

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 019 182**

②1 N° d'enregistrement national : **14 52614**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 95/00 (2013.01), E 01 C 7/18**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 27.03.14.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.10.15 Bulletin 15/40.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : **TOTAL RAFFINAGE CHIMIE — FR.**

⑦2 Inventeur(s) : **BOLLIET CHRISTOPHE, VENDRELL  
GLORIA et SEGUELA MATTHIEU.**

⑦3 Titulaire(s) : **TOTAL RAFFINAGE CHIMIE.**

⑦4 Mandataire(s) : **CABINET FEDIT LORIOT.**

⑤4 **COMPOSITION DE BASES BITUME POUR LA FABRICATION DE BITUME COMPRENANT UN RESIDU  
SLURRY.**

⑤7 L'invention concerne une composition de bases bitume  
comprenant au moins:

a. de 70 à 99% en poids d'au moins une base bitume  
ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale à  $220 \cdot 10^{-1}$   
mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à  
35°C

b. de 1 à 30 % en poids d'au moins un résidu slurry issu  
d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry, ledit résidu  
slurry ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale 50.  
 $10^{-1}$  mm, un point de ramollissement supérieur ou égal à  
50°C.

La présente invention permet ainsi de valoriser un résidu  
sous vide slurry ultime pour une utilisation pour la fabrication  
de bitume routier.

**FR 3 019 182 - A1**



## COMPOSITION DE BASES BITUME POUR LA FABRICATION DE BITUME COMPRENANT UN RESIDU SLURRY

### DESCRIPTION

#### Domaine technique

La présente invention appartient au domaine des bitumes, notamment destinés à la construction routière ou au génie civil.

5 La présente invention concerne une composition de bases bitume comprenant une première base bitume et une deuxième base qui est un résidu issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry (sous forme de suspension).

10 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un résidu issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry dans un bitume.

#### État de la technique

15 Le bitume est le principal constituant hydrocarboné utilisé dans le domaine de la construction routière ou du génie civil. Un bitume peut être défini comme étant un mélange de plusieurs « bases bitume ». Deux ou plusieurs bases bitumes peuvent être mélangées pour former une composition de bases bitumes. Une composition de bases bitume peut former un bitume. Deux ou plusieurs compositions de bases bitume  
20 peuvent également être mélangées pour obtenir un bitume.

Afin de produire des « bases bitume », on sélectionne habituellement des bruts dits « à bitumes » en fonction de leur aptitude à produire lesdites bases. Ainsi, parmi tous les pétroles bruts référencés, seuls moins de 10 % permettent de produire des « bases  
25 bitume ». Lesdites bases sont généralement obtenues à partir de résidus issus de la distillation du pétrole brut atmosphérique et/ou sous vide. Les principaux critères de choix des bruts à bitumes sont :

- Les caractéristiques techniques des bases bitume issues de ces bruts : pénétrabilité, viscosité, point de ramollissement, etc...
- 30 • L'adéquation avec les unités des raffineries en particulier les rendements par rapport aux températures de coupe des distillations sous vide.

La production de bitumes à partir de bruts à bitume nécessite ainsi de faire fonctionner les unités pendant une durée déterminée et de

les adapter à ces bruts particuliers, ce qui augmente les coûts opérationnels.

Il est également connu d'utiliser des résidus issus d'un procédé de viscoréduction comme base bitume, l'objectif étant alors d'avoir une  
5 base disponible à moindre coût. Cependant, les propriétés de ces résidus viscoréduits n'en font pas des produits particulièrement recherchés. En effet, on constate que l'incorporation de ces résidus viscoréduits n'améliore pas les propriétés des bitumes.

Il est également possible d'utiliser en tant que base bitume, des  
10 résidus issus du procédé d'hydrocraquage décrit dans le brevet US 4,904,305 de Nova Husky Research Corporation, appelé aussi procédé « H-Oil ». Le produit obtenu à partir de ce résidu est un produit non-fini utilisable en tant qu'additif ayant pour action d'éviter le désenrobage d'un liant bitumineux lorsqu'il est incorporé à un bitume  
15 mais sans propriété particulière quant à la dureté et à la viscosité. Autrement dit, le produit obtenu à partir de ce résidu n'est pas une base bitume au sens de la présente invention.

Pour pouvoir être utilisés dans le domaine de la construction  
20 routière ou du génie civil, les bitumes doivent présenter certaines propriétés physico-chimiques. Une des propriétés les plus importantes est la dureté du bitume; celle-ci aux températures d'usage doit être suffisamment élevée pour éviter la formation d'ornières provoquée par le trafic. Une autre caractéristique très importante est la viscosité du  
25 bitume; le bitume doit être suffisamment fluide à des températures les moins élevées possibles pour permettre son application et limiter les émissions de fumées lors de son application. La mise en œuvre d'une base bitume nécessite donc de conjuguer à la fois la dureté du bitume à la température ambiante et une faible viscosité à chaud.

30 Une manière d'ajuster la dureté des bitumes est de mettre en œuvre des procédés couteux :

- Après distillation atmosphérique des bruts à bitume, on procède à une distillation sous vide du résidu en augmentant la température de coupe ou en opérant à plus basse pression de façon à  
35 éliminer les fractions légères. Mais cette technique n'est pas toujours suffisamment efficace et les fractions lourdes ne sont jamais totalement exemptes de fractions légères.

• Un second moyen pour durcir un bitume est de le souffler. Les bitumes soufflés sont fabriqués dans une unité de soufflage, en faisant passer un flux d'air et/ou d'oxygène à travers un bitume que l'on souhaite durcir. Cette opération peut être menée en présence d'un catalyseur d'oxydation, par exemple de l'acide polyphosphorique. Généralement, le soufflage est réalisé à des températures élevées, de l'ordre de 200 à 300°C, pendant des durées relativement longues typiquement comprises entre 30 minutes et 2 heures, en continu ou en batch. Ce procédé de soufflage présente un certain nombre d'inconvénients :

- la fabrication de bitume soufflé nécessite une installation de soufflage spécialement prévue à cet effet,
- la viscosité du bitume soufflé à une température donnée est supérieure à celle du bitume avant soufflage, ce qui nécessite de chauffer le bitume soufflé à une température supérieure à celle d'un bitume de même type non soufflé afin de permettre son application, ce qui accroît les dépenses énergétiques et nécessite l'usage de protections supplémentaires pour les applicateurs.

• Un troisième moyen pour durcir un bitume est de lui ajouter des polymères. Ces polymères permettent également d'améliorer la cohésion et les propriétés élastiques du bitume. Aux températures d'usage, ces caractéristiques sont donc nettement améliorées. Cependant à chaud l'ajout de polymères à la composition bitumineuse entraîne en règle générale une augmentation de la viscosité de la composition bitumineuse. Pour pouvoir être appliqué sur la chaussée, le bitume additionné de polymères devra donc être chauffé à une température d'application supérieure à celle d'un bitume de type équivalent sans polymères.

### **Description de l'invention**

Il existe donc un besoin pour une composition de bases bitume présentant des caractéristiques de dureté et de viscosité intéressantes et disponible à moindre coût.

Il est connu de l'homme du métier de valoriser le résidu issu du procédé d'hydroconversion en phase slurry, aussi appelé résidu slurry, par un procédé de gazéification permettant la production d'hydrogène et la récupération de certains métaux (Nickel, Vanadium ou tous autres

métaux contenus dans la charge). Néanmoins, la valeur économique de ce résidu traité est nulle voire négative.

5 Lesdits résidus peuvent également être valorisés comme combustible solide sous forme de pellets (granulés). Cependant, ledit combustible solide a une valeur résiduelle faible et même inférieure à la valeur du coke de pétrole. De plus la qualité des pellets obtenus n'est pas très bonne en raison de la formation de filaments lors de la combustion desdits pellets.

10 Il a été découvert de manière inattendue que l'incorporation, en tant que base bitume, de résidus issus d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry permet de réaliser des compositions de bases bitume et donc des bitumes, notamment routiers, présentant des propriétés améliorées en termes de viscosité. Cette amélioration présente l'intérêt  
15 de permettre d'appliquer ledit bitume à une température moins élevée et ainsi éviter la formation de vapeurs de bitume nécessitant l'usage de protections supplémentaires pour les applicateurs et des dépenses énergétiques accrues.

20 Plus encore, l'incorporation de résidu slurry en tant que base bitume permet de réaliser des compositions de bases bitume présentant des caractéristiques de dureté particulièrement intéressantes.

Ainsi, l'utilisation de résidu slurry en tant que base bitume permet d'obtenir deux propriétés particulièrement recherchées dans une composition de bases bitume : dureté et viscosité.

25 Afin de faciliter la compréhension, les termes suivants vont être définis :

Base bitume ou base : selon l'invention, on considère qu'une base bitume ou base, est le produit issu d'un procédé de raffinage (distillation atmosphérique, distillation sous vide, etc...). Il s'agit d'un  
30 produit non fini au sens où plusieurs bases bitume sont mélangées pour former un bitume.

De manière usuelle, une base bitume peut être produite par raffinage d'un pétrole brut, notamment d'un brut à bitume, qui est chauffé à 300°C, partiellement vaporisé dans un four et transféré dans  
35 une colonne de distillation atmosphérique dans laquelle s'opère la séparation des différentes fractions. Les plus légères se vaporisent tandis que les plus lourdes (résidu atmosphérique) restent en fond de

colonne et passent dans un second échangeur de chaleur avant traitement en colonne de distillation sous vide. Enfin, la base bitume est récupérée au fond de cette colonne de distillation sous vide. La base bitume correspond par exemple à la coupe 560°C+ de la distillation sous vide.

De façon à ajuster les propriétés de ces bases, des procédés complémentaires peuvent être utilisés (soufflage, désasphaltage, etc...).

Plusieurs bases bitume traitées ou non après distillation sous vide sont habituellement mélangées pour constituer un bitume aux propriétés recherchées telle que la dureté.

Liant bitumineux ou bitume : ce terme définit un produit fini qui est un mélange de plusieurs bases bitume. Ce mélange de plusieurs bases bitume permet de formuler un liant bitumineux afin d'obtenir la propriété recherchée relative à une utilisation particulière.

Catégorisation des bitumes routiers : en fonction de leurs propriétés et selon des mesures normalisées, il est possible de classer les bitumes routiers en six groupes d'applications routières :

- Catégorie 1 – Les bitumes dits purs, c'est-à-dire non modifiés par des additifs ou des polymères. Ils sont employés pour la construction et l'entretien des chaussées routières ou des chaussées revêtues. A titre d'exemple, les grades appartenant à cette catégorie 1, sont les grades 20/30, 35/50, 50/70, 70/100 et 160/220, classés selon leur pénétrabilité à 25°C (mesurée selon la méthode EN 1426) et leurs points de ramollissement TBA (norme EN1427), respectivement 55-63, 50-58, 46-54, 43-51 et 35/43. Ces grades correspondent par exemple aux grades des bitumes soumis aux spécifications de la norme NF EN 12591. Un bitume de grade X/Y présente une pénétrabilité à 25°C de  $X \cdot 10^{-1}$  à  $Y \cdot 10^{-1}$  mm.

- Catégorie 2 – Les bitumes routiers de grade dur. A titre d'exemple, les grades appartenant à cette catégorie 2, sont les grades 10/20, 15/25 et 5/15 classés selon leur pénétrabilité à 25°C (selon la méthode EN 1426) et leurs points de ramollissement TBA (norme EN1427), respectivement 58-78, 55-71, 60-76. Ces grades correspondent par exemple aux grades des bitumes soumis aux

spécifications du projet de norme NF EN 12594-1 appelé à remplacer la norme NF EN 13924.

5 • Catégorie 3 - Les bitumes routiers multigrade 2. A titre d'exemple, les grades appartenant à cette catégorie 3, sont les grades 20/30, 35/50, 50/70, classés selon leur pénétrabilité à 25°C (selon la méthode EN 1426) et leurs points de ramollissement TBA (norme EN1427), respectivement 54-63, 57-66, 63-72. Ces grades correspondent par exemple aux grades des bitumes soumis aux spécifications du projet de norme NF EN 12594-2 appelé à remplacer la  
10 norme NF EN 13924.

• Catégorie 4 – Les bitumes modifiés par des polymères. Ces bitumes sont par exemple soumis aux spécifications de la norme NF EN 14023.

15 • Catégorie 5 – Les émulsions cationiques de liants bitumineux. Ces émulsions sont par exemple soumises aux spécifications de la norme NF EN 13808.

• Catégorie 6 – Les bitumes fluxés ou fluidifiés. Ces bitumes sont par exemple soumis aux spécifications de la norme NF EN 15322.

20 Les propriétés des bitumes sont mesurées selon des méthodes normalisées, à savoir :

La pénétrabilité à l'aiguille mesurée selon la norme EN 1426. La pénétrabilité à l'aiguille est la profondeur d'enfoncement, exprimée en dixièmes de millimètre, d'une aiguille normalisée de 1 mm de diamètre, sous une charge de 100 g, appliquée pendant 5s sur un échantillon de  
25 bitume maintenu à 25°C ou à 15°C.

Le point de ramollissement bille et anneau (TBA), selon la norme EN 1427, est la deuxième caractéristique fondamentale d'un bitume : une petite bille en acier de 3,5 g et de 9,5 mm de diamètre est posée sur  
30 un disque de bitume préalablement coulé dans un anneau de 19,8 mm de diamètre intérieur, lui-même placé sur un support normalisé. Le tout est installé dans un bain d'eau dont la température initiale et stabilisée est de 5°C. La face inférieure de l'anneau de bitume se trouve à 25,4 mm de la surface supérieure de la plaque du dessous du support, ce qui correspond à la distance de chute de la bille au cours de l'essai.  
35 Le bain est chauffé à une vitesse constante de 5°C/min, sous agitation, et le point de ramollissement bille et anneau (souvent noté TBA) est la

température à laquelle la poche de bitume, formée pendant la chute de la bille, touche la plaque de référence placée (ainsi qu'il a été dit) à 25,4 mm sous l'anneau de bitume. Dans cet essai, plus le point de ramollissement est élevé plus le bitume est dur.

5 L'indice de pénétration PFEIFFER (IP), selon la norme NF EN 12591, permet de déterminer la susceptibilité thermique d'un bitume. L'IP se calcule au moyen d'une formule à partir la valeur de la pénétrabilité à 25°C et de la valeur TBA d'un bitume donné. Le résultat est exprimé sans dimension.

10 Le point de fragilité FRAASS (FRAASS), selon la norme NF EN 12593, évalue la fragilité du bitume à basse température. Un échantillon de bitume est étalé sur une lame d'acier selon une épaisseur uniforme. Cette lame est soumise à un refroidissement constant et fléchi de façon répétée jusqu'à ce que la couche de liant se fissure. La  
15 température à laquelle la première fissuration apparaît est notée comme le point de fragilité Fraass.

Le point éclair (méthode Cleveland) selon la norme NF EN ISO 2592 détermine les points d'éclair et de feu de produits pétroliers à l'aide de l'appareil Cleveland à vase ouvert. Elle s'applique  
20 aux produits pétroliers dont le point d'éclair en vase ouvert est supérieur à 79 °C, sauf les fiouls. Le vase d'essai est rempli par la prise d'essai jusqu'à un niveau spécifié. La température de la prise d'essai est augmentée rapidement, puis de manière plus lente et constante lorsqu'elle s'approche du point d'éclair. À des intervalles de température  
25 spécifiés, une petite flamme est passée au-dessus du vase d'essai. Le point d'éclair à la pression atmosphérique ambiante est la température la plus basse à laquelle le passage de la flamme provoque l'inflammation des vapeurs au-dessus de la surface du liquide. Pour la détermination du point de feu, l'essai est poursuivi jusqu'à ce que le  
30 passage de la flamme provoque l'inflammation puis la combustion de la prise d'essai pendant au moins 5 s. Les points d'éclair et de feu obtenus à la pression atmosphérique ambiante sont corrigés à la pression atmosphérique normale à l'aide d'une équation. Le résultat est exprimé en degré Celsius.

35 La mesure de solubilité selon la norme NF EN12592 détermine le degré de solubilité, dans un solvant spécifique, de bitumes, ayant peu ou pas de matières minérales, autres que ceux récupérés à partir



d'enrobés bitumineux. Le toluène est utilisé comme solvant pour les essais de référence. Un échantillon de bitume est dissous dans un solvant. Cette solution (contenant l'échantillon dissout) est filtrée à travers une couche de poudre de verre dans un creuset en verre fritté. Le produit insoluble est lavé, puis séché et pesé. Le résultat est exprimé en pourcentage massique de matière soluble.

La viscosité dynamique à 60°C (VD60) selon la norme NF EN 12596 détermine la viscosité dynamique d'un bitume à l'aide de viscosimètres capillaires sous vide à 60 °C, dans l'intervalle 0,003 6 Pa.s à 580 000 Pa.s. On détermine le temps nécessaire à un volume fixé de liquide pour s'écouler à travers un capillaire par aspiration sous vide et dans des conditions strictement contrôlées de vide et de température. La viscosité est calculée en multipliant le temps d'écoulement en secondes par le facteur d'étalonnage du viscosimètre. Le résultat est exprimé en Pa.s.

La viscosité cinématique à 135°C (VC135) selon la norme NF EN 12595 détermine la viscosité cinématique d'un bitume à 135 °C, dans l'intervalle de 6 mm<sup>2</sup>/s à 300 000 mm<sup>2</sup>/s. On détermine le temps nécessaire pour qu'un volume fixé de liquide s'écoule à travers un viscosimètre à capillaire en verre étalonné sous une charge hydrostatique reproductible à une température minutieusement contrôlée (temps d'écoulement). La viscosité cinématique est calculée en multipliant le temps d'écoulement en secondes par le facteur d'étalonnage du viscosimètre. Le résultat est exprimé en mm<sup>2</sup>/s.

L'essai de résistance au durcissement sous l'effet de la chaleur et de l'air méthode RTFOT (« Rolling Thin Film Oven Test ») selon la norme NF EN 13607-1 permet de mesurer les effets combinés de la chaleur et de l'air sur un film mince de bitume en renouvellement permanent. Elle simule le durcissement que subit un bitume au cours du malaxage dans une centrale d'enrobage. Un film de bitume en renouvellement permanent est chauffé dans une étuve à une température prescrite pendant une période donnée, et sous un balayage constant d'air. Les effets de la chaleur et de l'air sont déterminés à partir de la variation de masse de l'échantillon (exprimée en pourcentage), ou de l'évolution des caractéristiques du liant bitumineux comme la pénétrabilité (EN 1426), le point de ramollissement bille-&-anneau (EN 1427) ou la viscosité dynamique (EN 12596), mesurés avant et après le passage à l'étuve.

Procédé d'hydroconversion en phase slurry (sous forme de suspension) : Le procédé en phase slurry, ou à technologie slurry, utilisé pour l'hydroconversion des fractions lourdes d'hydrocarbures est un procédé connu de l'homme du métier. Les technologies d'hydroconversion de résidus en slurry utilisent un catalyseur dispersé sous forme de très petites particules, dont la taille est inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1 à 200 nm, plus particulièrement de 1 à 20 nm pour les précurseurs liposolubles. Les catalyseurs, ou leurs précurseurs, sont injectés avec la charge à convertir à l'entrée des réacteurs. Les catalyseurs traversent les réacteurs avec les charges et les produits en cours de conversion, puis ils sont entraînés avec les produits de réaction hors des réacteurs. On les retrouve après séparation dans la fraction résiduelle lourde. Les catalyseurs utilisés en slurry sont généralement des catalyseurs sulfurés contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Cr et/ou Ru ; ces éléments peuvent être couplés pour former des catalyseurs bimétalliques. Dans ce type de procédé, les catalyseurs utilisés sont généralement des catalyseurs non-supportés, c'est à dire que la phase active n'est pas déposée sur la surface (poreuse) d'un support solide mais bien dispersée directement dans la charge. Le catalyseur est généralement procuré sous une forme non-active, on parle de précurseur. La sulfuration du métal catalytique présent dans le précurseur permet d'obtenir les sulfures métalliques formant la phase active des catalyseurs. Les précurseurs sont généralement des produits chimiques classiques (sel métallique, acide phosphomolybdique, composés soufrés, composés organométalliques ou minerais naturels), qui sont transformés en catalyseur actif in-situ dans le réacteur ou bien dans des unités de prétraitement faisant partie intégrante des procédés en hydroconversion en phase slurry. Les précurseurs sont par exemple des octoates, naphthénates, métallocènes, oxydes ou des minerais broyés.

Le catalyseur peut être utilisé en une seule passe ou en mode recycle.

Lorsque le catalyseur est sous une forme non-active, c'est-à-dire sous forme d'un précurseur, il peut être sous forme liposoluble, hydrosoluble ou solide (minéral). De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

Dans le tableau 1 ci-dessous sont précisées, à titre d'exemple, les quantités de catalyseurs qui peuvent être ajoutées à la charge que ce soit en mode « une passe » ou recycle.

5 Tableau 1

	Mo	Fe
Liposoluble	50 à 6000 ppm (en poids)	1000 ppm à 1% (en poids)
Hydrosoluble	300 à 6000 ppm (en poids)	1500 ppm à 2% (en poids)
Solide (minéral)	300 à 6000 ppm (en poids)	0,5 % à 2% (en poids)

10 Le procédé d'hydroconversion en phase slurry opère à haute sévérité afin de pouvoir convertir des charges complexes. Il s'agit de charges hydrocarbonées ayant un ratio H/C d'au moins 0,25. Ainsi, les charges hydrocarbonées qui peuvent être traitées par ce procédé peuvent être choisies parmi : les résidus atmosphériques et résidus sous vide, les résidus issus d'unité de déasphaltage, les huiles désasphaltées, les effluents viscoréduits (craquage thermique), les effluents lourds 350°C+ issus d'une unité de FCC (Fluid Catalytic Cracking) dont le slurry de FCC, les huiles de schiste, la biomasse, le charbon, le coke de pétrole à partir d'unité de cokéfaction retardée (« delayed coker »), ou des mélanges d'un ou plusieurs de ces produits. D'autres matières premières peuvent également être cotraitées avec les résidus de pétrole : les pneus, les polymères, les bitumes routiers.

20 Le procédé opère habituellement à des conditions de températures comprises entre 400 à 500°C (bornes incluses) et de préférence entre 410 à 470°C (bornes incluses). La pression d'hydrogène est en général de 90 à 250 bars, de préférence de 100 à 170 bars. La vitesse spatiale liquide horaire, exprimée en h<sup>-1</sup>, correspond au rapport du débit de la charge sur le volume réactionnel, est par exemple 25 comprise entre 0,05 à 1,5 h<sup>-1</sup> (bornes incluses).

Ce procédé peut être mis en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs, en série ou en parallèle, qui peuvent être de différents types, par exemple un réacteur à colonne à bulle, isotherme.

5 Un tel procédé d'hydroconversion en phase slurry peut comprendre, après une étape d'hydroconversion dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry contenant au moins un métal, une étape de séparation de l'effluent d'hydroconversion. Cette étape séparation comporte 3 sous étapes :

10 • Première sous étape : on sépare l'effluent de l'étape d'hydroconversion en une coupe C6<sup>-</sup> et une coupe C6<sup>+</sup> à haute température, environ 300°C, et haute pression, environ 150 bar, par exemple dans une colonne de distillation.

15 • Deuxième sous étape : la coupe C6<sup>+</sup> récupérée à l'étape précédentes est séparée en une coupe 350°C<sup>-</sup> et une coupe 350°C<sup>+</sup> à pression atmosphérique et à haute température, environ 300°C, par exemple dans une colonne de distillation.

20 • Troisième sous étape : la coupe 350°C<sup>+</sup> récupérée à l'étape précédente est séparée en une coupe 525°C<sup>-</sup> et une coupe 525°C<sup>+</sup> par distillation sous vide et à haute température, par exemple supérieure à 300°C. La coupe 525°C<sup>+</sup> correspond au résidu slurry ultime, utilisé dans la présente invention.

25 Résidu slurry : Le résidu slurry au sens de l'invention est le résidu sous-vide ultime issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry tel que décrit ci-dessus.

30 La sévérité des opérations du procédé d'hydroconversion en phase slurry conduit à produire des produits essentiellement non-convertis appelés « résidus slurry ». Lesdits résidus sont constitués de molécules très complexes. Une composition élémentaire usuelle d'un résidu slurry ultime est la suivante :

- carbone : 84 - 87% (en poids)
- hydrogène : 7 - 14 % (en poids).
- hétéroéléments : soufre de 2 à 6% (pds), azote de 0.5 à 2 % (pds)
- métaux : nickel et vanadium : 40 à 2000 ppm (pds)
- 35 - et éventuellement d'autres éléments à l'état de traces.

La majorité des molécules présente des groupements de cycles aromatiques (à 6 cycles au moins) reliés éventuellement par des chaînes

paraffiniques. Elles peuvent contenir plus de 60% de carbone dans des chaînes insaturées. Le rapport atomique H/C est donc faible.

Lesdits résidus slurry correspondent habituellement à la coupe 525°C+ de l'effluent issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry. Ils sont essentiellement composés de deux familles de composés: les maltènes et les asphaltènes, obtenus par fractionnement SARA. Ce fractionnement consiste à séparer les constituants du pétrole en quatre fractions: les Saturés, les Aromatiques, les Résines et les Asphaltènes. Leur proportion peut varier en fonction de l'origine du pétrole brut. Les résidus slurry utilisés dans la présente invention ne sont donc pas forcément issus de l'hydroconversion en phase slurry de bruts dits « à bitume », mais du traitement de tout pétrole brut.

Le résidu slurry obtenu peut contenir entre 0,05% et 5 % (pds) de fines de catalyseurs. Il est possible de filtrer le résidu slurry avec des filtres de 0,8 à 3 µm. Après filtration, le résidu peut alors contenir de 0% à 0,25% (pds) de fines de catalyseurs.

Le résidu slurry utilisé dans la présente invention peut être la coupe 525°C+ de l'effluent issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry, appelé aussi résidu sous vide slurry ultime ou RSV slurry, éventuellement filtré.

### **Description détaillée de l'invention**

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre et dont les modes particuliers de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemple non limitatifs.

La présente invention consiste à proposer une composition de base bitume comprenant une base bitume classique (autre qu'un résidu slurry) mélangée à un résidu slurry.

Selon l'invention, on prépare une composition de bases bitume comprenant au moins :

a. de 70 à 99% en poids d'au moins une base bitume ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale à 220. 10<sup>-1</sup> mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 35°C.

b. de 1 à 30 % en poids d'au moins un résidu slurry issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry, ledit résidu slurry ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale à 50. 10<sup>-1</sup> mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 50°C.

Le résidu slurry défini en b) peut présenter une pénétrabilité à 25°C supérieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-1}$  mm et un point de ramollissement inférieur ou égal à 90°C.

5 Avantageusement et de manière non limitative, la composition de bases bitume selon l'invention peut comprendre au moins :

a. de 75 à 99% en poids d'au moins une base bitume telle que définie en a) ci-dessus ;

b. de 1 à 25 % en poids d'au moins un résidu slurry tel que défini en b) ci-dessus.

10 La composition de bases bitume selon l'invention peut comprendre au moins :

a. de 85 à 99% en poids d'au moins une base bitume telle que définie en a) ci-dessus ;

15 b. de 1 à 15 % en poids d'au moins un résidu slurry tel que défini en b) ci-dessus.

Le ou les résidus slurry défini en b) peuvent comprendre des fines de catalyseurs (particules de catalyseur) en teneur variable. En général, la teneur observée est de 0,05 à 5% en poids, et peut être réduite, par exemple de 0 à 0,25% en poids par exemple suite à une filtration ou tout autre traitement permettant de séparer les particules de catalyseur d'un résidu slurry.

20 Avantageusement, la composition de bases bitume peut comprendre de 1 à 30% en poids, par exemple de 1 à 25% en poids, d'au moins un résidu slurry présentant une teneur en particules de catalyseurs de 0 à 3% en poids.

25 Avantageusement, la composition de bases bitume peut comprendre de 1 à 15% en poids d'au moins un résidu slurry présentant une teneur en particules de catalyseurs de 0 à 5% en poids.

30 La somme des pourcentages massiques des bases bitumes définies en a) et b) peut être égale à 100%. Autrement dit, la composition de bases bitume selon l'invention peut être constituée d'une ou plusieurs bases bitume tel que définie en a) et d'un ou plusieurs résidu slurry, tel que défini en b). En particulier, la composition de bases bitume selon l'invention peut être constitué d'une

35 unique base bitume telle que définie en a) et d'un unique résidu slurry tel que défini en b).

La base bitume mentionnée en a) peut être une base bitume usuelle produite par raffinage d'un pétrole brut dit « à bitume », tel que précédemment décrit. Autrement dit, ladite au moins une base bitume définie en a) peut être une base issue de la distillation atmosphérique et/ou distillation sous vide de pétrole brut, notamment d'un brut dit « à bitume ».

Le résidu slurry mentionné en b) est un résidu slurry tel que décrit précédemment. Il s'agit notamment d'un résidu sous vide ultime d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry. Il peut ainsi être issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry d'une charge ayant un ratio H/C d'au moins 0,25, ledit procédé fonctionnant à des conditions de températures de 400°C à 500 °C, avec une pression d'hydrogène de 90 à 250 bars et une VVH de 0,05 à 1,5 h<sup>-1</sup>, un catalyseur comprenant au moins un métal étant ajouté sous forme de précurseur et dispersé dans la charge. Une séparation en trois étapes telle que décrite plus haut peut permettre de récupérer ledit résidu slurry (résidu sous vide ultime).

La composition de bases bitume selon l'invention peut être réalisée par simple mélange des bases bitume définies en a) et b), notamment sous agitation, à une température suffisante pour assurer un mélange homogène de ces bases. Cette température est généralement supérieure de 80°C au point de ramollissement de chacune des bases (base bitume et résidu slurry).

Ladite au moins une base bitume définie en a) peut présenter une pénétrabilité à 25°C comprise de 5.10<sup>-1</sup> à 220.10<sup>-1</sup> mm, par exemple de 10.10<sup>-1</sup> à 100.10<sup>-1</sup> mm ou de 35.10<sup>-1</sup> à 100.10<sup>-1</sup> mm.

Quelle que soit sa pénétrabilité, ladite au moins une base bitume définie en a) peut présenter un point de ramollissement supérieur ou égal à 35°C, tel que déjà mentionné, par exemple supérieur ou égal à 43°C, voire supérieur ou égal à 50°C. En particulier, le point de ramollissement peut être de 35°C à 78°C, par exemple de 43°C à 78°C ou de 43°C à 58°C ou de 58°C à 78°C.

En particulier, ladite au moins une base bitume définie en a) peut présenter les caractéristiques suivantes :

- une pénétrabilité à 25°C de 5.10<sup>-1</sup> à 70.10<sup>-1</sup> mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 54°C, par exemple de 54°C à 78°C. A titre d'exemple, la pénétrabilité à 25°C peut être de 15. 10<sup>-1</sup> à

25.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 55°C, par exemple de 55°C à 71°C ou encore la pénétrabilité à 25°C peut être de 10.10<sup>-1</sup> à 20.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 58°C, par exemple de 58°C à 78°C ; ou encore la pénétrabilité à 25°C peut être de 5.10<sup>-1</sup> à 15.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 60°C, par exemple de 60°C à 76°C ; ou encore la pénétrabilité à 25°C peut être de 20.10<sup>-1</sup> à 30.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 54°C, par exemple de 54°C à 63°C ; ou encore la pénétrabilité à 25°C peut être de 35.10<sup>-1</sup> à 50.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 57°C, par exemple de 57°C à 66°C ; ou encore la pénétrabilité à 25°C peut être de 50.10<sup>-1</sup> à 70.10<sup>-1</sup> mm et le point de ramollissement supérieur ou égal à 63°C, par exemple de 63°C à 72°C ; ou

- une pénétrabilité à 25°C de 35.10<sup>-1</sup> à 50.10<sup>-1</sup> mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 50°C, par exemple de 50°C à 58°C, ou

- une pénétrabilité à 25°C de 70.10<sup>-1</sup> à 100.10<sup>-1</sup> mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 43°C, par exemple de 43°C à 51°C.

Ladite au moins une base bitume définie en a) peut notamment appartenir à l'une des catégories de bitume 1 à 3 définies plus haut.

L'invention concerne également l'utilisation d'un résidu issu d'un procédé d'hydroconversion en réacteur slurry comme base bitume pour bitume routier.

Par exemple, un procédé de préparation d'une base bitume pour bitume routier peut comprendre :

- une étape de traitement d'un pétrole brut par un procédé d'hydroconversion en phase slurry dans au moins un réacteur,

- une étape de séparation, notamment en trois sous étapes, d'un effluent sortant dudit au moins un réacteur afin de séparer un résidu slurry,

- une étape de récupération du résidu slurry.

Tel que précédemment décrit, ce résidu slurry forme alors une base bitume qui peut être utilisée pour réaliser un bitume routier.

**Exemples**



Pour mémoire, dans toute la présente demande, les propriétés suivantes des bases sont mesurées comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous :

5 Tableau 2

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	P25	1/10mm	EN 1426
Température de ramollissement bille et anneau	TBA	°C	EN 1427
Point de fragilité FRAASS	Fraass	°C	EN12593
Viscosité cinématique à 135 °C	VC135	mm <sup>2</sup> /s	EN12595
Viscosité dynamique à 60 °C	VD60	Pa.s	EN12596
Indice Pfeiffer	IP	sans	EN 12591

### Bases bitumes

Base A : Base dure grade 20/30 dont les propriétés figurent dans le tableau 3 ci-dessous :

10 Tableau 3

Caractéristiques	Valeurs
P25	18
TBA	61,4
Fraass	0
IP	-0,8

### Base B : Résidu slurry (RSV Slurry)

Un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un brut Oural est mélangé avec du catalyseur à base de Molybdène et de l'hydrogène en amont d'un four dans lequel il est chauffé. Le mélange

est ensuite envoyé dans un réacteur parfaitement agité où la réaction de conversion en phase slurry se poursuit. Une séparation en 3 étapes, comme décrit précédemment, est réalisée de façon à obtenir le résidu sous vide ultime et qui correspond à la coupe 525°C+.

- 5 L'analyse du résidu slurry obtenu est détaillée dans les tableaux 4 et 5 ci-dessous :

Tableau 4

	Unité	Valeur
Insolubles xylène	%	<3%
Masse volumique 15°C	Kg/m <sup>3</sup>	1087.8
T°C ramollissement	°C	68.2
Viscosité 135°C	mm <sup>2</sup> /S	1103
Viscosité 150°C	mm <sup>2</sup> /S	496
Hydrogène	% m	9
Carbone	% m	86,4
Oxygène	% m	0,71
Soufre	% m	2,3

Tableau 5

Caractéristiques	Valeurs
P25	10
TBA	69
Fraass	11
IP	-0,51

10

Base C : Base molle grade 160/220, dont les caractéristiques figurent dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Caractéristiques	Valeurs
P25	185
TBA	39,6
Fraass	<-15
IP	-0,55

Réalisation du mélange des bases A et B : préparation d'une composition de bases bitume

Avant la mise en mélange, les bases A et B sont préchauffées en étuve ventilée à 140°C. La durée de préchauffage est estimée à 1h30 pour 1kg de base afin d'obtenir une base fluide et homogène.

Pour réaliser chacun des mélanges, on prélève 500 g des bases A et B en respectant les pourcentages poids ci-dessous :

- Mélange 1 : 25% B – 75% A
- Mélange 2 : 50% B – 50% A
- Mélange 3 : 75%B – 25% A

Le mélange est chauffé par un système de « chauffe-ballon » avec résistance électrique, thermostat et sonde de température PT100 thermo-couplé. L'agitation est réalisée par un système type « Rayneri » qui est une turbine centripète métal couplée à un système d'agitation muni d'un système de réglage de vitesse (0 à 2000 t/min).

Le mélange est chauffé à 160°C sous agitation (250-300 t/min) pendant une durée de 45 min de façon à obtenir un mélange homogène.

Des mesures de pénétrabilité, de TBA et de FRAASS sont réalisées sur chacun des mélanges selon les méthodes normalisées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7

caractéristiques	Mélange 0 : 100 A	Mélange 1 : 25% B – 75% A	Mélange 2 : 50% B – 50% A	Mélange 3 : 75%B – 25% A
P25	18	13	11	10
TBA	61,4	63,8	65,2	67,4
Fraass	0	NM	NM	NM
IP	-0,80	-0,92	-0,95	-0,75

*NM : non mesuré*

Fabrication d'un bitume de grade 35/50 à partir des compositions de bases bitume précédemment préparées (mélanges 1 à 3)

Avant la mise en mélange, la base C est préchauffée en étuve ventilée à 120°C environ. La durée de préchauffage est estimée à 1h30 pour 1kg de base afin d'obtenir une base fluide et homogène.

Le mélange de la base C et du mélange A/B est réalisé similairement à la préparation du mélange A/B.

Des mesures de pénétrabilité, de TBA et de FRAASS sont réalisées sur chacun des mélanges selon les méthodes normalisées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.

5

Tableau 8

Caractéristiques	Essai 1 : Mélange 0 + 36% Base C	Essai 2 : Mélange 1 + 44% base C	Essai 3 : Mélange 2 + 47% base C	Essai 4 : Mélange 3 + 49% base C
P25	33	36	37	35
TBA	53,6	53	52,6	52,4
Fraass	-5	-4	-2	-1
IP	-1,22	-1,18	-1,22	-1,37
VC135	654	534	453	400
VD60	567	448	409	383
$\Delta$ TBA après vieillessement RTFOT	5,4	6,2	8,0	10,4
% RSV-slurry dans mélange total	0%	14%	26,5%	38,25%

L'essai 2 montre qu'il est possible d'incorporer du RSV-slurry sans dégrader les propriétés du bitume. En effet, ces propriétés sont conformes aux propriétés obligatoires attendues par la spécification EN12591 tant au niveau de la pénétrabilité à 25°C que du point de ramollissement (TBA).

10

De même, on observe que l'impact sur la variation de TBA après vieillissement RTFOT (NF EN 13607-1), qui est une contrainte limitante dans la formulation d'un bitume, est inférieure ou égale à 8 pour les essais 2 et 3, c'est à dire conforme aux spécifications EN12591.

15

Plus encore, il apparaît que l'incorporation de RSV-slurry a un impact positif sur la viscosité cinématique à 135°C et la viscosité dynamique à 60°C. En effet la viscosité cinématique à 135°C diminue de 18% avec 14% de RSV slurry dans le produit fini. Cette diminution de la

20

viscosité permet de rendre le bitume pompable à des températures plus basses et permet une application du bitume à plus faible température.

5 Il est ainsi démontré que l'incorporation de résidu slurry 525+ issu du procédé d'hydroconversion en réacteur slurry est possible dans les grades routiers catégorie 1 selon la norme EN12591.

L'incorporation peut ainsi être envisagée à hauteur de :

10 - 14% (en poids) environ en considérant la part de fines de catalyseur présent dans le résidu afin de répondre à la spécification minimale sur la solubilité de 99%,

- 25% (en poids) environ pour les grades routiers en réduisant la quantité de fines de catalyseur par exemple par un procédé de filtration.

15 Suivant le même raisonnement, l'incorporation de résidu 525+ est également possible pour les catégories 2 et 3 qui présentent des propriétés obligatoires selon la spécification NF EN 13924-1 et NF EN 13924-2 moins contraignantes que la catégorie 1 définie selon la norme EN12591.

## REVENDEICATIONS

1. Composition de bases bitume comprenant au moins :
  - 5 a. de 70 à 99% en poids d'au moins une base bitume ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale à  $220 \cdot 10^{-1}$  mm et un point de ramollissement supérieur ou égal à 35°C,
  - 10 b. de 1 à 30 % en poids d'au moins un résidu slurry issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry, ledit résidu slurry ayant une pénétrabilité à 25°C inférieure ou égale  $50 \cdot 10^{-1}$  mm, un point de ramollissement supérieur ou égal à 50°C.
  
2. Composition de bases bitume selon la revendication 1, comprenant au moins
  - 15 - de 75 à 99% en poids d'au moins une base bitume telle que définie en a);
  - de 1 à 25 % en poids d'au moins un résidu slurry tel que défini en b).
  
- 20 3. Composition de bases bitume selon la revendication 1, comprenant au moins
  - de 85 à 99% en poids d'au moins une base bitume telle que définie en a);
  - 25 - de 1 à 15 % en poids d'au moins un résidu slurry tel que défini en b).
  
- 30 4. Composition de bases bitume selon la revendication 1 ou 2, comprenant de 1 à 30% en poids, par exemple de 1 à 25% en poids, d'au moins un résidu slurry présentant une teneur en particules de catalyseurs de 0 à 3% en poids.
  
- 35 5. Composition de bases bitume selon la revendication 3 comprenant de 1 à 15% en poids d'au moins un résidu slurry présentant une teneur en particules de catalyseurs de 0 à 5% en poids.
  
6. Composition de bases bitume selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle ladite au moins une base bitume définie en a) est

une base issue de la distillation atmosphérique et/ou distillation sous vide de pétrole brut

5           7.    Composition de bases bitume selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit au moins un résidu slurry défini en b) est issu d'un procédé d'hydroconversion en phase slurry d'une charge ayant un ratio H/C d'au moins 0,25, ledit procédé fonctionnant à des conditions de températures de 400 à 500 °C, avec  
10           une pression d'hydrogène de 90 à 250 bars et une VVH de 0,05 à 1,5 h<sup>-1</sup>, un catalyseur comprenant au moins un métal étant ajouté, notamment sous forme de précurseur, et dispersé dans la charge.

15           8.    Composition de bases bitume selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle ladite au moins une base bitume définie en a) présente une pénétrabilité à 25°C comprise de 5.10<sup>-1</sup> à 220.10<sup>-1</sup> mm, par exemple de 10.10<sup>-1</sup> à 100.10<sup>-1</sup> mm ou de 35.10<sup>-1</sup> à 100.10<sup>-1</sup> mm.

20           9.    Composition de bases bitume selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ladite au moins une base bitume définie en a) présente un point de ramollissement supérieur ou égal à 43°C, par exemple supérieur ou égal à 50°C.

25           10.   Utilisation d'un résidu issu d'un procédé d'hydroconversion en réacteur slurry comme base bitume pour bitume routier.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 793851  
FR 1452614

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	BELLUSSI GIUSEPPE ET AL: "Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 308, 17 août 2013 (2013-08-17), pages 189-200, XP028782857, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2013.07.002 * le document en entier *	1-10	C08L95/00 E01C7/18
X	GB 1 024 144 A (SHELL INT RESEARCH) 30 mars 1966 (1966-03-30) * revendication 1 *	1-10	
X	DE 39 19 209 A1 (RUETGERSWERKE AG [DE]; INST CHEMII PRZEMYSLOWEJ [PL]) 5 juillet 1990 (1990-07-05) * revendication 1 *	1-10	
X	DE 19 63 489 A1 (WINTERSHALL AG) 17 février 1972 (1972-02-17) * revendication 1 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	DE 100 13 465 A1 (BUEHLER HANS JOACHIM [DE]) 27 septembre 2001 (2001-09-27) * revendication 1 *	1-10	C08K C10C C08L
X	GB 1 141 327 A (SHELL INT RESEARCH) 29 janvier 1969 (1969-01-29) * revendication 1 *	1-10	
X	GB 1 491 303 A (BRITISH PETROLEUM CO) 9 novembre 1977 (1977-11-09) * revendication 1 *	1-10	
X	GB 1 127 518 A (SHELL INT RESEARCH) 18 septembre 1968 (1968-09-18) * revendication 1 *	1-10	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 novembre 2014		Friedrich, Christof	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 793851  
FR 1452614

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 506 577 A (BAUGESELLSCHAFT MALCHOW G M B) 31 mai 1939 (1939-05-31) * revendication 1 *	1-10	
X	GB 1 216 792 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 23 décembre 1970 (1970-12-23) * revendication 1 *	1-10	
X	GB 1 243 680 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 25 août 1971 (1971-08-25) * revendication 1 *	1-10	
X	US 3 387 981 A (KING LAURENCE F) 11 juin 1968 (1968-06-11) * revendication 1 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 novembre 2014	Friedrich, Christof
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1452614 FA 793851**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-11-2014**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1024144	A	30-03-1966	BE 660043	A 23-08-1965
			DE 1545348	A1 26-02-1970
			FR 1428663	A 18-02-1966
			GB 1024144	A 30-03-1966
			NL 6401698	A 25-08-1965
			NO 117229	B 14-07-1969
			US 3303122	A 07-02-1967
-----				
DE 3919209	A1	05-07-1990	DE 3919209	A1 05-07-1990
			PL 276882	A1 09-07-1990
-----				
DE 1963489	A1	17-02-1972	AUCUN	
-----				
DE 10013465	A1	27-09-2001	AUCUN	
-----				
GB 1141327	A	29-01-1969	AUCUN	
-----				
GB 1491303	A	09-11-1977	AUCUN	
-----				
GB 1127518	A	18-09-1968	BE 698800	A 22-11-1967
			CH 491166	A 31-05-1970
			GB 1127518	A 18-09-1968
			NL 6607081	A 27-11-1967
-----				
GB 506577	A	31-05-1939	AUCUN	
-----				
GB 1216792	A	23-12-1970	AUCUN	
-----				
GB 1243680	A	25-08-1971	FR 1555876	A 31-01-1969
			GB 1243680	A 25-08-1971
-----				
US 3387981	A	11-06-1968	AUCUN	
-----				