



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

O 128 788
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: **84400933.2**

⑮ Int. Cl.³: **C 10 L 11/04**

⑭ Date de dépôt: **09.05.84**

⑩ Priorité: **10.05.83 FR 8307773**

⑦1 Demandeur: **Reckitt & Colman S.A., 15, rue Ampère,
F-91301 Massy Cédex (FR)**

⑪ Date de publication de la demande: **19.12.84**
Bulletin 84/51

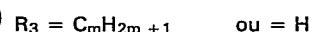
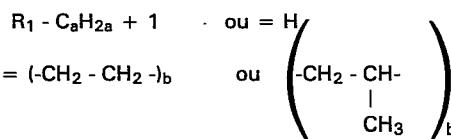
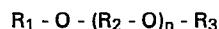
⑦2 Inventeur: **Weiss, Richard, 32 rue d'Aligre,
F-28000 Chartres (FR)**
Inventeur: **Chauffour, Dominique, 5 Impasse du Clos
Thiron Morancez, F-28630 Chartres (FR)**

⑫ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI
LU NL SE**

⑦4 Mandataire: **Rinuy, Santarelli, 14, avenue de la Grande
Armée, F-75017 Paris (FR)**

⑯ Composition liquide de sécurité pour l'allumage de combustibles solides.

⑰ L'invention concerne une composition liquide de sécurité pour l'allumage de combustibles solides, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins deux constituants (A et B), dans des proportions pondérales (w, x) données par les diagrammes de phases de manière à obtenir une solution fluide stable ne présentant pas de séparation de phases à la formulation, le constituant A comprenant principalement un ou plusieurs composés de formule générale:



avec n, a, b et m égaux ou différents représentant des valeurs comprises entre 1 et 12;
et le constituant B comprenant, principalement, un ou plusieurs sels ou complexes minéraux des métaux de transition.

EP O 128 788 A1

Composition liquide de sécurité pour l'allumage
de combustibles solides

Depuis que la pratique de l'allumage des combustibles solides à l'aide de papier journal et de brindilles de bois a été pratiquement abandonnée, le marché des allume-feux préparés a pris une large extension. On peut classer les allume-feux préparés en trois catégories selon qu'ils se présentent sous forme solide, sous forme liquide ou sous forme gélifiée.

Les allume-feux solides sont eux-mêmes séparables en deux classes selon qu'ils contiennent ou ne contiennent pas de combustible liquide.

Lorsque les allume-feux solides contiennent des combustibles liquides, ces derniers sont absorbés sur un substrat poreux lui-même combustible, ou encore inclus dans une matrice de substance polymère combustible.

Les substrats poreux sont le plus souvent de la cellulose, ou des agglomérats de bois, les matrices polymères des résines urée-formol ou phénol-formol. Les combustibles liquides sont généralement des hydrocarbures, des alcools de bas poids moléculaire et leurs mélanges.

Lorsque les allume-feux solides ne contiennent pas de combustibles liquides, ils sont simplement constitués par un ou plusieurs combustibles solides à température ambiante. C'est le cas des cubes de métaformaldéhyde ou encore des pains de cire ou de paraffine.

Les allume-feux liquides sont le plus souvent constitués par un ou plusieurs hydrocarbures, par un ou plusieurs alcools ou encore par des mélanges d'alcools ou d'hydrocarbures.

Les allume-feux gélifiés sont à la base constitués généralement par un ou plusieurs composés présentant une ou plusieurs fonctions alcools comme par exemple l'alcool éthylique ou le butylglycol, par un ou plusieurs hydrocarbures ou encore par des mélanges de ces deux classes de produits associés éventuellement à un solvant de nature très polaire tel que l'eau. La gélification est obtenue

2.

généralement grâce à l'addition de sels organo-métalliques à longue chaîne, de silice à haut pouvoir d'absorption ou de polymères organiques efficaces en milieux très polaires.

Qu'ils soient utilisés pour l'allumage de poêles ou de cuisinières à combustible solide, de feux de cheminée, ou encore de barbecue, les allume-feux solides existants présentent de nombreux inconvénients. Ces inconvénients sont liés au fait que la surface de contact flamme issue de la combustion de l'allume-feu et combustible dont on veut réaliser l'ignition est très faible et qu'il est donc souvent nécessaire de répartir dans la masse du combustible solide une grande quantité d'allume-feu pour réaliser un allumage rapide du combustible. C'est le cas notamment lorsqu'il s'agit d'allumer des combustibles tels que anthracite, coke, agglomérés, ou encore de l'allumage d'un feu de cheminée.

De plus, lorsque les allume-feux solides contiennent des combustibles liquides, ils doivent être conditionnés sous films assurant une barrière efficace contre l'évaporation. Cette barrière n'étant jamais parfaite, le stockage de ces types d'allume-feux n'est pas sans danger, en particulier en périodes chaudes de l'année.

On a essayé d'améliorer l'efficacité des allume-feux solides par l'incorporation d'additifs.

Parmi les additifs proposés, on peut citer :

- les métaux sous forme de leurs sels minéraux ou sous forme de leurs composés organo-métalliques (savons, naphténates, chélates, etc...) ;
- les peroxydes minéraux ou organiques.

Toutefois, les gains de performance réalisés grâce à ces additifs sont minimes. Ceci est dû au fait que les additifs même présents en quantité suffisante ne sont pas en contact direct avec le combustible à allumer ; leur action sur la rapidité d'ignition du combustible n'est donc que très modérée.

3.

Les allume-feux liquides sont le plus souvent constitués par un seul composant. Ce composant est soit un hydrocarbure, soit un alcool de bas poids moléculaire. Toutefois, on fait souvent appel à des mélanges de 5 combustibles liquides ou encore à des solutions d'un combustible solide tel que cire ou paraffine dans un combustible jouant le rôle de solvant.

Les allume-feux liquides ne présentent pas les mêmes inconvénients techniques que les allume-feux solides car on peut 10 facilement les répartir sur une grande surface du combustible solide dont on veut réaliser l'ignition. Ils présentent néanmoins encore des inconvénients majeurs. Tout d'abord, ils sont dangereux pour l'utilisateur en raison de points éclair 15 souvent très bas, soumettant de plus la mise sur le marché de ces produits à un étiquetage spécial qui est un frein important à leur commercialisation.

Ensuite, l'incorporation d'additifs d'amélioration de la combustion pourtant particulièrement efficace et donc souhaitable dans le cas d'un allume-feu liquide est rendue 20 difficile en raison de l'insolubilité ou de la très faible solubilité des additifs les plus efficaces dans les compositions liquides généralement utilisées. C'est le cas notamment des catalyseurs de combustion à base de métaux lourds et des peroxydes principalement lorsqu'ils se présentent sous la 25 forme de sels minéraux.

Les allume-feux sous forme gélifiée sont habituellement conditionnés en sachets-doses ou en flacons de manière à être versés sur le combustible solide à allumer. Sous forme de sachets-doses, ils présentent les mêmes inconvénients techniques que les solides puisqu'ils ne permettent 30 de réaliser qu'un allumage ponctuel du combustible, tout en ne présentant pas les mêmes dangers au stockage, leurs emballages étant généralement étanches.

Présentés en flacons, ils peuvent être répartis sur le 35 combustible solide de la même manière que les liquides

4.

mais présentent alors l'inconvénient de rester à la surface du combustible sans le pénétrer, ne permettant d'obtenir ainsi qu'une faible efficacité.

On a maintenant trouvé que l'on pouvait 5 d'une façon simple et efficace résoudre à la fois le problème de la sécurité des allume-feux liquides et celui de l'efficacité de la combustion grâce à l'allume-feu liquide perfectionné objet de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet 10 la réalisation d'un allume-feu liquide perfectionné de sécurité et utilisable pour l'allumage de tous les combustibles solides.

Cet allume-feu est caractérisé par le fait qu'il comprend au moins deux constituants A et B tels que définis ci-après 15 et qu'il peut en outre contenir un au moins des deux additifs C et D tels que définis également ci-après, l'ensemble constituant un liquide stable dans des conditions normales de stockage.

A/ Le constituant A comprend un composé ou un mélange de 20 composés ayant la formule générale :

$$R_1 = O - (R_2 - O)_n - R_3$$

$$R_1 = C_a H_{2a+1} \quad \text{ou } = H$$

$$25 \quad R_2 = (-CH_2 - CH_2 -)_b \quad \text{ou } \left(-CH_2 - \begin{matrix} CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - \right)_b$$

$$R_3 = C_m H_{2m+1} \quad \text{ou } = H$$

avec n, a, b et m égaux ou différents représentant des valeurs 30 comprises entre 1 et 12.

Les composés particulièrement utiles dans la réalisation des allume-feux selon l'invention sont les mono et di-éthers méthyliques, éthyliques, propyliques ou butyliques des mono et polyéthylènes et mono et polypropylènes glycols.

Ce constituant A peut contenir des additifs organo-métalliques

5.

parmi lesquels on peut citer les savons gras de métaux et les complexes organiques de métaux.

Il peut aussi contenir, dans la limite de leur solubilité, des composés peroxydés organiques ainsi que des additifs minéraux.

Parmi les peroxydes organiques, on peut citer, sans que cette liste soit limitative, les peroxydes dérivés des aldéhydes, cétones, esters, les hydroperoxydes d'alcoyle et analogues. Parmi les additifs minéraux, on peut citer, sans que cette liste soit limitative, les chlorates, perchlorates et nitrates des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Le constituant A peut également contenir des tensio-actifs. Parmi les tensio-actifs, on donnera la préférence à ceux qui permettent l'obtention d'un produit final sous la forme d'une solution fluide, stable dans des conditions normales de stockage et d'utilisation.

B/ Le constituant B comprend un ou plusieurs sels ou complexes minéraux des métaux de transition.

Les composés particulièrement utiles dans la réalisation d'un allume-feu de l'invention sont les sels et complexes minéraux des métaux de la colonne Ib d'après la classification périodique des éléments selon Mendéléev, à savoir les sels et complexes minéraux de cuivre, d'argent et d'or.

C/ L'additif C est principalement constitué par de l'eau. Il peut contenir en outre un ou plusieurs sels ou complexes minéraux des métaux de transition tels que définis ci-dessus et ce dans la limite de leur solubilité. Cet additif peut également contenir d'autres composés minéraux tels que les chlorates, perchlorates et nitrates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Il peut contenir aussi un ou plusieurs tensio-actifs choisis de manière à obtenir un produit final sous la forme d'une solution fluide stable dans les conditions normales de stockage et d'utilisation.

D/ L'additif D est principalement constitué par un hydrocarbure.

6.

Parmi les hydrocarbures pouvant convenir dans la réalisation d'un allume-feu selon l'invention, on peut citer, sans que cette liste soit limitative, les hydrocarbures tels que les paraffines ou isoparaffines liquides et leurs mélanges, les 5 fractions liquides d'hydrocarbures telles qu'elles sont obtenues lors de la distillation du pétrole, ou leurs mélanges. Cet additif peut en outre contenir un ou plusieurs additifs organiques ou des peroxydes organiques tels que définis sous A. Il peut aussi contenir un ou plusieurs tensio-actifs choisis 10 pour permettre l'obtention d'un produit final sous la forme d'une solution fluide stable dans les conditions normales de stockage et d'utilisation.

Les proportions pondérales w , x , y , z dans les différentes combinaisons A B, A B C, A B D, A B C D sont aisément 15 déterminées dans chaque cas par l'homme de l'art en établissant le diagramme binaire, ternaire ou quaternaire correspondant délimitant les zones de stabilité de la composition. Une composition liquide est réputée stable lorsqu'elle ne présente pas de séparation de phases à la formulation.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront des exemples non limitatifs donnés ci-après, de modes de réalisation spécifiques selon l'invention comparés au besoin avec des compositions ne faisant pas partie de l'invention, sous l'angle de la sécurité lors de leur 25 utilisation en tant qu'allume-feux et sous l'angle de leur efficacité pour l'allumage d'un combustible solide.

Mesure de degré de sécurité :

La sécurité lors de l'utilisation d'un-allume-feu sera simplement appréciée par la mesure de son 30 point éclair. En effet, plus le point éclair sera élevé et plus l'allume-feu sera considéré comme sûr.

Un allume-feu pouvant être utilisé dans des conditions normales d'allumage à une température supérieure à son point éclair doit être considéré comme dangereux.

7.

L'appareil AFNOR T 60-103 a été utilisé avec une coupe Luchaire avec couvercle pour la mesure des points éclair.

Mesure de l'efficacité d'allumage :

Un boulet de charbon de bois aggloméré
 5 de forme régulière d'un poids de 39 ± 1 g a été choisi comme combustible. Il est pesé avant et après immersion de 5 minutes dans une solution d'allume-feu. On note la quantité d'allume-feu absorbée. Le boulet ainsi imprégné est alors enflammé et sa perte de poids est suivie pendant 30 minutes à compter
 10 du moment où la quantité d'allume-feu absorbée a théoriquement brûlé.

La comparaison des pertes de poids des boulets au cours de la combustion permet de comparer directement l'efficacité des allume-feux.

15 Exemple 1 :

On prépare un allume-feu selon la formule :
 Monoéther butylique du monoéthylène glycol : 90 parties en poids
 dit ci-après butylglycol
 Chlorure cuivrique(dihydrate) : 10 parties en poids

20 On compare les propriétés de cet allume-feu à celles du butylglycol seul.

Résultats :

	Allume-feu	Point éclair	Perte de poids
25	Butylglycol seul	70 °C	8,5 g
	Composition selon l'invention	70 °C	14,0 g

30 Les résultats montrent les excellentes performances d'allumage obtenues. Le point éclair de 70 °C garantit une sécurité d'utilisation dans des conditions normales.

8.

Exemple 2 :

On prépare un allume-feu selon la formule :

	Butylglycol	87,5 parties en poids
	Eau	8,5 parties en poids
5	Chlorure cuivrique (dihydrate)	4 parties en poids

On compare les propriétés de cet allume-feu à celles du butylglycol seul.

Résultats :

10	Allume-feu	Point éclair	Perte de poids
	Butylglycol seul	70°C	8,5 g
15	Composition selon l'invention	Supérieur à 100°C	13,6 g

Les résultats montrent les excellentes performances d'allumage obtenues ainsi que la sécurité apportée par la composition selon l'invention puisque le point éclair du mélange est supérieur à 100°C.

Exemple 3 :

On prépare un allume-feu selon la formule :

"Napsol PM 2" *	82 parties en poids
Nitrate d'argent	9 parties en poids
Eau	9 parties en poids

25 * Napsol PM 2 : Mono Ether méthylique du dipropylène glycol vendu sous cette dénomination par la Société Naphtachimie.

On compare les propriétés de cet allume-feu à celles du "Napsol" seul.

Résultats :

30		Point éclair	Perte de poids
	"Napsol PM 2"	78°C	6 g
35	Composition selon l'invention	> 100°C	12 g

9.

Les résultats montrent les excellentes performances d'allumage obtenues avec la composition selon l'invention de même que son haut degré de sécurité.

Exemple 4 :

5 On prépare un allume-feu suivant la formule :

Butylglycol	47,5 parties en poids
Chlorure cuivrique (dihydrate)	5 parties en poids
"Shellsol K" *	47,5 parties en poids

10 * "Shellsol K" : solvant aliphatique désaromatisé et désodorisé vendu sous cette dénomination par la Société Shell.

Les propriétés de cet allume-feu sont comparées à celles du "Shellsol K" seul, du butylglycol seul
15 et du mélange de ces deux solvants (50 % / 50 %).

Résultats :

		Point éclair	Perte de poids
	Butylglycol	70°C	8,5 g
20	"Shellsol K"	77°C	11,0 g
	"Shellsol"/Butylglycol (50/50)	64°C	5,7 g
	Composition selon l'invention	64°C	13,9 g

25 Le point éclair de 64°C conserve un degré de sécurité suffisant pour des conditions normales d'utilisation.

La performance obtenue est, quant à elle, grandement améliorée par rapport aux produits utilisés seuls
30 et à leur mélange.

0128788

10.

Exemple 5 :

On prépare un allume-feu selon la formule :

	Butylglycol	46,1 parties en poids
5	Chlorure cuivrique (dihydrate)	2 parties en poids
	Eau	5,8 parties en poids
	"Shellsol K"	46,1 parties en poids

On compare les propriétés de cet allume-feu à celles du butylglycol seul, du Shellsol K seul et du mélange des deux solvants (50 % / 50 %).

Résultats :

		Point éclair	Perte de poids
	Butylglycol	70°C	8,5 g
15	"Shellsol K"	77°C	11 g
	"Shellsol K"/Butylglycol (50/50)	64°C	5,7 g
	Composition selon l'invention	pas de point éclair	13,3 g
20		inflammation des vapeurs à 92°C	

Ce tableau illustre les excellents résultats obtenus, tant sur le plan de la sécurité puisque le point éclair n'existe plus, éliminant ainsi tout danger d'explosion des vapeurs du produit lors de leur pulvérisation sur des braises par exemple, que sur le plan de l'efficacité d'allumage puisque les performances obtenues sont supérieures à celles d'un additif classique.

30

11.

Exemple 6 :

On prépare un allume-feu sous forme de gel selon la formule :

Alcool isopropylique	80 parties en poids
"Aérosil 200" *	4 parties en poids
Eau	14 parties en poids
Triéthanolamine	2 parties en poids

* "Aérosil 200" : silice précipitée atomisée vendue sous cette dénomination par la Société Degussa.

Viscosité : (viscosimètre Brookfield RVT ; aiguille n° 3 ; 20 tours/minute)
1 200 centipoises.

Résultats :

Point éclair : 12°C
Perte de poids : 1 g (combustion du boulet arrêtée après 5 minutes).

Ces résultats, comparés à ceux obtenus dans les autres exemples, montrent le danger présenté par ce produit lors de son utilisation puisqu'il sera toujours à une température supérieure à son point éclair, ainsi que son efficacité négligeable puisque le boulet n'a pas atteint le stade d'auto-combustion.

Exemple 7 :

On prépare un allume-feu selon la formule :

Butylglycol	46,9 parties en poids
Octoate de cuivre	0,2 partie en poids
Chlorure cuivrique (dihydrate)	2 parties en poids
Eau	4 parties en poids
"Shellsol K"	46,9 parties en poids

Les propriétés de cet allume-feu sont comparées à celles d'un mélange butylglycol/eau/"Shellsol K" (47,5/5/47,5) sans additif.

0128788

12.

Résultats :

		Point éclair	Perte de poids
5	Mélange sans additifs	73°C	7,8 g
	Composition selon l'invention	73°C	13,3 g

10 Les résultats montrent les excellentes performances obtenues avec la composition selon l'invention. Le point éclair est supérieur aux températures normales d'utilisation d'un allume-feu.

Exemple 8 :

On prépare un allume-feu selon la formule :

15	Butylglycol	46,85 parties en poids
	Chlorure cuivrique (dihydrate)	2 parties en poids
	Eau	4 parties en poids
	Chlorate de potassium	0,2 partie en poids
	"Shellsol K"	46,85 parties en poids
20	Octoate de cuivre	0,1 partie en poids

Les propriétés de cet allume-feu sont comparées à celles d'un mélange butylglycol/eau/"Shellsol K" (47,5/5/47,5) sans additifs.

Résultats :

		Point éclair	Perte en poids
	Mélange sans additifs	73°C	7,8 g
30	Composition selon l'invention	73°C	13,4 g

Les résultats montrent clairement l'intérêt apporté par la composition selon l'invention. Le point éclair obtenu permet d'assurer une sécurité d'utilisation dans des conditions normales.

13.

En remplaçant dans les exemples ci-dessus le butylglycol ou le "Napsol PM 2" par d'autres éthers répondant à la formule générale des composés représentant le constituant A selon l'invention, on obtient des résultats 5 analogues.

Il va du reste de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification utile pourra y être apportée sans sortir de son cadre.

0128788

14

REVENDEICATIONS

1. Composition liquide de sécurité pour l'allumage de combustibles solides, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule générale :

$$5 \quad R_1-O\{R_2-O\}_n R_3 \quad \text{--- A}$$

dans laquelle :

R_1 représente un radical $C_a H_{2a+1}$ ou de l'hydrogène,

R_2 représente un radical $\{CH_2-CH_2\}_b$ ou $\{CH_2-\underset{CH_3}{CH}\}_b$.

10 R_3 représente un radical $C_m H_{2m+1}$ ou de l'hydrogène,
 a, b, n et m qui peuvent être égaux ou différents représen-
 tent des valeurs comprises entre 1 et 12 ;

et un composé B contenant au moins un sel minéral ou un complexe d'un métal de transition.

15 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le composé A est choisi parmi les mono- et di-éthers méthyliques, propyliques et butyliques des mono- et poly-éthylène glycols et des mono- et polypropylène glycols.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2
caractérisée par le fait que le composé A contient un additif, dans la limite de sa solubilité, choisi parmi les composés organométalliques, les composés organiques peroxydés, les sels minéraux oxydants des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les tensio-actifs et leurs mélanges compatibles.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 3 caractérisée par le fait que le métal de transition du composé B
est choisi parmi les éléments du groupe Ib de la Classification péri-
dique des éléments de Mendeléef.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
30 à 4 caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un des deux additifs (C,D) dans des proportions pondérales (y,z) données par les diagrammes de phase (A,B,C), (A,B,D) ou (A,B,C,D) correspondant à une composition stable ne présentant pas de séparation de phase dans les conditions normales de stockage, l'additif C étant principalement de 35 l'eau et l'additif D principalement au moins un hydrocarbure.

6. Composition selon la revendication 5 caractérisée par le fait que ladite eau renferme en dispersion en son sein une proportion d'au moins un sel minéral ou un complexe d'un métal de transition du groupe Ib de la Classification périodique des éléments de Mendeléef,
5 un composé minéral oxygéné, un tensio-actif ou un de leurs mélanges compatibles.

7. Composition selon la revendication 5 ou 6 caractérisée par le fait que ledit hydrocarbure renferme, dispersés en son sein, au moins un dérivé organométallique, un peroxyde organique, un tensio-
10 actif ou un de leurs mélanges compatibles, dans la limite de solubilité.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0128788

Numéro de la demande

EP 84 40 0933

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	FR-A-2 325 713 (ZAHNER) * revendication 1 *	1	C 10 L 11/04
A	---		
A	FR-A-2 049 122 (RECKITT & COLMAN PRODUCTS LTD.) * revendication 1 *	1, 4	
A	---		
A	CH-A- 492 010 (CHISWICK PRODUCTS LTD.) * revendication 1; exemple 3 *	1, 4	
A	---		
A	FR-A-1 494 234 (SINNOVA OU SADIC) * résumé *	1	
A	---		
A	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, vol. T, no. 51, 18 janvier 1973; & JP - A - 72 48 881 * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
	-----		C 10 L
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 30-08-1984	Examinateur DE HERDT O.C.E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
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		& : membre de la même famille, document correspondant	