 December 2004 (2004-12-08)	1,3
	paragraph [0017]	
X	WO 01/36354 A1 (RONYAK ALAN JEFFREY [US]) 25 May 2001 (2001-05-25)	1,3
	claim 18	
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2012

Date of mailing of the international search report

12/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052067

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/096790 A1 (BEHAN JOHN MARTIN [GB] ET AL) 24 April 2008 (2008-04-24) claim 1; table 1 -----	1,3
X	US 2009/253612 A1 (MUSHOCK STEVEN [US] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) paragraphs [0107], [0327], [0346] -----	1,3
A	US 4 141 692 A (KELLER JAMES L) 27 February 1979 (1979-02-27) abstract -----	1-7
X	DATABASE WPI Week 200423 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-247874 XP002655621, & WO 2004/014332 A1 (KAO CORP) 19 February 2004 (2004-02-19) abstract -----	1,3
A	WO 2010/039152 A1 (AUTHENTIX INC [US]; WILKINSON TIMOTHY G [GB]; DORLAND ERWIN [GB]) 8 April 2010 (2010-04-08) claims 1,6 -----	1-7
Y	US 3 862 120 A (ORELUP RICHARD B) 21 January 1975 (1975-01-21) example 12 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5984983	A	16-11-1999	NONE
EP 1591514	A2	02-11-2005	EP 1591514 A2 02-11-2005 FR 2869621 A1 04-11-2005
EP 1484385	A1	08-12-2004	NONE
WO 0136354	A1	25-05-2001	AT 291002 T 15-04-2005 AU 7853100 A 30-05-2001 CA 2391172 A1 25-05-2001 DE 60018793 D1 21-04-2005 DE 60018793 T2 06-04-2006 EP 1235768 A1 04-09-2002 ES 2239619 T3 01-10-2005 WO 0136354 A1 25-05-2001
US 2008096790	A1	24-04-2008	EP 2084254 A1 05-08-2009 JP 2010507712 A 11-03-2010 US 2008096790 A1 24-04-2008 US 2011130323 A1 02-06-2011
US 2009253612	A1	08-10-2009	EP 2106704 A1 07-10-2009 US 2009253612 A1 08-10-2009
US 4141692	A	27-02-1979	NONE
WO 2004014332	A1	19-02-2004	AU 2003254898 A1 25-02-2004 CN 1674862 A 28-09-2005 CN 101579292 A 18-11-2009 CN 102357061 A 22-02-2012 DE 20321867 U1 13-12-2011 EP 1552814 A1 13-07-2005 EP 2020225 A2 04-02-2009 JP 2009209159 A 17-09-2009 TW I343820 B 21-06-2011 US 2005245407 A1 03-11-2005 WO 2004014332 A1 19-02-2004
WO 2010039152	A1	08-04-2010	NONE
US 3862120	A	21-01-1975	BE 807508 A1 20-05-1974 CA 990716 A1 08-06-1976 CH 606306 A5 31-10-1978 DE 2355385 A1 12-06-1974 ES 420469 A1 16-06-1976 FR 2212390 A1 26-07-1974 GB 1394018 A 14-05-1975 IT 1002173 B 20-05-1976 JP 1085216 C 25-02-1982 JP 1146254 C 12-05-1983 JP 49088925 A 26-08-1974 JP 50142625 A 17-11-1975 JP 56017390 B 22-04-1981 JP 57036940 B 06-08-1982 LU 68949 A1 05-07-1974 NL 7315382 A 11-06-1974 US 3862120 A 21-01-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/052067

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L1/18 C10L1/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 984 983 A (ASGAONKAR ANJALI [US] ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16)	1-6
Y	colonne 4, ligne 58-61; revendication 1 -----	7
X	EP 1 591 514 A2 (TOTAL FRANCE [FR]) 2 novembre 2005 (2005-11-02) alinéas [0022], [0057]; revendication 14 -----	1,3
X	EP 1 484 385 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD [MY]) 8 décembre 2004 (2004-12-08) alinéa [0017] -----	1,3
X	WO 01/36354 A1 (RONYAK ALAN JEFFREY [US]) 25 mai 2001 (2001-05-25) revendication 18 ----- -/-	1,3
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 mars 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/04/2012
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 Bertrand, Samuel

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/096790 A1 (BEHAN JOHN MARTIN [GB] ET AL) 24 avril 2008 (2008-04-24) revendication 1; tableau 1 -----	1,3
X	US 2009/253612 A1 (MUSHOCK STEVEN [US] ET AL) 8 octobre 2009 (2009-10-08) alinéas [0107], [0327], [0346] -----	1,3
A	US 4 141 692 A (KELLER JAMES L) 27 février 1979 (1979-02-27) abrégé -----	1-7
X	DATABASE WPI Week 200423 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-247874 XP002655621, & WO 2004/014332 A1 (KAO CORP) 19 février 2004 (2004-02-19) abrégé -----	1,3
A	WO 2010/039152 A1 (AUTHENTIX INC [US]; WILKINSON TIMOTHY G [GB]; DORLAND ERWIN [GB]) 8 avril 2010 (2010-04-08) revendications 1,6 -----	1-7
Y	US 3 862 120 A (ORELUP RICHARD B) 21 janvier 1975 (1975-01-21) exemple 12 -----	7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/052067

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5984983	A	16-11-1999	AUCUN	
EP 1591514	A2	02-11-2005	EP 1591514 A2	02-11-2005
			FR 2869621 A1	04-11-2005
EP 1484385	A1	08-12-2004	AUCUN	
WO 0136354	A1	25-05-2001	AT 291002 T	15-04-2005
			AU 7853100 A	30-05-2001
			CA 2391172 A1	25-05-2001
			DE 60018793 D1	21-04-2005
			DE 60018793 T2	06-04-2006
			EP 1235768 A1	04-09-2002
			ES 2239619 T3	01-10-2005
			WO 0136354 A1	25-05-2001
US 2008096790	A1	24-04-2008	EP 2084254 A1	05-08-2009
			JP 2010507712 A	11-03-2010
			US 2008096790 A1	24-04-2008
			US 2011130323 A1	02-06-2011
US 2009253612	A1	08-10-2009	EP 2106704 A1	07-10-2009
			US 2009253612 A1	08-10-2009
US 4141692	A	27-02-1979	AUCUN	
WO 2004014332	A1	19-02-2004	AU 2003254898 A1	25-02-2004
			CN 1674862 A	28-09-2005
			CN 101579292 A	18-11-2009
			CN 102357061 A	22-02-2012
			DE 20321867 U1	13-12-2011
			EP 1552814 A1	13-07-2005
			EP 2020225 A2	04-02-2009
			JP 2009209159 A	17-09-2009
			TW I343820 B	21-06-2011
			US 2005245407 A1	03-11-2005
			WO 2004014332 A1	19-02-2004
WO 2010039152	A1	08-04-2010	AUCUN	
US 3862120	A	21-01-1975	BE 807508 A1	20-05-1974
			CA 990716 A1	08-06-1976
			CH 606306 A5	31-10-1978
			DE 2355385 A1	12-06-1974
			ES 420469 A1	16-06-1976
			FR 2212390 A1	26-07-1974
			GB 1394018 A	14-05-1975
			IT 1002173 B	20-05-1976
			JP 1085216 C	25-02-1982
			JP 1146254 C	12-05-1983
			JP 49088925 A	26-08-1974
			JP 50142625 A	17-11-1975
			JP 56017390 B	22-04-1981
			JP 57036940 B	06-08-1982
			LU 68949 A1	05-07-1974
			NL 7315382 A	11-06-1974
			US 3862120 A	21-01-1975