



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 647 232 A5
⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 143/74
B 01 F 17/26

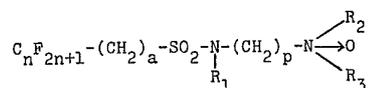
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

<p>⑲ Numéro de la demande: 1345/81</p> <p>⑳ Date de dépôt: 27.02.1981</p> <p>⑳ Priorité(s): 29.02.1980 FR 80 04519</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.01.1985</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 15.01.1985</p>	<p>⑦③ Titulaire(s): PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Courbevoie (FR)</p> <p>⑦② Inventeur(s): Bertocchio, René, Vourles par Vernaison (FR) Fouletier, Louis, Oullins (FR) Lantz, André, Vernaison (FR)</p> <p>⑦④ Mandataire: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	---

⑤④ **Oxydes d'amines à groupement perfluoroalkyle et leur utilisation comme agents tensio-actifs.**

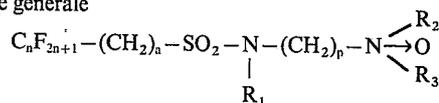
⑤⑦ Les oxydes d'amines répondent à la formule:



dans laquelle n = 1 - 10, a = 2 - 10, p = 0 - 10, R₁, R₂ et R₃ représentent des alkyles inférieurs et R₁ peut aussi représenter l'hydrogène. Ces oxydes d'amines peuvent être utilisés comme agents tensio-actifs, notamment dans des compositions extinctrices.

REVENDEICATIONS

1. Oxydes d'amines à groupement perfluoroalkyle, répondant à la formule générale



dans laquelle n est un nombre entier pouvant varier de 1 à 10, a est un nombre entier pouvant varier de 2 à 10, p est un nombre entier pouvant varier de 0 à 10, R₁ est soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone et R₂ et R₃ sont des radicaux alkyles contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

2. Oxydes d'amines selon la revendication 1, dans lesquels a est égal à 2, p est égal à 3, R₁ est l'hydrogène ou un radical méthyle, R₂ et R₃ sont des radicaux méthyles.

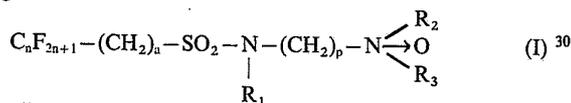
3. Utilisation des oxydes d'amines selon la revendication 1 comme agents tensio-actifs.

4. Utilisation selon la revendication 3 des oxydes d'amines selon la revendication 2.

5. Utilisation selon l'une des revendications 3 ou 4 dans des compositions extinctrices.

6. Utilisation selon la revendication 5, en association avec d'autres agents tensio-actifs, fluorés ou non fluorés.

La présente invention concerne de nouveaux oxydes d'amines de formule générale:



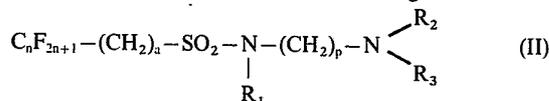
dans laquelle

- C_nF_{2n+1} représente une chaîne perfluorée droite ou ramifiée où n est un nombre entier pouvant varier de 1 à 20,
- a est un nombre entier pouvant varier de 2 à 10,
- p est un nombre entier pouvant varier de 0 à 10,
- R₁ est soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,
- R₂ et R₃ sont des radicaux alkyles contenant 1 à 6 atomes de carbone.

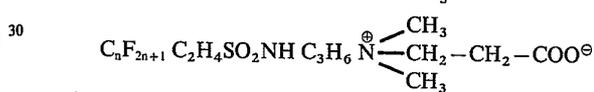
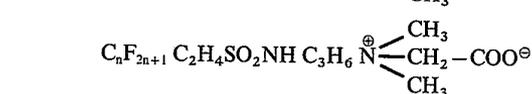
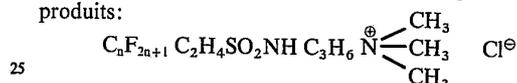
Parmi les nouveaux produits industriels selon l'invention et répondant à la formule générale I, ceux dans lesquels a = 2, p = 3, R₂ et R₃ sont des radicaux méthyle et R₁ est l'hydrogène ou un radical méthyle sont particulièrement intéressants. Ces nouveaux oxydes

d'amines peuvent se préparer selon les méthodes classiques de préparation des oxydes d'amines, par exemple par réaction des amines correspondantes avec du peroxyde d'hydrogène (voir p. ex. Kirk Othmer, 3^e édition, vol. 2, pp. 259 à 271).

5 Les amines utilisables pour la préparation des oxydes d'amines selon l'invention, c'est-à-dire les produits de formule générale:



dans laquelle a, p, n, R₁, R₂ et R₃ ont la même signification que ci-dessus, ont été précédemment décrits par la titulaire, par exemple dans le brevet français N° 2088594. Ces sulfamidoamines peuvent constituer des matières premières intéressantes pour la fabrication de tensio-actifs fluorés de type cationique ou amphotère. On a ainsi décrit, dans les brevets français Nos 2084888, 2088941, 2128028 et 2390426, les tensio-actifs obtenus par quaternarisation de ces amines avec des halogénures d'alkyle, c'est-à-dire des tensio-actifs cationiques et des bétaïnes obtenues par quaternarisation des mêmes amines avec des sels d'acide halogénocarboxylique, des lactones aliphatiques saturées ou des acides α-éthyléniques. Les trois formules ci-dessous représentent des exemples caractéristiques de ces différents produits:



Ces tensio-actifs fluorés permettent d'abaisser de façon notable la tension superficielle des solutions aqueuses et peuvent ainsi être utilisés comme agents mouillants, moussants, émulsifiants, dispersants. En raison de l'abaissement important de la tension superficielle qu'ils entraînent dans l'eau, ces produits ont aussi été utilisés pour la fabrication de compositions tensio-actives susceptibles de servir de base dans l'élaboration de mélanges extincteurs destinés à la lutte contre les incendies d'hydrocarbures.

La titulaire a constaté que les oxydes d'amines selon l'invention ont des propriétés tensio-actives nettement meilleures que celles des produits cationiques ou amphotères cités ci-dessus. Ces différences sont illustrées par les résultats des mesures d'abaissement de tensions superficielles de solutions aqueuses indiquées dans le tableau I.

Tableau I

N°		Tensions superficielles de solutions aqueuses à 0,1% de produits fluorés (dyn/cm à 20°C)
1	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH C}_3\text{H}_6 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^{\ominus}$	27
2	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH C}_3\text{H}_6 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$	17
3	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH C}_3\text{H}_6 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$	17
4	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^{\ominus}$	16,8
5	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH C}_3\text{H}_6 \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	13,4

Les bonnes propriétés tensio-actives des oxydes d'amines selon l'invention peuvent aussi être mises en évidence par leur faculté de former un film à la surface d'un hydrocarbure lorsqu'on dépose une solution aqueuse de tensio-actif sur l'hydrocarbure. Il est connu, d'après les brevets français Nos 1405794 et 2009827, que les solutions aqueuses de tensio-actifs qui forment un film à la surface des hydrocarbures peuvent être utilisées comme agents extincteurs. Le pouvoir filmogène d'une solution aqueuse tensio-active est lié à sa tension superficielle γ_B , à la tension superficielle de l'hydrocarbure γ_A et à la tension interfaciale γ_{AB} entre les deux milieux par la relation:

$$S = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB})$$

Le pouvoir filmogène est d'autant meilleur que le coefficient d'étalement S présente une valeur positive plus élevée. Les solutions aqueuses tensio-actives s'étaleront donc d'autant mieux que leur tension superficielle et leur tension interfaciale par rapport à l'hydrocarbure présenteront des valeurs moins élevées.

L'efficacité d'un agent extincteur filmogène dépend en particulier de la rapidité d'étalement du film qui peut être évaluée d'après le test de vitesse d'étalement, c'est-à-dire le temps mis par un volume déterminé de solution tensio-active pour recouvrir entièrement une certaine surface de l'hydrocarbure. Cette vitesse peut être déterminée de la façon suivante:

Une coupelle de verre de 120 mm de diamètre est remplie à moitié avec l'hydrocarbure de référence. On dépose 0,1 cm³ de la solution tensio-active au centre de la nappe hydrocarbonée. La différence de pouvoir réflecteur permet de suivre la progression du film fluoré et de mesurer ainsi le temps nécessaire, en secondes, pour obtenir le recouvrement complet de la surface. Ce test d'étalement est réalisé avec des solutions de tensio-actifs à différentes concentrations (exprimées en milligrammes de fluor par 100 cm³ de solution) dans l'eau douce et dans l'eau de mer. Trois solvants de référence ont été utilisés, de tensions superficielles différentes:

cyclohexane: $\gamma_A = 25,3$ dyn/cm à 20°C

essence F: $\gamma_A = 22,4$ dyn/cm à 20°C

n-hexane: $\gamma_A = 18,4$ dyn/cm à 20°C

Dans le cas où le solvant de référence est l'essence F ou l'hexane, sur lesquels l'étalement est plus difficile à obtenir que sur le cyclohexane, le volume de solution déposé sur le solvant est porté à 0,5 cm³.

L'eau de mer utilisée pour ces essais est de l'eau de mer synthétique correspondant à la composition suivante:

1,1% de MgCl₂, 6H₂O

0,16% de CaCl₂, 2H₂O

0,4% de Na₂SO₄

2,5% de NaCl

95,84% d'eau distillée

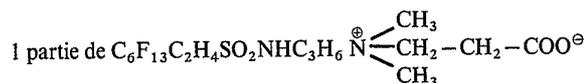
L'oxyde d'amine correspondant au produit N° 5 du tableau I a d'excellentes propriétés filmogènes illustrées par le test de vitesse d'étalement dont les résultats sont indiqués dans le tableau II. Les temps nécessaires pour obtenir l'étalement complet sont indiqués en secondes et la lettre p signifie que l'étalement n'était que partiel.

Tableau II

Concentration de la solution tensio-active (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
86	11,5	19,5	22,5	36,5
69	14	21	26	43
52	18,5	27,5	40	p
34	p	p	p	—

Bien qu'il n'y ait aucun étalement sur hexane, même à une concentration de 250 mg de fluor pour 100 cm³ de solution, ces résultats peuvent être considérés comme excellents car, dans la pratique, la plupart des composés tensio-actifs fluorés décrits dans la littérature ne permettent pas de former des films durables sur des hydrocarbures dont la tension superficielle est inférieure à celle du cyclohexane. Ainsi les produits Nos 2 et 3 du tableau I ne forment pas de film sur essence F, et ne s'étalent entièrement sur cyclohexane que pour les concentrations de 86 et 69 mg de fluor pour 100 cm³ et en 40 à 60 s.

Les dérivés amphotères tels que les produits Nos 2, 3 et 4 du tableau I ne sont ainsi pas utilisables tels quels dans les compositions extinctrices. Il est par contre possible de les utiliser pour cette application en les associant par exemple avec d'autres tensio-actifs fluorés. De telles compositions sont décrites dans le brevet français N° 2308674. Il est aussi possible de les utiliser en association avec des tensio-actifs non fluorés comme ceux décrits dans le brevet français N° 2009827. L'addition d'un tensio-actif non fluoré à une solution aqueuse d'un tensio-actif fluoré permet en effet d'abaisser la tension interfaciale entre la solution aqueuse et l'hydrocarbure et d'augmenter le coefficient d'étalement. Différents types de tensio-actifs hydrocarbonés peuvent ainsi être utilisés pour améliorer l'étalement des solutions aqueuses de tensio-actif fluoré sur les hydrocarbures et aussi bien les tensio-actifs ioniques que les tensio-actifs non ioniques peuvent fournir de bons résultats. Cette synergie des tensio-actifs fluorés et non fluorés peut être illustrée par le pouvoir filmogène indiqué dans le tableau III d'une composition aqueuse constituée de:



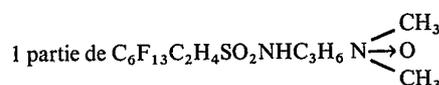
3 parties de tensio-actif non ionique vendu sous la marque Triton X 100 (octylphénol éthoxylé à 10 groupements oxyde d'éthylène de la société Rohm & Haas)

Tableau III

Concentration en tensio-actif fluoré (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
86	3,5	5	1,5	2,5
69	3	10	1,5	2,5
52	5	19	2	3,5
34	9	p	4	9,5
17	p	—	p	p

A la concentration de 86 mg de fluor pour 100 cm³ de solution, la composition ci-dessus à base de produit N° 3 du tableau I forme un film sur hexane, mais ce film ne s'étale que très partiellement.

Cette amélioration considérable des propriétés d'étalement par addition d'un tensio-actif non fluoré est aussi valable dans le cas des oxydes d'amines selon l'invention et même, dans ces conditions, les propriétés filmogènes des oxydes d'amines sont très supérieures à celles des tensio-actifs fluorés cités ci-dessus. Ainsi, une composition aqueuse constituée de:



3 parties de Triton X 100 a fourni les résultats d'étalement indiqués dans le tableau IV

Tableau IV

Concentration en tensio-actif fluoré (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
86	1	1	1,5	1,5
69	1	1	1,5	1,5
52	1	1,5	2	2
34	1,5	1,5	4	4
17	11,5	11	15	10

La comparaison des tableaux III et IV permet de confirmer la supériorité des oxydes d'amines selon l'invention, d'autant plus que la dernière composition contenant l'oxyde d'amine et le tensio-actif non ionique s'étale complètement sur l'hexane à la concentration de 86 mg de fluor pour 100 cm³ en 7,5 s en milieu eau douce et en 23 s en milieu eau de mer. La composition identique avec le tensio-actif amphotère N° 3 du tableau I à la place de l'oxyde d'amine ne permet pas d'obtenir, à la même concentration, un étalement complet sur hexane.

La supériorité des oxydes d'amines sur ces dérivés amphotères est d'autant plus remarquable que ces derniers produits peuvent déjà être considérés comme des tensio-actifs fluorés permettant d'obtenir d'excellents extincteurs. Le produit industriel Light Water FC 203 de la société Minnesota Mining & Manufacturing Co., qui est probablement l'une des compositions les plus utilisées dans ce domaine, a par exemple, à taux de fluor égal, des propriétés filmogènes légèrement moins bonnes que celles du dérivé amphotère associé avec le Triton X 100. Ses résultats d'étalement (tableau V) sont par contre très nettement inférieurs à ceux des oxydes d'amines (tableau IV).

Tableau V

Concentration en FC 203 (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
86	5,5	6,5	5	8,5
69	6,5	11,5	7	11
52	17	27,5	13	19
34	p	p	35	50
17	—	—	p	p

Les oxydes d'amines selon l'invention peuvent ainsi trouver une application dans le domaine des agents extincteurs du type AFFF (Aqueous Foam Forming Film), surtout en association avec d'autres tensio-actifs fluorés ou non fluorés. Le concentré pour extincteur peut contenir par ailleurs d'autres additifs connus tels que les agents moussants (tensio-actif hydrocarbonés), les antigels, les solvants et stabilisants de mousse, les agents chélatants, les inhibiteurs de corrosion et des électrolytes. La composante génératrice de mousse peut aussi être constituée par des hydrolysats de protéine, car ces nouveaux tensio-actifs, en raison de leur nature chimique, sont particulièrement bien compatibles avec les émulseurs protéiniques.

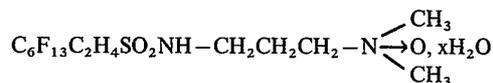
Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1:

Dans un réacteur contenant 512 g de



500 g d'éthanol à 95% et 200 g d'eau, on introduit sous agitation, à 35°C, 100 g de peroxyde d'hydrogène à 70%. Le mélange est ensuite maintenu pendant 24 min à cette température et sous agitation. On introduit ensuite 1 g de charbon actif et chauffe à reflux pendant 2 h. Le mélange est ensuite filtré et, par évaporation sous vide, on obtient 547 g d'un solide blanc, fondant avec décomposition entre 135 et 138°C et identifié, par spectrométrie de masse, par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, comme étant l'oxyde d'amine hydraté:



Par dosage chimique, c'est-à-dire par titrage de ce produit avec de l'acide chlorhydrique avant et après transformation de l'amine résiduelle en sel d'ammonium quaternaire par réaction avec de l'iode de méthyle, on a obtenu les valeurs suivantes:

teneur en amine tertiaire non transformée: < 1%

teneur en oxyde d'amine: 88,5%

Les tensions superficielles de solutions aqueuses de ce produit sont les suivantes à 20°C:

1000 ppm d'oxyde d'amine: 13,4 dyn/cm

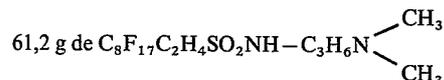
100 ppm d'oxyde d'amine: 13,4 dyn/cm

10 ppm d'oxyde d'amine: 29 dyn/cm

Les bonnes propriétés d'étalement de cet oxyde d'amine sont illustrées dans les tableaux II et IV.

Exemple 2:

Selon la même méthode que celle décrite dans l'exemple 1, mais en engageant:

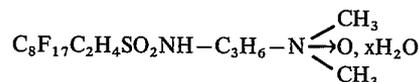


50 g d'éthanol 95%

20 g d'eau

20 g de H₂O₂ à 70%

on a obtenu 66 g d'oxyde d'amine hydraté de formule:



titrant, par analyse chimique:

1% d'amine résiduelle non transformée,

85% d'oxyde d'amine.

Les tensions superficielles de solutions aqueuses de ce produit, à 20°C, sont les suivantes:

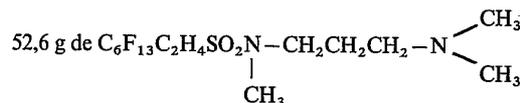
1000 ppm d'oxyde d'amine: 17 dyn/cm

100 ppm d'oxyde d'amine: 21,9 dyn/cm

10 ppm d'oxyde d'amine: 24,8 dyn/cm

Exemple 3:

Selon le même procédé que celui de l'exemple 1, mais en engageant:

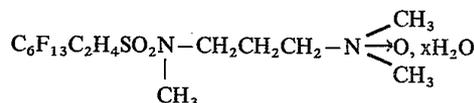


50 g d'éthanol 95%

20 g d'eau

10 g de H₂O₂ à 70%

on a obtenu 57 g d'oxyde d'amine hydraté de formule:



Les tensions superficielles de solutions aqueuses de ce produit sont les suivantes à 20°C:

1000 ppm d'oxyde d'amine: 16,3 dyn/cm

100 ppm d'oxyde d'amine: 16,3 dyn/cm

Ce produit a été contrôlé en formulation extinctrice, selon le test d'étalement décrit ci-dessus, en mélange avec du Triton X 100 (3 parties de Triton X 100 pour 1 partie d'oxyde d'amine).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.

Tableau VI

Concentration en oxyde d'amine (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
86	1	1,5	1	1
69	1	2	1	1
52	1	2	1,5	1
34	2	4,5	2,5	2,5
17	15	p	14	17

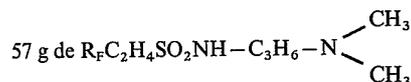
Exemple 4:

Selon le même procédé que celui décrit pour l'exemple 1, on a engagé:

50 g d'éthanol 95%

20 g d'eau

10 g de H₂O₂ à 70%



La sulfamidamine utilisée pour cet essai est un mélange de différents homologues, où la chaîne fluorée R_F contient 4 à 14 atomes de

carbone. La composition pondérale du produit engagé était la suivante (%):

dérivé en C₄F₉ 1

dérivé en C₆F₁₃ 50

dérivé en C₈F₁₇ 31

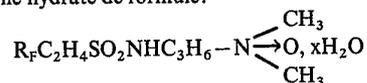
dérivé en C₁₀F₂₁ 10

dérivé en C₁₂F₂₅ 4

dérivé en C₁₄F₂₉ 2

et la masse moléculaire moyenne 570.

On a ainsi obtenu 61 g de solide blanc identifié comme étant l'oxyde d'amine hydraté de formule:



et titrant par analyse 82% d'oxyde d'amine. La teneur en amine libre était de 1,6%. Les tensions superficielles des solutions aqueuses de ce produit sont les suivantes, à 20°C:

1000 ppm: 17 dyn/cm

100 ppm: 21,9 dyn/cm

10 ppm: 24,8 dyn/cm

Les résultats du test des vitesses d'étalement décrit ci-dessus pour un mélange de 1 partie d'oxyde d'amine et 3 parties de Triton X 100 sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Concentration en oxyde d'amine (mg fluor/100 cm ³)	Solution eau douce		Solution eau de mer	
	Cyclohexane	Essence F	Cyclohexane	Essence F
84	2	4	4,5	7
69	3	4,5	7,5	9
52	4	7,5	10,5	13,5
34	7,5	12,5	26,5	29
17	p	p	p	p