



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/06/25
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/01/06
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/07/25
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/12/09
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2010/052922
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/001352
(30) Priorité/Priority: 2009/07/03 (FR0903278)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10L 1/18* (2006.01),
C10L 10/14 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
CHEVROT, ERWAN, FR;
DALIX, LAURENT, FR;
TORT, FREDERIC, FR
(73) Propriétaire/Owner:
TOTAL RAFFINAGE MARKETING, FR
(74) Agent: BARRIGAR INTELLECTUAL PROPERTY LAW

(54) Titre : TERPOLYMERE ETHYLENE/ACETATE DE VINYLE/ESTERS INSATURES COMME ADDITIF AMELIORANT LA TENUE A FROID DES HYDROCARBURES LIQUIDES COMME LES DISTILLATS MOYENS ET LES CARBURANTS OU COMBUSTIBLES

(54) Title: ETHYLENE/VINYL ACETATE/UNSATURATED ESTERS TERPOLYMER AS AN ADDITIVE FOR IMPROVING THE RESISTANCE TO COLD OF LIQUID HYDROCARBONS SUCH AS MIDDLE DISTILLATES AND FUELS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne l'utilisation comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité de carburants d'au moins un copolymère comprenant : de 81 à 87 % en moles d'au moins une alpha-oléfine, de préférence d'au moins l'éthylène, de 10,5 à moins de 12 % en moles d'au moins un ester vinylique, de préférence d'au moins l'acétate de vinyle, de 1 à 8 % en moles d'au moins un ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé, de préférence d'au moins l'acrylate d'éthyl-2, hexyle.



(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
6 janvier 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/001352 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/18 (2006.01) *C10L 10/14* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2010/052922

(22) Date de dépôt international :
25 juin 2010 (25.06.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0903278 3 juillet 2009 (03.07.2009) 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) :
CHEVROT, Erwan [FR/FR]; 90 rue du Puits Vieux,
F-69800 Saint Priest (FR). **DALIX, Laurent** [FR/FR]; La
Panissière, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR). **TORT,**
Frédéric [FR/FR]; N°2 Clos de la Pinette, F-69530
Brignais (FR).

(74) Mandataires : **HIRSCH, Marc-Roger** et al.; Hirsch &
Associés, 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, RO, RS, RU, 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, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : ETHYLENE/VINYL ACETATE/UNSATURATED ESTERS TERPOLYMER AS AN ADDITIVE FOR IMPROVING THE RESISTANCE TO COLD OF LIQUID HYDROCARBONS SUCH AS MIDDLE DISTILLATES AND FUELS

(54) Titre : TERPOLYMERE ETHYLENE/ACETATE DE VINYLE/ESTERS INSATURES COMME ADDITIF AMELIORANT LA TENUE A FROID DES HYDROCARBURES LIQUIDES COMME LES DISTILLATS MOYENS ET LES CARBURANTS OU COMBUSTIBLES

(57) Abstract : The invention relates to the use, as an additive improving the resistance to cold and carbide filterability of fuels, of at least one copolymer including: 81 to 87 mol % of at least one alpha-olefin, preferably of at least ethylene; 10.5 to less than 12 mol % of at least one vinyl ester, preferably of at least vinyl acetate; and 1 to 8 mol % of at least one alpha-beta unsaturated monocarboxylic acid ester, preferably of at least ethyl-2 or hexyl acrylate.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité de carburants d'au moins un copolymère comprenant : de 81 à 87 % en moles d'au moins une alpha-oléfine, de préférence d'au moins l'éthylène, de 10,5 à moins de 12 % en moles d'au moins un ester vinylique, de préférence d'au moins l'acétate de vinyle, de 1 à 8 % en moles d'au moins un ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé, de préférence d'au moins l'acrylate d'éthyl-2, hexyle.



WO 2011/001352 A1

**TERPOLYMERE ETHYLENE/ACETATE DE VINYLE /ESTERS INSATURES COMME
ADDITIF AMELIORANT LA TENUE A FROID DES HYDROCARBURES LIQUIDES
COMME LES DISTILLATS MOYENS ET LES CARBURANTS OU COMBUSTIBLES**

5 **Domaine technique.**

L'invention concerne l'utilisation de copolymères d'alpha-oléfine, d'ester vinylique et d'ester d'acide carboxylique alpha, beta insaturé comme additifs améliorant la tenue à froid de carburants et lubrifiants ainsi que les fuel-oils et les packages contenant ces copolymères.

Art antérieur.

10 A température réduite, les compositions d'hydrocarbures, notamment à base de type distillats moyens contenant des cires paraffiniques, tels que par exemple les carburants diesel et les fiouls pour chauffage présentent une diminution significative de leurs propriétés d'écoulement. Il est bien connu que la cristallisation des paraffines est un facteur limitatif de l'utilisation des distillats moyens. Aussi, il est important de préparer des carburants diesel adaptés aux
15 températures auxquelles ils seront utilisés dans les véhicules motorisés, c'est-à-dire au climat environnant. Généralement, une opérabilité à froid des carburants à -10°C est suffisante dans de nombreux pays chauds ou tempérés. Mais dans des pays de climat froid, comme les pays scandinaves, le Canada et les pays d'Asie du Nord, on peut atteindre des températures d'utilisation des carburants bien inférieures à -20°C. Il en est de même pour les fiouls domestiques stockés à
20 l'extérieur des bâtiments (maisons, immeubles, ...). Cette adéquation de l'opérabilité à froid des carburants de type distillats moyen est importante, notamment au démarrage à froid des moteurs. Si les 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, les
25 paraffines précipitent en fond de cuve et peuvent être entraînées et obstruer les conduites en amont de la pompe et du système d'alimentation de la chaudière (gicleur et filtre). Il est évident que la présence de solides, tels que les cristaux de paraffines, empêche la circulation normale du distillat moyen.

30 Pour améliorer leur circulation soit dans le moteur, soit vers les chaudières, plusieurs types d'additifs ont vu le jour.

Dans un premier temps, l'industrie pétrolière s'est attachée au développement des additifs dits fluidifiants à froid (en anglais cold flow improvers ou CFI) favorisant la dispersion des cristaux de paraffines et les empêchant ainsi de s'organiser en réseaux de grande taille, responsables de l'obstruction des pores de filtre. Ces additifs agissent essentiellement sur la

température limite de filtrabilité (TLF) et le point d'écoulement, mais ne modifient pas le point de trouble.

L'art antérieur a décrit de nombreux additifs CFI (voir par exemple US 3 048 479, US 3 627 838, US 3 790 359, US 3 961 961, EP 261 957) qui sont en général des copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA),
5 éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle.

Pour améliorer les propriétés des CFI conventionnels, l'art antérieur propose également des mélanges d'additifs conventionnels CFI de type éthylène/ester insaturé avec des agents
10 lubrifiants (esters d'acide mono- ou polycarboxylique et de mono- ou polyalcools (voir par exemple EP 721 492), avec des agents anti-sédimentation (voir par exemple FR 2 490 669), avec des éthers (voir par exemple US 3 999 960, EP187 488).

On trouve également des additifs CFI améliorés qui sont des terpolymères ou des copolymères dérivant de plus de 3 monomères distincts.

15 Par exemple, US 6 509 424 décrit un procédé de préparation de terpolymères d'éthylène et d'au moins deux composés contenant des insaturations éthyléniques, tels que des esters vinyliques, des esters (méth)acryliques, des éthers alkyl vinyliques dans un réacteur tubulaire. Ces terpolymères peuvent être utilisés comme additifs améliorant l'écoulement à froid des pétroles et des distillats de pétrole.

20 US 3 642 459 décrit des terpolymères comprenant 40 à 89 % en poids d'éthylène, 10 à 40 % en poids d'ester vinylique dérivé d'acide carboxylique à courte chaîne (C2-C4), tel que l'acétate de vinyle, et de monoesters insaturés ayant une chaîne alkyle en C10-C22) ; ces terpolymères sont utilisés comme additifs pour abaisser le point d'écoulement de distillats de pétrole et comme agents anti-cires et d'améliorer leur filtrabilité.

25 US 4 156 434 décrit des terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'ester acrylique dérivant d'alcool en C12-C24 qui abaissent le point d'écoulement des carburants dans lesquels ils sont incorporés mais rien n'est dit sur l'amélioration de la filtrabilité à froid de ces additifs.

WO 2005/054314 décrit des terpolymères d'alpha oléfine, d'ester vinylique et d'ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé utilisables. Sont exemplifiés des terpolymères,
30 particulièrement préférés par le déposant, qui contiennent plus de 80 % en moles d'éthylène et moins de 9 % en moles d'acétate de vinyle. Or, ces terpolymères contenant moins de 9 % en moles d'acétate de vinyle, bien qu'ayant un effet sur la diminution de la TLF pour des distillats moyens contenant plus de 18 % de n-paraffines, ne sont pas satisfaisants pour ce qui concerne d'une part la solubilité et d'autre part la tendance au colmatage (ou filtrabilité à température
35 ambiante) : on constate des colmatages de filtre dommageables.

EP 1.391.498 décrit des additifs améliorant la fluidité à basse température de distillats moyens qui sont des polymères vinyliques (A), de préférence des copolymères éthylène-ester vinylique, dont la quantité de matières insolubles dans l'hexane dépasse 60 % en poids à -20°C et est inférieure à 30 % en poids à 10°C ; les exemples de EP 1.391.498 montrent clairement que la température de filtrabilité (CFPP) est abaissée pour des copolymères et terpolymères dont la quantité de matière insoluble dans l'hexane dépasse 60 % en poids à -20°C et est inférieure à 30 % en poids à 10°C par rapport aux copolymères et terpolymères ayant les mêmes unités de récurrence présentes dans les mêmes proportions mais dont la quantité de matières insolubles dans l'hexane est en dehors de la plage revendiquée ; les copolymères exemplifiés sont des copolymères EVA et des terpolymères éthylène-acétate de vinyle-néodécanoate ou 2-éthylhexanoate de vinyle.

Il existe un besoin non résolu d'additifs pour améliorer la tenue à froid des carburants (TLF et point d'écoulement) tout en réduisant voire en éliminant le risque de colmatage, de manière à éviter de boucher les filtres des systèmes d'alimentation des moteurs ou chaudières (système d'injection et réservoirs).

Description de l'invention

La présente invention concerne l'utilisation de copolymères comme additifs améliorant la tenue à froid des carburants (additifs CFI) ; ces copolymères contiennent des unités dérivés d'au moins une alpha-oléfine, d'au moins un ester vinylique et d'au moins un ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé, et sont de préférence des terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'acrylate d'éthyl-2, hexyle.

Les copolymères selon l'invention utilisables comme additifs CFI comprennent :

- de 81 à 87 % en moles d'au moins une alpha-oléfine, de préférence d'au moins l'éthylène,
- de 10,5 à moins de 12 % en moles d'au moins un ester vinylique, de préférence d'au moins l'acétate de vinyle,
- de 1 à 8,5 % en moles d'au moins un ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé, de préférence d'au moins l'acrylate d'éthyl-2, hexyle.

De manière préférée, les copolymères utilisables comme additifs CFI sont inscrits dans un quadrilatère ABCD dans lequel A, B, C et D représentent les sommets dudit quadrilatère et correspondent aux pourcentages molaires d'au moins l'ester vinylique et d'au moins l'ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé :

A : 12 ; 1

B : 12 ; 6

C : 10,5 ; 4

D : 10,5 ; 8,5.

De manière avantageuse, les copolymères utilisables comme additifs CFI sont inscrits dans un quadrilatère A_1BC_1D dans lequel A_1 , B, C_1 et D représentent les sommets dudit quadrilatère et correspondent aux pourcentages molaires d'au moins l'ester vinylique et d'au moins l'ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé :

- 5 A_1 : 12 ; 2
 B : 12 ; 6
 C_1 : 10,5 ; 5
 D : 10,5 ; 8,5.

10 Les copolymères selon l'invention qui sont des copolymères statistiques ont une masse moléculaire en nombre (Mw) mesurée par GPC en général comprise entre 3 000 et 30 000, et une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) mesurée par GPC en général comprise entre 1 000 et 15 000.

15 Ces copolymères peuvent être préparés de manière connue par tout procédé de polymérisation, (voir par exemple, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} Edition, "Waxes", Vol. A 28, p.146 ; US 3 627 838; EP 7 590) notamment par polymérisation radicalaire, de préférence sous haute pression, typiquement de l'ordre de 1 000 à 3 000 bars (100 à 300 MPa), de préférence de 1 500 à 2 000 bars (150 à 200 MPa), les températures de réaction allant en général de 160 à 320°C, de préférence de 200 à 280°C, et en présence d'au moins un initiateur radicalaire choisi en général parmi les peroxydes organiques et/ou les composés oxygénés ou
20 azotés, et d'un régulateur de poids moléculaire (cétone ou aldéhyde aliphatique, ...). Les copolymères peuvent par exemple être préparés dans un réacteur tubulaire selon le procédé décrit dans US 6 509 424.

25 Les compositions à base d'hydrocarbures dans lesquels les copolymères selon l'invention sont incorporés, sont choisis parmi tous types de fiouls ou carburants, tels carburants diesel, fiouls domestiques pour installations de chauffage (FOD), kérosène, fiouls d'aviation, fiouls lourds, etc ...

 En général la teneur en soufre des compositions d'hydrocarbures est inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm et avantageuse sans soufre.

30 Les compositions à base d'hydrocarbures 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 peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus
35 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 esters d'huiles végétales et animales ou leurs mélanges.

5 Les compositions d'hydrocarbures peuvent également contenir des distillats issus des opérations de raffinage plus complexes que ceux issus de la distillation directe des hydrocarbures qui peuvent par exemple provenir des procédés de craquage, hydrocraquage et/ou craquage catalytique et des procédés de viscoréduction.

Elles peuvent également contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on
10 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,
- 15 - les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL,
- et les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales,
- ou encore les biodiesel d'origine animale et/ou végétale.

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

Les copolymères tels que définis précédemment de Mw comprise entre 5 000 et 27 000 et de Mn comprise entre 1 500 et 22 000, de préférence de Mw comprise entre 5 000 et 25 000 et de
25 Mn comprise entre 1 500 et 20 000 sont particulièrement efficaces lorsqu'ils sont incorporés à des distillats moyens légers et/ou à basse teneur en soufre (typiquement inférieure à 50 ppm) et/ou à température de cristallisation commençante basse (typiquement pouvant aller jusqu'à -20°C). Par distillats moyens légers, on entend des distillats dont le contenu en n-paraffines ayant 24 atomes de carbone ou plus va de 0 à environ inférieur à 0,7 % en poids de la composition
30 totale de carburant ; dont les n-paraffines en C18-C23 représentent environ 3 à environ 5 % du poids total du carburant et dont le rapport massique des n-paraffines en C18-C23 par rapport aux paraffines en C24 et plus va en général de 10 à 35.

Les copolymères de Mw comprise entre 5 000 et 10 000 et de Mn comprise entre 1 500 et 8 000, de préférence de Mw comprise entre 5 000 et 8 000 et de Mn comprise entre 1 500 et
35 5 000 sont particulièrement efficaces lorsqu'ils sont incorporés à des distillats moyens lourds

et/ou à température de cristallisation commençante plutôt élevée (typiquement pouvant aller de 0 à 15°C). Par distillats moyens lourds, on entend des distillats dont le contenu en n-paraffines ayant 24 atomes de carbone ou plus va d'environ 0,7 à environ 2% en poids de la composition totale de carburant ; dont les n-paraffines en C18-C23 représentent environ 1 à environ 10 % du poids total du carburant et dont le rapport massique des n-paraffines en C18-C23 aux paraffines en C24+ va en général de 1 à 10.

Les copolymères peuvent être ajoutés tels quels dans les compositions d'hydrocarbures ou de manière préférentielle sous forme de solutions concentrées, en particulier des solutions contenant de 50 à 80 %, de préférence de 60 à 70 % en poids de copolymère(s) dans un solvant, tel que les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, seuls ou en mélange (naphta, kérosène, fractions d'hydrocarbures, telles que solvant Solvesso, hydrocarbures paraffiniques, tels que pentane, hexane.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions d'hydrocarbures comprennent de 10 à 5 000 ppm en poids d'au moins un copolymère décrit plus haut éventuellement, de préférence de 100 à 1 000 ppm, et avantageusement de 150 à 500 ppm.

Outre les additifs CFI ou additifs de tenue à froid décrits plus haut, les compositions d'hydrocarbures peuvent également contenir un ou plusieurs autres additifs différents des copolymères selon l'invention, choisis parmi les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, des agents anti-mousse, des biocides, des réodorants, des additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, des agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la température limite de filtrabilité, des agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

Parmi ces additifs, on peut citer particulièrement :

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'aroyle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-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 EP 861 882, EP 663 000, EP 736 590 ;

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 et les polyétheramines. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 938 535.

d) additif de lubrification ou agent anti-usure, 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, 5 WO 98/04656, EP 915 944, FR 2 772 783, FR 2 772 784.

e) les additifs de point de 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 10 58, EP 271 385, EP 291367 ;

f) les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl 15 phénol. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP 593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178.

g) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP 573 490. ;

h) d'autres additifs CFI améliorant la tenue à froid et la filtrabilité, tels que les 20 copolymères EVA et/ou EVP.

Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 100 à 1 000 ppm (chacun).

Les additifs de tenue à froid améliorés selon l'invention peuvent être ajoutés dans les compositions d'hydrocarbures au sein de la raffinerie, et/ou être incorporés en aval de la raffinerie, éventuellement en mélange avec d'autres additifs, sous forme de package ou paquet 25 d'additifs.

Exemples

Dans un réacteur tubulaire, on synthétise par polymérisation radicalaire sous haute pression (1 400 à 2 500 bars (140 à 250 MPa) et à une température de polymérisation de 200 à 30 280°C des terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'acrylate d'éthyl-2, hexyle. La synthèse est réalisée en utilisant un aldéhyde aliphatique (propanal) pour contrôler les masses moléculaires et en utilisant des peroxydes comme initiateurs de polymérisation. Dans le tableau 1 ci-dessous, sont indiquées les Mn et Mw des terpolymères synthétisés ainsi que leurs pourcentages des monomères.

Tableau 1 : Caractéristiques des polymères synthétisés

Copolymère	[acétate de vinyle]		[acrylate d'éthyl-2 hexyle]		Mn	Mw
	% poids	%moles	% poids	% moles		
6 (comparatif)	13,3	6,6	22,1	5,1	12 627	14 610
7 (comparatif)	13,1	6,5	22,4	5,2	8 842	10 460
12 (comparatif)	27,6	13,7	20,7	4,8	11180	13255
13 (comparatif)	28,4	14,1	20,4	4,7	12100	14372
16 (comparatif)	19,3	9,6	21,5	5	4 498	8 443
18 (comparatif)	36,7	17	3,5	0,8	10000	11000
17	19	10,4	30,8	7,9	12000	15000
19 (comparatif)	28	11	0	0	3000	8000
20 (comparatif)	30,5	12	0	0	4000	9000

On évalue l'aptitude à l'amélioration de la tenue à froid de ces terpolymères en les incorporant dans des 2 distillats de type gazole moteur appelé GOM 1 et GOM 2 dont les caractéristiques sont réunies dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Caractéristiques des carburants

Distillation ASTM D86	GOM 1	GOM 2
T90-T20 (°C)	129,6	100,4
PF-T90 (°C)	19,5	24,9
T95 (°C)	353,5	362,4
Point de trouble(°C) NF EN 23015	-6	-4
TLF (°C) EN 116	-6	-7
Point d'écoulement (°C) NF T 60105	-15	-10
Teneur en Paraffines (% masse) Chromatographie	14,72	14,68
TCC (°C) IP 389	-6,2	-6,3
Teneur en soufre (ppm) EN ISO 20846	18,6	38

On incorpore 400 ppm en poids de chaque copolymère ci-dessous dans le distillat de type gazole moteur appelé GOM 1 puis on mesure l'indice de colmatage FBT (Filter Blocking

Tendency) selon la norme IP 387. Le GOM 1 non additivé présente un indice de colmatage FBT de 1,01. On constate que le terpolymère 17 selon l'invention permet de ne pas dégrader la tendance au colmatage du GOM 1 c'est-à-dire que le GOM 1 additivé avec 400 ppm de terpolymère présente un FBT inférieur à 1,41. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

5

Tableau 3 Tendance au colmatage (IP387) du GOM 1 additivé à 400 ppm des différents terpolymères.

Additif ajouté	Indice de colmatage FBT (IP 387)
6 (comparatif)	6,08
7 (comparatif)	6,08
12 (comparatif)	1,01
13 (comparatif)	1,03
16 (comparatif)	5,1
17	1,0
18 (comparatif)	1,24
19 (comparatif)	5,1
20 (comparatif)	1,9

10

On mesure l'efficacité en tenue à froid TLF des terpolymères incorporés dans les GOM 1 et GOM 2 à la concentration de 210 ppm ; les résultats sont réunis dans le tableau 4.

Tableau 4 : Tests d'efficacité TLF sur 2 gazoles à basse teneur en soufre.

Additif ajouté	Mesures de TLF(°C) EN 116	
	GOM 1	GOM 2
	210 ppm	210 ppm
Sans additif	-6	-5
6		-15
7	-16	-15
12	-7	-4
13	-7	-5
17	-19	-
18	-7	-
19	-15	-
20	-16	-

15

On constate que le terpolymère 17 selon l'invention est le plus efficace sur le gazole GOM 1. Par ailleurs, à partir des résultats du tableau 3, on constate que le terpolymère 17 ajouté à raison de 400 ppm dans le GOM 1 ne dégrade pas la tendance au colmatage. Ceci, n'est pas le cas des terpolymères comparatifs 6 ; 7 ; 16 et 18 selon WO 2005/054314 qui dégradent fortement la
5 tendance au colmatage mesurée selon l'IP 387 et ne sont pas aussi efficaces en TLF que l'additif 17 de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité sans dégradation de la tendance au colmatage des distillats moyens d'au moins un copolymère
5 comprenant
- de 81 à 87% en moles d'au moins une alpha-oléfine,
 - de 10,5 à moins de 12% en moles d'au moins un ester vinylique,
 - de 1 à 8,5% en moles d'au moins un ester d'acide mono carboxylique
alpha-beta insaturé.
- 10
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère comprend :
- de 81 à 87% en moles d'éthylène,
 - de 10,5 à moins de 12% en moles d'acétate de vinyle,
 - de 1 à 8,5% en moles d'acrylate d'éthyle-2-hexyle.
- 15
3. Utilisation comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité de carburants d'au moins un copolymère selon la revendication 1 ou 2 inscrit dans un quadrilatère ABCD dans lequel A, B, C et D représentent les sommets dudit quadrilatère et correspondent aux pourcentages molaires d'au moins l'ester vinylique et d'au moins
20 l'ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé :
- A : 12 ; 1
B : 12 ; 6
C : 10,5 ; 4
D : 10,5 ; 8,5.
- 25
4. Utilisation comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité de carburants d'au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 inscrit dans un quadrilatère A₁BC₁D dans lequel A₁, B, C₁ et D représentent les sommets dudit
30 quadrilatère et correspondent aux pourcentages molaires d'au moins l'ester vinylique et d'au moins l'ester d'acide mono carboxylique alpha-beta insaturé :
- A₁ : 12 ; 2
B : 12 ; 6
C₁ : 10,5 ; 5
D : 10,5 ; 8,5.
- 35

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 d'au moins un terpolymère comprenant des motifs dérivés d'éthylène, des motifs dérivés d'acétate de vinyle et des motifs dérivés d'acrylate d'éthyl-2, hexyle.
- 5 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 d'au moins un copolymère de masse moléculaire en nombre (Mw) mesurée par GPC comprise entre 3 000 et 30 000, et une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) mesurée par GPC en général comprise entre 1 000 et 20 000.
- 10 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les distillats moyens sont choisis parmi les carburants diesel, fiouls domestiques pour installations de chauffage (FOD), kérosène, fiouls d'aviation, fiouls lourds.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 d'au moins un
15 copolymère comme additif améliorant la tenue à froid et la filtrabilité de carburants dont la teneur en soufre est inférieure à 5 000 ppm.
9. Composition d'hydrocarbures comprenant une quantité majoritaire d'un distillat moyen de température d'ébullition allant de 100 à 500°C et une quantité
20 minoritaire d'au moins un copolymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient de 0 à 100 % en poids de biodiesel d'origine animale et/ou végétale.
- 25 11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi les carburants diesel, fiouls domestiques pour installations de chauffage (FOD), kérosène, fiouls d'aviation, et fiouls lourds.
- 30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 5 000 ppm en poids d'au moins un copolymère tel que défini aux revendications 1 à 6.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée
35 en ce qu'elle comprend un ou plusieurs autres additifs différents des copolymères selon l'invention, choisis parmi les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, des agents anti-mousse, des biocides, des réodorants, des additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité,

des agents d'aide à la combustion, les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la température limite de filtrabilité, des agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et les agents modifiant la conductivité.