

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 621 057 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.11.1996 Bulletin 1996/46

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 1/00**

(21) Numéro de dépôt: **94400801.0**

(22) Date de dépôt: **13.04.1994**

(54) Emulseurs pour extincteurs d'incendie portatifs

Emulgatoren für tragbare Feuerlöscher

Emulsifier for portable fire extinguishers

(84) Etats contractants désignés:
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priorité: **23.04.1993 FR 9304821**

(43) Date de publication de la demande:
26.10.1994 Bulletin 1994/43

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Garcia, Gilbert**
F-95600 Eaubonne (FR)
• **Morillon, Elisabeth**
F-92400 Courbevoie (FR)

- **Varescon, Christian**
F-47160 Damazan (FR)
- **Kalinka, Casimir**
F60870 Villers Saint Paul (FR)
- **Devaux, Ivan**
F-60180 Nogent sur Oise (FR)

(74) Mandataire: **Leboulenger, Jean et al**
Elf Atochem S.A.,
Département Propriété Industrielle,
Cedex 42 - La Défense 10
92091 Paris la Défense (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-91/01160 **FR-A- 2 335 576**
GB-A- 2 001 243

EP 0 621 057 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne le domaine de l'extinction des incendies et a plus particulièrement pour objet des émulseurs pour extincteurs portatifs à eau pulvérisée.

L'un des moyens bien connus pour éteindre des feux de liquides hydrocarbonés consiste à projeter sur le foyer une mousse obtenue en mélangeant sous pression élevée de l'eau et un émulseur à base d'agents tensio-actifs. La plupart des émulseurs disponibles sur le marché peuvent être rangés dans deux grandes catégories selon la nature de la base moussante. Dans une première famille d'émulseurs, la base moussante est généralement constituée d'un hydrolysate de protéines animales (poils, cornes, sabots, hémoglobine). A cette base protéinique peuvent être ajoutés des agents tensio-actifs fluorés pour obtenir un émulseur fluoroprotéinique; de tels émulseurs sont décrits, par exemple, dans les brevets GB 1 280 508, GB 1 368 463, US 4 424 133, EP 49958, US 4 460 480, FR 2 230 384, GB 2 011 784 et WO 8803425.

Dans l'autre grande famille d'émulseurs, la base moussante est composée d'un mélange d'agents tensio-actifs hydrocarbonés. Des agents tensio-actifs fluorés formant film peuvent également être incorporés. Dans ce dernier type d'émulseurs, connus dans le métier comme émulseurs AFFF, la présence du tensio-actif fluoré permet de produire une mousse qui par décantation forme un film aqueux flottant au-dessus de la surface de l'hydrocarbure. Ce film aqueux a pour but non seulement d'éteindre le feu, mais aussi d'empêcher une éventuelle réinflammation de la surface de l'hydrocarbure. Des émulseurs de ce type ont été décrits dans de nombreux brevets, en particulier les suivants: GB 1 258 299, US 5 085 786, FR 2 347 426, US 3 957 657, FR 2 040 316, US 4 350 206, FR 3 562 156, FR 2 148 442, FR 2 407 724, FR 2 385 413, US 3 772 195, FR 2 397 847, US 3 661 776, US 3 839 425, FR 2 103 669, US 3 957 657, US 3 963 776 et FR 2 296 625.

Afin d'obtenir une bonne résistance à la réinflammation, l'émulseur après dilution à l'eau et addition d'air doit produire une mousse formant, par décantation, un film aqueux qui s'étale sur toute la surface de l'hydrocarbure et dont la stabilité thermique soit la plus élevée possible. La condition d'équilibre thermodynamique nécessaire pour former le film aqueux est liée au coefficient d'étalement (CE) qui doit être positif.

$$CE = \gamma_{HC} - (\gamma_s + \gamma_i)$$

où

CE = coefficient d'étalement en mN/m

γ_{HC} = tension superficielle de l'hydrocarbure

γ_s = tension superficielle de la composition extinctrice après dilution de l'émulseur

γ_i = tension interfaciale entre l'hydrocarbure et la composition extinctrice après dilution de l'émulseur

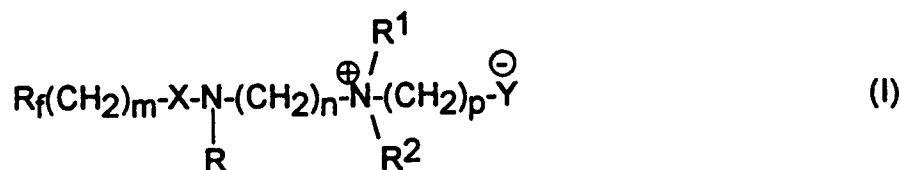
Bien que le coefficient d'étalement doive être positif, il faut veiller à ce que la tension interfaciale (γ_i) ne soit pas trop faible afin d'éviter l'émulsification de l'hydrocarbure par la composition extinctrice ou un amincissement trop important du film aqueux. L'émulsification de l'hydrocarbure par la composition extinctrice risque en effet de provoquer l'entraînement d'une partie de l'hydrocarbure à l'intérieur de la mousse extinctrice, de contaminer celle-ci et de l'enflammer.

Un autre facteur important vis-à-vis du phénomène de réinflammation est la résistance thermique du film aqueux. A cet égard, une vitesse d'étalement excessive conduit à la formation d'un film très mince et peu résistant à la chaleur; inversement, les films les plus résistants à la chaleur sont ceux dont la vitesse de formation est la plus lente. Il est donc important de trouver un compromis entre la vitesse d'étalement et la résistance thermique du film aqueux, cette propriété étant indispensable pour obtenir une bonne résistance à la réinflammation. En effet, le film aqueux qui supprime les vapeurs d'hydrocarbure peut à tout moment, par exemple par agitation, être séparé de la mousse dont il est issu et se retrouver directement en contact avec une partie enflammée. Si sa résistance thermique est trop faible, le film peut être détruit et libérer des vapeurs d'hydrocarbure qui s'enflamment aussitôt et continuent à détruire le reste du film.

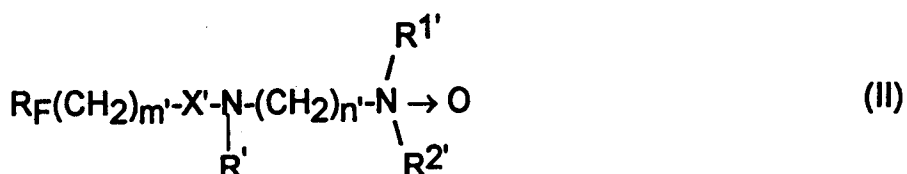
Les émulseurs AFFF qui sont généralement utilisés avec des lances à incendie ne conviennent pas dans un extincteur portatif conçu pour être porté et utilisé à la main et qui, en ordre de marche, a une masse inférieure ou égale à 20 kg. Dans un extincteur portatif, la quantité d'eau disponible pour diluer l'émulseur jusqu'à la concentration d'utilisation (0,5 à 6 %, le plus souvent 1 à 3 %) est limitée et fixée généralement à 6 ou 9 litres, alors que dans le système d'application au moyen d'une lance la quantité d'eau disponible n'est pas limitée. De ce fait, pour satisfaire aux normes d'homologation relatives aux liquides émulseurs pour feux d'hydrocarbures, un émulseur pour extincteur portatif doit être beaucoup plus performant qu'un émulseur classique pour lances à incendie. A titre d'exemple, pour obtenir la certification d'un extincteur de 6 litres pour des feux du type 144 B, l'extincteur portatif devra réaliser l'extinction avec seulement 6 litres de solution d'émulseur dilué à 3 % (norme française S61-900), alors que dans le cas de l'extinction avec une lance à incendie la quantité maximale disponible de solution d'émulseur dilué à 3 % pourra aller jusqu'à 28,5 litres (norme française S60-220) ou 22,3 litres (norme UL 162).

La présente invention a maintenant pour objet un émulseur pour extincteurs portatifs, caractérisé en ce qu'il consiste en une solution aqueuse contenant en poids:

(a) de 1 à 15 % (de préférence 2 à 12 %) d'au moins une bétaine fluorée de formule générale :



(b) de 1 à 20 % (de préférence 3 à 15 %) d'au moins un oxyde d'amine fluorée de formule générale :



(c) de 2 à 8 % (de préférence 3 à 6 %) d'au moins un alkylglycoside de formule générale :



(d) de 2 à 10 % (de préférence 3 à 8 %) d'au moins un agent tensio-actif non fluoré anionique, non-ionique ou amphotère autre que ceux de la formule III ;

(e) de 20 à 50 % (de préférence 30 à 45 %) d'au moins un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène)glycol ;

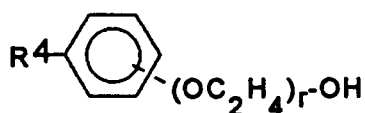
la teneur totale en composés fluorés a et b étant comprise entre 5 et 25 % (de préférence entre 7 et 18 %) et le rapport pondéral (a + b)/(c + d) étant compris entre 1 et 2 (de préférence entre 1,3 et 1,7).

Dans les formules I, II et III ci-dessus, les différents symboles ont les significations suivantes :

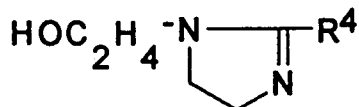
- R_f et R_F identiques ou différents, représentent chacun un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 16 atomes de carbone ;
- m et m', identiques ou différents, sont chacun un nombre entier allant de 0 à 6, de préférence égal à 0 ou 2 ;
- X et X', identiques ou différents, désignent chacun un groupe CO ou SO_2 , de préférence un groupe SO_2 ;
- R et R', identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle ;
- n et n', identiques ou différents, sont chacun un nombre entier allant de 1 à 5, de préférence égal à 3 ;
- R^1 , $\text{R}^{1'}$, R^2 et $\text{R}^{2'}$, identiques ou différents, représentent chacun un radical méthyle ou éthyle ;
- p est un nombre entier allant de 1 à 5, de préférence égal à 1 ou 2 ;
- Y^- désigne un groupement SO_3^- , OSO_3^- , ou COO^- ;
- q est un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence égal à 1 ou 2 ;
- R^3 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence 8 à 14 atomes de carbone.

A titre non limitatif, l'agent tensio-actif non fluoré (d) peut-être choisi parmi les composés de formules suivantes:

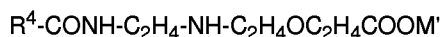




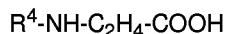
(IV-4)



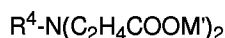
(IV-5)



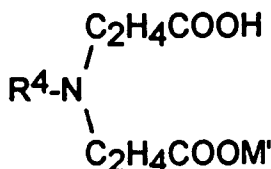
(IV-6)



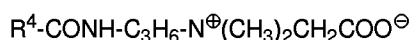
(IV-7)



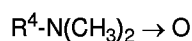
(IV-8)



(IV-9)



(IV-10)



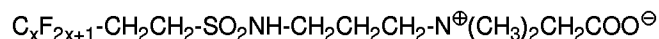
(IV-11)

dans lesquelles R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 18 atomes de carbone, r est un nombre entier allant de 1 à 16, M désigne un ion métallique alcalin ou ammonium quaternaire et M' un ion métallique alcalin.

Comme exemples non limitatifs de monoalkyléthers (e), on peut citer l'éther monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol et l'éther monobutylique du diéthylèneglycol, ce dernier étant préféré.

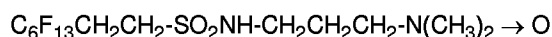
Des émulseurs plus particulièrement préférés sont ceux qui contiennent:

- comme constituants (a), un mélange de bétaines fluorées de formule :



dans laquelle x est un nombre entier pair allant de 6 à 16, la teneur du mélange en bétaine à radical C_6F_{13} étant d'au moins 50 % en poids;

- comme constituant (b), l'oxyde d'amine fluorée de formule :



- comme constituant (d), un amido éther propionate de formule (IV-6), un alkyl β -iminodipropionate de formule (IV-8) ou une alkylamidopropylbétaine de formule (IV-10).

Les émulseurs selon l'invention peuvent être préparés par simple mélange des différents constituants jusqu'à homogénéisation. Pour accélérer l'homogénéisation, on peut opérer en chauffant à une température comprise entre la température ambiante et celle d'ébullition du mélange, de préférence à une température comprise entre 30 et 60°C.

Le pH de l'émulseur est avantageusement stabilisé à une valeur au moins égale à 7 (de préférence entre 8 et 10) au moyen d'une base faible, par exemple l'ammoniaque ou une base organique telle que la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'urée.

Si on le désire, on peut éventuellement incorporer aux émulseurs selon l'invention divers additifs tels que:

- un agent antigel comme l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol,
- un co-solvant, par exemple un alcool inférieur (C1 à C4),
- un anticorrosif tel que le tolyltriazole ou le nitrite de sodium,
- un conservateur tel que le benzoate de sodium, le formaldéhyde, l'o-phénylphénol ou le dichlorophène.

Les émulseurs selon l'invention peuvent être utilisés dans un extincteur portatif à raison de 0,5 à 6 parties en poids (de préférence 1 à 3 parties) d'émulseur pour 100 parties en poids d'eau.

Les performances des émulseurs selon l'invention peuvent être évaluées par les test suivants

15 **Test d'étalement**

Ce test qui indique la vitesse de formation du film aqueux sur la surface de l'hydrocarbure est réalisé en versant 50 ml d'hydrocarbure (heptane) dans une boîte de Petri (diamètre: 11,5 cm) dont la face extérieure est peinte en noir afin de pouvoir observer le film. Lorsque la surface est immobile, on dépose à l'aide d'une micropipette 0,1 ml d'une solution aqueuse à 3 % d'émulseur. La solution doit être déposée goutte à goutte en partant du centre et en effectuant un mouvement excentrique. Le chronomètre est déclenché au moment du dépôt de la première goutte et arrêté lorsque le film a recouvert toute la surface de l'hydrocarbure. On note le temps. Si le recouvrement total n'est pas obtenu en moins d'une minute, on note le pourcentage de surface recouverte après une minute.

L'étalement est satisfaisant si le recouvrement total est obtenu en moins de 30 secondes, de préférence entre 5 et 25 secondes.

Test de résistance thermique

L'évaluation de la résistance thermique du film aqueux est obtenue en mesurant la Température Limite de Stabilité du Film (TLSF). Ce test qui ne peut être effectué que dans le cas où la totalité de la surface de l'hydrocarbure est recouverte par le film est réalisé dans un récipient de mesure en laiton d'un diamètre de 6,5 cm et d'un volume total de 100 ml, placé sur une plaque chauffante thermostatée. Dans ce récipient, on verse 80 ml d'hydrocarbure (heptane) et, lorsque la surface est immobile, on y dépose 0,1 ml d'une solution aqueuse à 3 % d'émulseur comme indiqué pour le test d'étalement. Après 60 secondes, on place l'extrémité d'un thermomètre au contact du film aqueux et une flamme à environ 1 cm au-dessus du film. Le thermostat est réglé pour une augmentation de température de 4°C/min. On note la température (TLSF) à laquelle se produit l'inflammation de l'hydrocarbure.

Un bon émulseur doit conduire à une TLSF supérieure à 35°C, de préférence supérieure à environ 40°C

Foisonnement

Le foisonnement (ou taux d'expansion) est le rapport du volume de mousse produit à partir d'une solution aqueuse à 3 % d'émulseur au volume initial. Pour déterminer le foisonnement, on introduit dans une éprouvette de 1 litre 100 ml de solution aqueuse à 3 % d'émulseur, puis la solution est battue pendant une minute au rythme de un battement par seconde à l'aide d'un piston circulaire perforé (30 trous de 5 mm de diamètre représentant 25 % de la surface) et fixé en son centre à une tige métallique.

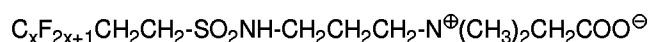
Un émulseur satisfaisant doit conduire à un foisonnement au moins égal à 8.

Tensions superficielle et interfaciale

La tension superficielle (γ_s) avec l'eau de ville et la tension interfaciale (γ_i) avec l'heptane sont mesurées au moyen d'un tensiomètre LAUDA conformément aux normes ISO 304 et ISO 6889, mais en opérant à 25°C.

Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, les pourcentages indiqués sont exprimés en poids et les principaux constituants utilisés sont désignés, pour simplifier, par les abréviations suivantes:

- **A** = Mélange de bétaines fluorées de formule :

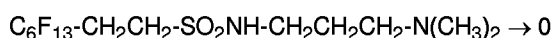


ayant la composition pondérale suivante:

x	%
6	70
8	23
10	5
12	1,5
14	0,4
16	0,1

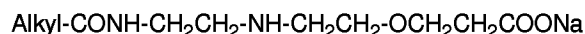
utilisé sous forme de solution aqueuse à 45 %.

- **B** = Oxyde d'amine fluorée de formule :



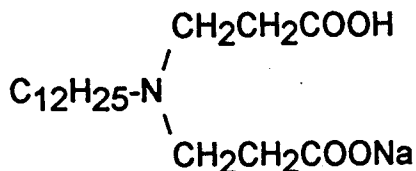
commercialisé par la Demanderesse sous forme de solution hydroalcoolique à 40 %.

- **C** = Alkyl (C₈ et C₁₀)-glucoside commercialisé sous forme de solution aqueuse à 70 % par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination Triton BG 10.
- **D1** = Alkyl (C₈ et C₁₀) amidoéther propionate de formule :



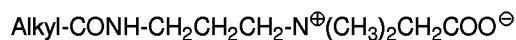
commercialisé sous forme de solution aqueuse à 50 % par la Société REWO sous la dénomination Rewoteric AMVSF

- **D2** = N-lauryl-β-iminodipropionate de formule :



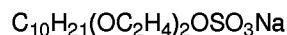
commercialisé en solution aqueuse à 30 % par la Société HENKEL sous la dénomination Deriphath 160C.

- **D3** = Alkyl (C₁₂ et C₁₄)-amidopropylbétaine de formule :



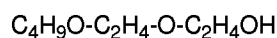
commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la dénomination Ampho-tensid B4 par la Société ZSCHIMMER et SCHWARTZ.

- **D4** = Décyl éther sulfate de formule :



utilisé en solution aqueuse à 30 %.

- **E** = Mono-n.butyléther du diéthylèneglycol:



EXEMPLE 1

a) En mélangeant à 40°C sous agitation modérée les quantités adéquates des produits commerciaux précités, on prépare un émulseur selon l'invention dont les teneurs en matières actives sont les suivantes:

EP 0 621 057 B1

<i>Constituants</i>	<i>Teneurs (%)</i>
A	10,8
B	6,2
C	3,3
D1	7,9
E	40,0
éthanol	5,4
eau (qsp 100 %)	26,4

Cette composition, portée à pH 9,3 par addition de diéthanolamine, présente les caractéristiques suivantes:

- température de congélation	-22 ± 2°C
- masse volumique	1,065
- viscosité	18 mPa.s
- indice de réfraction	1,414
- γ_s (3 % eau de ville)	16,4 mN/m
- γ_i (3 % eau de ville/heptane)	2,5 mN/m
- point éclair (en coupe fermée)	50 °C

Soumis aux tests décrits précédemment, cet émulseur conduit aux performances suivantes:

- étalement	20 secondes
- TLSF	47°C
- foisonnement	10,2

On place 90 ml de cet émulseur dans la cartouche d'un extincteur portatif de 6 litres, puis on teste son efficacité sur foyer d'heptane 144 B (norme NF S61-900). L'extinction a été obtenue avec un excellent comportement face au phénomène de réinflammation. En effet, si après l'extinction on rompt le film aqueux flottant et enflamme les vapeurs d'hydrocarbure mises au contact de l'air, le film se reforme aussitôt et recouvre à nouveau totalement la surface de l'hydrocarbure, éteignant ainsi le foyer naissant.

b) A titre comparatif, on a préparé deux émulseurs (b1) et (b2) non conformes à la présente invention et amené leur pH à 8,5 au moyen de diéthanolamine. Leur composition et leurs performances sont résumées dans le tableau suivant:

EMULSEUR	b1	b2
<u>Constituants (%)</u>		
A	4,2	17,0
B	2,4	-
C	6,5	3,3
D1	15,1	7,9
E	40,0	40,0
éthanol	6,0	3,0
eau	25,8	28,8
<u>Performances :</u>		
étalement (s)	15	60
TLSF (°C)	27	25
foisonnement	10	9,3

Dans le test de résistance thermique (TLSF), les émulseurs (b1) et (b2) s'avèrent moins performants que l'émulseur de l'exemple 1-a.

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1-a, mais on modifie les proportions des différents constituants et/ou on remplace l'agent tensio-actif D1 par le composé D2.

Le tableau suivant indique la composition et les performances de trois émulseurs ainsi obtenus.

EMULSEUR	2a	2b	2c
<u>Constituants (%)</u>			
A	2,5	2,5	10,8
B	14,4	14,4	6,15
C	5,6	5,6	3,25
D1	5,5	-	-
D2	-	5,5	7,9
E	40	40	40
éthanol	12,6	12,6	5,4
eau	19,4	19,4	26,5
<u>Performances :</u>			
étalement (s)	7	6	10
TLSF (°C)	50	43	40
foisonnement	9,4	10,6	11

EXEMPLE 3

On opère comme à l'exemple 1-a, mais on remplace une partie de l'éther E par du monoéthylèneglycol (ci-après MEG) et on fait varier les proportions des différents agents tensio-actifs.

On prépare ainsi quatre émulseurs qu'on amène à pH 8,5 par addition de diéthanolamine. Leur composition et leurs performances sont rassemblées dans le tableau suivant.

EMULSEUR	3a	3b	3c	3d
<u>Constituants (%)</u>				
A	1,2	1,5	2,7	4,1
B	7	8,8	5,4	4,1
C	3,4	3,4	3,4	3,4
D2	3,4	3,4	3,4	3,4
E	30	30	30	30
MEG	15	15	15	15
éthanol	6,85	8,6	6,3	6
eau	33,15	29,3	33,8	34
<u>Performances :</u>				
étalement (s)	5	7	8	16
TLSF (°C)	41	43	42	40
foisonnement	10	9,2	9	9,2

EXEMPLE 4

On opère comme à l'exemple 1-a, mais on remplace une partie de l'éther E par du monoéthylèneglycol et on utilise au moins un des agents tensio-actifs D2, D3 et D4 à la place de D1 et/ou à la place de l'alkylglucoside C.

On prépare ainsi dix émulseurs différents:

- 5 émulseurs selon l'invention (4a, 4b, 4c, 4d et 4e)
- 5 émulseurs non conformes (4f, 4g, 4h, 4i et 4j)

qu'on porte à pH 8,5 au moyen de diéthanolamine avant d'effectuer les tests.

La composition et les performances de ces différents émulseurs sont réunies dans le tableau suivant:

EMULSEUR	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	4i	4j
Constituants (%)										
A	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
B	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
C	2,7	2,7	3,4	2,05	3,4	6,8	-	-	-	-
D2	4,1	-	1,7	4,75	3,4	-	3,4	-	6,8	-
D3	-	2,7	-	-	-	-	3,4	3,4	-	6,8
D4	-	1,4	1,7	-	-	-	-	3,4	-	-
E	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
MEG	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
éthanol	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
eau	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4
Performances :										
étalement (s)	18	15	12	14	15	15	*	20	**	*
TLSF (°C)	39	37	37	37	40	44	-	29	-	-
foisonnement	10	9,6	10	11,3	10	7,3	10,3	9,5	10	8,8

* Moins de 10 % de la surface recouverte après 1 minute

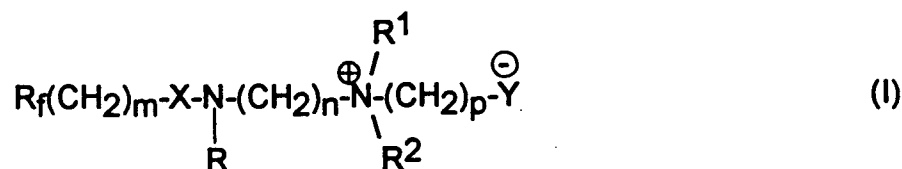
** 30% de la surface recouverte après 1 minute

L'examen des résultats montre qu'en l'absence d'alkylglucoside (émulseurs 4g, 4h, 4i et 4j) on n'obtient pas un étalement satisfaisant et/ou une TLSF élevée, mais que ce co-tensio-actif hydrocarboné seul (émulseur 4f) conduit à un foisonnement insuffisant.

Revendications

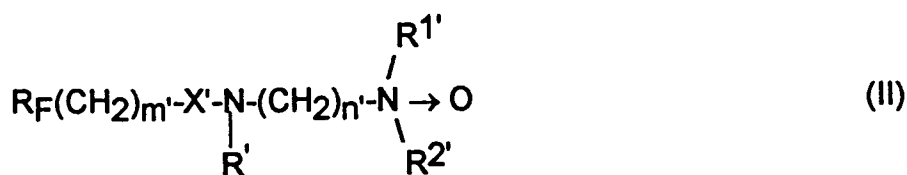
1. Emulseur pour extincteurs d'incendie portatifs, caractérisé en ce qu'il consiste en une solution aqueuse contenant en poids:

(a) de 1 à 15 % d'au moins une bétaine fluorée de formule générale:



dans laquelle R_f représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone, m est un nombre entier allant de 0 à 6, X représente un groupe CO ou SO₂, R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, n est un nombre entier allant de 1 à 5, R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical méthyle ou éthyle, p est un nombre entier allant de 1 à 5, et Y^- représente un groupement SO₃⁻, OSO₃⁻ ou COO⁻;

(b) de 1 à 20 % d'au moins un oxyde d'amine fluorée de formule générale:



dans laquelle les symboles R_F , m' , n' , X' , R' , $\text{R}^{1'}$ et $\text{R}^{2'}$ ont respectivement les mêmes significations générales que R_F , m , n , X , R , R^1 et R^2 ;

(c) de 2 à 8 % d'au moins un alkylglucoside de formule générale:



dans laquelle q est un nombre entier allant de 1 à 6 et R^3 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 6 à 18 atomes de carbone ;

(d) de 2 à 10 % d'au moins un agent tensio-actif non fluoré anionique, nonionique ou amphotère autre que ceux de la formule III ;

(e) de 20 à 50 % d'au moins un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène) glycol;

la teneur totale en composés fluorés **a** et **b** étant comprise entre 5 et 25 % et le rapport pondéral $(a + b)/(c + d)$ étant compris entre 1 et 2.

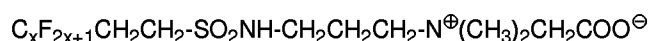
2. Emulseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 2 à 12 % de bétaine(s) fluorée(s), 3 à 15 % d'oxyde(s) d'amine(s) fluorée(s), 3 à 6 % d'alkylglucoside(s), 3 à 8 % d'agent(s) tensio-actif(s) autre(s) que ceux de la formule III, et 30 à 45 % de monoalkyléther(s) de mono- ou di-éthylène (ou propylène) glycol.

3. Emulseur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur totale en composés fluorés est comprise entre 7 et 18 %.

4. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport pondéral $(a + b)/(c + d)$ est compris entre 1,3 et 1,7.

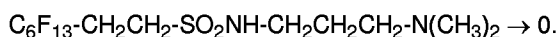
5. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les radicaux R_F et/ou R' contiennent de 6 à 16 atomes de carbone, m et/ou m' est égal à 0 ou 2, n et/ou n' est égal à 3, p est égal à 1 ou 2, q est égal à 1 ou 2, et le radical R^3 contient de 8 à 14 atomes de carbone.

6. Emulseur selon la revendication 5, contenant un mélange de bétaines fluorées de formule :



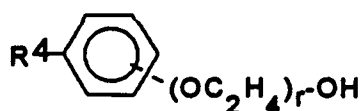
dans laquelle x est un nombre entier pair allant de 6 à 16, la teneur du mélange en bétaine à radical C_6F_{13} étant d'au moins 50 % en poids.

7. Emulseur selon la revendication 5 ou 6, dans lequel l'oxyde d'amine est le composé

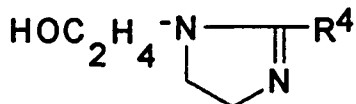


8. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'agent tensioactif non fluoré (d) est choisi parmi les composés de formules :

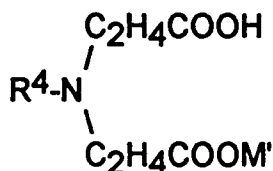




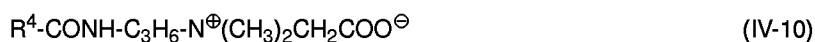
(IV-4)



(IV-5)



(IV-9)



dans lesquelles R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 18 atomes de carbone, r est un nombre entier allant de 1 à 16, M désigne un ion métallique alcalin ou ammonium quaternaire et M^+ un ion métallique alcalin.

9. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'éther (e) est l'éther monobutylique du diéthylèneglycol.

10. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 9, stabilisé à un pH au moins égal à 7, de préférence compris entre 8 et 10.

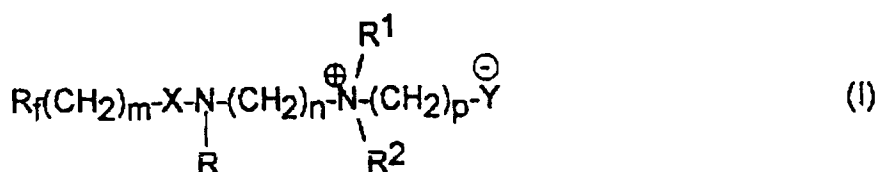
11. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant en outre un co-solvant alcoolique, un antigel, un agent conservateur et/ou un agent anti-corrosion.

12. Utilisation d'un émulseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans un extincteur portatif, à raison de 0,5 à 6 parties en poids, de préférence 1 à 3 parties, d'émulseur pour 100 parties en poids d'eau.

Claims

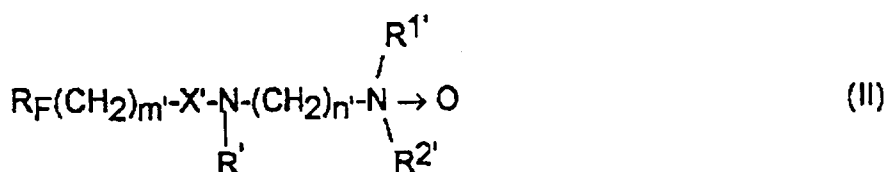
1. Emulsifier for portable fire extinguishers, characterized in that it consists of an aqueous solution containing by weight:

(a) from 1 to 15% of at least one fluorinated betaine of general formula:



in which R_f represents a linear or branched perfluoroalkyl radical containing at least 6 carbon atoms, m is an integer ranging from 0 to 6, X represents a group CO or SO_2 , R represents a hydrogen atom or a methyl or ethyl radical, n is an integer ranging from 1 to 5, R^1 and R^2 , which may be identical or different, each represent a methyl or ethyl radical, p is an integer ranging from 1 to 5 and Y^- represents a group SO_3^- , OSO_3^- or COO^- ;

(b) from 1 to 20% of at least one fluorinated amine oxide of general formula:



in which the symbols R_F , m' , n' , X' , R' , $\text{R}^{1'}$ and $\text{R}^{2'}$ respectively have the same general meanings as R_f , m , n , X , R , R^1 and R^2 ;

(c) from 2 to 8% of at least one alkyl glucoside of general formula:



in which q is an integer ranging from 1 to 6 and R^3 represents a linear or branched alkyl radical containing from 6 to 18 carbon atoms;

(d) from 2 to 10% of at least one anionic, nonionic or amphoteric non-fluorinated surface-active agent other than those of formula III;

(e) from 20 to 50% of at least one monoalkyl ether of mono- or diethylene (or propylene) glycol;

the total content of fluorinated compounds a and b being between 5 and 25% and the weight ratio $(a + b)/(c + d)$ being between 1 and 2.

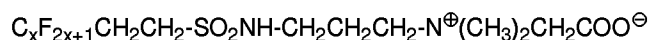
2. Emulsifier according to Claim 1, characterized in that it contains from 2 to 12% of fluorinated betaine(s), 3 to 15% of fluorinated amine oxide(s), 3 to 6% of alkyl glucoside(s), 3 to 8% of surface-active agent(s) other than those of formula III, and 30 to 45% of monoalkyl ether(s) of mono- or diethylene (or propylene) glycol.

3. Emulsifier according to Claim 1 or 2, in which the total content of fluorinated compounds is between 7 and 18%.

4. Emulsifier according to one of Claims 1 to 3, in which the weight ratio $(a + b)/(c + d)$ is between 1.3 and 1.7.

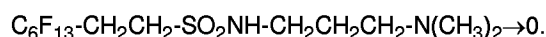
5. Emulsifier according to one of Claims 1 to 4, in which the radicals R_f and/or R_F contain from 6 to 16 carbon atoms, m and/or m' is equal to 0 or 2, n and/or n' is equal to 3, p is equal to 1 or 2, q is equal to 1 or 2, and the radical R^3 contains from 8 to 14 carbon atoms.

6. Emulsifier according to Claim 5, containing a mixture of fluorinated betaines of formula:

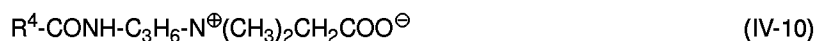


in which x is an even integer ranging from 6 to 16, the C_6F_{13} radical betaine content of the mixture being at least 50% by weight.

7. Emulsifier according to Claim 5 or 6, in which the amine oxide is the compound .



8. Emulsifier according to one of Claims 1 to 7, in which the non-fluorinated surface-active agent (d) is chosen from the compounds of formulae:



in which R^4 represents a linear or branched alkyl radical containing from 8 to 18 carbon atoms, r is an integer ranging from 1 to 16, M denotes an alkali metal ion or a quaternary ammonium ion and M' an alkali metal ion.

9. Emulsifier according to one of Claims 1 to 8, in which the ether (e) is diethylene glycol monobutyl ether.

10. Emulsifier according to one of Claims 1 to 9, stabilized at a pH at least equal to 7, preferably between 8 and 10.

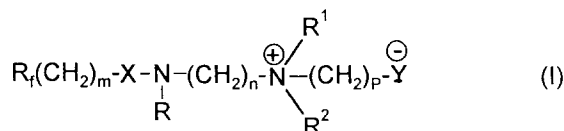
11. Emulsifier according to one of Claims 1 to 10, additionally comprising an alcoholic co-solvent, an antifreeze, a preservative and/or an anti-corrosion agent.

12. Use of an emulsifier according to one of Claims 1 to 11 in a portable extinguisher, in a proportion of 0.5 to 6 parts by weight, preferably 1 to 3 parts, of emulsifier per 100 parts by weight of water.

Patentansprüche

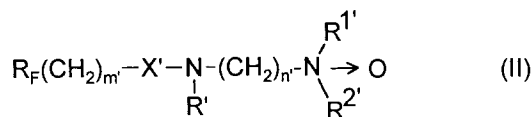
1. Emulgator für tragbare Feuerlöscher, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer wäßrigen Lösung besteht, die in Gewichtsprozent enthält:

(a) 1 bis 15 % mindestens eines fluorierten Betains der allgemeinen Formel



in der R_f einen linearen oder verzweigten Perfluoralkylrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen darstellt, m eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist, X eine Gruppe CO oder SO_2 darstellt, R ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Ethylrest ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellt, R^1 und R^2 , identisch oder verschieden, jeweils einen Methyl- oder Ethylrest darstellen, p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und Y eine Gruppierung SO_3^- , OSO_3^- oder COO^- darstellt;

(b) 1 bis 20 % mindestens eines fluorierten Aminoxids der allgemeinen Formel



in der die Symbole R_f , m' , n' , X' , R' , $\text{R}^{1'}$ und $\text{R}^{2'}$ jeweils dieselbe allgemeine Bedeutung wie R_f , m , n , X , R , R^1 bzw. R^2 haben;

(c) 2 bis 8 % mindestens eines Alkylglucosids der allgemeinen Formel



in der q eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und R^3 einen Alkylrest, linear oder verzweigt, mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet;

(d) 2 bis 10 % mindestens eines anionischen, nichtionischen oder amphoteren oberflächenaktiven Mittels, das sich von denen der Formel III unterscheidet;

(e) 20 bis 50 % mindestens eines Monoalkylethers von Mono- oder Diethylen(oder -propylen)glykol;

der Gesamtgehalt an fluorierten Verbindungen **a** und **b** liegt zwischen 5 und 25 %, und das Gewichtsverhältnis $(a+b)/(c+d)$ liegt zwischen 1 und 2.

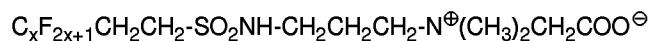
2. Emulgator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 2 bis 12 % fluorierte(s) Betain(e), 3 bis 15 % fluorierte(s) Aminoxid(e), 3 bis 6 % Alkylglucosid(e), 3 bis 8 % eines oder mehrerer sich von der Formel III unterscheidender oberflächenaktiver Mittel und 30 bis 45 % Monoalkylether von Mono- oder Diethylen(oder -propylen)glykol enthält.

3. Emulgator nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gesamtgehalt an fluorierten Verbindungen zwischen 7 und 18 % beträgt.

4. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem das Gewichtsverhältnis $(a+b)/(c+d)$ zwischen 1,3 und 1,7 liegt.

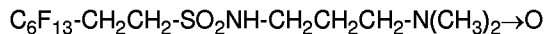
5. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Reste R_f und/oder R_f 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten, m und/oder m' gleich 0 oder 2 betragen, n und/oder n' gleich 3 sind, p gleich 1 oder 2 ist, q gleich 1 oder 2 ist und der Rest R^3 8 bis 14 Kohlenstoffatome enthält.

6. Emulgator nach Anspruch 5, enthaltend eine Mischung fluorierter Betaine der Formel



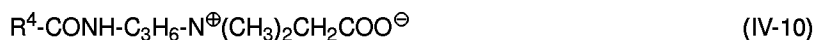
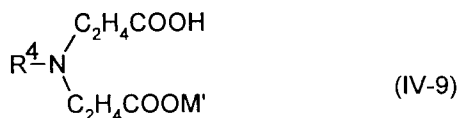
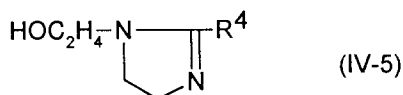
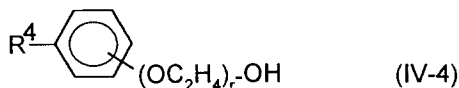
in der x eine gerade ganze Zahl von 6 bis 16 ist und der Gehalt der Mischung an Betain mit einem C_6F_{13} -Rest mindestens 50 Gew.-% beträgt.

7. Emulgator nach Anspruch 5 oder 6, bei dem das Aminoxid die Verbindung



ist.

8. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei denen das nichtfluorierte oberflächenaktive Mittel (d) aus den Verbindungen der folgenden Formeln ausgewählt ist:



in denen R^4 einen Alkylrest, linear oder verzweigt, mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, r eine ganze Zahl zwischen 1 bis 16 ist, M ein Alkalimetall- oder quaternäres Ammoniumion bezeichnet und M' ein Alkalimetallion bezeichnet.

9. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der Ether (e) der Monobutylether von Diethylenglykol ist.

10. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, stabilisiert bei einem pH-Wert von mindestens 7, vorzugsweise zwischen 8 und 10.

EP 0 621 057 B1

11. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, weiterhin enthaltend ein alkoholisches Co-Lösemittel, ein Antigel, ein Konservierungsmittel und/oder ein korrosionsverhinderndes Mittel.

5 12. Verwendung eines Emulgators nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einem tragbaren Feuerlöscher in Mengen von 0,5 bis 6 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-Teilen, des Emulgators auf 100 Gew.-Teile Wasser.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55