

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 866 027**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 01106**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 08 G 73/02, C 08 G 69/02, A 62 D 1/02

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.02.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.08.05 Bulletin 05/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SZONYI STEPHANE — FR, SZONYI ISTVAN — MC et SZONYI FRANCOIS — MC.

⑦② Inventeur(s) : SZONYI STEPHANE, SZONYI ISTVAN et SZONYI FRANCOIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ NOUVEAUX TENSIOACTIFS LIPOPHOBES ET/OU ALCOPHOBES, LEUR OBTENTION ET LEUR UTILISATION.

⑤⑦ La présente invention concerne la préparation de nouveaux polyamides ou polyamines perfluoroalkylés, possédant un groupement sulfonyle (SO<sub>2</sub>) non directement lié à la chaîne perfluorée, contenant un seul groupement perfluoroalkyle, ayant des propriétés lipophobes et/ou alcophobes et pouvant interagir ou réagir avec des amines, polyamines, polyéthoxyamines, polysaccharides et polypeptides issus des protéines.

Ces composés décrits par la présente invention sont utilisés comme agents hydrophobes et oléophobes ou comme additifs dans les mousses extinctrices pour les rendre alcophilophobes.

FR 2 866 027 - A1



La présente invention concerne de nouvelles polyamines ou polyamides perfluoroalkylées, alcoliphobes, capables de réagir avec les amines, les polyamines, les polypeptides issus des protéines et les polysaccharides, et dont l'un des substituants est une chaîne perfluorée obtenue par le procédé de télomérisation.

5 Bien qu'une chaîne perfluorée soit considérée comme inerte, il semble qu'associée directement à un groupement sulfonyle ( $\text{SO}_2$ ), elle conduise à des molécules suspectées nocives d'un point de vue biologique. Pour cette raison la Société 3M a abandonné la production de fluorure de perfluoroalkyl sulfonyle ( $\text{R}_F\text{SO}_2\text{F}$ ), obtenu par méthode électrochimique, où le groupement sulfonyle est directement associé à la chaîne  
10 perfluorée ; en conséquence les seules matières premières disponibles sur le marché pour la fabrication des tensioactifs fluorés sont celles obtenues par télomérisation du tétrafluoroéthylène, à savoir  $\text{R}_F\text{I}$  et  $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ .

La substitution de l'atome d'iode porté par une chaîne fluorée au moyen d'un  
15 nucléophile n'est pas une réaction très courante et lorsqu'elle a lieu, elle ne conduit pas à de bons rendements en raison du caractère trop peu polarisé de la liaison carbone iode. La substitution de l'atome d'iode porté par l'atome de carbone situé en  $\beta$  d'une chaîne perfluorée au moyen d'un nucléophile est aussi réputée difficile. En effet, l'effet électroattracteur de la chaîne perfluorée provoque l'apparition d'une réaction secondaire  
20 d'élimination d'acide iodhydrique qui conduit à des taux d'alcène variant en fonction du nucléophile utilisé. À titre d'exemple l'utilisation d'amines avec  $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$  en quantité équimolaire conduit à des taux importants d'alcène ( $\text{R}_F\text{CH}=\text{CH}_2$ ) et par conséquent à de mauvais rendements. Pour cette raison, certains fabricants de tensioactifs fluorés font intervenir dans le procédé une étape de sulfonation permettant de minimiser la réaction  
25 secondaire d'élimination et conduisant à des chlorures de polyfluoroalkyl sulfonyle ( $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ ).

Les mêmes auteurs ont déjà proposé des produits perfluoroalkylés alcoliphobes (EP 0636150). Ces produits ont donné de très bons résultats dans  
30 l'utilisation des mousses extinctrices pour feux de liquides polaires et d'hydrocarbures, mais certains d'entre eux contiennent un ou plusieurs groupements sulfonyle ( $\text{SO}_2$ ) directement liés à une chaîne perfluorée, ce qui semble aujourd'hui indésirable.

Les brevets EP 0390905 et EP 0386187 des mêmes auteurs proposent respectivement des polyamides et des polyamines perfluoroalkylées réactives, pouvant réagir avec les protéines hydrolysées et les polysaccharides; ainsi leur application dans le domaine des mousses extinctrices donne d'excellents résultats. Il faut cependant remarquer que ces fluorotensides contiennent également un ou plusieurs groupements sulfonyle (SO<sub>2</sub>) directement liés à une chaîne perfluorée.

Afin de remédier à cet inconvénient nous avons développé deux approches différentes, permettant de garder la qualité des produits et la mise en œuvre avantageuse de leur fabrication. En effet, le procédé « une cuve » (one-pot reaction) utilisé dans ces deux approches respecte l'environnement dans la mesure où il ne produit aucun déchet, sous-produit ou solvant à retraiter. Les sous-produits éventuellement produits sont transformés au cours du procédé et condensés au produit principal, ainsi tout excès de matière première est « digéré », sans produire de déchet.

La première approche consiste à supprimer la présence de tout groupement SO<sub>2</sub>. Celle-ci a fait l'objet d'un brevet (FR 2.839.071) et consiste à faire réagir une polyamine avec un composé fonctionnel allylé, puis à polycondenser le substrat obtenu par action aminolytique de la polyamine utilisée en excès sur un site ester ou glycidyle introduit préalablement au moyen d'un monochloracétate d'alkyle ou d'une épihalohydrine. Le substrat obtenu est alors perfluoroalkylé par action des iodures de perfluoroalkyle sur la fonction allyle.

La deuxième approche qui fait l'objet de ce brevet, consiste à éviter que le groupement SO<sub>2</sub> ne soit directement lié à la chaîne perfluorée dans la molécule des polyamines ou polyamides perfluoroalkylés selon l'invention; nous avons abandonné l'utilisation d'une perfluoroalkylsulfonamide de formule générale: R<sub>F</sub>SO<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>R<sub>3</sub>, pour l'utilisation d'une polyfluoroalkylsulfonamide de formule générale: R<sub>F</sub>-A-NR<sub>1</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>R<sub>3</sub>

Avec:

A = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>- ;

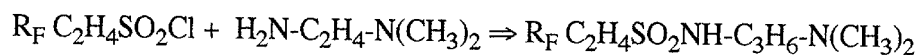
R<sub>1</sub> = H ; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = groupements alkyle mineur identiques ou (H et/ou

-CH<sub>2</sub>COOM)/Néant;

n = un nombre entier lorsque R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = H, 1 lorsque R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = groupements alkyle mineur identiques;

5 m = 2 lorsque R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = H, 2 ou 3 lorsque R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = groupements alkyle mineur identiques.

La condensation d'une amine avec un composé fonctionnel possédant une fonction sulfochlorure s'effectue aisément (Fr.2,088,594). Par exemple on peut faire réagir la diméthylaminoéthylamine avec un chlorure de polyfluoroalkyl sulfonyle (R<sub>F</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl).selon le schéma suivant :



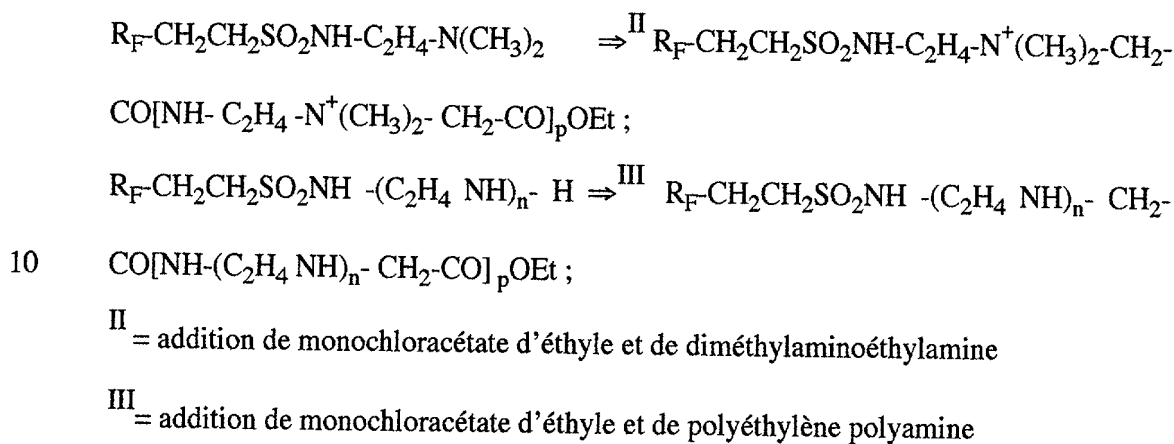
Par la suite, l'obtention d'un tensioactif s'effectue par quaternisation de la fonction amine tertiaire selon les règles de l'art (FR2.084.888).

15 Pour préparer les polyfluoroalkylsulfonamides selon l'invention, nous avons d'abord cherché des diamines ou polyamines adéquates. Le brevet PCT-WO 00/43438 propose un aminoacide diaminé comme la lysine. Ce brevet décrit l'obtention d'un polycondensat de poids moléculaire élevé à partir de la lysine, et qui contient deux chaînes perfluoroalkyle ou plus. Par ailleurs le brevet EP-0955-327-172 préconise l'utilisation de polyamines de haut poids moléculaire comme matière première.

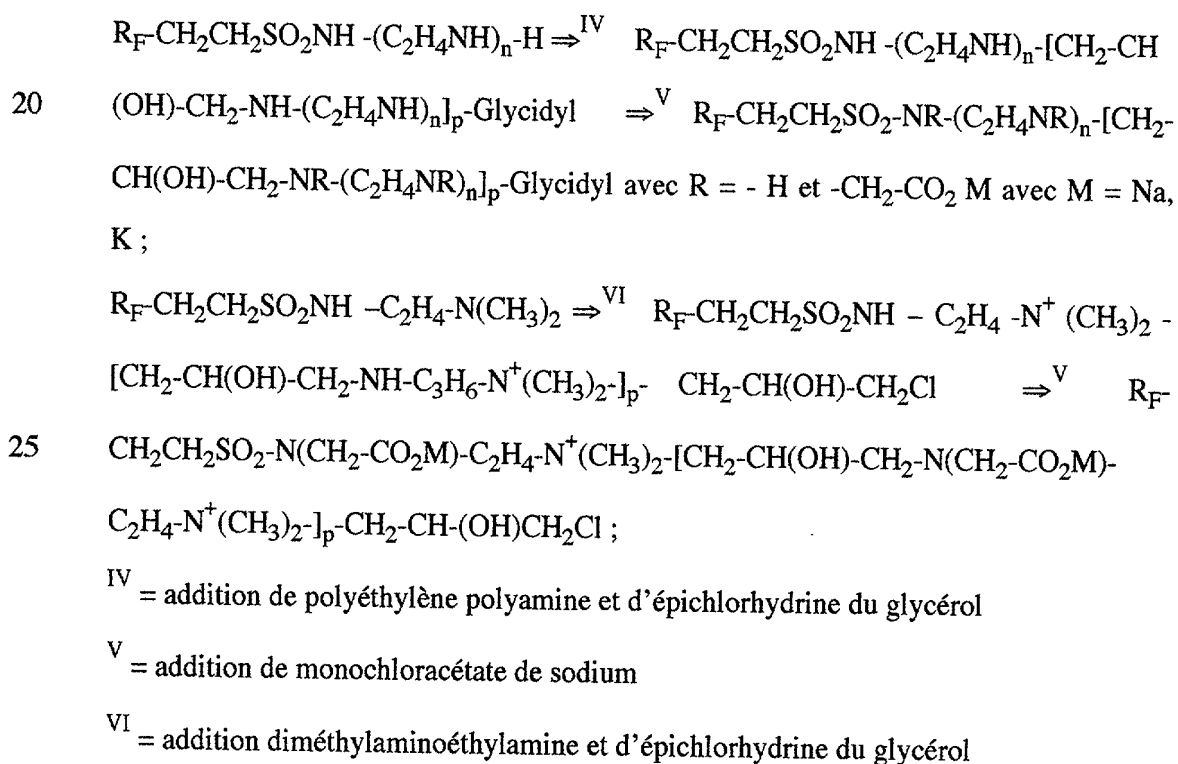
25 Notre recherche nous a conduit à utiliser entre autre des polyamines de haut poids moléculaire, mais nous avons remarqué que les amines de faible poids moléculaire, non supérieur à 200, comme la diméthylaminopropylamine, diméthylaminoéthylamine, l'éthylène diamine, le tétraéthylène pentamine, etc..., étaient plus faciles à mettre en œuvre, notamment en raison de leur rhéologie.

30 Les polyamines utilisables sont nombreuses, on préférera la diméthylaminoéthylamine (H<sub>2</sub>N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), la diméthylaminopropylamine (H<sub>2</sub>N-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), les polyéthylène polyamines (H<sub>2</sub>N-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> NH)<sub>n</sub>-H, n = un nombre entier) et les polyétheramines.

L'une des particularités de l'invention est que les intermédiaires obtenus ayant une fonction amine éloignée de la chaîne fluorée sont polycondensés selon l'invention par action aminolytique de la polyamine utilisée en excès sur un site ester introduit préalablement au moyen d'un monochloracétate d'alkyle, pour conduire aux polyamides perfluoro alkylés ou alkénylés selon l'invention:



Les polycondensations peuvent aussi être conduites avec l'épichlorhydrine du glycérol en présence d'un excès d'amine, ceci afin de favoriser la présence d'une seule chaîne perfluorée dans la molécule, la solubilisation étant assurée par un traitement par le monochloracétate de soude. Les polyamines perfluoroalkylées sont obtenues selon l'invention:



Les polycondensations décrites précédemment peuvent aussi être menées en utilisant simultanément ou dans différentes étapes du procédé, dans l'ordre que l'on désire et dans un rapport stœchiométrique variable, un monohaloacétate d'alkyle et l'épichlorhydrine du glycérol.

5

Nous avons remarqué que les produits issus de la condensation d'une polyéthylène polyamine de formule  $H_2N-(C_2H_4 NH)_n-H$ ,  $n$  étant un nombre entier  $> 3$ , avec un chlorure de polyfluoroalkyl sulfonyle, même lorsqu'ils ne sont pas traités par une quantité variable d'haloacétate alcalin ou d'épichlorhydrine conduisent à de nouveaux tensioactifs selon l'invention, ceux-ci pourront évidemment être polycondensés comme nous venons de l'évoquer.

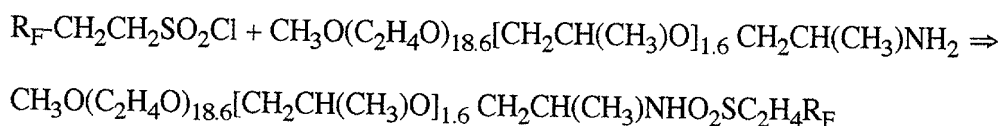
10

On remarquera, dans le cas des produits selon l'invention, issus de l'utilisation des polyéthylène polyamines, que la répartition des groupements  $-CH_2COOM$  est aléatoire lorsque leur molarité est inférieure à celle des atomes d'azote présents dans la molécule, étant donné qu'aucun moyen de protection sélective de ces atomes n'est mis en œuvre dans le procédé.

15

Parallèlement aux polyéthylène polyamines utilisées précédemment nous avons utilisé des amines polyoxyéthylées polyoxypropylées à des degrés variables avec de très bons résultats :

20



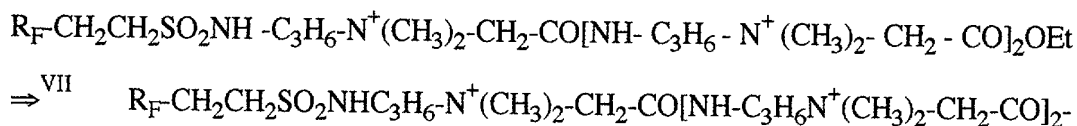
25

Les produits obtenus selon l'invention sont hydrosolubles et moussent bien. Ils réduisent considérablement la tension superficielle de l'eau et confèrent un caractère oléophobe aux mousses anti-incendie lorsqu'on les y utilise comme additif. Il faut noter que outre ce caractère oléophobe, certains tensioactifs selon l'invention confèrent aussi un caractère alcophobe à ces mousses lorsqu'ils y sont utilisés comme additif. Le fait qu'un même produit puisse rendre une mousse anti-incendie résistante aux feux d'hydrocarbures et aux feux de liquides polaires est tout à fait nouveau. Habituellement on utilise deux types de tensioactif, chacun d'entre eux conférant une des deux propriétés à la mousse.

30

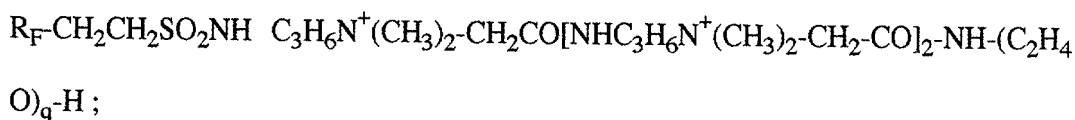
Les nouveaux composés perfluoroalkylés ou alkénylés selon l'invention sont non seulement compatibles avec les mousses protéiniques, mais ils réagissent aussi sur les polypeptides pour les rendre alcooliphobes.

5 Les produits selon l'invention peuvent être utilisés comme perfluoroalkylant dans la technique macromoléculaire. Ils peuvent par exemple réagir avec des polyamines, polyétheramines, ou polypeptides issus des protéines :

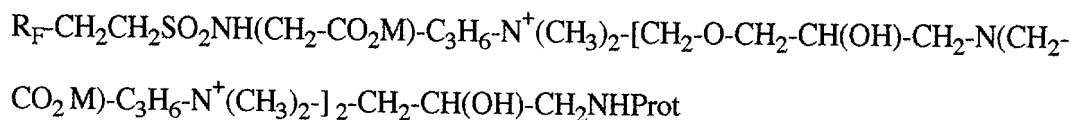


10  $NH-(C_2H_4NH)_q H$

ou



15  $R_F-CH_2CH_2SO_2N(CH_2-CO_2M)-C_3H_6-N^+(CH_3)_2-[CH_2OCH_2CH(OH)-CH_2-N(CH_2-CO_2M)-C_3H_6-N^+(CH_3)_2]_2-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl \Rightarrow^{VIII}$



<sup>VII</sup> = addition de  $H_2N-(C_2H_4NH)_q H$  ou  $H_2N-(C_2H_4O)_q-H$  avec  $q > 20$

<sup>VIII</sup> = addition de Prot.-NH<sub>2</sub>

20

La réaction des composés obtenus par polycondensation avec l'épichlorhydrine du glycérol, selon l'invention, avec les gommes xanthane s'effectue en deux temps. En effet, nous avons constaté une évolution dans le comportement d'un émulseur pseudoplastique (contenant de la gomme xanthane) au cours du temps. Par exemple, si

25 l'on examine la valeur de l'alco-phobie de l'émulseur ATC de la Société 3M selon le procédé décrit dans l'exemple n°22, l'évolution est la suivante :

- L'émulseur ATC en solution aqueuse à 5% donne une résistance de 30 secondes
  - L'émulseur ATC en solution aqueuse à 5%, plus 0,1% du produit selon
- 30 l'exemple n°9, donne une résistance de 90 secondes

- Après vieillissement artificiel de la solution précédente (65°C pendant 24 heures) la valeur de la résistance est de 200 secondes.

5 Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : dans un premier temps, il y aurait une réaction ionique: les sites onium des composés selon l'invention interagiraient avec les sites carboxyliques de la gomme xanthane. Dans un deuxième temps il y aurait une réaction entre le site glycidique des produits selon l'invention et les sites carboxyliques de la gomme xanthane avec production d'une liaison covalente.

10 L'une des nouveautés supplémentaire de l'invention réside dans le fait que les composés selon l'invention peuvent interagir ou réagir sur les polyamines, les polysaccharides (les gommes xanthane), et les polypeptides issus des protéines pour les rendre alcoliphobes dans le domaine des mousses extinctrices.

15 Les exemples suivants démontrent la nouveauté de l'invention et les propriétés des composés selon l'invention dans leurs applications.

#### Exemple n°1

20 Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 307,2 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylamino-propylamine, on ajoute 120 g de diméthylformamide et 1045 g d'eau tout en mélangeant. On ajoute 168 g d'acide acétique à 80% (2,24 moles). On homogénéise la masse et on porte la température à 50°C. On ajoute ensuite par petites portions 25 (1,80 moles) d'épichlorhydrine en une demi-heure en maintenant la température à 50°C. La température du mélange est portée à 70°C pendant 1 heure, puis à 80°C pendant 5 heures. Après refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2146,6 g de concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,13 et le pH  $\approx$  6.

30 Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 21  
Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,5  
Valeur relative de l'alcofobie (en secondes) : 50

Exemple n°2

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 357,6 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $R_F C_2 H_4 SO_2 NHC_3 H_6 N(CH_3)_2$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6 F_{13}$ , 35 %  $C_8 F_{17}$ , 15 %  $C_{10} F_{21}$ , 7 %  $C_{12} F_{25}$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylaminopropylamine, on ajoute 120 g de diméthylformamide et 1045 g d'eau tout en mélangeant. On ajoute 168 g d'acide acétique à 80% (2,24 moles). On homogénéise la masse et on porte la température à 50°C. On ajoute ensuite par petites portions 168 g (1,80 moles) d'épichlorhydrine en une demi-heure en maintenant la température à 50°C. La température du mélange est portée à 70°C pendant 1 heure, puis à 80°C pendant 5 heures. Après refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2197 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,13 et le pH  $\approx$  6.

- 15 Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 21,5  
 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3  
 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 70

Exemple n°3

20 Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 364,8 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $C_8 F_{17} C_2 H_4 SO_2 NHC_3 H_6 N(CH_3)_2$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylaminopropylamine, on ajoute 120 g de diméthylformamide et 1045 g d'eau tout en mélangeant. On ajoute 168 g d'acide acétique à 80% (2,24 moles). On homogénéise la masse et on porte la température à 50°C. On ajoute ensuite par petites portions 168 g (1,80 moles) d'épichlorhydrine en une demi-heure en maintenant la température à 50°C. La température du mélange est portée à 70°C pendant 1 heure, puis à 80°C pendant 5 heures. Après refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2204 g d'un concentré. Après repos, la densité à 24°C est de 1,13 et le pH  $\approx$  6.

- 25 Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 22,0  
 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3  
 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

Exemple n°4

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 307,2 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylaminopropylamine tout en mélangeant. On ajoute ensuite par petites portions 220 g (1,80 moles) de monochloroacétate d'éthyle en 4 à 5 heures ; la température monte rapidement à 100-10°C, température que l'on maintient à l'aide d'un refroidissement pendant toute la durée de l'addition. La température du mélange est alors maintenue à 105°C pendant 5 heures. On ajoute 384 g d'eau et on refroidit le mélange à environ 50°C. On verse une solution de 200 g de potasse caustique dans 360 g d'eau puis encore 188 g d'eau. On maintient la masse à 60-70°C pendant une heure, puis à 80°C pendant une heure et enfin à 80-90°C pendant 4 heures. On ajoute 120 g de formol à 37% et on chauffe 2 heures à 90°C. Après refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2117,6 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,17 et le pH  $\approx$  10,5.

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 16,5

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 5

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 7

20

Exemple n°5

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 357,6 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $R_F C_2 H_4 S O_2 N H C_3 H_6 N (C H_3)_2$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6 F_{13}$ , 35 %  $C_8 F_{17}$ , 15 %  $C_{10} F_{21}$ , 7 %  $C_{12} F_{25}$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylaminopropylamine tout en mélangeant. On ajoute ensuite par petites portions 220,5 g (1,80 moles) de monochloroacétate d'éthyle en 4 à 5 heures ; la température monte rapidement à 100-10°C, température que l'on maintient à l'aide d'un refroidissement pendant toute la durée de l'addition. La température du mélange est alors maintenue à 105°C pendant 5 heures. On ajoute 384 g d'eau et on refroidit le mélange à environ 50°C. On verse une solution de 200 g de potasse caustique dans 360 g d'eau puis encore 188 g d'eau. On maintient la masse à 60-70°C pendant une heure, puis à 80°C pendant une heure et enfin à 80-90°C pendant 4 heures. On ajoute 120 g de formol à 37% et on chauffe 2 heures à 90°C. Après

30

10

refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2 168 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,17 et le pH  $\approx$  10,5.

- Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 18,0  
 5 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3  
 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 6

### Exemple 6

- 10 Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 364,8 g (0,60 mole) d'une fluorosulfonamide de formule  $C_8F_{17}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$  et 122,4 g (1,20 moles) de diméthylaminopropylamine tout en mélangeant. On ajoute ensuite par petites portions 220 g (1,80 moles) de monochloroacétate d'éthyle en 4 à 5 heures ; la température monte rapidement à 100-  
 15 10°C, température que l'on maintient à l'aide d'un refroidissement pendant toute la durée de l'addition. La température du mélange est alors maintenue à 105°C pendant 5 heures. On ajoute 384 g d'eau et on refroidit le mélange à environ 50°C. On verse une solution de 200 g de potasse caustique dans 360 g d'eau puis encore 188 g d'eau. On maintient la masse à 60-70°C pendant une heure, puis à 80°C pendant une heure et enfin  
 20 à 80-90°C pendant 4 heures. On ajoute 120 g de formol à 37% et on chauffe 2 heures à 90°C. Après refroidissement à 30°C on ajoute 216 g de butyldiglycol. On obtient 2 175,7 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,17 et le pH  $\approx$  10,5.

- Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 16,8  
 25 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 4  
 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 8

### Exemple 7

- 30 Dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine puis on ajoute par petites portions 178,6 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40  
 35 g d'eau ; on refroidit à 40°C puis on verse en une heure une solution de 420 g (3,60

moles) de monochloracétate de sodium dans 680 g d'eau ainsi que 50 g d'eau en maintenant la température à 40-50°C. On rajoute une solution de 112 g de potasse caustique dans 140 g d'eau puis encore 30 g d'eau. On mélange une heure à 50-60°C, puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. Lorsque le mélange est refroidi entre 25-30°C on peut ajouter 80 g d'eau et 80 g de butyldiglycol.

5 On obtient 2118,6 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,20 et le pH ≈ 10.

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,5

10 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,8

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 55

### Exemple 8

15 Dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 228 g (1,20 mole) de tétraéthylène pentamine puis on ajoute par petites portions 212 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $R_F C_2 H_4 S O_2 Cl$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6 F_{13}$ , 35 %  $C_8 F_{17}$ , 15 %  $C_{10} F_{21}$ , 7 %  $C_{12} F_{25}$ , en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On

20 maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40 g d'eau ; on refroidit à 40°C puis on verse en une heure une solution de 420 g (3,60 moles) de monochloracétate de sodium dans 680 g d'eau ainsi que 50 g d'eau en maintenant la température à 40-50°C. On rajoute une solution de 112 g de potasse caustique dans 140 g d'eau puis encore 30 g d'eau. On mélange une heure à 50-60°C,

25 puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. Lorsque le mélange est refroidi entre 25-30°C on peut ajouter 80 g d'eau et 80 g de butyldiglycol.

On obtient 2102 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,19 et le pH ≈ 10.

30 Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,0

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,3

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

### 35 Exemple 9

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 228 g (1,20 mole) de tétraéthylène pentamine puis on ajoute par petites portions 218,6 g

(0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_8F_{17}C_2H_4SO_2Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40 g d'eau ; on refroidit à 40°C puis on verse en une

5 heure une solution de 420 g (3,60 moles) de monochloracétate de sodium dans 680 g d'eau ainsi que 50 g d'eau en maintenant la température à 40-50°C. On rajoute une solution de 112 g de potasse caustique dans 140 g d'eau puis encore 30 g d'eau. On mélange une heure à 50-60°C, puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. Lorsque le mélange est refroidi entre 25-30°C on peut ajouter 80 g d'eau et 80 g de butyldiglycol.

10 On obtient 2108,6 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,17 et le pH  $\approx 10$ .

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 20,0

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,5

15 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

#### Exemple 10

Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant, on introduit 228 g (1,20

20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 178,6 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 200 g d'eau ; on refroidit à 20°C puis on verse lentement, au goutte à goutte, 110 g d'épichlorhydrine

25 du glycérol (1,20 moles) entre 25 et 30°C ; on porte la température à 50°C pendant une heure, on refroidit, on rajoute une solution de 110 g de potasse caustique dans 120 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 10 heures à 80°C. On refroidit à 40-50°C, on ajoute une solution de 420 g de monochloracétate de sodium (3,60 moles) dans 680 g d'eau en maintenant la température à 50°C. On chauffe 1 heure

30 à 60°C puis 15 heures à 80°C. On rajoute 832 g d'eau puis après avoir refroidi le mélange à 30-40°C. On obtient environ 2978,6 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de et le pH  $\approx 6,5$

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,0

35 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3,5

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 50

Exemple 11

Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant , on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 212 g (0,40 mole)

5 d'un composé fluorosulfochloré de formule  $R_F C_2 H_4 S O_2 Cl$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6 F_{13}$ , 35 %  $C_8 F_{17}$ , 15 %  $C_{10} F_{21}$ , 7 %  $C_{12} F_{25}$ , en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 200 g d'eau ; on refroidit à 20°C puis on verse lentement , au goutte à goutte, 110 g

10 d'épichlorhydrine du glycérol (1,20 moles) entre 25 et 30°C ; on porte la température à 50°C pendant une heure, on refroidit, on rajoute une solution de 110 g de potasse caustique dans 120 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 10 heures à 80°C. On refroidit à 40-50°C, on ajoute une solution de 420 g de monochloracétate de sodium (3,60 moles) dans 680 g d'eau en maintenant la

15 température à 50°C. On chauffe 1 heure à 60°C puis 15 heures à 80°C. On rajoute 832 g d'eau puis après avoir refroidi le mélange à 30-40°C. On obtient environ 3 012 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de 1,21 et le pH  $\approx$  6

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 21,0

20 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 58

Exemple 12

25 Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant , on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 218,6 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_8 F_{17} C_2 H_4 S O_2 Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 200 g d'eau ;

30 on refroidit à 20°C puis on verse lentement , au goutte à goutte, 110 g d'épichlorhydrine du glycérol (1,20 moles) entre 25 et 30°C ; on porte la température à 50°C pendant une heure, on refroidit, on rajoute une solution de 110 g de potasse caustique dans 120 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 10 heures à 80°C. On refroidit à 40-50°C, on ajoute une solution de 420 g de monochloracétate de sodium

14

(3,60 moles) dans 680 g d'eau en maintenant la température à 50°C. On chauffe 1 heure à 60°C puis 15 heures à 80°C. On rajoute 832 g d'eau puis après avoir refroidi le mélange à 30-40°C. On obtient environ 3018,6 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de 1,20 et le pH  $\approx$  6

5

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,5

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 4,5

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

10 Exemple 13

Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant, on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 178,6 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40 g d'eau ; on refroidit à 40°C, on ajoute 420 g de monochloracétate de sodium (3,60 moles) dissous dans 680 g d'eau, puis encore 50g d'eau. On mélange 1 heure à 50°C. On rajoute une solution de 120 g de potasse caustique dans 140 g d'eau, puis encore 30 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. On ajoute 80 g d'eau, on refroidit à 40°C, puis on verse 80 g de butyldiglycol. On ajoute lentement 110 g d'épichlorhydrine du glycérol (1,20 moles) à 30-40°C. On chauffe une demi-heure à 50°C. On verse alors une solution de 74 g de potasse caustique dissous dans 80 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 50-60°C, puis 6 heures à 80°C. On refroidit le mélange à 30°C et on ajoute 40 g de butyldiglycol. On obtient environ 2442,6 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de 1,20 et le pH  $\approx$  8,5

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,0

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3,5

30 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 55

Exemple 14

Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant , on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 212 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $R_F C_2 H_4 S O_2 Cl$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6 F_{13}$ , 35 %  $C_8 F_{17}$ , 15 %  $C_{10} F_{21}$ , 7 %  $C_{12} F_{25}$ , en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40 g d'eau ; on refroidit à 40°C, on ajoute 420 g de monochloracétate de sodium (3,60 moles) dissous dans 680 g d'eau, puis encore 50g d'eau. On mélange 1 heure à 50°C. On rajoute une solution de 120 g de potasse caustique dans 140 g d'eau, puis encore 30 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. On ajoute 80 g d'eau, on refroidit à 40°C, puis on verse 80 g de butyldiglycol. On ajoute lentement 110 g d'épichlorhydrine du glycérol (1,20 moles) à 30-40°C. On chauffe une demi-heure à 50°C. On verse alors une solution de 74 g de potasse caustique dissous dans 80 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 50-60°C, puis 6 heures à 80°C. On refroidit le mélange à 30°C et on ajoute 40 g de butyldiglycol. On obtient environ 2516 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de 1,20 et le pH  $\approx$  8,4

20

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 21,0

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 4

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 55

25

Exemple 15

Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant , on introduit 228 g (1,20 moles) de tétraéthylène pentamine et on verse en plusieurs portions 218,6 g (0,40 mole) d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_8 F_{17} C_2 H_4 S O_2 Cl$  en solution dans 80 g de diméthylformamide, en maintenant la température entre 70 et 80°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On ajoute alors 40 g d'eau ; on refroidit à 40°C, on ajoute 420 g de monochloracétate de sodium (3,60 moles) dissous dans 680 g d'eau, puis encore 50g d'eau. On mélange 1 heure à 50°C. On rajoute une

30

## 16

solution de 120 g de potasse caustique dans 140 g d'eau, puis encore 30 g d'eau. On mélange 1 heure à 60°C, puis 1 heure à 70°C, enfin 15 heures à 80°C. On ajoute 80 g d'eau, on refroidit à 40°C, puis on verse 80 g de butyldiglycol. On ajoute lentement 110 g d'épichlorhydrine du glycérol (1,20 moles) à 30-40°C. On chauffe une demi-heure à 50°C. On verse alors une solution de 74 g de potasse caustique dissous dans 80 g d'eau, puis encore 20 g d'eau. On mélange 1 heure à 50-60°C, puis 6 heures à 80°C. On refroidit le mélange à 30°C et on ajoute 40 g de butyldiglycol. On obtient environ 2522,60 g de solution concentrée. Après repos, la densité à 20°C est de 1,19 et le pH  $\approx$  8,6

10

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 19,8

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 4

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

15 Exemple 16

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 400 g (0,40 moles) d'une polyamine de poids moléculaire égal à 1000 et correspondant à la formule  $H_2N(C_2H_4NH)_nH$ , puis on ajoute par petites portions 218,6 g (0,40 mole) d'une solution d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Cl$  dans 200 g de diméthylformamide à 70°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On refroidit à 40-50°C puis on verse en une heure une solution de 420 g (3,60 moles) de monochloracétate de sodium dans 680 g d'eau ainsi que 50 g d'eau en maintenant la température à 60-70°C. On rajoute une solution de 112 g de potasse caustique dans 140 g d'eau puis encore 30 g d'eau. On mélange 10 heures à 80°C. Lorsque le mélange est refroidi à 30°C on ajoute 650 g d'eau et 100 g de butyldiglycol. On obtient 3000 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,20 et le pH  $\approx$  8-10.

30

Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 20,0

Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,4

Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

35 Exemple 17

Exemple 17

- 5 Dans un réacteur muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, on introduit 800 g (0,40 moles) d'une polyamine de poids moléculaire égal à 2000 et correspondant à la formule  $H_2N(C_2H_4O)_nH$ , puis on ajoute par petites portions 212 g (0,40 mole) d'une solution d'un composé fluorosulfochloré de formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Cl$  dans 200 g de diméthylformamide à 70°C. On maintient la température du mélange à 80°C pendant encore 2 heures. On refroidit à 40-50°C puis on verse 500 g d'eau. On rajoute une solution de 25 g de potasse caustique dans 35 g d'eau.
- 10 On ajoute alors 1100 g d'eau et 128 g de butyldiglycol.  
On obtient 3000 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,19 et le pH  $\approx$  10.
- 15 Tension superficielle d'une solution à 0,1(mN/m) : 20,0  
Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 2,4  
Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 60

Exemple 18

- 20 Dans un réacteur, muni d'un mélangeur et d'un réfrigérant, on introduit 180 g (3,00 mole) d'éthylène diamine. On ajoute alors goutte à goutte une solution de 212 g d'un composé fluorosulfochloré de formule  $R_F C_2H_4SO_2Cl$ ,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6F_{13}$ , 35 %  $C_8F_{17}$ , 15 %  $C_{10}F_{21}$ , 7 %  $C_{12}F_{25}$ , dans 100 g de diméthylformamide à 60-70°C. On porte, puis on maintient la température du mélange à 80°C pendant 2 heures. On refroidit à 40-50°C puis on verse par petites portions 367,5 g (3,00 moles) de monochloracétate d'éthyle ; la température monte rapidement à 100-110°C, température que l'on maintient à l'aide d'un refroidissement pendant toute la durée de l'addition. La température du mélange est alors maintenue à
- 25 105°C pendant 5 heures.. On ajoute 900 g d'eau et on refroidit le mélange à environ 50°C. On verse une solution de 60 g de potasse caustique dans 100 g d'eau puis encore 20 g d'eau. On maintient la masse à 60-70°C pendant une heure, puis à 80°C pendant
- 30 une heure et enfin à 80-90°C pendant 4 heures.. Après refroidissement à 30°C on ajoute

100 g de butyldiglycol. On obtient 2039,5 g d'un concentré. Après repos, la densité à 20°C est de 1,17 et le pH  $\approx$  10,5.

- Tension superficielle d'une solution à 0,1% (mN/m) : 22,6  
 5 Tension interfaciale d'une solution à 0,1% (mN/m) : 3,1  
 Valeur relative de l'alcophobie (en secondes) : 5

### Exemple 19

- 10 Dans cet exemple, il est montré comment un produit selon l'invention peut être utilisé dans le domaine de la perfluoroalkylation des polyamines.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit 100 g (0,10 mole) d'une polyamine de poids moléculaire égal à 1000 et correspondant à la formule  $H_2N(C_2H_4NH)_nH$ ; on dilue avec 60 g d'eau. On ajoute 56,9 g ( $\approx$  0,1 mole) d'un produit correspondant à la formule  $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ -Glycidyle et on chauffe en mélangeant à 60°C pendant 1 heure puis à 80°C pendant 5 heures. On obtient une solution légèrement visqueuse ; la valeur d'alcophobie est de 40 secondes.

### Exemple 20

- 20 Dans cet exemple, il est montré comment un produit selon l'invention peut être utilisé dans le domaine de la perfluoroalkylation des polyoxyéthylamines.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit 100 g (0,10 mole) de polyoxyéthylamine (p.m. 1000) ; on dilue avec 60 ml d'eau. On ajoute 65,3 g (0,10 mole) d'un produit correspondant à la formule  $R_F C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ -Glycidyle,  $R_F$  étant une chaîne perfluoroalkyle contenant 43 %  $C_6F_{13}$ , 35 %  $C_8F_{17}$ , 15 %  $C_{10}F_{21}$ , 7 %  $C_{12}F_{25}$ , et on chauffe en mélangeant à 60°C pendant 1 heure puis à 80°C pendant 5 heures. On obtient une solution légèrement visqueuse ; la valeur d'alcophobie est de 45 secondes.

30

### Exemple 21

Dans cet exemple est défini le mode opératoire utilisé pour mesurer la valeur de

l'alcophobie c'est-à-dire la résistance contre la force destructrice des liquides polaires, en l'occurrence l'éthanol.

5 (a) On prépare des solutions comprenant 95 parties en poids d'eau et 5 parties en poids de produit à tester.

(b) Dans un récipient cylindrique en acier inoxydable de diamètre 70 mm, de hauteur 32,5 mm et de capacité 125 ml, on verse 100 ml d'éthanol à 95%, à la température de 20-22°C du liquide et de l'air ambiant. On couvre 90% de la surface de l'éthanol avec 25 ml de mousse produite à l'aide de la solution (a) par un moyen bien déterminé. À 10 compter du moment où la mousse est versée à la surface, on note le temps nécessaire pour détruire la moitié de la mousse versée initialement. Le temps compté en secondes représente la "valeur relative de l'alcophobie".

15 Les tensioactifs fluorés connus jusqu'ici ne résistent qu' 1 à 2 secondes au contact des liquides polaires; leur disparition à la surface de l'alcool est pratiquement instantanée.

Les produits résistant plus de 10 secondes sont utilisables dans les compositions d'émulseur polyvalent, i.e. ils sont capables de renforcer la résistance de la mousse extinctrice contre les feux destructeurs des liquides polaires.

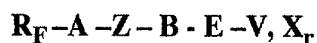
20

25

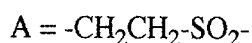
30

(1) Nouveaux polyamides ou polyamines polyfluoroalkylés, contenant un seul groupe perfluoroalkyle, caractérisés par le fait qu'ils sont lipophobes et/ou alcophobes et qu'ils peuvent réagir avec les amines, polyamines, polysaccharides et les polypeptides issus des protéines, répondant à la formule générale suivante :

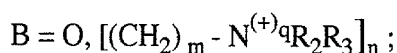
5



$R_F$  = chaîne perfluoroalkyle linéaire ou ramifiée, contenant 4 à 20 atomes de carbone ;



10



E = Néant lorsque B est égal à O,  $[W-\{NR_1-(CH_2)_m\}_n N^{(+q)}R_2R_3]_p$  lorsque B est égal à  $[(CH_2)_m - N^{(+q)}R_2R_3]_n$  ;

a = une variable allant de 0 à 60 avec  $a+b+c > 0$  ;

b = une variable allant de 0 à 60 avec  $a+b+c > 0$  ;

15

c = une variable allant de 0 à 60 avec  $a+b+c > 0$  ;

n = un nombre entier lorsque q est égal à 0, à 1 lorsque q est égal à 1 ;

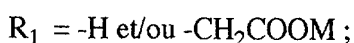
m = 2 lorsque q est égal à 0, à 2 ou 3 lorsque q est égal à 1 ;

p = un nombre de 1 à 10 lorsque q est égal à 1, 0 à 10 lorsque q est égal à 0 ;

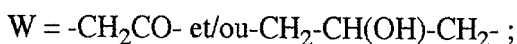
q = 0 ou 1 ;

20

r = nombre de charges positives libres ;

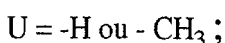


$R_2 R_3 = (H \text{ et/ou } -CH_2COOM) /$  Néant lorsque q est égal à 0, groupements alkyle mineurs identiques lorsque q est égal à 1 ;



25

V =  $-CH_2COOM'$  lorsque W est égal à  $-CH_2CO-$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-X'$  et/ou glycidyle lorsque W est égal à  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ , H et/ou  $-CH_2COOM$  ou  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-X'$  et/ou glycidyle lorsque p est égal à 0, U lorsque B = O ;



M = -H, un ion alcalin ;

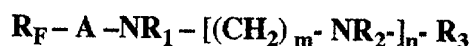
$M' = -H$ , un ion alcalin,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  lorsque  $q = 0$ ,  $-H$ , un ion alcalin, une charge négative,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  lorsque  $q = 1$

$X =$  Néant lorsque  $q$  est égal à 0, un ion halogénure lorsque  $q$  est égal à 1

$X' =$  un atome d'halogène ;

5  $Z = -NR_1$  lorsque  $B$  est égal à  $[(CH_2)_m - N^{(+q)}R_2R_3]_n$ ,  $-NHCHUCH_2(OCH_2CHCH_3)_a - (OCH_2CH_2)_b - (OCH_2CHU)_c$  lorsque  $B$  est égal à 0.

10 (2) Procédé d'obtention de nouveaux composés perfluoroalkylés selon la revendication (1), caractérisé par le fait qu'on fait réagir une épihalohydrine ou un ester monohalogéné en présence de di- ou de polyamine sur un composé perfluoroalkylé ou perfluoroalkénylé ayant une fonction amine quelconque éloignée de la chaîne perfluorée, répondant à la formule générale suivante :



15  $R_F =$  chaîne perfluoroalkyle ou perfluoroalkényle linéaire ou ramifiée, contenant 4 à 20 atomes de carbone ;

$R_1 = -H$  ou  $-CH_2COOM$  ;

$R_2 R_3 =$  groupements alkyle mineurs identiques ou (H et/ou  $-CH_2COOM$ ) / Néant;

20  $A = -CH_2CH_2-SO_2-$  ;

$n =$  un nombre entier lorsque  $R_2$  et  $R_3 = H$ , 1 lorsque  $R_2$  et  $R_3 =$  groupements alkyle mineur identiques;

$m = 2$  lorsque  $R_2$  et  $R_3 = H$ , 2 ou 3 lorsque  $R_2$  et  $R_3 =$  groupements alkyle mineur identiques.

25

(3) Procédé d'obtention de nouveaux composés perfluoroalkylés selon la revendication (2), caractérisé par le fait que la di- ou la polyamine est utilisée en excès de façon à favoriser la présence d'un seul groupement perfluoroalkyle ou perfluoroalkényle dans la molécule.

30 (4) Procédé d'obtention de nouveaux composés perfluoroalkylés selon la revendication (2), caractérisé par le fait que les di- ou les polyamines utilisées en excès peuvent être choisies entre la diméthylaminoethylamine ( $H_2N-C_2H_4-$

$N(CH_3)_2$ , la diméthyl-aminopropylamine ( $H_2N-C_3H_6-$   
 $N(CH_3)_2$ ), les éthylène polyamines ( $H_2N-(C_2H_4 NH)_n-H$ ) linéaires ou ramifiées  
 ou les polyétheramines ( $H_2NCH_2CH_2(OCH_2CH_2CH_2)_a-(OCH_2CH_2)_b-$   
 $(OCH_2CH_2)_c-V$ ).

5

(5) Procédé d'obtention de nouveaux composés perfluoroalkylés selon la revendication (2), caractérisé par le fait que l'épichlorhydrine utilisée est l'épichlorhydrine du glycérol et l'acétate monohalogéné le monochloroacétate d'éthyle.

10

(6) Nouveaux composés fluorés selon la revendication (1), caractérisés par le fait qu'on les emploie comme agents fluoroalkylant de dérivés de protéines, des polyamines, polyéthoxyamines et polysaccharides.

15

(7) Nouveaux composés fluorés selon la revendication (1), caractérisés par le fait qu'on les utilise dans la technique comme agents hydrophobes et oléophobes ou comme additifs dans la mousse extinctrice pour les rendre alcooliphobes.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 644402  
FR 0401106

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 637 599 A (SZONYI ISTVAN ; SZONYI STEPHANE (FR); SZONYI FRANCOIS (FR)) 13 avril 1990 (1990-04-13) * page 3, ligne 10-14 * * exemple 1 * * revendications 1-5 *	1-7	C08G73/02 C08G69/02 A62D1/02
D,A	FR 2 839 071 A (SZONYI STEPHANE ; SZONYI ISTVAN (MC); SZONYI FRANCOIS (MC)) 31 octobre 2003 (2003-10-31) * revendications 1-7 *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08G A62D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		16 septembre 2004	Gerber, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0401106 FA 644402**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-09-2004

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2637599      A	13-04-1990	FR      2637599 A1	13-04-1990
		AT      92913 T	15-08-1993
		AU      4409689 A	01-05-1990
		DE      68908389 D1	16-09-1993
		DE      68908389 T2	13-01-1994
		EP      0390905 A1	10-10-1990
		WO      9003966 A1	19-04-1990
		HU      54972 A2	29-04-1991
-----			
FR 2839071      A	31-10-2003	FR      2839071 A1	31-10-2003
		WO      03093348 A1	13-11-2003
-----			