



(51) Classification internationale des brevets :
C07C 245/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050801

(22) Date de dépôt international :
12 avril 2012 (12.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1153221 14 avril 2011 (14.04.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES CNES [FR/FR]; 2 Place Maurice Quentin, F-75001 Paris (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).
SME [FR/FR]; 2 Boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR).
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I [FR/FR]; 43, boulevard du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MIRO SABATÉ, Carlos [ES/FR]; 41 rue Professeur Grignard, F-

69007 Lyon (FR). DELALU, Henri [FR/FR]; 35 rue Bichat, F-69002 Lyon (FR). GUÉLOU, Yann [FR/FR]; 16 rue du Gal Leclerc, F-77140 Nemours (FR). DHENAIN, Anne [FR/FR]; 392 rue du 11 Novembre, F-01330 Villars Les Dombes (FR). PÉRUT, Christian [FR/FR]; 23 Allée des Peupliers, F-77310 Saint Fargeau Ponthierry (FR).

(74) Mandataires : LE ROUX, Martine et al.; Cabinet BEAU DE LOMENIE, 158 rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).

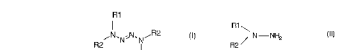
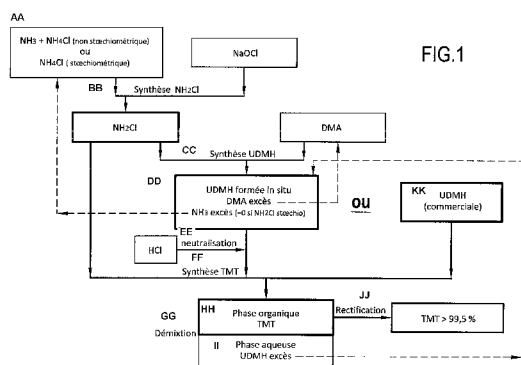
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR PREPARING ALKYL TETRAZENES

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'ALKYL TETRAZENES



AA NH₃ + NH₄Cl (non-stoichiometric) or NH₄Cl (stoichiometric)
BB Synthesis NH₂Cl
CC Synthesis UDMH
DD UDMH formed in situ
DMA excess
EE UDMH formed in situ
DMA excess
NH₃ excess (if NH₂Cl stoichiometric)
FF neutralization
GG Synthesis TMT
HH Phase separation TMT
II Aqueous phase UDMH excess
JJ Rectification
KK UDMH (commercial)
ou or

(57) Abstract : The subject matter of the present invention is a process for preparing alkyltetrazenes of formula (I) in which one of the radicals R1 or R2 is hydrogen or a linear or branched alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms, while the other of said radicals R1 or R2 is, without distinction, a linear or branched alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms; some of said alkyltetrazenes, in particular (E)- 1,1,4,4-tetramethyl-2-tetrazene (TMT), are advantageous candidates for propulsion. This process comprises: oxidation of a hydrazine, of formula (II) in which R1 and R2 are as defined above, with monochloramine, said oxidation being carried out in an aqueous medium at a pH of between 9 and 12.5; recovery of the organic phase of the reaction medium, said organic phase containing an alkyltetrazene of formula (I); and isolation of said alkyltetrazene of formula (I).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation des alkyltétrazènes de formule (I) dans laquelle l'un des radicaux RI ou R2 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tandis que l'autre desdits radicaux RI ou R2 représente, indifféremment, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone; certains desdits alkyltétrazènes, notamment le (E)- 1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène (TMT), sont des candidats intéressants pour la propulsion. Ce procédé comprend : l'oxydation d'une hydrazine, de formule (II) dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis ci-dessus, par la monochloramine; ladite oxydation étant mise en œuvre en milieu aqueux à un pH compris entre 9 et 12,5; la récupération de la phase organique du milieu réactionnel, ladite phase organique renfermant un alkyltétrazène de formule (I); et l'isolement dudit alkyltétrazène de formule (I).



TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

PROCÉDE DE PREPARATION D'ALKYLTÉTRAZÈNES

La présente invention concerne la préparation d'alkyltétrazènes symétriques. Elle a plus précisément pour objet la synthèse des dialkyltétrazènes et tétralkyltétrazènes répondant à la formule (I) précisée ci-après.

Ces composés peuvent être utilisés, de manière générale en synthèse organique, en particulier pour des applications en chimie fine, dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Certains (ceux possédant un faible taux de carbone) sont des candidats intéressants pour la propulsion.

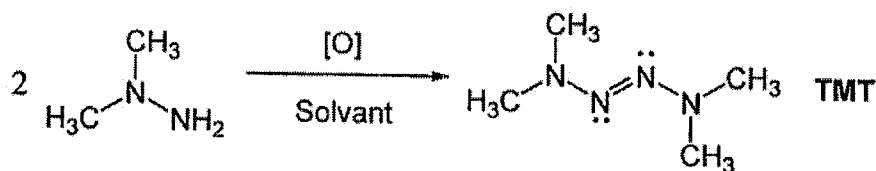
Les dérivés tétraazotés tels que les tétrazènes, en particulier les dérivés symétriques du 2-tétrazène, de formule générale $R_1R_2N=N=N-NR_1R_2$ dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment, H, CH_3 ou NH_2 , ont été identifiés comme des candidats intéressants pour la propulsion, en raison notamment de la faible masse de leurs produits de combustion, de l'énergie élevée des liaisons N-N et de leurs densités plus élevées que celles des hydrazines actuellement utilisées en propulsion.

Ils sont souvent décrits comme étant des espèces éphémères ou instables dans les conditions ambiantes. Par exemple, le 2-tétrazène ($R_1 = R_2 = H$) a été isolé par Wiberg à partir de la réaction de $(Me_3Si)_2N-N=N-N(SiMe_3)_2$ avec CF_3CO_2H dans CH_2Cl_2 à $-78^\circ C$ [1a,1b], tandis que le diméthyl-2-tétrazène ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$) demeure instable à température ambiante [1c].

Cependant, lorsque $R_1 = R_2 = CH_3$, le composé correspondant, le (*E*)-1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène (TMT), a été décrit dans la littérature comme étant stable à température ambiante.

La synthèse du TMT a été reportée dans la littérature selon différentes méthodes, essentiellement par oxydation de la

- 1,1-diméthylhydrazine ("Unsymmetrical DiMéthylHydrazine" = UDMH) par l'un des oxydants [O] suivants: Ag₂O [2-4], HgO [3-6], I₂ ou Br₂ [3, 7-10], KIO₃ ou KBrO₃ [7, 10], PhSeO₂H ou SeO₂ [11, 12] (voir le schéma réactionnel ci-dessous). La méthode la plus utilisée dans la littérature est
- 5 l'oxydation de l'UDMH par l'oxyde de mercure jaune (HgO) qui conduit au TMT avec un rendement de 60% et produit du mercure (Hg) comme produit secondaire.



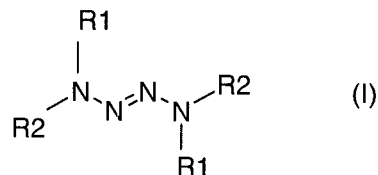
- Cependant, ces méthodes ne sont pas transférables à grande
- 10 échelle en raison des inconvénients suivants : utilisation d'oxydants coûteux, faibles rendements en TMT, niveau de risque élevé en raison de l'instabilité des réactions mises en jeu, non-respect de l'environnement.

- La publication [4] décrit aussi la réaction de la chloramine (peu concentrée dans l'éther) avec la 1,1-diméthylhydrazine (également dans
- 15 l'éther). Du 1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène est obtenu, avec un faible rendement, parmi d'autres produits de la réaction. L'homme du métier n'ignore pas les dangers à utiliser l'éther comme solvant. En tout état de cause, ladite publication [4] n'enseigne pas la récupération dudit 1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène à partir du mélange réactionnel
- 20 renfermant aussi les autres produits de la réaction.

- Le brevet US 3 135 800 décrit un procédé de préparation de tétraalkyltétrazènes symétriques à partir de la 1,1-dialkylhydrazine correspondante et d'un oxydant constitué d'un halogénure de métal alcalin tel que l'iodate, le bromate ou le chlorate de potassium.
- 25 Cependant, en dépit des rendements obtenus de l'ordre de 95 %, il s'agit d'un procédé peu respectueux de l'environnement et s'adaptant difficilement en continu. D'autre part, l'étape d'extraction n'est pas décrite

dans ce brevet.

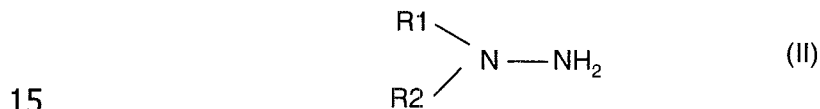
Dans un tel contexte, les inventeurs proposent un nouveau procédé, particulièrement intéressant, pour la préparation du TMT et plus généralement pour la préparation des alkyltétrazènes (symétriques) de
5 formule



dans laquelle l'un des radicaux R1 ou R2 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tandis que l'autre desdits radicaux R1 ou R2
10 représente, indifféremment, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone.

Ledit procédé comprend, de façon caractéristique, pour la préparation d'un alkyltétrazène de formule (I) ci-dessus :

- l'oxydation d'une hydrazine, de formule



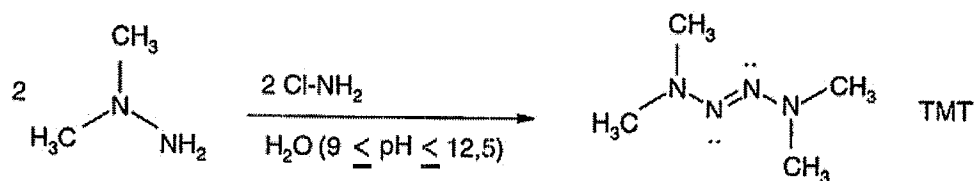
dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis ci-dessus, par la monochloramine ; ladite oxydation étant mise en œuvre en milieu aqueux à un pH compris entre 9 et 12,5 ;

- la récupération de la phase organique du milieu réactionnel,
20 ladite phase organique renfermant l'alkyltétrazène de formule (I) ;
- l'isolement dudit alkyltétrazène de formule (I).

Ledit procédé convient donc pour la préparation des dialkyltétrazènes de formule (I) dans laquelle l'un des radicaux R1 ou R2 représente l'hydrogène et l'autre desdits radicaux représente un groupe
25 alkyle en C1-C6) et des tétraalkyltétrazènes de formule (I) dans laquelle R1 et R2, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle

en C1-C6. Il convient tout particulièrement pour la préparation du TMT de formule (I) dans laquelle $R_1=R_2=CH_3$ (voir ci-dessus) et du DMT (diméthyl-2-tétrazène) de formule (I) dans laquelle l'un desdits radicaux R_1 et R_2 est l'hydrogène tandis que l'autre est un groupe méthyl ; ces deux dérivés tétraazotés étant des candidats particulièrement intéressants en propulsion.

La préparation du TMT, selon le procédé de l'invention peut donc se schématiser, comme suit:



Ledit procédé de l'invention se caractérise donc par la nature de l'oxydant qui est mis à réagir sur l'hydrazine de formule (II) : la monochloramine (NH_2Cl). En cela, il est particulièrement intéressant. La monochloramine est un oxydant peu coûteux (notamment si on la compare à HgO (voir ci-dessus)), qui ne génère pas de produit polluant (NH_4Cl est généré comme produit secondaire).

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en discontinu (en "batch") ou en continu. Sa mise en œuvre en continu, lorsque la monochloramine est produite dans des conditions non stœchiométriques (voir ci-après) ne pose pas de difficultés particulières et est particulièrement intéressante. Sa mise en œuvre en continu, lorsque la monochloramine est produite dans des conditions (quasi) stœchiométriques (voir ci-après), est également parfaitement maîtrisable par l'homme du métier. Celui-ci sait notamment choisir un type de réacteur adéquat.

On se propose ci-après de fournir des précisions, nullement limitatives, sur chacune des trois étapes du procédé de l'invention, énoncées ci-dessus : oxydation - récupération - isolement.

L'oxydation de l'hydrazine de formule (II) par la monochloramine est mise en œuvre à un pH compris entre 9 et 12,5 ($9 \leq \text{pH} \leq 12,5$). Elle est avantageusement mise en œuvre à un pH compris entre 9 et 10 ($9 \leq \text{pH} \leq 10$). Un tampon peut être utilisé pour
5 une parfaite maîtrise du pH.

A un pH < 9, la monochloramine n'est pas stable et à des pHs trop basiques, le rendement de la réaction en composé de formule (I) souhaité est diminué de par la formation de produits non désirés.

La monochloramine est utilisée sous la forme d'une solution
10 aqueuse, généralement à une concentration comprise entre 0,90 et 1,20 mol.L⁻¹, avantageusement à une concentration comprise entre 0,95 et 1,05 mol.L⁻¹ (par exemple à une concentration de 1,0 mol.L⁻¹).

Le rapport molaire des deux réactifs, hydrazine de formule (II) d'une part et monochloramine d'autre part, est avantageusement compris
15 entre 1 et 5, très avantageusement compris entre 1 et 3. Il est de préférence compris entre 2 et 3 ; de façon particulièrement préférée, il est égal à 2,7 (+/- 0,1). L'hydrazine de formule (II), avantageusement utilisée en excès, est, après la réaction, très avantageusement récupérée, généralement par distillation de la phase aqueuse du milieu réactionnel.
20 Elle est très avantageusement récupérée et recyclée.

La température de la réaction d'oxydation est avantageusement comprise entre -15°C et +15°C (bornes incluses), très avantageusement comprise entre -12°C et 0°C (bornes incluses). Ladite réaction d'oxydation est, par exemple, mise en œuvre à $-10 \pm 1^\circ\text{C}$. Elle
25 est évidemment mise en œuvre à une température où les réactifs, d'une part, et le composé synthétisé, d'autre part, sont stables.

Pour ce qui concerne chacun des réactifs:

- la monochloramine, en solution aqueuse, est généralement utilisée à une température comprise entre -15°C et +15°C, avantageusement à une
30 température comprise entre -12°C et 0°C (bornes incluses), et/ou

- l'hydrazine de formule (II) est généralement utilisée à une température comprise entre -15°C et $+15^{\circ}\text{C}$, avantageusement à une température comprise entre -12°C et 0°C (bornes incluses).

L'homme du métier n'ignore pas les problèmes de stabilité de la monochloramine. Pour son utilisation, à titre d'oxydant dans le procédé de préparation des alkyltétrazènes de l'invention, elle est donc très avantageusement préparée extemporanément à basse température.

Sa préparation peut notamment être mise en œuvre selon deux méthodes.

10 Selon une première méthode, la monochloramine peut être préparée à partir d'hypochlorite de sodium (NaOCl) et d'une solution mixte d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), l'ammoniaque étant présent en excès. Cette méthode (mise en œuvre dans des conditions non stœchiométriques) est la méthode décrite dans la

15 littérature : l'ammoniaque est utilisé en excès par rapport à l'hypochlorite de sodium, sous forme d'une solution mixte d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium qui tamponne le milieu réactionnel, le rapport entre la concentration en ammoniaque total (ammoniaque et chlorure d'ammonium) et la concentration en hypochlorite de sodium étant de

20 l'ordre de 3. L'ammoniaque, utilisé en excès, doit être éliminé en aval du procédé, généralement par stripping. Il est alors avantageusement recyclé. Ledit ammoniaque, utilisé en excès, sécurise cette méthode de préparation de la monochloramine (le milieu réactionnel se trouve tamponné à un pH adéquat (faiblement basique), en référence à la

25 stabilité de la monochloramine). Ladite méthode peut ainsi tout à fait être intégrée dans un procédé mis en œuvre en continu. Le procédé de l'invention, incorporant une telle méthode de préparation de la monochloramine, peut donc être mis en œuvre en discontinu ou en continu.

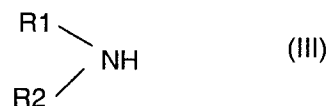
30 Selon une seconde méthode, la monochloramine peut être

préparée à partir d'hypochlorite de sodium (NaOCl) et d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), dans des conditions (quasi) stœchiométriques ((quasi) stœchiométriques = stœchiométriques (i.e. strictement stœchiométriques : avec un rapport entre la concentration en chlorure d'ammonium et la concentration en hypochlorite de sodium dans le milieu réactionnel de 1) ou quasi stœchiométriques (i.e. avec un rapport entre la concentration en chlorure d'ammonium et la concentration en hypochlorite de sodium dans le milieu réactionnel supérieur à 1 et inférieur ou égal à 1,5). On parle souvent, par simplification, de conditions stœchiométriques. Cette seconde méthode a été décrite dans la demande de brevet FR 2 846 646. Elle consiste donc à faire réagir une solution de chlorure d'ammonium et une solution d'hypochlorite de sodium, de telle sorte que le rapport entre la concentration en chlorure d'ammonium et la concentration en hypochlorite de sodium dans le milieu réactionnel soit compris entre 1 et 1,5. On opère généralement avec un léger excès en chlorure d'ammonium par rapport à l'hypochlorite de sodium (le rapport ci-dessus est ainsi généralement supérieur à 1 et inférieur ou égal à 1,2). Cette méthode permet de synthétiser la monochloramine avec un rendement élevé (supérieur à 95 %) et d'obtenir une solution finale concentrée en monochloramine et contenant très peu d'ammoniaque. Cette seconde méthode est avantageuse, par rapport à la première, en ce qu'elle évite une interaction secondaire monochloramine/ammoniaque (conduisant à la formation d'hydrazine) et en ce qu'elle n'implique pas, en aval, une élimination de l'ammoniaque en excès. Cette seconde méthode de préparation de la monochloramine n'assure pas la stabilisation de ladite monochloramine (en milieu tamponné faiblement basique) mais elle reste parfaitement maîtrisable par l'homme du métier, qu'elle soit mise en œuvre en discontinu ou en continu.

Pour ce qui concerne l'hydrazine de formule (II), à oxyder

selon l'invention par la monochloramine, il peut s'agir d'un produit pré-existant. Ce produit pré-existant, notamment commercial, est avantageusement utilisé sous forme anhydre, c'est-à-dire le plus pur possible.

- 5 Ladite hydrazine de formule (II) peut aussi être préparée, en amont de son oxydation selon l'invention, à partir de monochloramine et d'une amine primaire ou secondaire de formule



- 10 dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (I) (de telles amines primaires ou secondaires sont des composés connus *per se*). Cette préparation est mise en œuvre en milieu basique, généralement à un pH de 13 ou voisin de 13, avec un excès (molaire) de ladite amine primaire (préférentiellement égal à 15) ou secondaire (préférentiellement égal à 8). Une telle préparation est avantageusement
- 15 mise en œuvre *in situ* avec une partie de la monochloramine préparée en amont selon l'une ou l'autre des méthodes explicitées ci-dessus. L'hydrazine ainsi préparée est obtenue à un pH basique, avec de l'amine de formule (II) en excès et éventuellement de l'ammoniaque en excès (si la monochloramine a été elle-même obtenue avec de l'ammoniaque en
- 20 excès (première méthode, classique, rappelée ci-dessus)).

- Le(s)dit(s) réactif(s) volatil(s) en excès (amine ou amine + ammoniaque) est(sont) récupéré(s) (généralement par stripping), et avantageusement, après séparation (généralement par distillation) si nécessaire, recyclé(s) en amont du procédé. En référence au pH basique,
- 25 un acide intervient pour la neutralisation du milieu réactionnel (qui renferme un excès de soude). L'acide chlorhydrique (HCl) est généralement utilisé. On rappelle incidemment que l'on vise, pour la réaction monochloramine + hydrazine de formule (I), un pH entre 9 et

12,5, avantageusement entre 9 et 10.

Au vu des propos ci-dessus, on a compris que le procédé de l'invention peut notamment être mis en œuvre selon l'une ou l'autre des variantes ci-dessous.

5 Selon une première variante, il comprend :

- la préparation de la monochloramine selon l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus, avantageusement selon la seconde desdites méthodes (c'est-à-dire dans des conditions (quasi) stœchiométriques) ; et
- l'oxydation d'une hydrazine de formule (II), pré-existante, notamment commerciale, avantageusement anhydre, par ladite monochloramine ainsi
10 préparée.

 Selon une seconde variante, il comprend:

- α) la préparation de la monochloramine selon l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus, avantageusement selon la seconde desdites
15 méthodes (c'est-à-dire dans des conditions (quasi) stœchiométriques) ;

- β) la synthèse *in situ* d'une hydrazine de formule (II) en faisant réagir une amine primaire ou secondaire de formule (III) sur une partie de ladite monochloramine préparée à l'étape α) ci-dessus, le milieu réactionnel étant ensuite débarrassé des éventuels réactifs volatils en
20 excès par stripping et ayant son pH ajusté entre 9 et 12,5 ; et

- γ) l'oxydation de ladite hydrazine de formule (II) par une autre partie de ladite monochloramine préparée à l'étape α) ci-dessus.

Notons que dans le cadre de cette seconde variante, si l'hydrazine de formule (II) synthétisée se trouve en excès par rapport à la
25 chloramine pour la mise en œuvre de l'oxydation, il est tout à fait possible de récupérer au moins une partie de ladite hydrazine de formule (II) (avant sa réaction avec ladite chloramine). Le procédé de l'invention peut ainsi produire en parallèle l'alkyltétraazène attendu et de l'hydrazine de formule (II).

30 On a indiqué, dans le cadre de l'une ou l'autre des variantes ci-

dessus, que la monochloramine est avantageusement préparée dans des conditions (quasi) stoechiométriques. Elle est ainsi obtenue exempte d'ammoniaque, ce qui évite toute réaction secondaire impliquant l'ammoniaque.

5 La réaction d'oxydation de l'hydrazine de formule (II) par la monochloramine - première étape caractéristique du procédé de l'invention - se déroule donc en phase aqueuse et génère une phase organique qui renferme le composé de formule (I) attendu. La démixtion phase aqueuse/phase organique est ainsi spontanée et elle génère une
10 phase organique quasi-pure. En cela, le procédé de l'invention est aussi particulièrement intéressant.

 A l'issue de ladite réaction d'oxydation, suite à la démixtion spontanée du milieu, on récupère donc aisément la phase organique dudit milieu qui renferme principalement le composé attendu ainsi que,
15 généralement, un peu d'eau et d'hydrazine de formule (II). Ledit composé attendu est alors isolé dudit milieu. Il peut notamment être isolé par distillation. Une telle distillation est avantageusement mise en œuvre sous pression réduite (par exemple à une pression de 20 mmHg (= 2666,44 Pa)).

20 Ledit composé peut ensuite, si nécessaire (il est généralement déjà obtenu avec une grande pureté) être purifié.

 A la considération des propos ci-dessus, l'homme du métier a d'ores et déjà saisi le grand intérêt du procédé de l'invention, quelle que soit sa variante exacte de mise en œuvre.

25 Ledit procédé se démarque des procédés de l'art antérieur évoqués dans l'introduction du présent texte, notamment par les points ci-après, points qui constituent des avantages certains:

① il utilise des matières premières très économiques, prêtes à l'emploi et il est mis en œuvre en solution aqueuse (ce qui évite tout risque lié à
30 l'utilisation de solvant organique) ;

- ② la chloramine préparée *in situ* ne nécessite pas de purification avant sa réaction avec l'hydrazine de formule (II) ;
- ③ le composé organique obtenu (avec un rendement quasi quantitatif) est très peu soluble dans le milieu réactionnel, aqueux, et démixte donc spontanément dans une phase supérieure ; ce qui réduit considérablement les opérations unitaires d'extraction ;
- ④ le principal sous-produit de réaction est NH_4Cl , composé non polluant, qui peut être recyclé (la mise en œuvre de la réaction, en milieu aqueux, dans la zone de pH indiquée, évite la génération de produits secondaires) ;
- ⑤ toutes les étapes du procédé peuvent être mises en œuvre en continu, et donc le procédé dans son intégralité peut être mis en œuvre en continu.

Le procédé de l'invention, tel que décrit ci-dessus, convient tout particulièrement à la préparation du TMT (1,1,4,4-tétraméthyltétrazène) (par oxydation de la 1,1-diméthylhydrazine par la monochloramine). Ledit TMT a été obtenu avec des rendements de 80 à 90 % et une pureté de 85 à 95 %. Après purification, il peut être obtenu avec une pureté de plus de 99 %. Le procédé de l'invention convient également tout particulièrement à la préparation du diméthyl-2-tétrazène (par oxydation de la méthylhydrazine par la monochloramine).

La mise en œuvre du procédé de l'invention, pour l'obtention dudit TMT, est, de façon nullement limitative, schématisée sur les figures 1 et 2 annexées. La figure 1 illustre une mise en œuvre en continu (la monochloramine étant préparée dans des conditions stoechiométriques ou non stoechiométriques) ; la figure 2 illustre une mise en œuvre en discontinu (la monochloramine étant préparée dans des conditions stoechiométriques ou non stoechiométriques).

La mise en œuvre du procédé de l'invention est illustrée, de

façon nullement limitative, par les exemples 1 à 5 ci-après.

Il est évident que tous les composés de formule (I) peuvent être obtenus de façon similaire par le procédé de l'invention.

A propos desdites figures 1 et 2 annexées, on peut préciser ou
5 rappeler ce qui suit:

DMA = DiMéthylAmine (= amine de formule (III) dans laquelle $R_1=R_2=CH_3$).

UDMH = "Unsymetrical DiMethylHydrazine"

= hydrazine de formule (II) dans laquelle $R_1=R_2=CH_3$.

10 La réaction d'oxydation de l'UDMH pré-existante (variante à droite des figures : UDMH commerciale) ou formée *in situ* (variante au centre des figures)) par la monochloramine (dont la préparation, dans les conditions stœchiométriques ou pas, est indiquée dans le coin en haut à gauche des figures) est schématisée en gras sur les figures 1 et 2. La
15 phase organique obtenue, après démixtion spontanée, renferme le TMT, qui est rectifié. La phase aqueuse est susceptible de renfermer de l'UDMH si celle-ci est intervenue en excès en amont. Ladite UDMH dans la phase aqueuse est avantageusement récupérée par distillation et recyclée (dans le cadre de la mise en œuvre du procédé en continu (variante de la figure
20 1). Notons que, d'une manière générale, sur la figure 1 annexée, les pointillés sont utilisés pour les recyclages.

La synthèse *in situ* de ladite UDMH résulte de la réaction d'une partie de la monochloramine préparée avec la DMA. La DMA utilisée en excès est récupérée (généralement par distillation). Dans le cadre de la
25 mise en œuvre du procédé en continu (variante de la figure 1), elle est avantageusement, comme indiqué sur la figure 1, recyclée. L'ammoniaque en excès, s'il est présent (hypothèse de la préparation, en continu ou en discontinu, de la monochloramine en conditions non stœchiométriques) est également récupéré (généralement par stripping (évaporation)). Dans
30 le cadre de la mise en œuvre du procédé en continu (variante de la figure

1), elle est avantageusement, comme indiqué, recyclé. HCl intervient pour diminuer le pH du milieu réactionnel, pour amener celui-ci à des valeurs convenant à la mise en œuvre de l'oxydation.

On se propose maintenant d'illustrer l'invention, de façon
5 nullement limitative, par les exemples ci-après.

EXEMPLES

Tous les réactifs et solvants sont de grade analytique, proviennent de Sigma-Aldrich Inc. ou Acros Organics et sont utilisés tels
10 que conditionnés. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du TMT sont enregistrés sur un instrument JEOL Eclipse 400. Les spectres sont mesurés dans le CDCl_3 à 25 °C. Les déplacements sont donnés par rapport au tétraméthylsilane. Les spectres infrarouges (IR) ont été mesurés à température ambiante sur un instrument Perkin-Elmer Spectrum équipé d'un accessoire ATR. Les
15 intensités IR sont données entre parenthèse telles que vw = très faible ("very weak"), w = faible ("weak"), m = moyenne ("medium"), s = forte ("strong") and vs = très forte ("very strong"). Les analyses élémentaires ont été menées sur un Netsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 429.

20 Exemple 1 : Synthèse du TMT, en batch, à partir d'une solution de monochloramine en présence d'ammoniaque (conditions non-stœchiométriques) et d'UDMH commerciale (figure 2 : partie de droite)

a) Préparation d'une solution aqueuse de monochloramine à 1M
25 dans les conditions classiques (non stœchiométriques). 13 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 13,7 mol.L $^{-1}$ sont ajoutés à 17 mL d'eau distillée dans un réacteur de 100 mL. Une solution de chlorure d'ammonium (6,36 g dans 20 mL d'eau distillée) est ensuite ajoutée au réacteur. La solution incolore ainsi obtenue est refroidie à -10°C au
30 moyen d'un cryostat. Une solution d'hypochlorite de sodium (50 mL, 2,31

M), refroidie préalablement à -10 °C, est ajoutée goutte à goutte à la solution refroidie d'ammoniaque/chlorure d'ammonium, en 30 minutes environ, de telle sorte que la température au sein du réacteur ne dépasse pas les -2°C. La réaction est instantanée et la concentration en chloramine
5 obtenue est de 0,98 M (dosage UV et iodométrique). Le pH de la solution est de 10,5.

b) Synthèse du 1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène (TMT). De la 1,1-diméthylhydrazine commerciale à 98 % (10 mL, 7,900 g, 131,45 mmol) est solubilisée dans 20 mL d'eau distillée dans un ballon de
10 250 mL et refroidie à -5°C. La solution de chloramine préparée titrant 0,98 M, refroidie à 0°C, est ensuite ajoutée goutte à goutte (50 mL, 49.1 mmol) en 20 minutes environ. Le pH du milieu réactionnel est compris entre 10 et 11. Après retour à température ambiante, on obtient une solution limpide diphasique, la phase supérieure étant constituée
15 quasiment exclusivement de TMT. Cette dernière est ensuite extraite à l'éther (3X50mL), tandis que la phase aqueuse exempte de TMT est éliminée. Les extraits étherés sont rassemblés, séchés sur sulfate de sodium anhydre puis purifiés à l'évaporateur rotatif à 45°C sous 700 mbar, conduisant au TMT brut, liquide légèrement jaune (2,810 g, pureté
20 GC > 90%). Une purification supplémentaire peut ensuite être entreprise par distillation du produit brut sous vide à 40°C et 20 mm Hg sur une colonne garnie d'anneaux Raschig. Le produit obtenu est légèrement jaune (2,529 g, rendement 89%).

ρ (17.6 °C) = 0,899 g mL⁻¹; C₄H₁₂N₄ (MW = 116.16 g mol⁻¹,
25 calc./exp.): C 41.35 / 41.38, H 10.42 / 10.34, N 48.23 / 47.88 %; m/z (ESI-ToF): 115.1 (12), 116.1 (100, [M⁺]), 117.1 (7); ¹H NMR (CDCl₃, 400.18 MHz, TMS) δ /ppm: 2.76 (12 H, s, -CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100.52 MHz, TMS) δ /ppm (A₂B₂ spin system): 39.92 (2 C, q, ¹J_{C-H} = 135.6 Hz, N-CH₃), 39.89 (2 C, q, ¹J_{C-H} = 135.6 Hz, N-CH₃); IR $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ (golden gate, rel. int.): 2996(vw) 2958(w) 2852(w) 2820(w) 2786(vw) 1629(vw)
30

1587(vw) 1467(m) 1444(w) 1398(vw) 1273(m) 1239(w) 1139(m)
1092(vw) 1035(w) 995(vs) 895(w) 820(m) 590(s); UV (éther, nm): 278,
252 (épaulement); UV (eau, $1.97 \cdot 10^{-4}$ M, nm): 242 ($\epsilon = 7640$ L /mol cm),
UV (EtOH, $1.85 \cdot 10^{-4}$ M, nm): 276 ($\epsilon = 8840$ L /mol cm), 244 ($\epsilon = 4610$ L
5 /mol cm).

Le même produit, présentant les mêmes caractéristiques, a été
obtenu à l'issue de la mise en œuvre des exemples suivants.

10

Exemple 2 : Synthèse du TMT, en batch, à partir de
monochloramine préparée dans des conditions stœchiométriques et
d'UDMH commerciale (figure 2 : partie de droite)

15

a) Préparation d'une solution aqueuse de monochloramine à 1M
dans les conditions stœchiométriques (selon l'enseignement de
FR 2 846 646). On introduit, dans un réacteur de 250 mL à double paroi
en verre borosilicaté, 50 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à
2,54 mol.L⁻¹. La température au sein du réacteur est maintenue entre -12
20 et -10°C par circulation d'un fluide thermostatique. On introduit ensuite
goutte à goutte dans ce réacteur 50 mL d'une solution préalablement
refroidie à -15°C d'hypochlorite de sodium à 2,31 mol.L⁻¹. D'autre part, le
rapport de la concentration en soude totale sur la concentration en ions
hypochlorite dans la solution d'eau de javel doit être compris entre 0,1 et
25 0,15, de préférence égal à 0,1 équivalents (molaires). Le rapport des
concentrations en chlorure d'ammonium et en hypochlorite de sodium
[NH₄Cl]/[NaOCl] est égal à 1,1. La température au sein du réacteur est
comprise entre -15 et -7°C au cours de la coulée. On obtient en fin de
réaction une solution de chloramine (à un pH de 11,5) titrant 1,13 mol.L⁻¹,
30 ce qui correspond à un rendement de 98%.

b) Synthèse du 1,1,4,4-tétraméthyl-2-tétrazène (TMT). De la 1,1-diméthylhydrazine commerciale à 98 % (10 mL, 7,900 g, 131,45 mmol) est solubilisée dans 20 mL d'eau distillée dans un réacteur de 250 mL et refroidie à -5°C. La solution de chloramine titrant 1,13 M, préparée selon la méthode décrite ci-dessus, refroidie à 0°C, est ensuite ajoutée goutte à goutte (50 mL, 56 mmol) en 20 minutes environ. Le pH du milieu réactionnel est compris entre 10 et 11. Après retour à température ambiante, on obtient une solution limpide diphasique, la phase supérieure étant constituée quasiment exclusivement de TMT. Après séparation, la phase organique supérieure est purifiée par distillation, permettant d'obtenir le TMT avec une pureté supérieure à 99%, tandis que la phase aqueuse exempte de TMT est éliminée.

Exemple 3 : Synthèse du TMT, en continu, à partir d'hypochlorite de sodium, de chlorure d'ammonium, d'ammoniaque et de diméthylamine (figure 1 : partie de gauche)

- Dans cet exemple, la monochloramine est préparée, en milieu tampon ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), en présence d'un excès d'ammoniaque.

Toutes les quantités indiquées correspondent à une unité en régime et sont rapportées à un litre d'hypochlorite injecté.

Un litre d'une solution d'hypochlorite de sodium élaborée par dilution de 50% d'une solution d'hypochlorite haut titre (100 à 120° chlorométrique, soit après dilution $[\text{NaOCl}] = 2,31 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 1,06 \text{ mol.L}^{-1}$) et un litre de solution ayant une concentration en ammoniaque de $3,55 \text{ mol.L}^{-1}$ et en chlorure d'ammonium de $2,38 \text{ mol.L}^{-1}$ sont introduits en continu dans un mélangeur statique.

La température au sein du mélangeur est maintenue entre -9°C et -11°C, et le pH de la réaction voisin de 10. A la sortie du mélangeur, on obtient une solution de monochloramine de titre $0,98 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui

correspond à un rendement proche de 100% par rapport à l'hypochlorite de sodium.

• Une partie de la solution de monochloramine obtenue ci-dessus (1,49 litres) est alcalinisée par introduction en continu d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (0,13 litres à 50% en poids) à basse température entre -9 et -11°C au sein d'un second mélangeur statique.

• La synthèse de la diméthylhydrazine dissymétrique est effectuée dans un troisième mélangeur statique. La monochloramine alcalinisée (1,62 litres) issue de l'enceinte du second mélangeur statique et la diméthylamine (1,05 litres, soit 0,83 kg) sont introduites simultanément avec un débit adéquat, permettant d'avoir un rapport molaire diméthylamine sur monochloramine environ égal à 8 et un titre en hydroxyde de sodium en fin de réaction égal à 0,3 mol.L⁻¹. La température au sein du troisième mélangeur est maintenue entre 50 et 60°C. A cette étape, le rendement en UDMH obtenu par rapport à la chloramine est de 93% environ (J. Chim. Phys., **1991**, 88, 115-127). Le mélange réactionnel subit ensuite une opération de stripping pour éliminer les composés volatiles en excès. On récupère ainsi un mélange ammoniacque-diméthylamine. Ces composés sont ensuite séparés par distillation, ce qui permet de recycler chaque réactif séparément en amont de la synthèse.

La solution de synthèse quasi exempte d'ammoniaque et de diméthylamine et contenant essentiellement de la diméthylhydrazine asymétrique (4% massique), du chlorure de sodium, de la soude et de l'eau, subit ensuite une étape de neutralisation (dans un quatrième mélangeur statique) pour diminuer sa basicité par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (0,53 L d'une solution 1M). Son pH est ainsi ajusté à une valeur d'environ 10.

• La synthèse du 1,1,4,4-tétraméthyltétrazène (TMT) est ensuite effectuée au sein d'un cinquième mélangeur statique.

Une seconde partie de la solution de monochloramine tamponnée obtenue à la sortie du premier mélangeur statique (0,51 litre) et la solution d'UDMH acidifiée sont introduites simultanément avec un débit adéquat, permettant d'avoir un rapport molaire UDMH sur monochloramine compris entre 1 et 5, de préférence égal à 2,7. La température au sein du mélangeur est maintenue entre -9 et -11°C. Le pH est compris entre 10 et 11.

- A la sortie dudit cinquième mélangeur statique, le milieu réactionnel subit une démixtion spontanée à température ambiante. La phase organique supérieure, liquide légèrement jaune, est constituée quasiment exclusivement de TMT. La phase inférieure, aqueuse, contient l'eau, NaCl, NH₄Cl et éventuellement l'excès d'UDMH. Après un recyclage éventuel de l'excès d'UDMH par distillation, cette phase aqueuse est éliminée, tandis que la phase organique subit une rectification finale sous pression réduite (20 mmHg = 2664,44 Pa). On obtient ainsi le 1,1,4,4-tétraméthyltétrazène avec un degré de pureté supérieur à 99%.

Exemple 4 : Synthèse du TMT, en continu, à partir d'hypochlorite de sodium, de chlorure d'ammonium, d'ammoniaque et d'UDMH commerciale (figure 1 : partie de droite)

Cet exemple décrit un procédé de préparation du TMT à partir de monochloramine préparée dans les conditions classiques et d'une solution d'UDMH anhydre commerciale.

La première étape du procédé, concernant la préparation de la monochloramine, se déroule exactement comme dans l'exemple 3 ci-dessus.

La totalité de la solution de monochloramine tamponnée ainsi obtenue (2 litres, 1,96 mol) est ensuite injectée dans un mélangeur statique, simultanément à la solution anhydre d'UDMH (402 mL,

5,29 mol), de manière à avoir un rapport molaire UDMH sur monochloramine compris entre 1 et 5, de préférence égal à 2,7. La température au sein du mélangeur est maintenue entre -9 et -11°C. Le pH est compris entre 10 et 11. A la sortie du mélangeur, le milieu réactionnel
5 subit une démixtion spontanée à température ambiante. La phase surnageante est traitée comme dans l'exemple 3, ce qui permet de recueillir le 1,1,4,4-tétraméthyltétrazène avec un degré de pureté supérieur à 99 %.

10

Exemple 5 : Synthèse simultanée, en continu, du TMT et de l'UDMH

Les premières étapes du procédé se déroulent exactement
15 comme dans l'exemple 3 ci-dessus jusqu'à l'élimination de l'ammoniaque et de la diméthylamine. Une distillation est ensuite entreprise sous pression atmosphérique, permettant de recueillir l'UDMH pure en tête de colonne (62°C). La solution recueillie en pied de colonne contenant l'eau, le chlorure de sodium et la soude est extraite et éliminée.

20 A ce stade du procédé, on dispose d'UDMH anhydre pouvant être utilisée pour des besoins annexes.

L'étape suivante concerne la synthèse du TMT : de l'UDMH recueillie par distillation (0,10 litre) et une seconde partie de la solution de monochloramine obtenue à la sortie du premier mélangeur (0,51 litre)
25 sont introduites simultanément avec un débit adéquat au sein du quatrième mélangeur statique, permettant d'avoir un rapport molaire UDMH sur monochloramine compris entre 1 et 5, de préférence égal à 2,7. La température au sein du mélangeur est maintenue entre -9 et -11°C. Le pH est compris entre 10 et 11.

30 A la sortie du mélangeur, le milieu réactionnel subit une démixtion spontanée à température ambiante. La phase organique

supérieure, liquide légèrement jaune, est constituée quasiment exclusivement de TMT. Après un traitement similaire à celui décrit dans l'exemple 3, on obtient, par distillation sous pression réduite (20 mmHg), le 1,1,4,4-tétraméthyltétrazène avec un degré de pureté supérieur à 5 99 %.

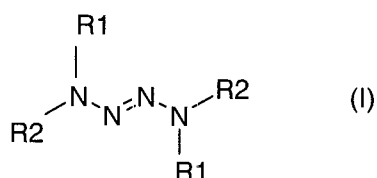
A la différence de l'exemple 3, ce procédé ne nécessite pas d'étape de neutralisation avant l'ajout de chloramine. Par contre une étape de distillation supplémentaire doit être entreprise afin d'obtenir l'UDMH pure.

REFERENCES

- [1] a) N. Wiberg, H. Bayer, H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **1975**, *87*(6), 202-203. b) N. Wiberg, H. W. Haering, S. K. Vasisht, *Z. Naturforsch. B.* **1979**, *34B*(2), 356-357. c) W. W. Schoeller, V. Staemmler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*(21), 3369-3373.
- [2] F. O. Rice, C. J. Grelecki, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*(11), 2679-2680.
- [3] R. A. Rowe, L. F. Audrieth, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, *78*(3), 563-564.
- [4] H. H. Sisler, M. A. Mathur, S. R. Jain, R. Greengard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 181-185.
- [5] W. E. Bull, H. A. Seaton, L. F. Audrieth, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*(10), 2516-2518.
- [6] L. J. Madginski, K. S. Pillay, H. Richard, Y. L. Chow, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1657-1667.
- [7] W. McBride, H. W. Kruse, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*(3), 572-577.
- [8] W. H. Urry, P. Szecsi, D. W. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, *86*(11), 2224-2229.
- [9] S. N. Singh, R. K. Prasad, *J. Ind. Chem. Soc.* **1992**, *69*(10), 648-650.
- [10] W. R. McBride, H. W. Kruse, US Patent 3135800, **1952**.
- [11] T. B. Back, *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, 530-531.
- [12] T. G. Back, R. G. Kerr, *Can J. Chem.* **1982**, *60*, 2711-2718.

REVENDEICATIONS

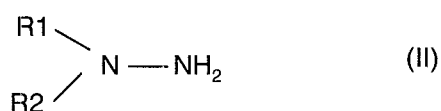
- 5 1. Procédé de préparation d'un alkyltétrazène de formule



- 10 dans laquelle l'un des radicaux R1 ou R2 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, tandis que l'autre desdits radicaux R1 ou R2 représente, indifféremment, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

caractérisé en ce qu'il comprend :

- 15 - l'oxydation d'une hydrazine, de formule



- 20 dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis ci-dessus, par la monochloramine ; ladite oxydation étant mise en œuvre en milieu aqueux à un pH compris entre 9 et 12,5 ;

- la récupération de la phase organique du milieu réactionnel, ladite phase organique renfermant l'alkyltétrazène de formule (I) ;
 - l'isolement dudit alkyltétrazène de formule (I).

- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en discontinu ou en continu.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite oxydation est mise en œuvre en milieu aqueux à un pH compris entre 9 et 10.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la monochloramine est utilisée à une concentration comprise entre 0,90 et 1,20 mol.L⁻¹, avantageusement à une concentration comprise entre 0,95 et 1,05 mol.L⁻¹.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'hydrazine de formule (II) sur la monochloramine est compris entre 1 et 5 ; en ce que ledit rapport molaire est avantageusement compris entre 1 et 3.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite oxydation est mise en œuvre avec un excès d'hydrazine de formule (II) et en ce que ladite hydrazine qui n'a pas réagi est récupérée, avantageusement par distillation, de la phase aqueuse du milieu réactionnel.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite oxydation est mise en œuvre à une température comprise entre -15°C et +15°C, avantageusement à une température comprise entre -12°C et 0°C.

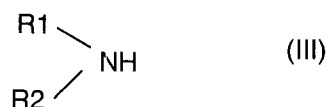
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la monochloramine est utilisée, sous la forme d'une solution aqueuse, à une température comprise entre -15°C et +15°C, avantageusement à une température comprise entre -12°C et 0°C, et/ou, avantageusement et, en ce que l'hydrazine de formule (II) est utilisée à une température comprise entre -15°C et +15°C, avantageusement à une température comprise entre -12°C et 0°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la monochloramine a été préparée, extemporanément :

a) à partir d'hypochlorite de sodium et d'une solution mixte d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium, avec ammoniaque en excès ;
ou

b) à partir d'hypochlorite de sodium et d'une solution de chlorure d'ammonium, dans des conditions (quasi) stoechiométriques.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'hydrazine de formule (II) est un produit pré-existant, avantageusement sous forme anhydre, ou a été préparé, avantageusement *in situ*, par réaction, en milieu basique, de monochloramine avec une amine primaire ou secondaire de formule :



dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis à la revendication 1.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

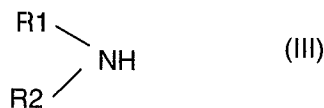
- la préparation de monochloramine selon l'une ou l'autre des variantes a) et b) de la revendication 9, avantageusement selon la variante b) de ladite revendication 9 ; et

- l'oxydation d'une hydrazine de formule (II), pré-existante, avantageusement sous forme anhydre, par ladite monochloramine préparée.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend :

α) la préparation de monochloramine selon l'une ou l'autre des variantes a) et b) de la revendication 9, avantageusement selon la variante b), de ladite revendication 9 ;

β) la synthèse *in situ* d'une hydrazine de formule (II) en faisant réagir une amine primaire ou secondaire de formule



5 dans laquelle R1 et R2 sont tels que définis à la revendication 1 sur une partie de ladite monochloramine préparée à l'étape α) ci-dessus, le milieu réactionnel étant ensuite débarrassé des éventuels réactifs volatils en excès par stripping et ayant son pH ajusté entre 9 et 12,5 ; et

γ) l'oxydation de ladite hydrazine de formule (II) par une autre partie de ladite monochloramine préparée à l'étape α) ci-dessus.

10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend, lorsque ladite synthèse *in situ* produit une quantité sur-stoechiométrique de ladite hydrazine de formule (II) par rapport à la monochloramine, la récupération d'une partie de ladite hydrazine de formule (II) avant la mise en œuvre de la réaction d'oxydation.

15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit isolement est mis en œuvre par distillation, avantageusement sous pression réduite.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la préparation du 1,1,4,4-tétraméthyltétrazène ou du diméthyl-2-tétrazène et comprend l'oxydation de, respectivement, la 1,1-diméthylhydrazine ou la méthylhydrazine par la monochloramine.

1/2

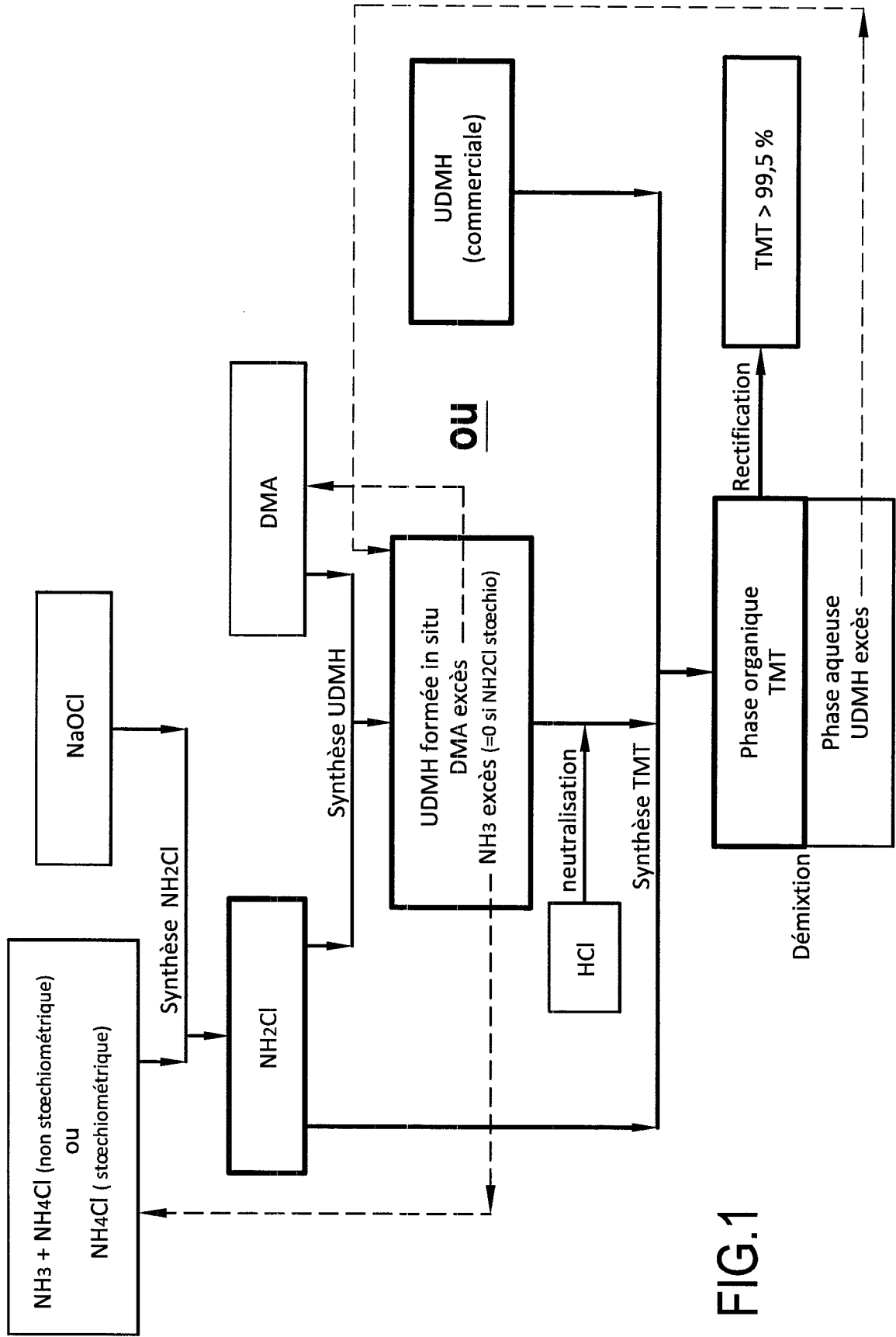


FIG.1

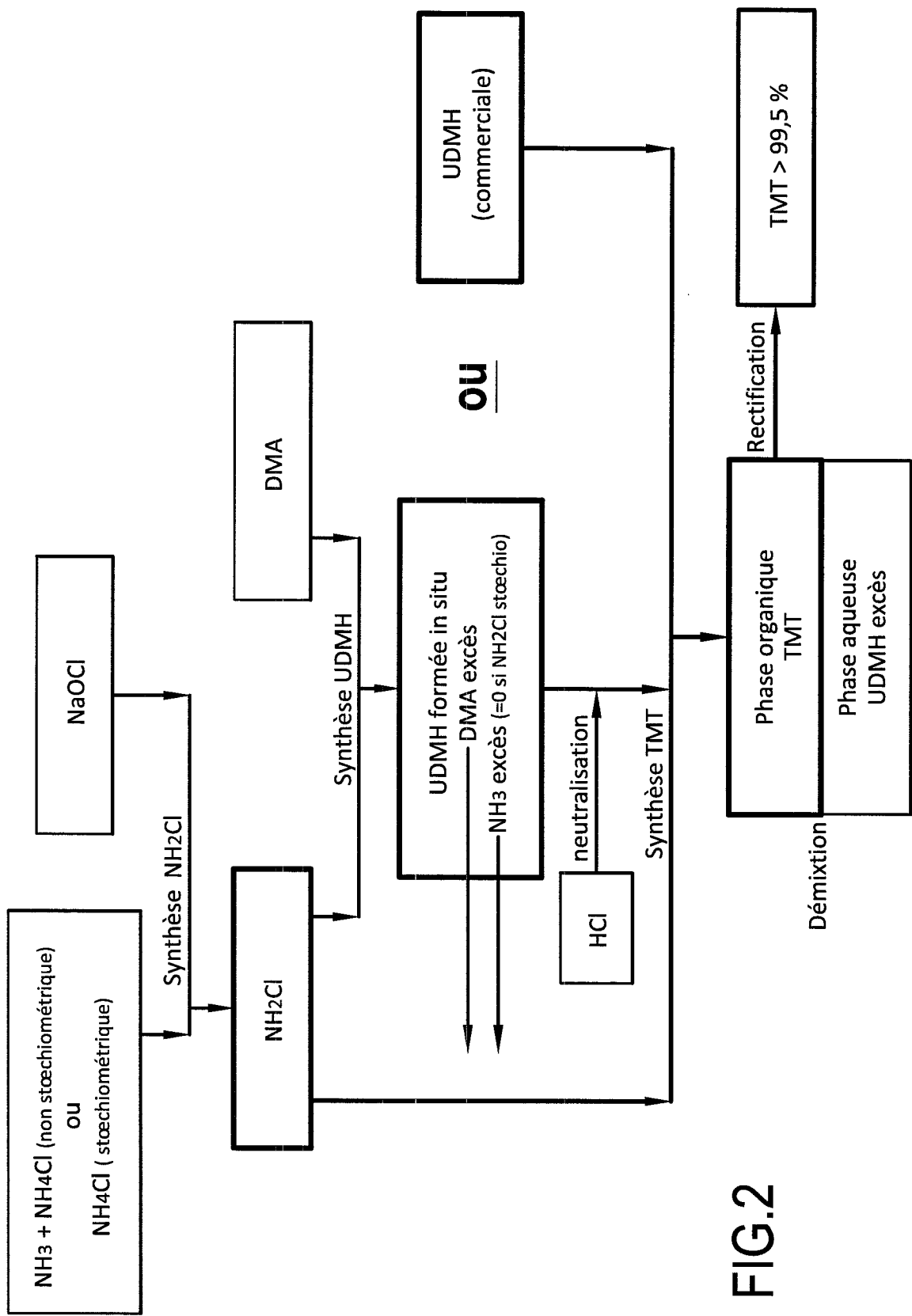


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C245/22

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 135 800 A (MCBRIDE WILLIAM R ET AL) 2 June 1964 (1964-06-02) cited in the application column 1, line 39 - column 2, line 7; claims; examples -----	1-15
A	HARRY H. SISLER ET AL: "Studies of the chloramination of dimethylamine and 1,1-dimethylhydrazine", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, vol. 20, no. 1, 1 March 1981 (1981-03-01), pages 181-185, XP055005117, ISSN: 0196-4321, DOI: 10.1021/i300001a027 cited in the application page 182, right-hand column, paragraph 3 ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2012

Date of mailing of the international search report

23/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, Claude

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050801

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HARRY H. SISLER ET AL: "Reaction of chloramine with 1,1-dimethylhydrazine. Formation of tetramethyl-2-tetrazene", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 8, no. 9, 1 September 1969 (1969-09-01), pages 2007-2008, XP055005121, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic50079a039 the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3135800	A	02-06-1964	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050801

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C245/22
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 135 800 A (MCBRIDE WILLIAM R ET AL) 2 juin 1964 (1964-06-02) cité dans la demande colonne 1, ligne 39 - colonne 2, ligne 7; revendications; exemples -----	1-15
A	HARRY H. SISLER ET AL: "Studies of the chloramination of dimethylamine and 1,1-dimethylhydrazine", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, vol. 20, no. 1, 1 mars 1981 (1981-03-01), pages 181-185, XP055005117, ISSN: 0196-4321, DOI: 10.1021/i300001a027 cité dans la demande page 182, colonne de droite, alinéa 3 ----- -/-	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non
considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international
ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais
postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres
documents de même nature, cette combinaison étant évidente
pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/08/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ginoux, Claude

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050801

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HARRY H. SISLER ET AL: "Reaction of chloramine with 1,1-dimethylhydrazine. Formation of tetramethyl-2-tetrazene", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 8, no. 9, 1 septembre 1969 (1969-09-01), pages 2007-2008, XP055005121, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic50079a039 le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050801

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3135800	A	02-06-1964	AUCUN
