

⑤④ AEROSOLS CONTENANT UN SOLVANT BROME EN TANT QU'AGENT IGNIFUGEANT.

②② Date de dépôt : 26.02.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : REDSTUN Société par actions  
simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 30.08.19 Bulletin 19/35.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 31.07.20 Bulletin 20/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : LEDINS TOMS.

⑦③ Titulaire(s) : REDSTUN Société par actions  
simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : IP TRUST.



## AEROSOLS CONTENANT UN SOLVANT BROME EN TANT QU'AGENT IGNIFUGEANT

La présente invention se rapporte au domaine des aérosols contenant un gaz propulseur et formant un mélange pulvérisé inflammable. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation d'un composé bromé en tant qu'agent ignifugeant pour les aérosols comprenant un gaz propulseur inflammable et/ou des solvants inflammables afin de rendre l'ensemble non-inflammable. L'invention concerne également de tels solvants et aérosols comprenant un solvant bromé.

### Etat de la technique

L'invention est connexe au règlement (UE) n° 517/2014 du parlement européen et du conseil du 16 avril 2014 relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) n° 842/2006. En effet, l'utilisation de gaz à effet de serre fluorés dont l'indice PRP est supérieur ou égal à 150, et notamment de l'hydrofluorcarbone HFC-134a, est interdite conformément au point 17 de l'Annexe III de ce texte, « *sauf si ce type d'aérosol est nécessaire pour satisfaire aux normes de sécurité nationales ou lorsqu'il est utilisé pour des applications médicales* ». Ce texte est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 2018.

Le HFC-134a est utilisé dans de nombreux aérosols. Il a été décidé qu'il serait remplacé par le HFO 1234ze dans tous les domaines, car ce dernier présente un potentiel de déplétion ozonique nul et un potentiel de réchauffement global 240 fois inférieur à celui du HFC-134a.

A titre d'exemple d'un aérosol contenant du HFC-134a en tant que gaz propulseur, on peut citer les aérosols lacrymogènes utilisant le CS (O-chlorobenzylidenemalononitrile) comme produit actif. Ces aérosols ont la caractéristique de ne pas supporter la présence d'eau dans leur composition. En effet, si cette eau pourrait agir comme retardant de flamme, elle est incompatible avec le CS qui s'hydrolyserait rapidement en sa présence. De plus, pour formuler une composition pour aérosol contenant du CS ayant une apparence 'gaz', c'est-à-dire sous forme de fines gouttelettes pouvant s'évaporer dans l'air rapidement, il faut

utiliser des solvants volatils dans la composition. Or, la majorité des solvants volatils sont inflammables et, en combinaison avec le nouveau gaz propulseur HFO 1234ze, ils forment un mélange inflammable en sortie de l'aérosol. Ceci n'est pas acceptable pour un aérosol lacrymogène.

5

Dans le passé, le dichlorométhane (CAS Nr. 75-09-2) a été utilisé comme solvant volatil ininflammable pour solubiliser le CS en combinaison avec le HFC-134a. Cependant, le dichlorométhane a été interdit d'utilisation dans les aérosols incapacitants CS modernes, parce qu'il est classé 'Carc.2' par l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), c'est-à-dire suspecté de causer le cancer.

10

Il n'existe pas, jusqu'à présent, de solution permettant une substitution du HFC-134a par du HFO 1234ze dans une composition comprenant certains solvants inflammables, sans que cela rende le mélange aérosol inflammable après pulvérisation.

15

La présente invention résout ce problème technique de manière plus large en proposant de remplacer les composés fluorés ignifugeants tels que le difluorométhane par des agents ignifugeants bromés tels que le dibromométhane (DBM) dans les aérosols à composition inflammable.

20

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25

**Un premier objet de l'invention concerne l'utilisation d'une solution comprenant un composé bromé** en tant que solvant ignifugeant dans un aérosol comprenant un solvant et/ou un gaz propulseur inflammable.

30

Les composés bromés qui peuvent être utilisés dans la présente invention peuvent être choisis parmi le dibromométhane, le dibromoéthylène, le dibromotétrafluoroéthane, le dibromodifluorométhane et le dibromodifluoroéthane. Dans un mode de réalisation préféré, le composé bromé ne contient pas d'atome de chlore.

L'utilisation d'un solvant bromé a pour avantage de permettre la préparation d'un aérosol « prêt à l'emploi », c'est-à-dire qu'il peut être utilisé sans agitation préalable. Cette propriété résulte du fait qu'un solvant bromé tel que le DBM se dissout très bien dans les autres solvants, mais aussi dans les gaz propulseurs liquéfiés, tels que HFO 1234ze.

**Un deuxième objet de l'invention concerne un solvant pour produit actif d'un aérosol**, ledit aérosol comprenant un gaz propulseur inflammable et ledit solvant étant ignifugeant, caractérisé en ce que ledit solvant comprend un composé bromé.

Le composé bromé peut être choisi parmi le dibromométhane, le dibromoéthylène, le dibromotétrafluoroéthane, le dibromodifluorométhane, le dibromodifluoroéthane. Dans un mode de réalisation préféré, le composé bromé ne contient pas d'atome de chlore.

En particulier, l'invention propose de remplacer un produit suspecté cancérigène, comme le dichlorométhane, par un produit non cancérigène comme le dibromométhane.

Pour que la solution de composé bromé agisse en tant qu'ignifugeant de la composition pulvérisée par l'aérosol, celle-ci doit représenter au moins de 10% en masse du solvant de l'aérosol, de préférence au moins 20%.

Un aérosol peut être formulé sous forme de gaz liquéfié, de gel ou de mousse. Lorsque l'aérosol est sous forme de gel ou de mousse, le pourcentage de la solution de composé bromé est de préférence compris entre 20 et 49% du solvant total. Lorsque l'aérosol est sous forme de gaz, le pourcentage de la solution de composé bromé est de préférence compris entre 50 et 100% du solvant total. En effet, puisque le composé bromé (et la solution le contenant) n'est pas inflammable en lui-même, qu'il est ignifugeant et qu'il assure à l'ensemble de l'aérosol son caractère ininflammable, il peut présenter un pourcentage élevé du solvant, voire sa totalité. Ainsi, une solution de composé bromé peut constituer à elle seule le solvant de l'aérosol, ou être mélangée à d'autres solvants.

Le solvant de l'aérosol selon l'invention est généralement constitué d'une solution de composé bromé et d'au au moins un autre solvant. Cet autre solvant qui peut être choisi parmi un PEG, tel que le PEG400, un alcool, tel que l'éthanol ou l'isopropanol, d'éthyldiglycol (DEGEE), ou de MEC (Methy Ethyl Cétone) mais cette liste n'est pas exhaustive. Ces autres solvants peuvent être inflammables, si en combinaison avec la solution de composé bromé et le gaz propulseur, la composition est ininflammable.

**Un troisième objet de l'invention concerne un aérosol** comprenant un solvant qui comprend un composé bromé tel que défini précédemment et un gaz propulseur inflammable.

Ce type d'aérosol pulvérise une solution ininflammable, du fait de la présence du solvant bromé ignifugeant dans la composition.

Le gaz propulseur est choisi par exemple parmi le HFO 1234ze et le propane/butane.

De manière générale, dans les aérosols de type 'gaz', le solvant représente 1/3 de l'aérosol et le gaz propulseur 2/3. Dans les aérosols de type 'gel' et de type 'mousse', ce rapport est inversé avec environ 2/3 de solvant et 1/3 de gaz propulseur.

Ainsi, la composition typique d'un aérosol comprend un gaz propulseur et un produit actif dissout dans un solvant. Dans le cadre de la présente invention, le solvant comprend typiquement un composé bromé, un alcool et un PEG. La quantité relative d'alcool et de PEG détermine la viscosité de la composition de l'aérosol: plus la quantité de PEG est élevée, plus la composition est visqueuse ; au contraire plus la quantité d'alcool est élevée, plus la solution est fluide. La viscosité détermine le type d'aérosol : gaz, gel ou mousse. Des exemples de compositions selon l'invention sont décrits dans les exemples qui suivent.

Dans un mode de réalisation préféré d'un aérosol selon l'invention, le solvant comprend un composé bromé, par exemple du DBM, et du DEGEE lorsque le produit actif est le pigment OC. De plus, le gaz propulseur est le HFO 1234ze. En effet, l'OC se présente sous la forme d'une résine qui se dissout bien dans le DEGEE et le

DEGEE se dissout bien dans le propulseur HFO 1234ze. L'ensemble est donc homogène.

5 Aujourd'hui, on ne dispose pas de solvant ininflammable sûr compatible avec le CS permettant d'augmenter le pourcentage de CS dans la solution active lacrymogène. Le PEG (combustible) dissout le CS à hauteur de 2% environ seulement. L'isopropanol (inflammable) dissout le CS à hauteur de 4% environ. Le MEC (très inflammable) dissout le CS à hauteur de 14% environ. Le DBM (ininflammable) dissout le CS à hauteur de 14% environ. Le dichlorométhane (ininflammable) dissout  
10 le CS à hauteur de 18% mais il est suspecté d'être cancérigène.

Disposer d'un solvant ignifugeant tel qu'un solvant bromé selon l'invention permet de mettre plus de produit actif dans la formulation. Il est, grâce à la présente invention, envisageable de mettre dans l'aérosol un produit actif moins efficace (considéré comme insuffisamment actif à ce jour) en plus grande quantité et d'obtenir ainsi une  
15 efficacité équivalente. Ce produit considéré comme « moins efficace » pourrait présenter d'autres avantages et être par exemple moins nocif, plus facilement dégradable, ne pas laisser de tache...

En utilisant le DBM il est aussi possible de proposer des aérosols dont la  
20 concentration en produit actif est plus élevée pour un même volume. On peut donc avoir un aérosol avec une efficacité supérieure et/ou on peut faire moins de tirs pour une même efficacité. Ceci est plus pratique pour l'utilisateur et plus économique et écologique parce qu'on utilise comparativement moins de solvant et de gaz propulseur pour une efficacité supérieure.

25 En utilisant le DBM il est aussi possible d'abaisser la température de solidification de mélanges lacrymogènes de type 'Gel' et contenant du PEG400. Le PEG400 seul est solide à une température de l'ordre de +4°C à + 8°C. En ajoutant 20% de DBM au PEG400 on arrive à abaisser la température de solidification du mélange  
30 PEG400+DBM à une température inférieure à 0°C, ce qui permet le fonctionnement des aérosols lacrymogènes de type 'Gel' à des températures négatives.

Dans un mode de réalisation préféré, l'aérosol selon l'invention comprend un produit actif choisi parmi un agent lacrymogène, les colorants, les insecticides, les peintures,

les diluants et nettoyeurs. Parmi les agents lacrymogènes préférés, on peut citer le CS, l'Oleorésine Capsicum (OC), la Capsaïcine (extrait de piment) et l'Ibberverin (extrait de radis).

- 5 Ainsi, les aérosols selon l'invention peuvent être utilisés dans toute sorte d'applications telle que la pulvérisation de compositions lacrymogènes, de peintures, de vernis, de laques, de diluants et nettoyeurs, notamment pour carrosseries, d'insecticides...
- 10 Selon l'invention, le DBM peut aussi être utilisé en mélange dans des solutions CS pour remonter leur point éclair, c'est-à-dire abaisser l'inflammabilité de solutions CS utilisées par exemple comme additif lacrymogène dans les camions lanceurs d'eau pour le contrôle des émeutes.
- 15 La présente invention est illustrée à l'aide des exemples qui suivent, ne devant en aucun cas être considérés comme limitant la portée de l'invention.

## EXEMPLES

20

### **EXEMPLE 1 : Procédé de préparation d'un aérosol lacrymogène contenant un solvant bromé**

- 25 Pour la réalisation d'un aérosol CS contenant un solvant bromé, on pèse d'abord le CS (cristaux) dans un récipient. Puis on rajoute le DBM. Ensuite dans l'ordre et en mélangeant continuellement, on ajoute l'Isopropanol et enfin le PEG. Cette solution active prête est pesée et remplie dans un boîtier aérosol. La valve de l'aérosol est placée sur le boîtier et est sertie en utilisant un appareillage spécial (sertisseuse). Ensuite le gaz propulseur HFO 1234ze est injecté par le stem de la valve en utilisant
- 30 un appareillage approprié (tête d'injection de gaz). Finalement, on place le diffuseur sur le stem de la valve et enfin le capot et/ou une poignée pour ce qui concerne les aérosols CS de grands volumes. Des exemples de proportions des différents composants sont donnés à l'Exemple 2.

**EXEMPLE 2 : Compositions d'aérosol lacrymogènes**

- 5 a. Composition de solvant pour aérosol gel contenant de l'CS en tant que produit actif
- |             |      |
|-------------|------|
| PEG 400     | 65 % |
| DBM         | 20%  |
| Isopropanol | 12%  |
| 10 CS       | 3%   |
- b. Composition de solvant pour aérosol gaz contenant de l'CS en tant que produit actif
- |             |      |
|-------------|------|
| 15 PEG 400  | 10 % |
| DBM         | 55%  |
| Isopropanol | 32%  |
| CS          | 3%   |
- 20 c. Composition de solvant pour aérosol gel contenant de l'OC en tant que produit actif
- |                |      |
|----------------|------|
| PEG 400        | 65 % |
| DBM            | 20%  |
| 25 Isopropanol | 5%   |
| Ethyldiglycol  | 7%   |
| OC             | 3%   |
- d. Composition de solvant pour aérosol gaz contenant de l'OC en tant que produit actif
- |             |      |
|-------------|------|
| 30 PEG 400  | 10 % |
| DBM         | 55%  |
| Isopropanol | 25%  |

Ethyldiglycol

7%

NB : L'utilisation d'un gaz propulseur tel que le HFO 1234ze est tout à fait appropriée pour la réalisation d'un aérosol contenant un des solvants décrits précédemment.

5

### **EXEMPLE 3 : Tests d'inflammabilité pratiqués avec les aérosols lacrymogènes contenant du CS**

10 a. Test réalisé par contact direct avec la flamme vive d'un briquet:

L'aérosol lacrymogène CS à base de DBM et utilisant le HFO1234ze comme propulseur est vidé sur un T-shirt en coton. On essaie d'allumer la zone 'mouillée' par l'aérosol avec la flamme vive d'un briquet: le T-shirt ne s'enflamme pas.

15

b. Test réalisé par contact direct avec les étincelles d'un EID (Electronic Immobilization Device) de type « pistolet à impulsion électrique » :

20 L'aérosol lacrymogène CS à base de DBM et utilisant le HFO1234ze comme propulseur est vidé sur un T-shirt en coton. On essaie d'allumer la zone 'mouillée' par l'aérosol avec une série d'étincelles électriques provoquées par la décharge d'un appareil de type pistolet à impulsion électrique: le T-shirt ne s'enflamme pas.

c. Test réalisé avec la flamme d'un bec Bunsen:

25

L'aérosol lacrymogène CS à base de DBM et utilisant le HFO1234ze comme propulseur est vidé à une distance variant de 0,30 mètres à 3,0 mètres sur la flamme vive d'un bec Bunsen: le jet de l'aérosol est non-inflammable.

30 Au contraire, avec les aérosols lacrymogènes CS standards utilisés aujourd'hui (sans DBM) et en utilisant le HFO1234ze comme propulseur, le test d'inflammabilité avec le bec Bunsen provoque l'inflammation du jet de l'aérosol.

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une solution comprenant du dibromométhane en tant que solvant ignifugeant dans un aérosol comprenant un gaz propulseur inflammable et/ou un solvant inflammable.
2. Solvant pour produit actif d'un aérosol, ledit aérosol comprenant un gaz propulseur inflammable et ledit solvant étant ignifugeant, caractérisé en ce que ledit solvant comprend du dibromométhane.
3. Solvant selon la revendication 2, dans lequel la solution de dibromométhane représente au moins de 10% en masse du solvant, de préférence 20%.
4. Solvant selon l'une des revendications 2 ou 3, dans lequel ledit solvant comprend en outre au moins un autre solvant choisi parmi un PEG, un alcool ou un éthyldiglycol.
5. Aérosol comprenant un solvant tel que défini à l'une des revendications 2 à 4 et un gaz propulseur inflammable.
6. Aérosol selon la revendication 5 dans lequel ledit gaz est choisi parmi le HFO 1234ze et le propane/butane.
7. Aérosol selon l'une des revendications 5 ou 6, dans lequel le produit actif est choisi parmi un agent lacrymogène, un colorant, un insecticide, une laque, une peinture, un diluant et un nettoyant.
8. Aérosol selon la revendication 7, dans lequel ledit produit actif est un agent lacrymogène est choisi parmi l'O-chlorobenzylidenemalononitrile (CS), l'Oleorésine Capsicum (OC), la Capsaïcine et l'Ibberverin.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

JP S61 257258 A (OSAKA EYAZOOLE KOGYO KK) 14 novembre 1986 (1986-11-14)

JP S59 78101 A (OSAKA EYAZOOLE KOGYO KK) 4 mai 1984 (1984-05-04)

US 3 582 657 A (ANDERSON JOHN LYNDE [US]) 1 juin 1971 (1971-06-01)

US 2018/029953 A1 (PARVATIYAR MADAN [US] ET AL) 1 février 2018 (2018-02-01)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT