



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34015 B1** (51) Cl. internationale : **C10G 45/44; C10G 45/48; C10G 45/50**
- (43) Date de publication : **01.02.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **35163**
- (22) Date de Dépôt : **17.08.2012**
- (30) Données de Priorité : **17.02.2010 EP 10001605.4**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2010/007389 06.12.2010**
- (71) Demandeur(s) : **KLAUS DAHLEKE KG, Am Sandtorkai 64 20457 Hamburg (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **HANSEN, Nils**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'HUILES DE PROCÉDÉ NAPHTÉNIQUES PAR HYDROGÉNATION**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'huiles de procédé (7) naphthéniques présentant un fort pourcentage en poids d'atomes de carbone naphthéniques compris entre 20 et 60%, et un faible pourcentage en poids de composés aromatiques polycycliques inférieur à 3%, conformément à la norme IP 346, par hydrogénation (6) d'une huile de procédé de départ présentant une teneur élevée en composés aromatiques polycycliques. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser, de façon économiquement pertinente, des extraits secondaires (5) inhérents à la production d'huiles de procédé exemptées de l'obligation d'étiquetage, même sous forme de mélange avec des extraits primaires. Les huiles de procédé ainsi obtenues sont également exemptées de l'obligation d'étiquetage si bien que l'utilisation d'huiles de procédé contenant des composés aromatiques polycycliques (CAP) peut être réduite et que la quantité de ces substances qui parviennent dans le milieu environnant est moindre. Ceci permet de réduire l'impact négatif sur le milieu environnant et, en particulier, sur la santé. De plus, les substances de base peuvent être acheminées vers une autre utilisation et ne doivent plus être ajoutées au mazout. Le fait d'éviter le mazout permet de réduire également l'émission de CO₂. De

plus, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des huiles de procédé (7) naphténiques de haute qualité par hydrogénation directe d'extraits aromatiques de distillat (DAE). Les huiles de procédé ainsi obtenues contiennent des proportions étonnamment élevées de composés d'hydrocarbures naphténiques. L'invention concerne également l'utilisation des huiles de procédé (7) fabriquées selon l'invention comme plastifiant ou huile de dilution pour des mélanges de caoutchouc naturel ou synthétique ou des élastomères thermoplastiques.

Abrégé

L'objectif de l'invention concerne un procédé de fabrication d'huiles de procédé naphthéniques (7) présentant un fort pourcentage en poids d'atomes de carbone naphthéniques compris entre 20 et 60% et un faible pourcentage en poids de composés aromatiques polycycliques inférieur à 3%, conformément à la norme 5 IP 346, par hydrogénation (6) d'une huile de procédé de départ ayant une teneur élevée en composés aromatiques polycycliques. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser, de façon économiquement pertinente, des extraits secondaires (5), inhérents à la production d'huiles de procédé exemptées de l'obligation 10 d'étiquetage [non dangereuses], même en forme d'un mélange avec des extraits primaires. Les huiles de procédé résultantes sont de même exemptées de l'obligation d'étiquetage [non dangereuses], si bien que l'utilisation d'huiles de procédé contenant des composés aromatiques polycycliques (CAP) peut être réduite et que la quantité de ces substances parvenant dans le milieu environnant est moindre. Ceci permet de réduire l'impact négatif sur l'environnement et, en 15 particulier, sur la santé. De plus, les substances de base peuvent ainsi être acheminées vers un autre emploi et ne doivent plus être ajoutées au mazout. Le fait d'éviter le mazout permet également de réduire les émissions de CO₂. De plus, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des huiles de procédé naphthéniques (7) de haute qualité par hydrogénation directe d'extraits aromatiques de distillats (DAE). Les huiles de procédé (7) ainsi obtenues contiennent des proportions étonnamment élevées de composés d'hydrocarbures naphthéniques. En outre, un objectif de l'invention concerne l'utilisation des huiles de procédé (7) fabriquées selon l'invention comme plastifiant ou huile de dilution pour des mélanges de 20 caoutchouc naturel et synthétique ou des élastomères thermoplastiques.

Nombre de lignes : 750

PROCEDE DE FABRICATION D'HUILES DE PROCEDE NAPHTENIQUES PAR HYDROGENATION

L'objectif de l'invention concerne un procédé de fabrication d'huiles de procédé naphténiques ayant une teneur élevée en hydrocarbures naphténiques et une teneur en composés aromatiques polycycliques qui est inférieure à 3% en poids conformément à la norme IP 346, ainsi que l'utilisation de ces huiles de procédé.

Les huiles de procédé sont généralement des mélanges d'hydrocarbures bouillant dans l'intervalle des huiles lubrifiantes, mais qui ne sont pas habituellement utilisées comme huiles lubrifiantes ni en combinaison avec celles-ci. Les huiles de procédé sont obtenues durant le raffinage du pétrole. L'huile brute est soumise à une distillation atmosphérique, séparant tous les produits qui bouillent à environ 350°C sous une pression normale. Un mélange de bitumes, d'asphaltènes, de cires et d'huiles lourdes est obtenu comme un résidu après la distillation. Les huiles lourdes sont transformées davantage en divers produits qui, outre les huiles lubrifiantes, comprennent aussi les huiles de procédé, qui sont principalement utilisées en tant que plastifiants.

Les huiles de procédé diffèrent à chaque fois en fonction de leur teneur en atomes de carbone aromatiques (C_A), atomes de carbone naphténiques (C_N) et atomes de carbone paraffiniques (C_P), comme mesuré conformément à la norme ASTM D 2140. Parfois, les huiles de procédé aromatiques présentent des proportions indésirablement élevées de composés aromatiques polycycliques (CAP). Les composés aromatiques polycycliques sont des composés contenant plus que deux noyaux aromatiques condensés. Puisque les composés aromatiques polycycliques, tels benzo[a]pyrène, sont soupçonnés d'être carcinogènes, les huiles de procédé à teneur élevée en CAP furent longtemps utilisées d'une façon limitée uniquement.

D'après la directive européenne 769/76, renforcée par la norme 69/2005 du 16 novembre 2005, l'utilisation des huiles de procédé est maintenant uniquement autorisée si ces huiles présentent une teneur en composés aromatiques polycycliques inférieure à 3% en poids, comme mesuré conformément à la norme IP 346.

En plus des huiles de procédé à teneur élevée en composés aromatiques, un autre groupe d'huiles de procédé est fréquemment utilisé, les huiles naphténiques. Les huiles naphténiques se distinguent par une teneur élevée en cycloalcanes, mais peuvent aussi avoir une teneur supérieure aux huiles paraffiniques en composés d'hydrocarbures aromatiques. De là, les huiles naphténiques affichent de meilleures propriétés dissolvantes relativement au caoutchouc que les huiles paraffiniques et peuvent être mieux transformées. Les huiles de procédé naphténiques destinées à un usage médical contiennent habituellement une faible teneur uniquement ou une teneur nulle en composés aromatiques.

Les huiles de procédé correspondantes contenant toujours plus que 3% en poids de composés aromatiques polycycliques conformément à la norme IP 346 doivent à l'avenir être éliminées en tant que déchets dangereux ou, au besoin, ajoutées au mazout, occasionnant ainsi désavantageusement des émissions supérieures de soufre lorsque le mazout est brûlé. En raison des changements de la législation, de tels produits ne seront plus ajoutés à l'avenir au mazout afin de réduire les émissions de soufre. Au besoin, la combustion dans les usines dotées de filtres

spéciaux sera toujours autorisée. Par ailleurs, des résidus d'extraction à teneur élevée en composés aromatiques polycycliques se forment durant la fabrication des huiles de procédé à faible teneur en CAP, par exemple les huiles de procédé TDAE et MES. A l'avenir, ces résidus d'extraction doivent aussi être éliminés ou ajoutés au mazout.

Une possibilité pour obtenir des huiles de procédé à faible teneur en composés aromatiques polycycliques serait de réextraire un extrait primaire qui est obtenu par extraction d'un distillat d'huile lubrifiante dérivée d'une huile minérale. Un tel procédé est décrit dans l'EP 0 417 980 B1. L'huile de procédé obtenue dans ce cas, par exemple TDAE, a une teneur en composés aromatiques polycycliques inférieure à 3% en poids conformément à la norme IP 346. Toutefois, un inconvénient de ce procédé est qu'un produit à concentration élevée en composés aromatiques polycycliques, de 15 et même de 20% en poids, est obtenu en tant qu'extrait secondaire, c'est-à-dire comme la "phase inférieure", qui est prise de la seconde colonne d'extraction.

De là, l'invention vise à trouver un procédé qui permet de transformer les résidus de procédé à teneur élevée en CAP, où les huiles de procédé résultantes doivent être exemptées de l'obligation d'étiquetage [non dangereuses], c'est-à-dire qu'elles ont une teneur en CAP inférieure à 3% en poids, conformément à la norme IP 346. Le procédé doit permettre une utilisation écologique de DAE, qui est soumis à un étiquetage obligatoire, des extraits secondaires et des résidus d'extraction résultant de la production d'autres huiles de procédé. Par ailleurs, les huiles de procédé résultantes doivent avoir un niveau qualitatif élevé qui répond aux exigences habituelles des huiles de procédé actuelles, par exemple comme plastifiants ou huiles de dilution dans les caoutchoucs ou les mélanges de caoutchouc, comme huiles pour encres d'impression, comme huiles de transformateur, ou comme matières premières utilisées dans la production d'huiles de grande qualité, par exemple TDAE, et/ou comme huiles de travaux de métaux.

Cet objectif est atteint selon l'invention par un procédé de fabrication d'huiles de procédé naphténiques qui présentent une distribution de carbone C_A à C_N à C_P de 0-30% en poids à 20-65% en poids à 20-55% en poids, conformément à la norme ASTM D 2140, et une teneur en composés aromatiques polycycliques (CAP) inférieure à 3% en poids conformément à la norme IP 346, lequel procédé se caractérise par ce qui suit

une huile de procédé de départ ayant une teneur en composés aromatiques polycycliques d'au moins 3% en poids, conformément à la norme IP 346, et une teneur en atomes d'hydrocarbures naphténiques $C_N \leq 25$ % en poids,

est hydrogénée avec un hydrogène à l'aide d'un catalyseur de métaux aux températures de 200-400°C et pressions de 80-250 bars.

En plus, un objectif de l'invention concerne l'utilisation d'une huile de procédé produite selon l'invention comme plastifiant ou huile de dilution pour les caoutchoucs ou les mélanges de caoutchouc qui sont à base de caoutchouc naturel et synthétique, ou pour les élastomères thermoplastiques, comme matière première pour les huiles blanches médicales ou techniques, les huiles pour encre d'impression, comme agent de démoulage pour les revêtements architecturaux, ou dans la production de graisse industrielle, ou comme huiles de transformateur ou huiles spéciales des travaux de métaux.

D'autres modes de réalisation font l'objet des revendications dépendantes ou sont décrits ci-dessous.

Pour exécuter le procédé selon l'invention, une huile de procédé de départ est passée sur un catalyseur de métaux avec de l'hydrogène dans les conditions indiquées. De préférence, des catalyseurs de métaux de transition sur un support sont utilisés en tant que catalyseurs. Les catalyseurs de métaux préférés sont les catalyseurs à base de cobalt, de nickel, de molybdène, de chrome, de vanadium, de nickel-molybdène, de chrome-vanadium, les oxydes de métal, les sulfures de métal, ou des combinaisons de ces derniers. Les substances conventionnelles de l'industrie, telles l'oxyde d'aluminium ou les zéolites, sont des matières éprouvées en tant que substances de support. En principe, les catalyseurs d'hydrogénation conventionnels peuvent être utilisés pour l'hydrogénation.

L'hydrogénation est préférablement effectuée aux températures de 250-400°C, en particulier de préférence de 300-375°C. Le réacteur est préférablement actionné à une pression de 80-200 bars. L'hydrogénation est préférablement effectuée avec un temps de séjour moyen de 6-60 min.

Lorsque le procédé selon l'invention est implémenté, on obtient des huiles de procédé ayant une teneur en atomes d'hydrocarbures naphténiques C_N de 30-65% en poids, conformément à la norme ASTM D 2140. Les huiles de procédé dont la teneur C_N est >40 ou 45% en poids (voir ASTM D 2140) peuvent étonnamment être obtenues par le procédé selon l'invention. D'après l'opinion prévalant actuellement et conformément à la norme ASTM D 2140, une teneur maximale de 45% en poids en atomes d'hydrocarbures naphténiques est possible dans les huiles de procédé. Les huiles de procédé résultantes ont en plus une teneur inférieure à 3% en poids en composés aromatiques polycycliques, conformément à la norme IP 346.

Les huiles de procédé de départ ayant une teneur en composés aromatiques polycycliques >3% en poids, conformément à la norme IP 346, de préférence une teneur en composés aromatiques polycycliques de 10-30% en poids, sont utilisées comme éduit pour l'hydrogénation. De telles huiles de procédé de départ adéquates sont, par exemple, les extraits secondaires qui sont obtenus dans la production de TDAE ou MES. Un tel procédé est connu à partir du EP 0 417 980 B1. L'extrait secondaire ainsi obtenu peut être utilisé comme matière de départ pour le procédé selon l'invention. Les distributions spécifiques d'hydrocarbures dans les produits peuvent être adaptées par le choix de l'éduit et probablement en mélangeant différents extraits de départ. Le DAE (extrait aromatique de distillat) est aussi un éduit adéquat pour le procédé selon l'invention.

Pour obtenir un TDAE traditionnel, l'huile brute est habituellement soumise à une distillation atmosphérique pour séparer les fractions de gaz, de naphte et de kérosène. Le résidu atmosphérique est séparé en un résidu sous vide et un ou plusieurs distillats dans une distillation sous vide. Le distillat est ensuite, dans une extraction avec un solvant approprié, séparé en un raffinat et un extrait (extrait primaire), le DAE. L'huile de base et les cires sont obtenues à partir du raffinat. Une seconde extraction de l'extrait primaire produit TDAE, et moyennant un choix approprié des conditions réactionnelles, on peut obtenir une huile de procédé ayant une teneur en composés aromatiques polycycliques ≤ 3 % en poids. En plus, un autre extrait, l'extrait secondaire, est formé dans la seconde extraction. Ce

second extrait peut être utilisé tel quel ou dans un mélange, par exemple avec d'autres extraits ou huiles de procédé, comme éduit du procédé selon l'invention et est, par conséquent, hydrogéné dans une étape de procédé additionnelle.

5 Le DAE (extrait aromatique de distillat) convient également comme éduit pour le procédé de fabrication selon l'invention d'huiles de procédé. Les DAEs sont des huiles de procédé très aromatiques. Les exemples de DAEs sont les produits pouvant être obtenus de Klaus Dahleke KG :

Tudalen®65 ($C_A = 40$ wt%, $C_N = 25$ wt%, $C_P = 35$ wt% ; PCA conformément à la norme IP346 > 15 wt%)

10 Tudalen®81 ($C_A = 43$ wt%, $C_N = 24$ wt%, $C_P = 33$ wt% ; PCA conformément à la norme IP346 > 15 wt%).

15 Les rendements du procédé selon l'invention en huiles de procédé naphténiques sont élevés. Par exemple, des rendements élevés de 100% sont obtenus par hydrogénation de DAE. Si le procédé se déroule de façon appropriée, les huiles de procédé dangereuses pour l'environnement qui sont soumises à un étiquetage obligatoire ne sont plus produites dorénavant. En revanche, on peut obtenir des huiles de procédé naphténiques exemptées d'étiquetage obligatoire à partir du DAE dangereux et douteux pour l'environnement [soumis à un étiquetage obligatoire] par le procédé selon l'invention.

20 Selon l'invention, il est également possible d'utiliser d'autres substances comme huiles de procédé de départ, à condition que la somme de C_A et C_N dans l'huile de procédé de départ soit supérieure à la somme de la teneur C_N souhaitée plus la teneur résiduelle en composés aromatiques et/ou elles ont une teneur en composés aromatiques polycycliques >3% en poids, conformément à la norme IP
25 346. Par exemple, des extraits, des fractions d'huile minérale ou des huiles de procédé, pour lesquels la somme de C_A plus C_N est 55, peuvent être utilisés comme huiles de procédé de départ.

Dans un mode de réalisation du procédé, un mélange de départ de DAE et d'extrait secondaire est utilisé. Il s'est avéré que le point de transition vitreuse T_g
30 des huiles de procédé peut être établi moyennant le choix du mélange de départ. Une huile de procédé produite selon l'invention à partir d'un mélange de DAE/extrait secondaire, bien qu'elle ait la même teneur C_A , a différentes valeurs T_g , en fonction du mélange de départ. T_g peut varier, dans ce cas, par exemple entre -52°C et +45°C. Des mélanges de 75%:25% à 25%:75% d'extrait secondaire
35 au DAE sont préférablement utilisés. Le contrôle des propriétés dynamiques du produit en caoutchouc ultérieur est possible moyennant le choix d'une huile de procédé ayant une température de transition vitreuse spécifique.

Le procédé selon l'invention permet ainsi la conversion d'une huile de procédé de départ ayant une teneur élevée en composés aromatiques polycycliques et, de ce fait, ne pouvant plus dorénavant être vendue d'après la nouvelle directive de l'UE et étant de toute façon douteuse en matières de santé et d'environnement, en un produit de qualité élevée. En outre, les matières de départ peuvent être de cette façon acheminées vers un autre emploi et ne doivent plus être ajoutées au mazout. Le fait d'éviter le mazout permet de réduire aussi les émissions de CO₂.
40 L'huile de procédé naphténiq ue résultante, en dépit d'une faible teneur en CAP, présente étonnamment toujours une teneur élevée en atomes d'hydrocarbures
45

aromatiques C_A , qui est préférablement comprise entre 0 et 30% en poids, conformément à la norme ASTM D 2140, à chaque fois en fonction des conditions réactionnelles. De préférence, la somme de C_A et C_N est comprise entre 50 et 70. Une teneur élevée en composés d'hydrocarbures aromatiques dans l'huile de procédé améliore la résistance au dérapage humide d'un pneu d'automobile et l'aptitude à la prise de virages sur les routes sèches, tandis qu'une teneur élevée en C_N dans l'huile de procédé améliore la résistance au roulement d'un pneu d'automobile.

L'huile de procédé produite selon l'invention est utilisée comme plastifiant ou huile de dilution pour les caoutchoucs et les mélanges de caoutchouc à base de caoutchouc naturel et synthétique, ou les élastomères thermoplastiques. De même, elle peut être utilisée aussi comme matière de départ pour les huiles blanches médicales ou industrielles, comme huile d'encre d'impression, par exemple pour les encres colorées et noires dans le secteur du papier journal, comme huile de transformateur, comme agent de démoulage dans les revêtements architecturaux, ou comme huiles spéciales des travaux de métaux, et elle est utilisée aussi dans la production de graisse industrielle. L'huile de procédé produite selon l'invention est en particulier préférablement utilisée comme plastifiant pour les pneus ou les articles en caoutchouc industriel, comme huile blanche ou comme huile des travaux de métaux, par exemple dans le tréfilage de fils de cuivre.

Si un DAE est utilisé comme éduit pour le procédé selon l'invention, les huiles de procédé fabriquées conformément à l'invention sont préférablement utilisées comme plastifiant ou huile de dilution pour les caoutchoucs ou les mélanges de caoutchouc à base de caoutchouc naturel et synthétique, en particulier de préférence les pneus.

Le procédé selon l'invention est illustré au moyen des figures exemplaires. Dans ce contexte :

La figure 1 illustre un organigramme du procédé d'extraction connu de la technique antérieure de production de TDAE et MES.

La figure 2 illustre un organigramme d'un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

La figure 3 illustre un organigramme d'un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention.

La figure 1 illustre la seconde étape d'extraction de l'extraction conventionnelle appliquée dans la fabrication de TDAE ou MES. L'extrait primaire 2 est envoyé à une colonne d'extraction 1. L'extrait primaire est un mélange de différents composés d'hydrocarbures, notamment des composés d'hydrocarbures aromatiques et des composés aromatiques polycycliques. En même temps, le solvant est alimenté à la colonne d'extraction par la conduite 3. Le raffinat 4, par exemple un TDAE ou MES, est pris du haut de la colonne. En même temps, un extrait secondaire 5, ayant une teneur élevée en composés aromatiques polycycliques, est pris du fond de la colonne.

La figure 2 illustre le déroulement du procédé selon l'invention. Une huile de procédé 5 à teneur élevée en composés aromatiques polycycliques, telle obtenue par exemple à partir du procédé illustré dans la Figure 1, est envoyée à un

réacteur d'hydrogénation 6 et hydrogénée avec de l'hydrogène. Une huile de procédé naphhténique 7 et une huile d'extraction 8 sont retirées du réacteur d'hydrogénation 6. L'huile de procédé naphhténique 7 a une teneur en CAP inférieure à 3% en poids. Dans un mode de réalisation moins préféré, le procédé peut également être exécuté de façon à obtenir des produits finaux ayant une teneur résiduelle relativement élevée en composés aromatiques, dont la teneur en CAP peut être >3 % en poids conformément à la norme IP 346. Ces fractions relativement très aromatiques peuvent être ajoutées à l'extrait primaire 2 à travers la conduite 9 ou, alternativement, peuvent être envoyées à la colonne d'extraction 1 et conviennent comme matière première pour la fabrication d'huiles de procédé exemptées de l'obligation d'étiquetage telles quelles ou dans un mélange avec un extrait primaire.

La figure 3 illustre la fabrication d'une huile de procédé naphhténique 7 par une hydrogénation directe d'un extrait primaire 2 dans un réacteur d'hydrogénation 6. En plus de l'huile de procédé naphhténique 7, on obtient une huile d'extraction 8. Une huile brute 10 est soumise à une distillation atmosphérique 11. Le résidu atmosphérique résultant 12 est uniquement transformé davantage dans une distillation sous vide 13. Un distillat 14 et un résidu sous vide 15 sont obtenus. Le distillat 14 est séparé en extrait primaire 2 et raffinat 17 dans une colonne d'extraction 16.

Exemples :

Exemple 1

Un extrait secondaire à teneur en composés aromatiques polycycliques de 45% en poids conformément à la norme IP 346 et une teneur C_N de 22% en poids et une teneur C_P de 23% en poids est introduit avec de l'hydrogène dans un réacteur d'hydrogénation à une température de 340°C et une pression de 200 bars. Le réacteur contient un catalyseur à base de nickel-molybdène (Axens HR548, Evonik). L'hydrogénation est effectuée avec un temps de séjour moyen de 25 min. Une huile de procédé naphhténique de 94% et une huile d'extraction de 6% sont obtenues.

L'huile de procédé naphhténique résultante présente les propriétés données dans le tableau 1.

	Propriétés de l'huile de procédé d'après l'exemple
Benzo[a]pyrène [ppm]	<1
Somme PAH [ppm] mesurée par RL 2005/69 EC	<10
Viscosité à 40°C [mm ² /s]	612
Viscosité à 100°C [mm ² /s]	39
C_A selon la norme ASTM D 2140 [wt%]	3
C_N selon la norme ASTM D 2140 [wt%]	57
C_P selon la norme ASTM D 2140 [wt%]	40
Point d'aniline [°C]	93

Tableau 1. Propriétés de l'huile de procédé naphhténique résultant de l'exemple 1

Exemple 2

En plus, les propriétés de différents produits obtenus par le procédé selon l'invention sont comparées à celles d'une huile de procédé traditionnelle TDAE. Le tableau 2 présente une comparaison des différentes conditions et données de fabrication de trois produits fabriqués selon l'invention (produits d'hydrogénation) dans une comparaison avec une TDAE. Les produits d'hydrogénation sont préparés pareillement à l'exemple décrit ci-dessus. Le mélange d'extrait primaire à l'extrait secondaire est 50:50.

Procédé de détermination		Vivatec® 500 (TDAE)	Produits d'hydrogénation de l'extrait primaire (DAE)	Produits d'hydrogénation du mélange d'extrait primaire/secondaire	Produits d'hydrogénation de l'extrait secondaire
Catalyseur			Axens HR 548 A1024	Axens HR 548 A1024	Axens HR 548 A1024
Température de la réaction [°C]			310	330	350
Pression [bar]			200	200	200
Temps de séjour [min]			18	18	16
Extrait DMSO [%]	IP 346	2.6	2.8	2.9	2.8
Benzo(a)pyrène [ppm]	GC- MS	0.4	0.3	0.1	0.5
PAH Total [ppm]	GC- MS	5.7	2.5	3.1	4.2
Viscosité à 100°C [mm ² /s]	DIN 5156 2 T. 1	21.1	19.1	12.6	20.8
Sulfure [%]	DIN EN ISO 1459 6	1.03	0.15	0.12	0.10
CA [%]	DIN 5137 8	25	24	25	24
CN [%]	DIN 5137 8	30	33	42	48
CP [%]	DIN 5137 8	45	44	33	28
AP [°C]	DIN ISO 2977	70	70	64	61

10 Tableau 2. Conditions de fabrication et propriétés des huiles de procédé produites selon l'invention et d'une huile de procédé comparative

Les huiles de procédé obtenues sont transformées en composés (mélanges de caoutchouc).

La composition des composés est exposée dans le tableau 3.

Matière première	Produit, fabricant	Comparaison	Exemple 2a	Exemple 2b	Exemple 2c
Buna VSL 5025-0 HM	SSBR, Lanxess	70	70	70	70
Buna CB 24	NdBR, Lanxess	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	Silica, Evonik	80	80	80	80
SI 75	Silane, Evonik	5.8	5.8	5.8	5.8
Corax N 223	Soot, Evonik	10	10	10	10
Vulkanox 4020/LG	6PPD, Lanxess	1	1	1	1
Vulkanox HS/LG	TMQ, Lanxess	1	1	1	1
Rotsiegel blanc de zinc	ZnO, Grillo	3	3	3	3
Acide stéarique		1	1	1	1
Vulkacit D/C	Sulfenamide, Lanxess	2	2	2	2
Vulkacit CZ/C	Sulfenamide, Lanxess	1.5	1.5	1.5	1.5
Soufre		1.8	1.8	1.8	1.8
Vivatec 500	Huile TDAE, H&R	37.5			
Produits d'hydrogénation de l'extrait primaire			37.5		
Produits d'hydrogénation du mélange d'extrait primaire/secondaire				37.5	
Produits d'hydrogénation de l'extrait secondaire					37.5

Tableau 3. Composition des composés

Les composés sont vulcanisés et les propriétés des vulcanisats résultants sont mesurées. Celles-ci sont données dans le tableau 4.

5

		Comparaison	Exemple 2a	Exemple 2b	Exemple 2c
Dureté A/D	Dureté shore A à 23°C	60	62	61	61
	Dureté shore A à 70°C	59	59	60	54
Elasticité de rebondissement	R (23°C)	33.5	32.2	31.5	30.8
	R (70°C)	55	54	55	57
Essai de traction Bar S2	Allongement de rupture :	440	425	405	385
	Contrainte de rupture :	18.5	18.1	17.9	17.6
Tangente delta	0°C	0.52	0.50	0.47	0.48
	60°C	0.13	0.13	0.12	0.11
Usure	usure DIN 53516	102	105	108	109

Tableau 4. Dureté, élasticité de rebondissement, tangente delta et usure des vulcanisats résultants

Il s'avère que, moyennant l'hydrogénation desdites matières premières, on obtient des huiles de procédé ayant des valeurs qui sont absolument comparables à un TDAE. On peut constater que la résistance au roulement (tangente delta @ 60°C) s'améliore avec une augmentation de la teneur NAP, tandis que l'usure et la
5 résistance au dérapage humide (tangente delta @ 0°C) s'améliorent avec une diminution de la teneur NAP. Ceci permet à l'utilisateur d'ajuster lesdites propriétés clés sélectivement et non juste dans le cas de pneus. Un tel ajustement était auparavant impossible avec les huiles de procédé traditionnelles.

10

15

20

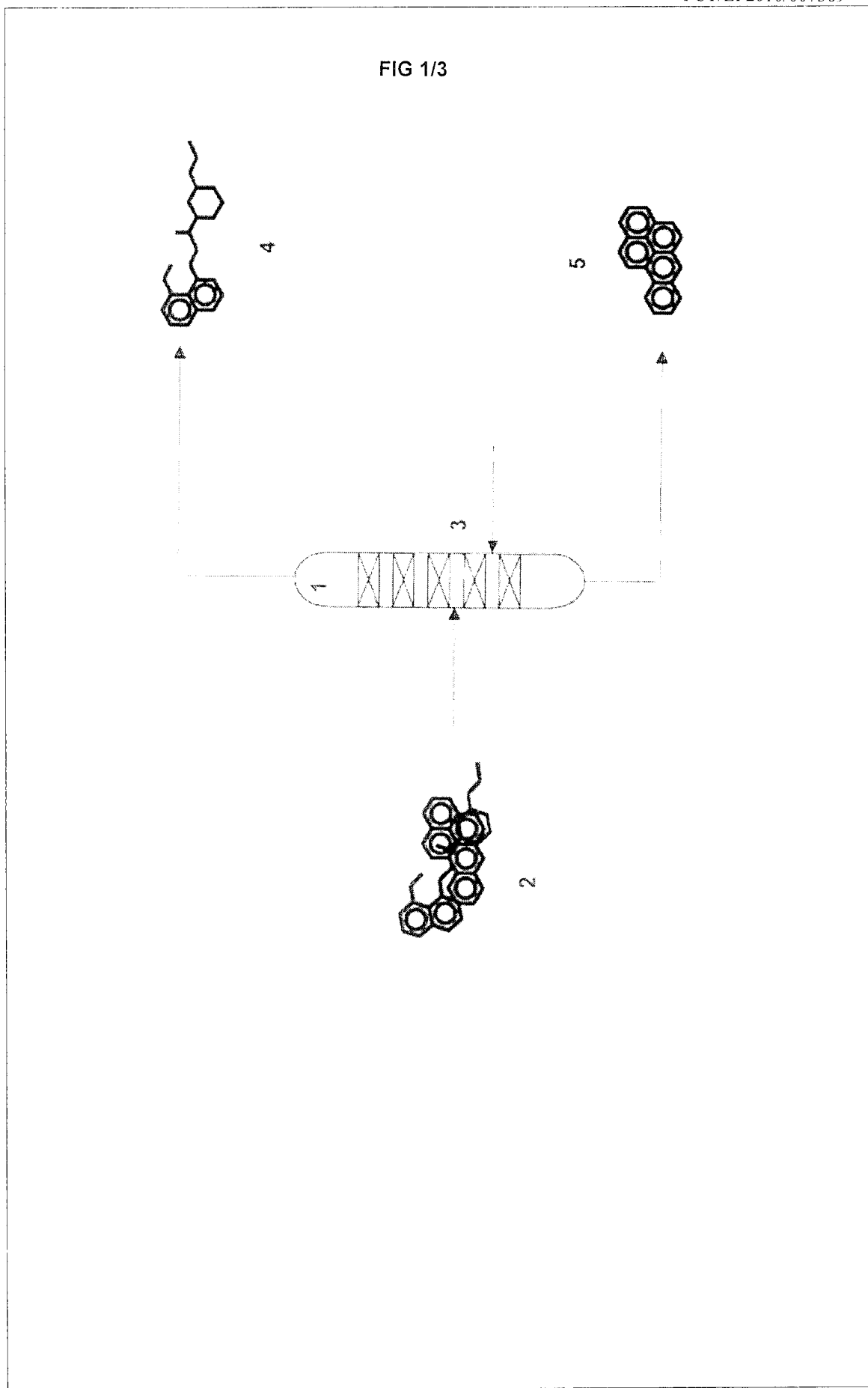
25

30

Revendications

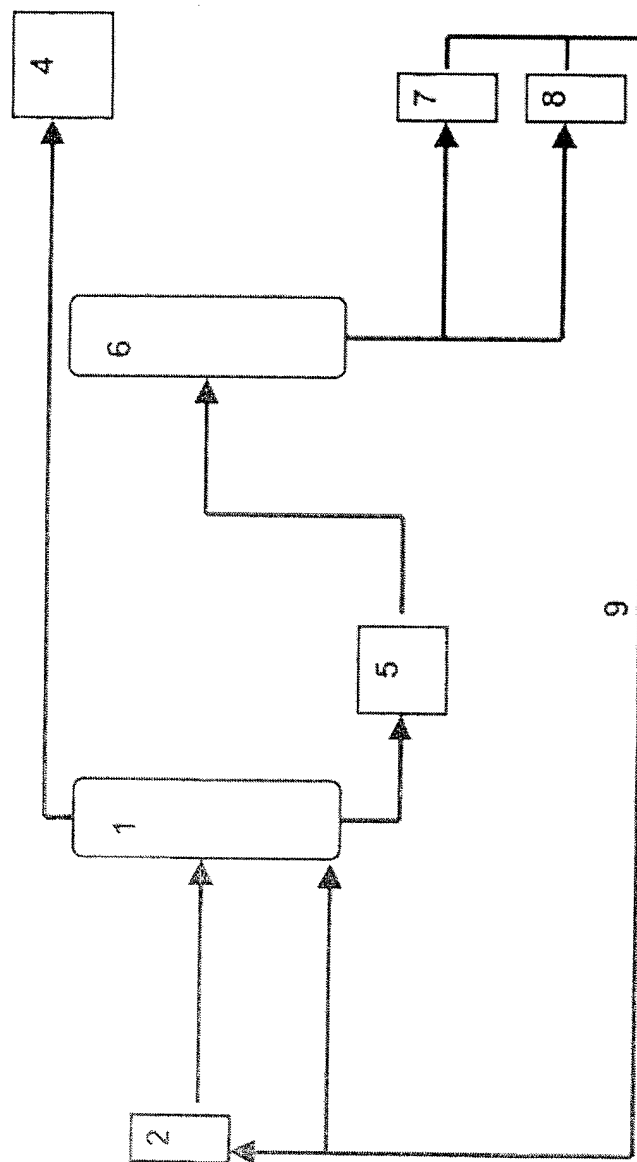
1. Un procédé de fabrication d'huiles de procédé naphthéniques présentant une distribution de carbone C_A à C_N à C_P de 0-30% en poids à 20-65% en poids à 20-55% en poids, conformément à la norme ASTM D 2140, et une teneur en composés aromatiques polycycliques (CAP) inférieure à 3% en poids, conformément à la norme IP 346, qui se caractérise par le fait
- 5 qu'une huile de procédé de départ ayant une teneur en composés aromatiques polycycliques d'au moins 3% en poids, conformément à la norme IP 346, et une teneur en atomes de carbone naphthéniques $C_N \leq 25\%$ en poids,
- 10 est hydrogénée avec un hydrogène en utilisant un catalyseur de métaux aux températures de 200-400°C et pressions de 80-250 bars.
2. Un procédé comme dans la revendication 1, qui se caractérise par le fait que l'hydrogénation est exécutée aux températures de 250-400°C, de préférence de 300-375°C.
- 15 3. Un procédé comme dans l'une des revendications 1 ou 2, qui se caractérise par le fait que le catalyseur de métaux [est] un catalyseur à base de nickel, de cobalt, de molybdène, de chrome, de vanadium, de nickel-molybdène, de chrome-vanadium, d'un oxyde de métal, d'un sulfure de métal, ou d'un mélange de ceux-ci.
- 20 4. Un procédé comme dans l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que l'huile de procédé naphthénique produite a une teneur en atomes de carbone naphthéniques C_N de 30 à 65% en poids.
5. Un procédé comme dans l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que le temps de séjour moyen est 6-60 min.
- 25 6. Un procédé comme dans l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que l'huile de procédé de départ utilisée est un extrait secondaire résultant de la production de TDAE ou MES.
7. Un procédé comme dans l'une des revendications 1-5, qui se caractérise par le fait que l'huile de procédé utilisée est un DAE.
- 30 8. Un procédé comme dans l'une des revendications 1-5, qui se caractérise par le fait que l'huile de procédé de départ utilisée est un mélange [d'extrait secondaire] et de DAE, de préférence un mélange de 75% à 25% en poids pour 25% à 75% en poids d'extrait secondaire au DAE.
9. Un procédé comme dans l'une des revendications précédentes, qui se caractérise par le fait que le point d'aniline de l'huile de procédé naphthénique est compris entre 30 et 115°C, conformément à la norme DIN ISO 2977.
- 35 10. L'utilisation d'une huile de procédé produite comme dans l'une des revendications précédentes comme plastifiant ou huile de dilution pour les caoutchoucs ou les mélanges de caoutchouc à base de caoutchouc naturel ou synthétique, ou pour des élastomères thermoplastiques, pour la production de graisse industrielle, comme matière première pour des huiles blanches médicales ou industrielles, des huiles pour encre d'impression, des agents de démoulage pour la protection des bâtiments, des huiles de transformateur ou des huiles spéciales pour travaux de métaux.
- 40

FIG 1/3



1

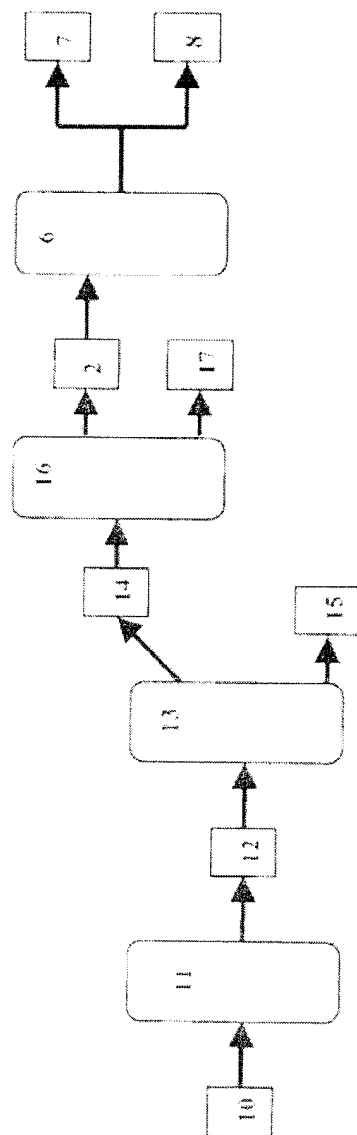
FIG 2/3



5

10

FIG 3/3



5

10

✓