Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets

(11) **EP 1 013 311 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

28.06.2000 Bulletin 2000/26

(51) Int Cl.⁷: **A62D 1/00**

(21) Numéro de dépôt: 99403192.0

(22) Date de dépôt: 17.12.1999

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 24.12.1998 FR 9816435

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A. 92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeurs:

Pabon, Martial
 92400 Courbevoie (FR)

- Broder, Pierre
 75020 Paris (FR)
- Morillon, Elisabeth
 92400 Courbevoie (FR)
- Corpart, Jean-Marc 95110 Sannois (FR)
- (74) Mandataire: Pochart, François et al Cabinet Hirsch-Desrousseaux-Pochart, 34 rue de Bassano 75008 Paris (FR)

(54) Compositions extinctrices

(57) L'invention a pour objet une composition extinctrice aqueuse comprenant, en % en poids par rapport au poids de la composition :

- a) au moins 1 % d'un émulseur AFFF ;
- b) au moins 5 % d'un inhibiteur de combustion ;
- c) de 3 à 20 % d'un solvant antigel ;

d) au moins 10 % d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant antigel.

L'invention a aussi pour objet un boîtier aérosol comprenant une composition selon l'invention.

L'invention a encore pour objet un procédé de préparation d'une composition extinctrice.

EP 1 013 311 A1

Description

20

30

35

45

50

[0001] La présente invention concerne le domaine de l'extinction des incendies et a plus particulièrement pour objet des boîtiers aérosols 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...) ainsi que les feux d'huile. [0002] Pour l'extinction d'incendies de matériaux absorbants ou poreux, on utilise généralement 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 d'Ambiance et Gaz d'Inertage » du Centre National de Prévention et de Protection, 1982, chapitre 3, pages 79-129. [0003] 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 4 972 414, 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).

[0004] Utilisés sous forme solide, les phosphates et sulfates d'ammonium constituent aussi les éléments de base des poudres extinctrices A B C telles que décrites dans les brevets DE 1 233 276, DE 1 542 506, DE 1 621 718, DE 2 625 351, 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 tensioactif fluoré pour augmenter la résistance de la poudre à la réinflammation.

[0005] 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 tensioactifs hydrocarbonés et d'un agent tensioactif fluoré. Dans ce dernier type d'émulseurs, connus dans le métier comme émulseur AFFF (Aqueous Film-Forming Foam), la présence du tensioactif 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 5 086 785, 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.

[0006] Le premier document traitant du mélange entre un agent inhibiteur et un AFFF est le brevet US 5 091 097. L'application principale de la formule décrite dans ce brevet US 5 091 097 est l'extinction de feux d'hydrocarbures et plus particulièrement les feux de pétrole brut.

[0007] Dans le brevet EP 0 676 220 au nom de la demanderesse, un inhibiteur de combustion et un émulseur AFFF sont également associés au sein d'un concentré pour extincteurs portables. Ce concentré est destiné à être dilué dans de l'eau au moment de l'utilisation de l'extincteur ou au moment de son remplissage.

[0008] Dans la demande EP-A-0873768, on décrit une composition extinctrice comprenant en solution aqueuse au moins un émulseur anti-incendies AFFF et au moins un inhibiteur de combustion, ainsi que de l'urée, de l'acide citrique et de l'éthylène (ou propylène) glycol. Selon ce document, cette composition se présente sous forme de solution homogène et limpide dont l'aspect n'est pas modifié, même après congélation. Cette composition est utilisée telle quelle après dilution à l'eau ou est placée dans une cartouche à l'intérieur de l'extincteur rempli d'eau. Dans les deux cas, on se trouve en présence d'une composition tout à fait sensible au gel, même si, après congélation et décongélation, l'aspect de cette solution n'est pas modifiée.

[0009] Dans les cas précités, il serait également souhaitable que les compositions (concentrées ou diluées aqueuses) aient un bas point de gel, typiquement jusque -20°C. En effet, les aérosols à usage domestique, auxquels s'applique tout particulièrement l'invention, doivent rester utilisables même dans le cas où ils sont stockés dans un endroit non protégé contre le gel (garage, remise, véhicule, etc.).

[0010] Or, de bonnes propriétés extinctrices sont difficiles à obtenir avec une formule de bas point de gel. En effet, la manière classique utilisée pour abaisser le point de gel d'une composition aqueuse jusqu'à des températures très basses (jusqu'à -20°C) consiste à y incorporer un solvant organique hydrosoluble jouant le rôle d'antigel, par exemple glycol. Or, ces composés nuisent aux performances extinctrices car ils sont inflammables.

[0011] On recherche donc une composition extinctrice ayant de bonnes propriétés extinctrices tout en présentant un faible point de gel, notamment destinée à être utilisée dans des aérosols typiquement domestiques (capacité totale inférieure ou égale à 2 litres) pour éteindre des foyers naissants (par exemple des foyers de classes A et B décrits dans la norme NF 61-084 et les feux d'huile).

[0012] Le document DE-A-197 08 733 décrit une composition comprenant un sel d'ammonium, un tensio-actif fluoré, un co-tensio-actif et un anti-gel. L'anti-gel comprend un polyol tel qu'un glycol et de préférence de l'urée. Le rapport pondéral glycol:urée est indiqué comme compris entre 4:1 et 8:1. La quantité d'anti-gel dans la composition de ce document est de 15 à 40 % en poids, de préférence 25 à 35 % en poids, pour une teneur en glycol dans l'anti-gel de 70 à 95 % en poids (et 30 à 5 % d'urée).

[0013] Dans ce document, l'effet anti-gel est obtenu de par la présence d'une quantité importante de glycol. Même s'il est indiqué dans ce document que les compositions sont extinctrices, elles contiennent des quantités très importantes de glycol, qui sont nuisibles. De plus, le glycol est un composé qui est relativement cher, dont il serait bon de se passer le plus possible.

[0014] L'invention fournit donc une composition ayant un faible point de gel, qui est extincrice et qui contient une quantité limitée de glycol ou solvant anti-gel.

[0015] Ainsi, l'invention fournit une telle composition, à savoir une composition extinctrice aqueuse comprenant, en % en poids par rapport au poids de la composition :

- a) au moins 1 % d'un émulseur AFFF;
- b) au moins 5 % d'un inhibiteur de combustion ;
- c) de 3 à 20 % d'un solvant antigel;
- d) au moins 10% d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel.
- 20 **[0016]** Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre :
 - e) un tensioactif hydrocarboné, de préférence en une quantité d'au moins 0,10 % en poids, plus préférentiellement de 0,10 % à 0,5 % en poids.

[0017] Selon un mode de réalisation, la composition comprend:

- a) de 1 à 3 % d'émulsion AFFF,
 - b) de 5 à 15 % d'inhibiteur de combustion,
 - c) de 5 à 15 % d'un solvant antigel, et
 - d) de 15 à 30 % d'urée.
- 30 [0018] L'invention a encore pour objet une composition extinctrice concentrée (i.e. sans eau), comprenant, en poids :
 - a) au moins 1 partie d'un émulseur AFFF;
 - b) au moins 5 parties d'un inhibiteur de combustion ;
 - c) de 3 à 20 parties d'un solvant antigel;
 - d) au moins 10 parties d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel.
 - [0019] Selon un mode de réalisation, la composition concentrée comprend en outre :
 - e) un tensioactif hydrocarboné, de préférence en une quantité d'au moins 0,10 partie en poids, plus préférentiellement de 0,10 à 0,5 partie en poids.
- 40 **[0020]** Selon un mode de réalisation, la composition concentrée comprend:
 - a) de 1 à 3 parties d'émulseur AFFF,
 - b) de 5 à 15 parties d'inhibiteur de combustion,
 - c) de 5 à 15 parties d'un solvant antigel, et
- d) de 15 à 30 parties d'urée.
 - [0021] L'invention a aussi pour objet un boîtier aérosol comprenant une composition selon l'invention, sous pression.
 - **[0022]** Le boîtier aérosol peut aussi comprendre une composition concentrée selon l'invention dans une cartouche, et une solution aqueuse, sous pression.
 - [0023] Le boîtier aérosol peut aussi comprendre dans une première cartouche les composants a), c), d) et éventuellement e) d'une composition concentrée selon l'invention, et dans une seconde cartouche le composant b) d'une composition concentrée selon l'invention, et une solution aqueuse, sous pression.

[0024] L'invention a encore pour objet un procédé de préparation d'une composition extinctrice comprenant le mélange, en une ou plusieurs étapes, de composés suivants, en % en poids de la composition finale :

- a) au moins 1 % d'un émulseur AFFF;
- b) au moins 5 % d'un inhibiteur de combustion ;
- c) de 3 à 20 % d'un solvant antigel;

55

50

15

d) au moins 10 % d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel;

avec une solution aqueuse.

[0025] La composition ainsi préparée présente avantageusement les caractéristiques préférées données dans la présente demande.

[0026] L'invention est maintenant décrite plus en détails dans la description qui suit.

[0027] L'émulseur AFFF comprend le plus souvent une solution aqueuse ou hydroalcoolique, au moins un agent tensioactif fluoré, au moins un agent tensioactif 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) tensioactif(s) fluoré(s) est comprise entre 5 et 25 %, avantageusement entre 7 et 18 %, celle d'agent(s) tensioactif (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 %.

[0028] L'émulseur peut également contenir divers additifs classiques en une quantité qui en général n'excède pas 10 % en poids:

15

5

- un agent antigel comme l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol,
- un anticorrosif tel que le tolyltriazole ou le nitrile 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.

20

[0029] Les constituants de l'AFFF, à savoir le (au moins un) tensioactif fluoré, le (au moins un) tensioactif non fluoré, le (au moins un) co-solvant sont décrits par exemple dans la demande au nom de la demanderesse, publiée sous le n° EP-A-0 676 220, à laquelle il est renvoyé pour plus de détails.

[0030] 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-ortho-phosphate, -pyrophosphate ou -polyphosphate et les sulfates et bisulfates 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.

[0031] Les agents tensioactifs hydrocarbonés utilisables dans la formule peuvent être des composés anioniques, non-ioniques ou amphotères. A titre non limitatif, on peut mentionner les composés de formule suivante :

35

30

$$R_H$$
- $(OC_2H_4)_q$ - OSO_3M

40

$$R_{H}(OC_{2}H_{4})_{q}$$
-OH

$$H(C_6H_{10}O_6)_r$$
-OR_H

45

50

$$R_H$$
-CONH- C_2H_4 -NH- C_2H_4 OC $_2H_4$ COOM

R_H-NH-C₂H₄-COOH

 R_H -N(C_2H_4 COOM)₂

C₂H₄COOH R_H-N C₂H₄COOM

⊕ R_H-CONH-C₃H₆-N(CH₃)₂CH₂COO[©]

 R_H -N(CH₃)₂ \rightarrow O

dans lesquelles R_H , représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 4 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 ou un ammonium quaternaire.

[0032] Le solvant anti-gel est en général un polyol, avantageusement un glycol, de préférence l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol.

[0033] La présence d'urée dans cette composition aqueuse a pour effet d'abaisser son point de gel. Cet effet antigel permet également de diminuer la quantité d'antigel de type glycol à utiliser. De plus, l'urée permet d'obtenir en combinaison avec les autres constituants une composition parfaitement limpide. Le fait que cette composition soit limpide, en opposition à une composition trouble, garantit la solubilisation de chacun des composants et donc la stabilité du mélange.

[0034] L'urée est de préférence présente dans la composition en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel utilisé, plus préférentiellement en une quantité d'au moins 1,5 fois.

[0035] L'urée peut être présente sous forme d'un précurseur qui en contact avec l'eau se transforme en urée.

[0036] Les constituants de la composition du mélange selon l'invention sont utilisés typiquement conjointement dans un extincteur portatif à eau pulvérisée classique. Ils peuvent s'y trouver tous en prémélange avec l'eau de l'extincteur, mais aussi séparément, par exemple selon l'une des modalités suivantes :

a) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé dans une cartouche à opercule,

- b) l'émulseur ou l'inhibiteur est placé séparé dans une cartouche à opercule, ou
- c) l'émulseur et l'inhibiteur sont placés tous deux dans une seule cartouche à opercule,

les autres constituants étant prémélangés soit avec l'une des constituants ci-dessus ou avec l'eau de l'extincteur. [0037] Un exemple de boîtier aérosol est un boîtier qui contient dans une cartouche l'AFFF, l'antigel, l'urée et éventuellement le tensio-actif supplémentaire et dans une autre cartouche l'inhibiteur (par ex. sous forme de solution concentrée).

[0038] Dans la pratique, les divers constituants 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 pulvériseur, forme une mousse capable d'éteindre aussi bien les feux de classe B (liquides combustibles) que des feux de classe A (matières absorbantes) que des feux d'huile.

[0039] La pression dans l'aérosol sera suffisante pour obtenir la formation d'une mousse (c'est-à-dire pour que l'émulseur AFFF joue son rôle). Le gaz propulseur est un gaz inerte tel que le protoxyde d'azote ou l'azote. Des résultats supérieurs ont été obtenus avec une pression dans le boîtier aérosol supérieur ou égale à 7 bars.

[0040] Toute les quantités exprimées en pourcentage sont données en poids par rapport au poids final des compositions en cause.

[0041] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

15

10

5

20

40

45

50

30

EXEMPLES

5

10

15

20

25

30

35

45

50

[0042] On prépare l'émulseur dans les conditions suivantes :

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

33,7 parties d'une solution aqueuse à 31 % d'un mélange de bétaïnes fluorés de formule :

avant la composition suivante :

14,4 parties d'une solution hydroalcoolique (35 % d'éthanol) à 40 % d'oxyde d'amine fluorée de formule :

$$C_6F_{13}$$
- CH_2CH_2 - SO_2NH - $CH_2CH_2CH_2$ - $N(CH_3)_2 \rightarrow 0$

15,2 parties d'une solution aqueuse à 50% d'alkyl(C_8 et C_{10})amidoéther propionate de formule :

(Rewoteric AMVSF commercialisé 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

30 parties de mono-n-butyléther du diéthylène-glycol(C₄H₉-O-C₂H₄-O-C₂H₄-OH).

[0043] Le mélange est ensuite porté à pH 9,3 par addition de 2 parties de diéthanolamine. On obtient ainsi l'émulseur.

[0044] L'inhibiteur de combustion est de l'orthophosphate de di-ammonium.

[0045] Dans les exemples, le point de gel est mesuré à l'aide du mode opératoire suivant :

[0046] Un DEWART ayant une contenance de 1 litre est rempli d'un mélange acétone/carboglace. Une éprouvette à double enveloppe est remplie du composé liquide dont on veut mesurer le point de gel. On introduit un thermomètre à mercure ainsi qu'un système permettant l'agitation du liquide dans cette éprouvette. L'éprouvette est ensuite disposée dans le mélange acétone/carboglace. Le contenu de cette éprouvette est régulièrement agité de façon à homogénéiser sa température. On note à intervalles réguliers la baisse de température. Le point de gel se caractérise par un arrêt de cette baisse de température, une augmentation brutale de la viscosité du liquide et dans certains cas par l'apparition de cristaux. Cette opération est renouvelée à trois reprises pour chaque liquide dont on désire obtenir le point de gel.

Exemple 1

[0047] On verse 74 ml d'eau (74 %) dans un becher de 250 ml et l'on y ajoute sous une légère agitation (barreau magnétique 1 g (1 %) de l'agent AFFF précité, 10 g (10 %) de l'inhibiteur de combustion précité et 15 g (15%) de 1,2-propanediol. Après quelques minutes d'agitation, le mélange est homogène et l'on mesure son point de gel selon le mode opératoire donné précédemment. Point de gel : -12 ± 1 °C.

[0048] Cette composition est trouble et n'est pas extinctrice.

Exemples 2 à 11

[0049] En procédant comme à l'exemple 1, les mélanges du tableau 1 donnés en pourcentage en poids sont réalisés. Les points de gel obtenus pour ces mélanges ainsi que l'aspect des mélanges figurent dans le tableau 1.

TABLEAU I

					IADLE	A0 1				
	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
AFFF	1%	1%				1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Inhibiteur	10%	10%	5,5%	5,5%	5,5%	10%	10%	10%	10%	10%
Octyl sulfate de sodium (à 42%)						0,35%	0,35%	0,35%	0,35%	0,35%
Urée						15%	20%	25%	25%	
Nitrate d'ammoni um										15%
1,2-propa ne-diol	20%	25%	15%	20%	25%	15%	15%	15%	5%	15%
Eau déminérali sée	69%	64%	79,5%	74,5%	69,5%	58,15%	53,15%	48,15%	58,15%	58,15%
Point de gel	-14± 1°C	-17± 1°C	-11± 1°C	-14± 1°C	-16± 1°C	-15± 1°C	-18± 1°C	-20± 1°C	-5± 1°C	-20± 1°C
Aspect produit	Troub.	Troub.	Troub.	Troub.	Troub.	Limp.	Limp.	Limp.	Limp	Troub.

[0050] Dans les exemples 7, 8, 9 et 10 conformes à l'invention, l'association urée/1,2-propanediol permet d'obtenir une composition aqueuse limpide et dont le point de gel est faible.

Exemples 12 à 14

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Essais sur feux d'hydrocarbure

[0051] Les mélanges figurant dans le tableau 2 ont été préparés selon le mode opératoire donné à l'exemple 1.

TABLEAU 2

	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14
AFFF	1 %	1,5 %	1,5%
Inhibiteur	10%	10%	10%
Octylsulfate de sodium à 42 %		0,35 %	0,35 %
Urée	25 %		25 %
1,2-propanediol	15%	25%	15%
Eau déminéralisée	49%	63,15%	48,15%

[0052] Les aérosols sont des bouteilles d'aluminium de 600 ml remplies avec 240 ml de chacune des compositions figurant dans le tableau 2. Le gaz propulseur utilisé est l'azote. La pression de ce gaz dans les aérosols est comprise entre 8 et 8,5 bars.

[0053] Les aérosols ainsi obtenus sont évalués selon le mode opératoire ci-dessous :

[0054] On verse 3 litres d'eau dans un bac circulaire de 56 cm de diamètre puis 2 litres d'heptane. L'essai d'extinction avec le boîtier aérosol n'est entrepris que 60 secondes après l'allumage du foyer.

[0055] L'aérosol est vidé par plusieurs pressions successives sur le bouton du diffuseur. Pour chaque essai, on note le temps de vidange complété de l'aérosol ainsi que le temps de contrôle à 90 % du foyer (temps nécessaire pour que les flammes ne couvrent plus que 10 % de la surface du foyer).

[0056] Cette série d'essais a été réalisée en extérieur avec une température de 19,5°C et un vent inférieur à 3 m.s⁻¹. [0057] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3. Lorsque les lignes de ce tableau comportent deux séries de résultats, cela signifie que deux essais ont été réalisés avec la même composition.

TABLEAU 3

Mélange dans aérosol	Temps de contrôle 90 %	Extinction complète
Exemple 12	10 s	35 s
Exemple 13	< 10 s	non
Exemple 14	< 10 s < 10 s	15 s 25s

[0058] Les exemples 12 et 14, conformes à l'invention, sont des compositions extinctrices.

Exemple 15

[0059] 300 ml de la composition de l'exemple 14 sont introduits dans un aérosol de 1 litre. Le gaz propulseur est l'azote. La pression de ce gaz dans l'aérosol est comprise entre 8 et 8,5 bars. L'aérosol est évalué selon le mode opératoire décrit aux exemples 12 à 14. La seule différence est que l'on utilise 5 litres d'heptane au lieu de deux. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Mélange dans aérosol	Temps de contrôle 90 %	Extinction complète
Exemple 15	< 10 s	65 s

Exemple 16

5

10

15

20

30

35

40

45

[0060] Un essai sur foyers de type A a été réalisé. La composition utilisée pour cet essai figure dans le tableau 6.

TABLEAU 6

	Ex. 16
AFFF	1,5 %
Inhibiteur	10%
Octylsulfate de sodium à 42 %	0,35 %
Urée	25 %
1,2-propanediol	15 %
Eau déminéralisée	48,15%

[0061] L'aérosol est une bouteille d'aluminium remplie de 600 ml avec 250 ml de la composition figurant dans le tableau 7. Le gaz propulseur utilisé est l'azote. La pression de ce gaz dans les aérosols est comprise entre 8 et 8,5 bars. [0062] L'aérosol ainsi obtenu est évalué selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

[0063] Le foyer de type A est constitué d'un empilement de 12 bûchettes de pin Sylvestris de 25 cm de long et 4 x 4 cm de section. Cet empilement est constitué de 4 étages de bûchettes en quinconce, chaque étage étant constitué de 3 bûchettes parallèles dont les extrémités les plus éloignées sont distantes de 25 cm. Ce foyer présente donc une surface au sol de 25 cm x 25 cm.

[0064] Ce foyer est maintenu à 21 cm du sol sur un support métallique. Un bac de 45 cm de diamètre et de 10 cm de haut est rempli de 2 litres d'eau et de 2 litres d'heptane. Ce bac est allumé puis disposé sous l'empilement de bois. Il est retiré après 2 minutes de combustion. On laisse le foyer de bois se consumer durant 6 minutes supplémentaires avant d'entreprendre l'essai d'extinction. L'extinction est entreprise en projetant la composition sur le foyer à l'aide de pressions successives sur le bouton du diffuseur de l'aérosol.

[0065] Pour chaque essai d'extinction, on note le temps de vidange complète de l'aérosol, la présence de flammes après la vidange, la présence de flamme ou de points rouges 3 minutes après l'extinction.

[0066] Le résultat obtenu est présenté dans le tableau 7 ci-dessous.

TABLEAU 7

Flammes après vidange	Présence de points rouges	Reprise du feu
non	non	non

Exemple 17

Foyer bois

[0067] La composition de l'exemple 16 a été évaluée sur le foyer de type A de la norme NF 61-804. Ce foyer est constitué de 52 bûchettes de pin Carolina de 20 cm de long et 2,5 x 2,5 cm de section. Cet empilement est constitué de 13 étages de bûchettes en quinconce, chaque étage étant constitué de 4 bûchettes parallèles dont les extrémités les plus éloignées sont distantes de 20 cm. Le foyer présente donc une surface au sol de 20 cm x 20 cm.

[0068] L'extinction est obtenue avec un aérosol en aluminium de 1 litre dans lequel on a introduit 300 ml de la composition de l'exemple 16. La pression d'azote dans le boîtier est comprise entre 8 et 8,5 bars. L'extinction est obtenue en moins d'une minute et aucun réallumage n'est observé 3 minutes après l'extinction.

50 Exemple 18

Essai sur feu d'huile

[0069] Un litre d'huile d'arachide est versé dans un récipient de 35 cm de diamètre. Le récipient est placé au-dessus d'un feu d'heptane. L'huile s'enflamme après environ 25 mn de chauffage. 30 secondes après le début de combustion, on dirige le jet de mousse sur l'huile. L'intensité du foyer diminue immédiatement, le feu s'éteint.

[0070] L'extinction est réalisée avec un boîtier aérosol contenant 300 ml de composition de l'exemple 16; moins de 200 ml sont utilisés.

[0071] Les compositions selon l'invention sont notamment exemptes d'acide citrique, à la différence des compositions selon le document EP-A-0873768.

5 Revendications

10

15

20

30

35

40

45

50

- 1. Composition extinctrice aqueuse comprenant, en % en poids par rapport au poids de la composition :
 - a) au moins 1 % d'un émulseur AFFF;
 - b) au moins 5 % d'un inhibiteur de combustion ;
 - c) de 3 à 20 % d'un solvant antigel;
 - d) au moins 10% d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel.
- 2. Composition selon la revendication 1, comprenant en outre
 - e) un tensioactif hydrocarboné, de préférence en une quantité d'au moins 0,10 % en poids, plus préférentiellement de 0,10 % à 0,5 % en poids.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant
- a) de 1 à 3 % d'émulsion AFFF,
 - b) de 5 à 15 % d'inhibiteur de combustion.
 - c) de 5 à 15 % d'un solvant antigel, et
 - d) de 15 à 30% d'urée.
- 25 **4.** Composition extinctrice concentrée, comprenant, en poids
 - a) au moins 1 partie d'un émulseur AFFF;
 - b) au moins 5 parties d'un inhibiteur de combustion :
 - c) de 3 à 20 parties d'un solvant antigel;
 - d) au moins 10 parties d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel.
 - **5.** Composition selon la revendication 4, comprenant en outre :
 - e) un tensioactif hydrocarboné, de préférence en une quantité d'au moins 0,10 partie en poids, plus préférentiellement de 0,10 à 0,5 partie en poids.
 - 6. Composition selon la revendication 4 ou 5, comprenant
 - a) de 1 à 3 parties d'émulseur AFFF,
 - b) de 5 à 15 parties d'inhibiteur de combustion,
 - c) de 5 à 15 parties d'un solvant antigel, et
 - d) de 15 à 30 parties d'urée.
 - 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'émulseur AFFF contient de 5 à 25 % en poids, de préférence entre 7 et 18 %, d'agent(s) tensioactif(s) fluoré(s), de 2 à 20 % en poids en poids, de préférence entre 4 et 18 % d'agent(s) tensioactif(s) non-fluoré(s), et de 20 à 50 % en poids, de préférence entre 30 et 45 %, de co-solvant(s).
 - **8.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle l'inhibiteur est choisi parmi l'orthophosphate de mono-ammonium, l'orthophosphate de di-ammonium et le sulfate d'ammonium ou les mélanges de ces composés.
 - 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2, 3 et 5 à 8, dans laquelle le tensio-actif hydrocarboné est choisi parmi :

55

 R_H -OSO $_3M$

$$R_H$$
- $(OC_2H_4)_q$ - OSO_3M

$$R_H(OC_2H_4)_q$$
-OH

$$H(C_6H_{10}O_6)_r$$
-OR_H

$$\mathsf{R}_\mathsf{H}\text{-}\mathsf{CONH-C}_2\mathsf{H}_4\text{-}\mathsf{NH-C}_2\mathsf{H}_4\mathsf{OC}_2\mathsf{H}_4\mathsf{COOM}$$

$$R_H$$
-NH- C_2H_4 -COOH

$$R_H$$
-N(C_2H_4 COOM)₂

$$R_{H}$$
-CONH-C₃H₆-N(CH₃)₂CH₂COO ^{Θ}

$$R_H$$
-N(CH_3)₂ \rightarrow O

- dans lesquelles R_H représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 4 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 ou un ammonium quaternaire.
- **10.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le solvant antigel est un glycol, de préférence l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol.

11. Boiter aérosol comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 7 à 10, sous

pression, de préférence sur une pression d'au moins 7 bars.

12. Boiter aérosol comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 dans une cartouche, et une solution aqueuse, sous pression, de préférence sur une pression d'au moins 7 bars.

- **13.** Boiter aérosol comprenant dans une première cartouche les composants a), c), d) et éventuellement e) d'une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, et dans une seconde cartouche le composant b) d'une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, et une solution aqueuse, sous pression, de préférence sur une pression d'au moins 7 bars.
- **14.** Procédé de préparation d'une composition extinctrice comprenant le mélange, en une ou plusieurs étapes, de composés suivants, en % en poids de la composition finale :
 - a) au moins 1 % d'un émulseur AFFF;
 - b) au moins 5 % d'un inhibiteur de combustion ;
 - c) de 3 à 20 % d'un solvant antigel;
 - d) au moins 10% d'urée, l'urée étant présente en une quantité au moins égale à celle du solvant anti-gel ; avec une solution aqueuse.
- **15.** Procédé selon la revendication 14, dans lequel la composition extinctrice présente les caractéristiques de la composition selon l'une quelconque des revendications 2, 3, et 7 à 10.

13

5

10

20

25

30

35

40

45

50



Office européen des brevets RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande EP 99 40 3192

	*	ES COMME PERTINENTS		01.400=14=1=====
atégorie	Citation du document avec des parties perti	indication, en cas de besoin, nentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL7)
X Y	EP 0 873 768 A (CEC (FR)) 28 octobre 19 * revendications *	A SA ;ATOCHEM ELF SA 98 (1998-10-28)	1,3,4,7, 8,10-14 1-14	A62D1/00
),Υ	DE 197 08 733 A (GR 10 septembre 1998 (* page 3, colonne 4		1-14	
4	EP 0 621 057 A (ATO 26 octobre 1994 (19			
D,A	EP 0 676 220 A (ATO 11 octobre 1995 (19	 CHEM ELF SA) 95-10-11)		
A	WO 96 38204 A (SEPP (FR); MILIUS ALAIN 5 décembre 1996 (19	—— IC SA ;BARBARIN MICHEL (FR); CARRAUSSE MARY) 96-12-05)		
Α	DATABASE WPI Section Ch, Week 81 Derwent Publication Class A97, AN 81-53 XP002114432 & JP 56 066275 A (H 4 juin 1981 (1981-0 * abrégé *	s Ltd., London, GB; 890D ATSUDA SEISAKUSHO),	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7)
Le pr	ésent rapport a été établi pour to	utes les revendications		
·	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
	LA HAYE	14 mars 2000	Dal	kafouki, A
X:par Y:par auti A:anti O:div	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITE ilculièrement pertinent à lui seul iculièrement pertinent en combinalsor e document de la même catégorie ère-plan technologique ulgation non-éorite ument intercalaire	E : document de date de dépôt date de dépôt D : cité dans la de L : cité pour d'autre.	tres raisons	als publié à la

EPO POR

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 3192

La présente annexe indique les membres de la familie de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-03-2000

Document brevet cité au rapport de recherche			Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP	0873768	A	28-10-1998	FR 2762519 A	30-10-199
DE	19708733	Α	10-09-1998	AUCUN	
EP	0621057	A	26-10-1994	AU 658341 B AU 6059594 A CA 2121654 A DE 69400885 D DE 69400885 T DK 621057 T ES 2094028 T JP 2575289 B JP 6312030 A	06-04-199 17-11-199 24-10-199 19-12-199 15-05-199 28-04-199 01-01-199 22-01-199 08-11-199
EP	0676220	A	11-10-1995	AUCUN	
WO	9638204	A	05-12-1996	FR 2734737 A EP 0828537 A US 5997758 A	06-12-199 18-03-199 07-12-199
JP	56066275	Α	04-06-1981	JP 1108353 C JP 56052590 B	13-08-198 12-12-198

EPO POPIM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82