

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 969 620

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 10 61193

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 G 8/28 (2012.01), C 08 G 8/12, C 10 L 1/198, 10/  
14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.06.12 Bulletin 12/26.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : DOLMAZON NELLY, PAPIN GERAL-  
DINE et TORT FREDERIC.

⑦3 Titulaire(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HIRSCH & PARTNERS.

⑤4 RESINES ALKYLPHENOL-ALDEHYDE MODIFIEES, LEUR UTILISATION COMME ADDITIFS AMELIORANT  
LES PROPRIETES A FROID DE CARBURANTS ET COMBUSTIBLES HYDROCARBONES LIQUIDES.

⑤7 La présente invention concerne de nouvelles résines  
alkylphénol-aldéhyde modifiées avec un ou plusieurs alky-  
lamines, ayant de préférence au moins un groupement de  
type amine primaire ainsi que leur utilisation pour améliorer  
les propriétés d'écoulement des carburants et combustibles  
hydrocarbonés, tels que notamment carburant jet, gazole,  
fioul domestique et fioul lourd.

FR 2 969 620 - A1



RESINES ALKYLPHENOL-ALDEHYDE MODIFIEES, LEUR UTILISATION  
COMME ADDITIFS AMELIORANT LES PROPRIETES A FROID DE CARBURANTS  
ET COMBUSTIBLES HYDROCARBONES LIQUIDES

La présente invention concerne de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde  
5 utilisables notamment comme additifs anti-sédimentation des paraffines pour huiles  
et distillats d'huiles et notamment pour carburants et combustibles hydrocarbonés  
liquides.

Les résines alkylphénols-aldéhydes issues de la condensation d'alkyl phénol  
et d'aldéhyde sont connues de longue date comme agents d'amélioration de  
10 l'écoulement pour huiles minérales : voir par exemple EP 311 452 qui décrit des  
produits de condensation d'au moins 80 % mol de dialkylphénols et d'aldéhydes  
ayant de 1 à 30 atomes de carbone ; EP 857 776 qui décrit l'utilisation de résines  
alkylphénol-aldéhyde dans laquelle les groupements alkyle de l'alkylphénol ont de 4  
à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde de 1 à 4 atomes de carbone et ne contenant  
15 pas plus de 10 % mol d'alkylphénols ayant plus d'un groupe alkyle, en association  
avec des co- ou ter-polymères éthylène /ester vinylique pour améliorer la fluidité  
d'huiles minérales ; EP1 584 673 qui décrit des résines alkylphénol-aldéhyde de Mn  
entre 1000 et 3000 issues de la condensation d'un aldéhyde en C1-C4 et d'un  
mélange d'alkylphénols majoritaire en monoalkylphénol, le groupement alkyle ayant  
20 de 1 à 20 atomes de carbone destinés à améliorer les propriétés d'écoulement à  
froid de compositions de carburants .

Des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ont également été proposées  
comme additifs pour améliorer l'écoulement à froid d'huiles minérales : EP 1 767 610  
décrit des résines alkylphénol dont la réaction de condensation avec les aldéhydes  
25 est menée en présence d'acides gras ayant de 2 à 50 atomes de carbone, ou leurs  
dérivés, tels que des esters.

La présente invention propose de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde  
modifiées utilisables pour améliorer la stabilité à froid de carburants et combustibles  
hydrocarbonés liquides et plus particulièrement l'écoulement à basse température  
30 en limitant la sédimentation des paraffines contenues dans les carburants et  
combustibles liquides.

Les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues

par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

• avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;

• et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine (i.e ayant plusieurs groupements amine) ayant entre 4 et 30 atomes de carbone, dénommé dans ce qui suit alkylamine,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation

• d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,

• avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

Les résines alkylphénol-aldéhyde sont connues en soi.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para ; de préférence au moins le nonylphénol.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un aldéhyde et/ou une cétone choisi parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl hexanal, le benzaldéhyde, l'acétone, de préférence au moins le formaldéhyde.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire et avantageusement au moins un composé dont tous leurs groupements amine sont des amines primaires.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine à chaîne grasse ayant entre 12 et 24 atomes de carbone, de préférence entre 12-et 22 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire et comprenant une chaîne grasse ayant entre 12 et 24 atomes de carbone, de  
5 préférence entre 12 et 20 atomes de carbone.

Les alkylamines commerciales ne sont en général pas des composés purs mais des mélanges. Parmi les alkylamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les alkylamines à chaîne grasse commercialisées sous les dénominations : Noram®, Duomeen®, Dinoram®, Trinoram®, Triameen®, Armeen®,  
10 Polyram®, Lilamin® et Cemulcat®.

La viscosité des résines de condensation alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention diluées avec 30% en masse de solvant aromatique mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> est en général comprise entre 1.000 et 10.000 mPa.s, de préférence entre 1.500 et 6.000  
15 mPa.s, et avantageusement entre 2.500 et 5.000 mPa.s

Les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées comme additifs pour améliorer les propriétés à froid d'huiles combustibles et de distillats d'huiles d'origine pétrolière et/ou d'origine renouvelable, et plus particulièrement des distillats moyens dont la plage de température d'ébullition est  
20 majoritairement comprise entre 100 et 500°C.

Les huiles brutes et les distillats moyens, obtenus à partir d'huiles brutes d'origine pétrolière par distillation, comme le gazole, le carburant diesel ou le fioul domestique, contiennent, selon la provenance des huiles brutes, différentes quantités de n-alcanes ou n-paraffines qui par abaissement de la température,  
25 typiquement en dessous de 0 °C, cristallisent sous forme de cristaux sous forme de plaquettes qui ont tendance à s'agglomérer : il se produit alors une détérioration des caractéristiques d'écoulement des huiles et distillats ; on constate alors des difficultés lors du transport, du stockage et/ou de l'huile ou le combustible : les cristaux de cire ayant tendance à boucher tuyaux, canalisations, pompes et filtres, par exemple dans  
30 les circuits du carburant des véhicules automobiles.

En hiver ou dans des conditions d'utilisation de l'huile ou du distillat à température inférieure à 0°C, le phénomène de cristallisation peut conduire à des dépôts sur les parois des canalisations, voire à un bouchage complet.

Ces problèmes sont bien connus dans le domaine des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides où de nombreux additifs ou mélanges d'additifs ont été proposés et sont commercialisés pour réduire la taille des cristaux de cire et/ou changer leur forme et/ou les empêcher de se former. Une taille de cristaux la plus faible possible est préférée car elle minimise les risques de bouchage ou de colmatage de filtre.

Les agents d'amélioration d'écoulement habituels pour les huiles brutes et les distillats moyens sont des co- et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange avec des composés solubles dans l'huile de bas poids moléculaire ou des polymères qui contiennent un ou plusieurs groupements ester, amide, imide, ammonium substitué par au moins une chaîne alkyle.

Outre l'amélioration de l'écoulement de l'huile et du distillat, un autre but des additifs d'amélioration de l'écoulement est d'assurer la dispersion des cristaux de paraffines, de manière à retarder ou empêcher la sédimentation des cristaux de paraffines et donc la formation d'une couche riche en paraffines en fond de récipients, cuves ou réservoirs de stockage ; ces additifs dispersants de paraffines dénommés WASA (acronyme du terme anglais *wax anti-settling additive*)

Les inventeurs ont constaté que les résines alkyphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention possèdent une activité dispersante des paraffines: elles permettent de limiter la sédimentation des paraffines cristallisées sans ajout d'agent dispersant supplémentaire. Ainsi un mélange de co- et/ou ter-polymère(s) d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et /ou ester(s) acrylique(s) avec au moins une résine alkyphénol-aldéhyde modifiée objet de l'invention permet d'éviter la sédimentation des cristaux de paraffines à basse température.

Les résines alkyphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées pour améliorer le comportement à froid et en particulier la dispersion des paraffines dans les carburants et combustibles liquides à base d'huiles hydrocarbonées et de distillats moyens dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C .

En particulier les carburants et combustibles liquides dans lesquels les résines alkyphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont ajoutées sont par exemple le carburant jet, le gazole ou carburant diesel, le fioul domestique, le fioul

lourd qui ont un domaine d'ébullition allant de 120 à 500 °C, de préférence 140 à 400 °C.

En général la teneur en soufre des compositions de carburants et combustibles liquides est inférieure à 5.000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, et plus  
5 préférentiellement inférieure à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm et avantageuse sans soufre, notamment pour les carburants de type gazole et jet.

La présente invention a également pour objet des compositions de carburants et combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C comprenant :

10 une proportion majoritaire de composés hydrocarbonés et/ou d'huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters d'huiles et/ou des biodiesels d'origine animale et/ou végétale

et une proportion minoritaire, de préférence comprise entre 5 et 5.000 ppm massique d'au moins une des résines selon l'invention.

15 Les carburants et combustibles 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 peuvent par exemple être choisis parmi  
20 les distillats obtenus par distillation directe 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 distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL (biomass to liquid) de la biomasse végétale  
25 et/ou animale, et/ou leurs mélanges.

Les carburants et combustibles liquides 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  
30 viscoréduction.

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  
5 du procédé Fischer Tropsch,

-les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL,

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

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

- 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  
15 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.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées dans les carburants et combustibles liquides  
20 en association avec au moins un additif améliorant l'écoulement à froid, tels que les co-polymères et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s). A titre d'exemple d'additifs améliorant l'écoulement à froid de type copolymères, on peut citer les EVA (copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle) ; à titre d'exemples de ter-polymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP 1 692 196,  
25 WO09/106743, WO09/106744.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention peuvent être utilisées en association avec au moins un additif dispersant de paraffines différent des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention. Parmi les additifs dispersants les paraffines, on peut citer les  
30 composés azotés polaires.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées dans les carburants et combustibles liquides sans ajout de dispersant, choisi par exemple parmi les composés azotés polaires.

Selon un mode de réalisation préféré, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont utilisées en association avec au moins un additif dispersant de paraffines différent des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention, tel que par exemple une résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée et éventuellement avec au moins un additif améliorant l'écoulement à froid.

Selon un mode de réalisation préféré, on dissout ou disperse chaque additif séparément ou les mélanges d'additifs avec un ou plusieurs agents solvants ou dispersants avant l'addition aux huiles ou aux distillats. Des agents solvants ou dispersants sont par exemple 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 Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR.

On peut également ajouter des adjuvants de dissolution polaires, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

Outre les additifs mentionnés dans les modes de réalisation ci-dessus, à savoir les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention, les additifs améliorant l'écoulement à froid les additifs dispersant de paraffines, d'autres additifs peuvent également être ajoutés tels que les agents inhibiteurs de corrosion, les additifs de détergence, les agents anti-trouble, les additifs améliorant la conductivité, les colorants, les réodorants, les additifs de lubrification ou d'onctuosité, .....

Parmi ces autres 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 di 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 861 182, 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 ;

5 d) les additifs de lubrifiante 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, WO 98/04656, EP 915 944, FR2 772 783, FR 2 772 784 ;

10 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, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367 ;

15 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 phénol/aldéhyde différentes des résines  
20 alkylphénol/aldéhyde selon l'invention ; 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 ;

g) 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  
25 décrits dans EP 573 490 ;

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

i) les anti-oxydants de type phénoliques encombrés ou aminés de type paraphénylène diamine alkylés ;

30 j) les passivateurs de métaux, tels que les triazoles, les benzotriazoles alkylés ;

k) les séquestrants de métaux comme la disalicylidène propane diamine (DMD)

l) les neutralisateurs d'acidité tels que les alkylamines cycliques

Ces autres additifs ainsi que les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées selon l'invention sont en général ajoutés en quantité allant de 5 à 1 000 ppm (chacun)

Exemple 1 Synthèse de résines alkylphénol-aldéhyde modifiées par réaction de Mannich

5

Dans une première étape, on prépare plusieurs résines alkylphénol-aldéhyde par condensation de para-nonylphénol et de formaldéhyde (par exemple selon le mode opératoire décrit dans EP 857 776) de viscosités à 50°C (mesurées à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> sur la résine diluée avec 30% en masse de solvant aromatique (Solvesso 150) comprises entre 1.800 et 4.800 mPa.s.

10

Dans une seconde étape, les résines alkylphénol-aldéhyde issues de la première étape sont modifiées par réaction de Mannich par ajout de formol et d'alkyl (poly)amine primaire (par exemple une alkylpolyamine ayant une chaîne alkyle en C12 (commercialisée sous la dénomination Noram® C) pour la résine (1 A).

15

Les caractéristiques des résines obtenues sont réunies dans le tableau ci-dessous : alkylamine utilisée, taux de matières sèches, viscosité à 50°C (mesurée sur résine diluée avec 30 % massique de Solvesso 150, vitesse cisaillement 10 s<sup>-1</sup>)

N° résine	alkylamine utilisée	Matières sèches	Viscosité à 50°C (mPa.s)
		(1g-30min-200°C)	
1A	Noram C	72,2%	3700
2A	Trinoram S	70,30%	3675
2B	Trinoram S	70,20%	1950
2C	Trinoram S	70,10%	4855
2D	Trinoram S	69,80%	4590
3A	Noram SH	72,80%	2485

20

Exemple 2-Tests de sédimentation ARAL

On évalue chacune des résines alkylphénol modifiées de l'exemple 1 en tant qu'additif anti-sédimentation ou WASA seule (i-e non associée avec un autre composant dispersant WASA) dans un gazole moteur (GOM 1) additivé avec 300 ppm massique d'un additif de TLF qui est un EVA en solution à 70% en masse dans

25

un solvant aromatique (type Solvesso 150) commercialisé sous la dénomination CP7936C.

Chaque résine alkylphénol modifiée est incorporée dans le gazole à une concentration de 70 ppm massique (la résine étant dissoute avec 30 % en masse de solvant, 100 ppm massique de solution à 70% de matière active sont mis en œuvre).

A titre comparatif, on évalue également le gazole GOM 1 additivé avec 300 ppm de l'additif de TLF décrit précédemment et la résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative de viscosité mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique diluée avec 30% en masse Solvesso 150 égale à 2.000 mPa.s)

Les propriétés d'anti-sédimentation des additifs sont évaluées par l'essai de sédimentation ARAL suivant : 500mL de distillats moyens additivés sont refroidis dans des éprouvettes de 500mL dans une enceinte climatique à -13°C selon le cycle de température suivant : passage de +10°C à -13°C en 4h puis isotherme à -13°C pendant 16h. A la fin de du test, une cotation visuelle de l'aspect de l'échantillon et du volume de phase sédimentée est effectuée, puis les 20% du volume inférieur sont prélevés, pour caractérisation en point de trouble PTR (NF EN 23015) et TLF (NF EN 116). On compare ensuite l'écart de PTR et TLF avant et après sédimentation (i.e. sur les 20% en volume du bas de l'éprouvette), plus l'écart est faible, meilleure est la performance de la propriété mesurée PTR, TLF

Les résultats sont réunis dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

N° résine ajoutée	Volume de sédiments (mL pour 500 mL d'échantillon)	Cotation visuelle	Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
			Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
-			-16					
Résine 1 comparative	115	Léger trouble	-16	-4	-12	-6	4	-10
Résine 1A	90	trouble	-18	-9	-9	-5	0	-5
Résine 2A	35	trouble	-19	-10	-9	-6	-2	-4
Résine 2B	50	trouble	-19	-13	-6	-6	-2	-4
Résine 2C	0	homogène	-18	-19	1	-6	-6	0

Résine 3A	105	Léger trouble	-18	-4	-14	-6	3	-9
-----------	-----	---------------	-----	----	-----	----	---	----

On constate que la résine alkylphénol classique non modifiée (résine 1 comparative) n'est pas performante en anti-sédimentation lorsqu'elle est utilisée seule (i.e. sans ajout de dispersant) tandis que les résines alkylphénol modifiées selon l'invention le sont, la plus performante étant la résine 2C, contenant de la dipropylènetriamine de suif, particulièrement préférée.

On procède à de nouveaux tests de sédimentation ARAL avec le même gazole dont le taux d'additivation en additif de TLF est inchangé (300 ppm) mais pour lequel le taux d'additivation en résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (résine 2C) est différent ; là encore, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est ajoutée dans une solution concentrée à 70 % en masse de matière active (résine) dans 30 % de solvant. A titre comparatif, le gazole GOM 1 additivé avec 300 ppm de l'additif de TLF décrit précédemment et une résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative) associée à un dispersant polaire azoté de type dodécénylsuccinique anhydride amidifié avec une dipropylènetriamine de suif.

Le mélange d'additifs contient 20 % en masse de résine 1 et 80 % en masse de dispersant polaire dodécénylsuccinique anhydride amidifié avec une dipropylènetriamine de suif. Les résultats sont réunis dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Additif(s) WASA utilisé(s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette (volume de sédiments en mL sur 500 mL d'échantillon)		Mesure TLF (°C)  NF EN 116			Mesure PTR (°C)  NF EN 23015		
				Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Pas de WASA	0			-16					
Résine 2C	75	<5	homogène	-20	-17	-3	-6	-6	0

Résine 1 comparative + dispersant	75	<10	homogène	-18	-17	-1	-7	-6	-1
Résine 2C	50	10		-19	-17	-2	-6	-6	0
Résine 1 comparative+ dispersant	50	<10	homogène	-20	-19	-1	-7	-6	-1
Résine 2C	25	10	homogène	-18	-18	0	-6	-6	0
Résine 1 comparative + dispersant	25	125	Trouble au fond	-18	-9	-9	-6	1	-7
Résine 2C	15	15	homogène	-18	-19	1	-6	-5	-1
Résine 1 comparative + dispersant	15	115	Trouble au fond	-16	-7	-9	-6	1	-7

Ces résultats d'efficacité anti-sédimentation en fonction de la concentration (en matière active) montrent que la résine alkylphénol modifiée 2C selon l'invention est plus performante que l'association résine alkylphénol classique + dispersant (composé azoté polaire) en dessous de 50ppm de matière active.

- 5 On procède à de nouveaux tests de sédimentation ARAL avec la résine 2C dans 2 autres gazoles moteur (GOM 2 (gazole de type B5, i.e. contenant 5% volume d'EMHV) et GOM 3 (gazole de type B0 sans EMHV) dont les caractéristiques sont réunies dans le tableau 6 ci-dessous. A titre comparatif, on évalue l'efficacité anti-sédimentation d'une résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative) associée à un dispersant composé azoté polaire de type
- 10 dodécénylsuccinique anhydride avec une dipropylènetriamine de suif ; les résultats sont réunis dans les tableaux 4 (essais dans le GOM 2) et 5 (essais dans le GOM 3)

Tableau 4 : évaluation dans GOM 2

Additif(s) WASA utilisé(s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprovette 500 mL	Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
			Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Résine 1	112,5	100	-27	-10	17	-4	1	5

comparative+ dispersant									
Résine 2C	112,5	<5		-21*	-16	5	-4	-4	0

\*point dur à -16 °C

Tableau 5 : évaluation dans GOM 3

Additif(s) WASA utilisé(s)	Résineajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette 500 mL	Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
			Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Résine 1 comparative+ dispersant	100	0	-19	-19	0	-7	-7	0
Résine 2C	100	<5	-19	-18	1	-7	-7	0

Tableau 6

GOM	GOM 1	GOM 2	GOM 3
Paraffines totales (%masse)	14,72	12,95	13,56
TLF (°C) NF EN 116	-6	-5	-7
PTE (°C) NF-T60-105	-15	-12	-12
PTR (°C) NF EN 23015	-7	-5	-5
MV15 (kg/m <sup>3</sup> ) NF EN ISO12185	826,5	829,23	824,77
Teneur en soufre (mg/kg)	18,6	7,80	7,10
Mono Aromatiques (% masse) NF EN 12916	19	15,7	15,7
Di Aromatiques (% masse) NF EN 12916	4	2	1,8
Tri aromatiques (% masse) NF EN 12916	0,3	0,5	0,5
Aromatiques totaux (% masse) NF EN 12916	23,3	18,2	18
Poly Aromatiques (% masse) NF EN 12916	4,3	2,5	2,3
Distillation ASTM D86 (°C)			
0 %	157,2	158,6	161,5
5 %	178,7	183,7	183,9
10 %	186,9	194	193,3
20 %	207,9	215,4	211,9
30 %	229,9	236,1	229,7
40 %	250,1	255,60	248,1
50 %	266,9	273,6	264
60 %	282	289,1	277,9
70 %	298,1	303,7	291,1
80 %	315,5	319,5	306,7
90 %	337,5	337,1	326,9
95 %	353,5	350	343,6
100 %	356,9	358,6	354,5
Teneur en EMHV (%vol)	0	5	0

### Revendications

1. Résines alkylphénol-aldéhyde modifiées susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
- et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine (alkylamine), ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenues par condensation

- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,
- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Résines selon la revendication 1, susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence à partir du p-nonylphénol.

3. Résines selon la revendication 1 ou 2, susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins un aldéhyde et/ou une cétone choisi parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl hexanal, le benzaldéhyde, l'acétone, et de préférence à partir d'au moins le formaldéhyde.

4. Résines selon l'une des revendications 1 à 3, susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire, et avantageusement au moins un composé dont tous leurs groupements amine sont des amines primaires.

5. Résines selon l'une des revendications 1 à 4, susceptibles d'être obtenues à partir de p-nonylphénol, de formaldéhyde et d'au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine.

6. Résines selon l'une des revendications 1 à 5, susceptibles d'être obtenues à partir d'au moins une alkylamine à chaîne grasse ou d'un mélange d'alkylamines à chaîne grasse, et de préférence d'alkylamine(s) ayant un nombre d'atomes de carbone entre 12 et 24, de préférence entre 12 et 22.

7. Résines selon l'une des revendications 1 à 6 de viscosité à 50°C mesurée à l'aide d'un rhéomètre dynamique à une vitesse de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> sur une solution de ladite résine diluée avec 30% en masse d'un solvant aromatique comprise entre 1.000 et 10.000 mPa.s, de préférence 1.500 et 6.000 mPa.s et  
5 avantageusement entre 2.500 et 5.000 mPa.s.

8. Utilisation d'une ou plusieurs résines telles que définies dans l'une des revendications 1 à 7 comme additifs améliorant les propriétés à froid de carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

9. Utilisation selon la revendication 8 d'une ou plusieurs résines pour  
10 améliorer la dispersion de paraffines et/ou limiter la sédimentation des paraffines dans les carburants et combustibles liquides à base d'huiles hydrocarbonées et de distillats moyens dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9 d'une ou plusieurs résines  
15 incorporées dans des carburants et/ou combustibles ayant un domaine d'ébullition allant de 120 à 500 °C, de préférence 140 à 400 °C, et avantageusement dans les carburants jet, les gazoles ou carburants diesel, le fioul domestique, le fioul lourd.

11. Compositions de carburants et combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et  
20 500°C comprenant :

une proportion majoritaire de composés hydrocarbonés et/ou d'huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters d'huiles et/ou des biodiesels d'origine animale et/ou végétale

et une proportion minoritaire, de préférence comprise entre 5 et 5.000 ppm  
25 massique d'au moins une des résines telles que définies dans les revendications 1 à 7.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 747937  
FR 1061193

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		
Y	EP 0 311 452 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 12 avril 1989 (1989-04-12) * page 2 - page 16, ligne 60; revendications 1-79; exemples * -----	1-11	C08G8/28 C08G8/12 C10L1/198 C10L10/14  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C08G C10L
Y	EP 0 857 776 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 12 août 1998 (1998-08-12) * page 2 - page 7, ligne 4; revendications 1-26; exemples *	1-11	
Y	WO 99/61562 A1 (INFINEUM USA LP [US]; INFINEUM UK LTD [GB]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) * page 1, ligne 5 - page 37, ligne 22; revendications 1-25; exemples *	1-11	
X	US 2 743 252 A (DE GROOTE MELVIN) 24 avril 1956 (1956-04-24)	1-7	
Y	* colonne 1, ligne 15 - colonne 31, ligne 39; revendications 1-8; exemples * -----	1-11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juin 2011		Kiebooms, Rafaël	
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1061193 FA 747937**

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 20-06-2011

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
EP 0311452	A2	12-04-1989	CA 1316292 C	13-04-1993
			DE 3879607 D1	29-04-1993
			DE 3879607 T2	19-08-1993
			JP 1198695 A	10-08-1989
			JP 2686627 B2	08-12-1997
			US 5039437 A	13-08-1991
-----				
EP 0857776	A1	12-08-1998	AT 223953 T	15-09-2002
			CA 2226278 A1	07-07-1998
			ES 2183073 T3	16-03-2003
			JP 4132167 B2	13-08-2008
			JP 10245575 A	14-09-1998
			NO 980064 A	08-07-1998
US 5998530 A	07-12-1999			
-----				
WO 9961562	A1	02-12-1999	AU 4143199 A	13-12-1999
			CA 2332868 A1	02-12-1999
			DE 69903545 D1	21-11-2002
			DE 69903545 T2	14-08-2003
			EP 1088045 A1	04-04-2001
			JP 2002516382 T	04-06-2002
US 6232277 B1	15-05-2001			
-----				
US 2743252	A	24-04-1956	AUCUN	
-----				