

(11) Numéro de publication : 0 676 220 A1

(2) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 95400562.5 (51) Int. Cl.⁶ : **A62D 1/00**

(22) Date de dépôt : 15.03.95

(30) Priorité: 06.04.94 FR 9404037

(43) Date de publication de la demande : 11.10.95 Bulletin 95/41

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

① Demandeur: ELF ATOCHEM S.A. 4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

72 Inventeur : Garcia, Gilbert
39 Avenue de Paris
F-95600 Eaubonne (FR)
Inventeur : Ducassou, Alain
76 Rue Lecourbe
F-75015 Paris (FR)
Inventeur : Morillon, Elisabeth
7 Rue François Couperin
F-92400 Courbevoie (FR)

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

- (54) Compositions pour extincteurs portatifs à eau pulvérisée pour feux de classes A et B.
- (57) L'extincteur portatif selon l'invention, utilisable pour combattre les feux secs de classe A et les feux de liquides combustibles de classe B, associe un émulseur AFFF et un inhibiteur de combustion.

EP 0 676 220 A1

La présente invention concerne le domaine de l'extinction des incendies et a plus particulièrement pour objet des extincteurs portatifs à eau pulvérisée utilisables pour éteindre les foyers de classe B (liquides combustibles) et les foyers de classe A (matériaux solides absorbants comme les tissus, le papier, le bois...).

Pour l'extinction d'incendies de matériaux absorbants ou poreux, il est connu d'utiliser des produits inhibiteurs de combustion tels que, par exemple, les phosphates ou sulfates d'ammonium, qui sous l'action de la chaleur se décomposent endothermiquement. Diminuant l'énergie calorifique du foyer, cette décomposition inhibe le mécanisme réactionnel en chaîne de la combustion et réduit considérablement l'émission de gaz combustibles. Le mécanisme d'ignifugation par les phosphates et sulfates d'ammonium a été décrit par S. SZONYI et A. CAMBON dans la Revue Générale de Sécurité n°92, mars 1990, pages 68-76, ainsi que dans l'ouvrage intitulé "Agents Extincteurs inhibiteurs d'Ambiance et Gaz d'Inertage" du Centre National de Prévention et de Protection, 1982, chapitre 3, pages 79-129.

Les produits inhibiteurs de combustion sont notamment utilisés en solution ou dispersion aqueuse pour l'extinction des feux de forêts (retardants à long terme). Ils entrent également dans la composition de nombreux liquides inhibiteurs de combustion pour matériaux absorbants (brevets US 2 569 714, US 3 293 189, US 4 447 336, US 4 606 831, US 4 983 326, US 3 558 486, US 4 272 414, DE 2 724 162, DE 3 735 707, BE 895 993, BE 721 816, FR 2 019 890, FR 2 663 945 et DE 2 921 306.

Utilisés sous forme solide, les phosphates et les sulfates d'ammonium constituent aussi les éléments de base des poudres extinctrices A B C telles que celles décrites dans les brevets DE 1 233 276, DE 1 542 506, DE 1 621 718, DE 2 635 351, DE 2 902 948, DE 3 321 174, DE 4 136 398, GB 1 410 469 et FR 1 510 555. Le brevet US 3 553 127 décrit l'utilisation d'une poudre extinctrice dont les constituants (sels inorganiques) sont imprégnés d'un tensio-actif fluoré pour augmenter la résistance de la poudre à la réinflammation.

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 hydrocarbonés et d'agents tensio-actifs fluorés. Dans ce dernier type d'émulseurs, connus dans le métier comme émulseurs AFFF (Aqueous Film-Forming Foam), la présence du tensio-actif fluoré permet de produire une mousse qui par décantation forme un film aqueux flottant sur 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. Les émulseurs AFFF produisent, après dilution à l'eau et addition d'air, une mousse formant, par décantation, un film aqueux qui s'étale sur toute la surface de l'hydrocarbure. La condition d'équilibre thermodynamique nécessaire pour former le film aqueux est liée au coefficient d'étalement (CE) qui doit être positif:

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

οù

10

20

25

35

40

50

55

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

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

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. C'est pour cette raison que les émulseurs pour extincteurs portatifs sont plus concentrés en matières actives et donc plus performants. 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).

Les caractéristiques des extincteurs et les essais multiples auxquels ils doivent satisfaire sont définis dans la norme française S 61-900 et le projet de norme européenne EN 3. Un extincteur est un appareil contenant un agent extincteur qui peut être projeté et dirigé sur un feu par l'action d'une pression interne, cette pression pouvant être fournie par une compression préalable permanente ou être obtenue par une réaction chimique ou la libération d'un gaz auxiliaire. Un extincteur portatif est un extincteur qui est conçu pour être porté et être utilisé à la main et qui, en ordre de marche, a une masse inférieure ou égale à 20 kg. La charge des appareils à base d'eau s'exprime en volume (litres). Dans la pratique, les charges des extincteurs portatifs à eau pulvérisée avec additif les plus courantes sont 6 et 9 litres. Aujourd'hui la grande majorité des additifs sont constitués par une solution filmogène aqueuse du type AFFF efficace sur les incendies de la classe B ; leur effi-

cacité sur les incendies de matériaux solides de la classe A est supérieure à celle d'un extincteur portatif à eau sans additif. Cette efficacité accrue sur les feux de classe A est due à la présence d'agents tensio-actifs fluorés et non fluorés qui augmentent le pouvoir mouillant de l'eau et lui permettent de mieux enrober et pénétrer les fibres des matériaux solides comme le tissus, le papier, le bois. Au cours du temps, de nombreuses innovations ont permis d'obtenir des extincteurs portatifs plus performants ou plus pratiques à utiliser. Par exemple, le confinement des agents tensio-actifs sous forme solide qui donnent une solution filmogène par dissolution dans le courant d'eau fourni au départ du réservoir est décrit dans le brevet FR 2 458 294. Le brevet FR 2 662 608 concerne l'utilisation d'une cartouche frangible mise sous pression au moment de l'emploi par un gaz comprimé ; la cartouche n'étant pas fixée à l'extincteur est donc compatible avec n'importe quel type d'extincteur à pression auxiliaire. Diverses autres améliorations techniques sont décrites dans les brevets EP 507664, EP 507665, EP 298022, EP 112950, FR 2 505 970, FR 2 264 567, GB 1 349 969,FR 2 670 389, FR 2 598 923.

10

20

25

30

40

45

50

55

Cependant, dans les extincteurs contenant un émulseur AFFF comme décrit ci-dessus, même si l'efficacité d'extinction des solutions AFFF sur les feux de classe A est supérieure à celle de l'eau seule, elle reste toutefois limitée. En effet, pour l'extinction des foyers type de classe A, la normalisation considère l'extinction comme réussie s'il n'y a pas de reprise de flammes pendant les 5 minutes (norme NF S61-900) et les 3 minutes (projet de norme EN 3) qui suivent la décharge de l'extincteur. L'additif AFFF utilisé seul n'a qu'une action physique d'étouffement, de mouillage et de refroidissement au cours de l'extinction ; sous l'effet de la chaleur, l'évaporation de l'eau de constitution de la mousse libère les agents tensio-actifs sous forme solide, ces derniers étant dépourvus de toute action ignifugeante sur le bois. De ce fait, la présence de braises incandescentes peut être responsable d'une reprise de flammes et faire échouer l'essai d'extinction.

Le problème de l'extinction des feux types de classe A est particulièrement crucial dans le cadre du projet de norme européenne EN 3 qui est de plus en plus exigée par les utilisateurs par rapport aux normes nationales. L'homme du métier reconnaît sans ambiguïté la difficulté que représente l'extinction d'un foyer type de classe A selon le projet de norme européenne par rapport au foyer référencé de la même façon mais selon la norme française ; par sa construction, son arrangement et son volume, un foyer 21 A selon le projet de norme européenne est beaucoup plus difficile à éteindre qu'un foyer 21 A selon la norme française. Bien que le projet de norme européenne stipule des exigences minimales d'extinction de foyers de classe A en fonction de la capacité de l'extincteur, les fabricants d'extincteurs sont encore à la recherche de solutions leur permettant de dépasser ces exigences minimales dans le cas des extincteurs portatifs à eau pulvérisée.

Il a maintenant été trouvé que ce problème peut être résolu en associant à l'émulseur AFFF un produit inhibiteur de combustion qui augmente les performances d'extinction sur foyer de classe A, tout en préservant les performances de l'émulseur sur foyer de classe B.

L'invention a donc pour objet un extincteur portatif à eau pulvérisée contenant un émulseur anti-incendies AFFF, caractérisé en ce qu'il contient en outre un inhibiteur de combustion, le rapport massique de l'inhibiteur à l'émulseur étant compris entre 0,5 et 6, de préférence entre 1 et 4.

Selon l'invention, pour 100 parties d'eau contenue dans l'extincteur portatif, on utilise de 0,5 à 6 parties en poids (de préférence 1 à 3 parties) d'émulseur et de 1 à 20 parties en poids (de préférence 2 à 8 parties) d'inhibiteur de combustion.

L'émulseur AFFF et l'inhibiteur de combustion sont utilisés conjointement dans un extincteur portatif à eau pulvérisée classique. Ils peuvent s'y trouver tous deux en prémélange avec l'eau de l'extincteur, mais aussi séparément selon l'une ou l'autre des modalités suivantes :

- a) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé dans une cartouche à opercule, l'autre constituant étant prémélangé avec l'eau de l'extincteur ;
- b) l'émulseur et l'inhibiteur sont placés séparément chacun dans une cartouche à opercule ;
- c) l'émulseur et l'inhibiteur sont placés tous deux dans une seule cartouche à opercule.

Dans tous les cas, l'émulseur et l'inhibiteur sont mélangés à l'eau contenue dans l'extincteur au moment de l'utilisation. Sous l'effet de la pression, le mélange, c'est-à-dire la composition extinctrice, est expulsé à l'extérieur du corps de l'extincteur et, par passage au travers du pulvérisateur, forme une mousse capable d'éteindre aussi bien des feux de classe B (liquides combustibles) que des feux de classe A (matières absorbantes)

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser l'un quelconque des inhibiteurs de combustion connus ou un mélange de tels inhibiteurs. Comme exemples non limitatifs de composés inhibiteurs de combustion, on peut mentionner les orthophosphates de mono-, di- ou tri-ammonium, les pyrophosphates de mono-, di-, tri-ou tétra-ammonium, le métaphosphate d'ammonium, le polyphosphate d'ammonium, les sels mixtes d'ions métalliques alcalins et d'ammonium-orthophosphate, -pyrophosphate ou -polyphosphate, et les sulfate et bisulfate d'ammonium. On préfère utiliser les orthophosphates et sulfates d'ammonium, en particulier l'orthophosphate de mono-ammonium, l'orthophosphate de di-ammonium et le sulfate d'ammonium ou les mélanges de ces

composés.

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser tout émulseur AFFF connu comprenant en solution aqueuse ou hydro-alcoolique au moins un agent tensio-actif fluoré, au moins un agent tensio-actif non fluoré, et au moins un co-solvant tel qu'un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène)glycol. De préférence, on utilise un émulseur dont la teneur pondérale en agent(s) tensio-actif(s) fluoré(s) est comprise entre 5 et 25 %, avantageusement entre 7 et 18 %, celle d'agent(s) tensio-actif(s) non fluoré(s) allant de 2 à 20 %, de préférence entre 4 et 18 %, et celle de co-solvant pouvant aller de 20 à 50 %, de préférence de 30 à 45 %. L'émulseur peut également contenir divers additifs tels que :

- un agent antigel comme l'éthylène glycol ou le propylèneglycol,
- 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,
- un stabilisateur de pH tel que l'ammoniaque, la diéthanolamine, la triéthanolamine ou l'urée.

Comme exemples non limitatifs d'agents tensio-actifs fluorés utilisables dans l'émulseur, on peut mentionner les composés de formules générales (I) et (II) :

15

10

$$R_{F}(CH_{2})_{m}-X-N-(CH_{2})_{n}-N-(CH_{2})_{p}-Y$$

$$R$$

$$R$$

$$R^{1}$$

$$\ominus$$

$$(I)$$

25

20

$$R_{F}(CH_{2})_{m}X-N-(CH_{2})_{n}-N \rightarrow O$$

$$R$$

$$R$$

$$R^{1}$$

$$\downarrow$$

$$R$$

$$R^{2}$$
(II)

30

35

40

dans lesquelles :

- R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone,
 de préférence de 6 à 16 atomes de carbone ;
- m est un nombre entier allant de 0 à 6, de préférence égal à 0 ou 2 ;
- X désigne un groupe CO ou SO₂, de préférence un groupe SO₂;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle ;
- n est un nombre entier allant de 1 à 5, de préférence égal à 3 ;
- R1 et R2, 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, 2 ou 3 ; et
- Y[⊕] désigne un groupement SO₃[⊕], OSO₃[⊕] ou COO[⊕].

Des agents tensio-actifs fluorés, plus particulièrement préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention, sont ceux de formules :

45

50

$$\mathsf{C_8F_{17}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SO_2NH\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}}\overset{\oplus}{\mathsf{N}}(\mathsf{CH_3})_2\text{-}\mathsf{CH_2COO}^{\ominus}$$

5

C₆F₁₃-CH₂CH₂-SO₂NH-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃

10

 $\mathsf{C_6F_{13}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SO_2NH\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3}^{\oplus}$

15

20

25

$$\begin{array}{l} C_{6}F_{13}\text{-}CH_{2}CH_{2}\text{-}SO_{2}NH\text{-}CH_{2}CH_{2}\text{-}N(CH_{3})_{2} \rightarrow O \\ C_{8}F_{17}\text{-}CH_{2}CH_{2}\text{-}SO_{2}NH\text{-}CH_{2}CH_{2}\text{-}N(CH_{3})_{2} \rightarrow O \\ C_{6}F_{13}\text{-}CH_{2}CH_{2}\text{-}SO_{2}N(CH_{3})\text{-}CH_{2}CH_{2}CH_{2}\text{-}N(CH_{3})_{2} \rightarrow O \end{array}$$

ainsi que les mélanges de bétaïnes de formule :

$$C_xF_{2x+1}$$
- CH_2CH_2 - SO_2NH - $CH_2CH_2CH_2$ - $N(CH_3)_2CH_2COOO$

30

les mélanges de sulfobétaïnes de formule :

35

40

45

et les mélanges d'oxydes de formule :

$$\mathrm{C_xF_{2x+1}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SO_2NH\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)_2} \rightarrow \mathrm{_O}$$

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

Les agents tensio-actifs non fluorés utilisables dans l'émulseur peuvent être des composés anioniques, non-ioniques ou amphotères. A titre non limitatif, on peut mentionner les composés des formules suivantes :

 R_{H} -OSO₃M R_{H} -(OC₂H₄)_q-OSO₃M R_{H} (OC₂H₄)_q-OH H (C₆H₁₀O₅)_r-OR_H

50

 R_{H} -CONH- C_2H_4 -NH- C_2H_4 COOM R_{H} -NH- C_2H_4 -COOH R_{H} -N(C_2H_4 -COOM)₂

$$R_H$$
-N(CH₃)₂ \rightarrow O

dans lesquelles R_H représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 18 atomes de carbone, q est un nombre entier allant de 1 à 16, $C_6H_{10}O_5$ désigne un groupement glucoside, r est un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence égal à 1 ou 2, et M désigne un ion métallique alcalin.

Comme exemples non limitatifs de co-solvants, on peut citer les monoalkyléthers comme l'éther monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol et l'éther monobutylique du diéthylèneglycol.

Les performances des compositions extinctrices selon l'invention peuvent être évaluées au moyen des tests suivants :

Foisonnement

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Le foisonnement (ou taux d'expansion) est le rapport du volume de mousse produit à partir d'une composition extinctrice au volume initial. Pour déterminer le foisonnement, on introduit dans une éprouvette de 1 litre 100 ml de composition extinctrice, 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. Le foisonnement doit être au moins égal à 6, de préférence au moins égal à 7,5.

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 boite 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 de composition extinctrice. 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 de la surface est obtenu en moins de 50 secondes, de préférence entre 20 et 45 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 de composition extinctrice 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.

Une bonne composition extinctrice doit conduire à une TLSF supérieure à 35°C, de préférence supérieure à environ 40°C

10 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 parties et les pourcentages indiqués sont exprimés en poids

EXEMPLE 1

A 40°C et sous agitation modérée, on mélange les constituants suivants :

- 24 parties d'une solution aqueuse à 45 % d'un mélange de bétaïnes fluorées de formule :

 $\mathsf{C}_{\mathsf{x}}\mathsf{F}_{2\mathsf{x}+1}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{CH}_{2}\text{-}\mathsf{SO}_{2}\mathsf{NH}\text{-}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{CH}_{2}\text{-}\mathsf{N}^{\oplus}(\mathsf{CH}_{3})_{2}\mathsf{CH}_{2}\mathsf{COO}^{\ominus}$

ayant la composition pondérale suivante :

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

35

40

45

50

55

15

20

25

30

- 15,5 parties d'une solution hydroalcoolique (35 % d'éthanol) à 40 % d'oxyde d'amine fluorée de formule : $C_6F_{13}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SO_2NH\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_3)_2 \rightarrow 0$
- 15,8 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'alkyl (C₈ et C₁₀) amidoéther propionate de formule : Alkyl-CONH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-OCH₂COONa

(Rewoteric AMVSFcommercialisé par la Société REWO).

- 4,7 parties d'une solution aqueuse à 70 % d'alkyl (C₈ et C₁₀) -glucoside (Triton BG 10 commercialisé par la Société UNION CARBIDE), et
- 40 parties de mono-n.butyléther du diéthylèneglycol (C₄H₉O-C₂H₄-O-C₂H₄OH)

Le mélange est ensuite porté à pH 9,3 par addition de diéthanolamine. On obtient ainsi l'émulseur.

En mélangeant 2 parties de cet émulseur et 6,5 parties de phosphate de diammonium (DAP) dans 93,5 parties d'eau de ville, on obtient une composition extinctrice selon l'invention qui présente les caractéristiques suivantes :

foisonnement : 7,7étalement : 40 secondes

• TLSF : 62°C

tension superficielle : 15,7 mN/m
 tension interfaciale : 1,7 mN/m

• coefficient d'étalement (CE) : 2,6 mN/m

EXEMPLES 2 A 6

On répète l'exemple 1, mais on modifie les proportions relatives d'émulseur et de DAP pour préparer cinq

compositions extinctrices dont la constitution et les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

EXEMPLE	2	3	4	5	6
Composition extinctrice constituée de :					
(parties en poids)					
- DAP	3,3	5	6,5	5	3,3
- Emulseur	2	2	3	3	3
- Eau de ville	96,7	95	93,5	95	96,7
Caractéristiques de la composition extinctrice :					
- étalement (s)	36	33	35	30	25
- TLSF (°C)	51	55	60	58	47
- foisonnement	7,5	7,6	8,5	9	9,7

20

5

10

15

EXEMPLE 7

On opère comme à 'éxemple 1, mais dans la préparation de l'émulseur on remplace les 15,8 parties de solution d'alkylamidoéther propionate par 26,3 parties d'une solution aqueuse à 30 % de N-lauryl-β-iminodi-propionate de formule :

 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{/} \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$

30

35

40

45

25

(Deriphat 160C commercialisé par la Société HENKEL).

La composition extinctrice présente les caractéristiques suivantes :

• foisonnement : 8,1 • étalement : 30 secondes

• TLSF : 56°C

EXEMPLE 8

On opère comme à l'exemple 1, mais dans la préparation de l'émulseur on ajoute 6,7 parties de solution aqueuse à 42 % d'octylsulfate de sodium (tensio-actif non fluoré anionique commercialisé par la Société HEN-KEL sous la dénomination Texapon 842).

En mélangeant 2 parties de l'émulseur ainsi obtenu et 5 parties de DAP dans 95 parties d'eau de ville, on obtient une composition extinctrice selon l'invention présentant les caractéristiques suivantes :

foisonnement : 8,5
étalement : 44 secondes
TLSF : 45°C

50

55

EXEMPLE 9 (Comparatif)

En mélangeant 1 partie de l'émulseur de l'exemple 1 avec 8 parties de DAP et 92 parties d'eau de ville, on prépare une composition extinctrice non conforme à la présente invention (rapport massique: DAP/émulseur supérieur à 6) qui présente les caractéristiques suivantes :

• foisonnement : 4,5

• étalement : < 10 % après 1 minute

• TLSF : non mesurable

Le rapport DAP/émulseur trop élevé se traduit par une chute des propriétés filmogènes et la perte de propriétés AFFF de la composition extinctrice.

5 **EXEMPLES 10 A 13**

10

30

35

40

45

Pour tester l'efficacité extinctrice selon le projet de norme européenne EN 3 relative aux Extincteurs d'Incendies Portatifs, on utilise des extincteurs portatifs de 6 et 9 litres contenant une cartouche à opercule dans laquelle on introduit l'émulseur décrit à l'exemple 1. L'agent inhibiteur de combustion (DAP) est dilué dans l'eau contenue dans l'extincteur, le volume total de la solution diluée correspondant à la capacité (6 ou 9 litres) de l'extincteur.

Le tableau suivant indique les performances obtenues sur foyers de classe B (projet de norme EN 3),le combustible étant l'heptane, ainsi que les exigences minimales.

15	Exemple	Capacité de l'extincteur (l)	Quantit	és utilisées	Foyer Type Testé	Obtention de l'extinction	Exigence minimale (EN3)
20			DAP (g)	Emulseur (ml)			
	10	6	200	180	144B	oui	113B
	11	9	300	180	233B	oui	183B
25	12	9	400	180	233B	oui	183B
20	13	9	600	270	233B	oui	183B

Les compositions extinctrices selon l'invention permettent de réaliser l'extinction de foyers types de classe B de taille supérieure à celle des exigences minimales.

EXEMPLES 14 A 16

L'application des compositions extinctrices selon l'invention a été testée sur foyers de classe A selon le projet de norme européenne EN 3 en utilisant un extincteur portatif de 9 litres. Comme dans les exemples précédents, l'émulseur de l'exemple 1 est introduit dans la cartouche à opercule et le DAP est dissous dans l'eau contenue dans l'extincteur.

Les tests et les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Exemple	Capacité de l'extincteur (I)	Quantit	és utilisées	Foyer Type Testé	Obtention de l'extinction	Exigence minimale (EN3)
		DAP (g)	Emulseur (ml)			
14	9	300	180	21A	oui	13A
15	9	400	180	21A	oui	13A
16	9	600	270	27A	oui	13A

L'extinction des différents foyers de classe A est obtenue, c'est-à-dire qu'aucune reprise de flammes ne se produit pendant les trois minutes qui suivent la décharge de l'extincteur.

EXEMPLES 17 A 20 (Comparatifs)

Deux compositions extinctrices non conformes à la présente invention :

- l'une sans inhibiteur de combustion (exemples 17 et 18)
- l'autre avec un rapport inhibiteur/émulseur supérieur à 6 (exemples 19 et 20)

55

50

ont été testées selon les mêmes procédures d'essais que dans les exemples 10 à 16. Ces tests et leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant :

5	Exemple	Capacité de l'ex- tincteur (l)	Quantit	és utilisées	Foyer Type Tes- té	Obtention de l'extinction	Exigence mini- male (EN3)
			DAP (g)	Emulseur (ml)			
10	17	9	0	90	233B	oui	183B
	18	9	0	90	13A	non	13A
	19	9	720	90	21A	oui	13A
15	20	9	720	90	144B	non	183B

En l'absence d'inhibiteur de combustion (exemples 17 et 18), l'extincteur ne satisfait pas à l'exigence minimale du projet de norme européenne EN 3 pour les foyers de classe A. La composition des exemples 19 et 20 satisfait à cette exigence, mais ne satisfait plus à l'exigence minimale pour les foyers de classe B ; elle est même inefficace sur un foyer 144B.

Revendications

20

30

- 25 **1.** Extincteur portatif à eau pulvérisée contenant un émulseur anti-incendies AFFF, caractérisé en ce qu'il contient en outre un inhibiteur de combustion, le rapport massique de l'inhibiteur à l'émulseur étant compris entre 0,5 et 6.
 - 2. Extincteur selon la revendication 1, dans lequel le rapport massique est compris entre 1 et 4.
 - 3. Extincteur selon la revendication 1 ou 2 qui, pour 100 parties d'eau, contient de 0,5 à 6 parties en poids d'émulseur, de préférence 1 à 3 parties, et de 1 à 20 parties en poids d'inhibiteur de combustion, de préférence 2 à 8 parties.
- 4. Extincteur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'inhibiteur est choisi parmi les phosphates d'ammonium, les phosphates mixtes d'ammonium et d'ions métalliques alcalins, les sulfates d'ammonium, et les mélanges de tels produits.
- 5. Extincteur selon la revendication 4, dans lequel l'inhibiteur est l'orthophosphate de mono-ammonium, l'orthophosphate de di-ammonium, le sulfate d'ammonium ou un mélange de ces composés.
 - 6. Extincteur selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'émulseur est une solution aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensio-actif fluoré, au moins un agent tensio-actif non fluoré, et au moins un co-solvant, de préférence un monoalkyléther de mono- ou di-éthylène (ou propylène)glycol.
 - 7. Extincteur selon la revendication 6, dans lequel l'émulseur contient de 5 à 25 % en poids, de préférence entre 7 et 18 %, d'agent(s) tensio-actif(s) fluoré(s), de 2 à 20 % en poids, de préférence entre 4 et 18 %, d'agent(s) tensio-actif(s) non fluoré(s), et de 20 à 50 % en poids, de préférence entre 30 et 45 %, de co-solvant(s).
 - **8.** Extincteur selon la revendication 6 ou 7, dans lequel l'agent tensio-actif fluoré est choisi parmi les composés de formules générales :

50

$$R_{F}(CH_{2})_{m}-X-N-(CH_{2})_{n}-N-(CH_{2})_{p}-Y$$

$$R$$

$$R$$

$$R^{1}$$

$$C$$

$$CH_{2})_{p}-Y$$

$$R$$

$$R^{2}$$

$$(I)$$

$$R_{F}(CH_{2})_{m}X-N-(CH_{2})_{n}-N \rightarrow O$$

$$R$$

$$R^{1}$$

$$\rightarrow O$$

$$R$$

$$R^{2}$$
(II)

dans lesquelles :

5

10

20

25

30

40

45

- R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone, de préférence de 6 à 16 atomes de carbone ;
- m est un nombre entier allant de 0 à 6, de préférence égal à 0 ou 2 ;
- X désigne un groupe CO ou SO₂, de préférence un groupe SO₂;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle ;
- n est un nombre entier allant de 1 à 5, de préférence égal à 3 ;
- R1 et R2, 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, 2 ou 3 ; et
- Y désigne un groupement SO₃, OSO₃ ou COO.
- 9. Extincteur selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel l'agent tensio-actif non fluoré est choisi parmi les composés de formules générales

$$R_{H^{-}}OSO_{3}M$$
 $R_{H^{-}}(OC_{2}H_{4})_{q^{-}}OSO_{3}M$
 R_{H} $(OC_{2}H_{4})_{q^{-}}OH$
 H $(C_{6}H_{10}O_{5})_{r^{-}}OR_{H}$

$$R_{H}$$
 (OCH $_{2}$ CH $_{2}$) $_{q}$ -OH

HOCH₂CH₂N-R_H

 R_{H} -CONH- C_2H_4 -NH- C_2H_4 OC $_2H_4$ COOM R_{H} -NH- C_2H_4 -COOH R_{H} -N(C_2H_4 COOM) $_2$

55

⊕ R_H-CONH-C₃H₆-N(CH₃)₂CH₂COO[©]

5		$R_{H^-}N(CH_3)_2 \rightarrow O$ dans lesquelles R_H représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 18 atomes de carbone, q est un nombre entier allant de 1 à 16, $C_6H_{10}O_5$ désigne un groupement glucoside, r est un nombre entier allant de 1 à 6, de préférence égal à 1 ou 2, et M désigne un ion métallique alcalin.
10	10.	Extincteur selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel le monoal kyléther est l'éther monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol ou l'éther monobutylique du diéthylèneglycol.
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50 55		
55		



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EP 95 40 0562

	CRACION du document avec des parties pe	indication, en cas de besoin, tinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	AN 76-56564X	s Ltd., London, GB; MIYATA IND KK) , 20	1-7	A62D1/00
v	* abrégé *			
Y			8,9	
Y	WO-A-91 01160 (CHUE * page 6, ligne 1-3	B NATIONAL FOAM)	8,9	
X	DATABASE WPI Week 8441 Derwent Publication AN 84-252953 & JP-A-59 151 972 (1984 * abrégé *	s Ltd., London, GB; CHISSO CORP) , 30 Aoú	1-9	
X	DATABASE WPI Week 8930 Derwent Publication AN 89-217363 & JP-A-01 155 874 (Juin 1989 * abrégé *	s Ltd., London, GB; NIPPON DRY CHEM) , 19	1-9	DOMAINES TECHNIQUI RECHERCHES (Int.Cl.6
X	DE-A-17 69 838 (A.V * page 5, ligne 23 * page 7, ligne 19- * revendications 7-	- page 6, ligne 20 * 23 *	1-7	
A	FR-A-2 335 576 (CIB	A-GEIGY)		
A	EP-A-0 357 421 (ALB	RIHT AND WILSON LTD)		
Le pr	ésent rapport a été établi pour to	ites les revendications		
1	Lien de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
	LA HAYE	28 Juin 1995	Dall	kafouki, A
X : part Y : part aut	CATEGORIE DES DOCUMENTS (ticulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinaison re document de la même catégorie ère-plan technologique	E : document d date de dépi n avec un D : cité dans la L : cité pour d'a		s publié à la