Numéro de publication:

0 079 273

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82401996.2

(51) Int. Cl.3: F 42 B 4/30

(22) Date de dépôt: 28.10.82

(30) Priorité: 10.11.81 FR 8120996

- (43) Date de publication de la demande: 18.05.83 Bulletin 83/20
- (84) Etats contractants désignés: BE DE FR GB IT

71 Demandeur: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET **EXPLOSIFS**

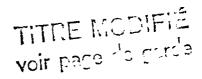
12, quai Henri IV F-75181 Paris Cedex 04(FR)

- (72) Inventeur: Autret, Lucien 7, rue de Commana F-29230 Saint-Sauveur(FR)
- (72) Inventeur: Godfrin, Jean-Philippe Pors-Guen F-29213 Plougastel Daoulas(FR)

(54) Artifice pyrotechnique éclairant à fragmentation.

57) Artifice pyrotechnique destiné à émettre un flux lumineux à partir de multiples sources ponctuelles mobiles, notamment à l'occasion des spectacles de feux d'artifices.

L'artifice pyrotechnique éclairant est constitué par une enveloppe contenant un bloc de composition pyrotechnique réalisée à partir d'au moins un liant polymérisé, un oxydant et un métal combustible. Afin d'obtenir l'éclatement de la composition en une multitude de fragments incandescents lors de la mise à feu de l'artifice, la composition pyrotechnique est réalisée à partir d'un liant du type phénoplaste et d'un oxydant dont la granulométrie est inférieure à 150 micromètres, et le bloc dont la plus faible dimension est supérieure à 15 millimètres a subi un refroidissement rapide qui crée des tensions internes et des amorces de rupture au sein de cette composition.



1

Artifice pyrotechnique éclairant autodispersable

5

20

25

L'invention concerne un artifice pyrotechnique éclairant, destiné à émettre un flux lumineux à partir de multiples sources ponctuelles mobiles, notamment à l'occasion des spectacles de feux d'artifices, cet artifice pyrotechnique étant constitué par une enveloppe qui contient une composition pyrotechnique solide réalisée à partir d'au moins un liant polymérisé, un oxydant et un métal combustible.

Les artifices pyrotechniques comportant une enveloppe externe incombustible ou difficilement combustible sont d'utilisation courante, et par exemple les feux de Bengale sont très souvent constitués par un tube de carton épais dans lequel est coulée et solidifiée la composition pyrotechnique éclairante qui adhère totalement à cette enve-15 loppe.

Les compositions pyrotechniques éclairantes à liant polymérisé sont connues, et par exemple le brevet français 2 248 252 se rapporte à de telles compositions qui présentent une haute efficacité lumineuse et qui utilisent un liant pouvant être soit un polybutadiène carbo-xylique, soit un silicone, de telles compositions étant destinées à être conformées en cylindre, afin de constituer des torches de signalisation ou des artifices éclairants qui présentent une grande durée de fonctionnement puisque ces compositions brûlent en couches parallèles, comme le ferait un propergol, et que la vitesse de combustion est faible, généralement inférieure à 2 millimètres par seconde.

La présente invention a pour but de réaliser des artifices pyrotechniques dont la composition éclate en une multitude de fragments incandescents après la mise à feu, les différents fragments continuant de brûler et d'émettre des étincelles avec une lueur vive qui marque leurs trajectoires aériennes, l'ensemble constituant une immense étoile ou une immense gerbe scintillante, et, l'invention se caractérise en ce que d'une part la composition pyrotechnique est réalisée à partir d'un liant du type phénoplaste et d'un oxydant dont la granulométrie est inférieure à 150 micromètres, et que d'autre part la plus faible dimension du bloc est supérieure à 15 millimètres, ce bloc ayant subi un refroidissement rapide après polymérisation, qui crée des tensions internes et des amorces de rupture au sein de cette composition.

Selon un mode de réalisation qui facilite la fragmentation de la composition pyrotechnique, cette composition n'adhère que partiellement à l'enveloppe, de manière à ce que la mise à feu s'effectue non seulement sur la surface libre de la composition, mais également dans les zones de non adhérence à l'enveloppe, ce qui a pour effet de créer des zones locales de surpression latérale qui favorisent l'éclatement du bloc initial de composition en une multitude de fragments. Selon le mode de réalisation habituel, l'enveloppe est cylindrique et présente un diamètre interne supérieur à 20 millimètres pour les compositions les plus performantes, à comminution aisée, et supérieure à 30 millimètres pour les compositions à comminution courante.

Plus particulièrement le liant phénoplaste est une résine phénolique alcaline qui polymérise à une température supérieure à 140° C. En effet, il a été constaté au cours des essais que les résines qui catalysent en milieu acide et les résines Phénol-Formol-Résorcine ne permettent que difficilement l'obtention de compositions autodispersables, et nécessitent un traitement thermique beaucoup plus important et difficilement reproductible. Au cours de ces essais il a été également découvert qu'en dessous d'une température de polymérisation de 140° C, l'effet d'autodispersion s'atténuait considérablement, et cela d'autant plus que la résine phénolique est très

alcaline et est très condensée, la condensation étant en rapport direct avec la longueur de la chaîne moléculaire du prépolymère et donc avec la viscosité initiale de ce prépolymère.

5 Avantageusement le liant phénoplaste non polymérisé présente une concentration inférieure à 60 % et constitue de 25 à 45 % du poids total de la composition pyrotechnique. La concentration est le pourcentage de produits solides par rapport au solvant, ce solvant pouvant notamment être de l'eau, de l'alcool ou du formol, et un taux de concentration inférieur à 60 % permet d'obtenir un retrait de polymérisation suffisant pour produire des décollements entre la composition polymérisée et l'enveloppe qui entoure partiellement cette composition, ce qui facilite l'éclatement ultérieur du bloc de composition polymérisée. Les essais réalisés ont permis de constater que les proportions de liant phénoplaste dans la composition avaient 15 une influence directe sur la fragmentation du bloc polymérisé au moment de la mise à feu et, il a été observé d'une part qu'en dessous de 25 % de liant la plus grande partie des compositions préparées n'éclataient plus, même lorsque la concentration était inférieure à 50 % et que la vitesse de refroidissement était augmentée, et d'autre 20 part, qu'au dessus de 45 % de liant, le gonflement au cours de la polymérisation était tel que des fentes profondes risquaient d'apparaitre dans la composition, ce qui affaiblit sa résistance mécanique et nuit aux possibilités de transport ou de stockage.

25

30

35

Plus particulièrement, le liant phénoplaste est combiné à un oxydant choisi dans le groupe des perchlorates à caractère alcalin, et plus particulièrement au perchlorate de potassium, introduit dans des proportions comprises entre 40 % et 60 % du poids total de la composition. La granulométrie de l'oxydant est l'un des paramètres essentiels qui permet le réglage de l'effet d'éclatement, et préférentiellement la granulométrie est inférieure à 100 micromètres et même à 70 micromètres lorsque le refroidissement de la composition n'est pas assez rapide ou lorsque des blocs d'un diamètre inférieur à 50 millimètres veulent être obtenus.

Plus particulièrement le liant phénoplaste est combiné à un métal

combustible qui constitue de 10 % à 30 % du poids total de la composition pyrotechnique, et le métal combustible peut être de l'aluminium passivé tel que l'aluminium oxydé ou chromaté superficiellement.

5

10

Avantageusement la composition pyrotechnique est polymérisée en place dans l'enveloppe extérieure, mais il est alors souhaitable que le liant soit une résine phénolique alcaline dont la température de polymérisation est supérieure à 140°C, et cette enveloppe extérieure est commodément constituée par un tube cylindrique muni d'un fond. Selon une autre forme de réalisation de l'invention, des blocs cylindriques de composition polymérisée peuvent être rapportés dans des enveloppes extérieures, mais il est alors avantageux que d'une part un jeu d'au moins quelques dixièmes de millimètre soit ménagé, et que d'autre part un collage discontinu soit effectué entre ce bloc et cette enveloppe de manière à ménager des zones d'inflammation latérale, les zones de non adhérence devant être d'autant plus importantes en surface que la plus petite dimension du bloc est faible.

20

25

30

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, après le délai de polymérisation du liant, effectuée en étuve, l'artifice est immédiatement placé à l'air libre, les différents artifices étant suffisamment éloignés les uns des autres pour que les interactions thermiques soient négligeables. Les tensions internes et les amorces de rupture, constituées par des microfissures qui déterminent un réseau tridimensionnel de craquelures, peuvent être augmentées soit en choisissant une résine phénolique alcaline qui polymérise à plus haute température, soit en effectuant un refroidissement plus rapide après polymérisation, par exemples, en plaçant les artifices dans un courant d'air à température ambiante, ou en plaçant les artifices dans des alvéoles ménagées dans des plaques métalliques qui sont partiellement plongées dans un liquide réfrigérant.

35 Les avantages obtenus grâce à cette invention résident essentiellement dans la répartition de la source lumineuse au sein d'un très grand volume. Une telle répartition peut être notamment utilisée dans le cadre d'un spectacle de feu d'artifice pour constituer des "embrasements" très vastes qui s'apparentent aux fontaines lumineuses puisque chaque fragment du bloc initial émet de multiples étoiles, qui restent allumées quelques secondes ou quelques fractions de secondes, et qui marquent ainsi le sillage de ces fragments. Cette répartition de la source lumineuse dans un très grand volume peut également être utile pour une illumination intense de courte durée, généralement inférieure à 5 secondes, qui atténue les ombres portées, et, des applications peuvent être envisagées soit pour l'éclairage de monuments, ou de sites dans le cadre d'un spectacle "son et lumière" utilisant des artifices, soit pour l'éclairage temporaire d'un "champs de bataille".

5

10

15

20

25

30

35

Dans ce qui suit, l'invention est exposée plus en détail à l'aide de quelques exemples de réalisation appartenant au domaine préférentiel.

Les meilleures propriétés d'éclatement et d'autodispersion ont été obtenues avec des compositions du type : résine phénolique, perchlorate alcalin et métal combustible, lorsque l'on utilise d'une part une résine phénolique légèrement alcaline dont la prise en masse s'effectue au dessus de 140°C, et que d'autre part la composition solidifiée est ramenée rapidement à la température ambiante. Les travaux effectués ont permis de sélectionner les autres constituants les plus appropriés et de déterminer leurs proportions respectives, et les meilleurs résultats aux niveaux de la répartition et de l'intensité de la source lumineuse ont été obtenus en utilisant le perchlorate de potassium et l'aluminium passivé, les limites pondérales étant les suivantes :

- 25 à 45 % de résine phénolique légèrement alcaline et faiblement condensée durcissant à une température supérieure à 160°C,
- 40 à 60 % de perchlorate de potassium,
- 10 à 30 % d'aluminium oxydé,

et les proportions relatives de ces constituants étant définies par les relations :

20 %
$$< \frac{\text{Al}}{\text{KClO}_4} < 60$$
 %, et , 30 % $< \frac{\text{Al}}{\text{Résine}} < 80$ %

En ce qui concerne la fabrication des artifices selon la présente invention, il faut noter que la composition non polymèrisée se présente sous l'aspect d'un liquide plus ou moins épais coulable, ou d'une pâte molle injectable, ce qui offre une grande sécurité de fabrication puisque la composition fluide est difficilement inflammable et qu'aucune évacuation importante de solvant n'est à prévoir. De plus, dans le domaine préférentiel défini ci-dessus, toutes les compositions sont coulables et ne nécessitent pour la plupart qu'un refroidissement à l'air libre après la polymérisation en étuve, l'utilisation d'air pulsé ou de bacs de réfrigération pouvant néan-

1'utilisation d'air pulsé ou de bacs de réfrigération pouvant néanmoins être nécessaires pour des compositions proches des limites du domaine préférentiel.

Ce domaine préférentiel de l'invention écarte donc les liants phénoplastes qui catalysent en milieu acide, car ces liants conduisent à une dispersion très réduite et non instantanée, l'artifice tendant alors à se comporter plus comme une fontaine éclairante à combustion frontale irrégulière que comme un bloc autodispersable; de plus l'utilisation d'un système catalytique acide impose d'utiliser de l'aluminium rigoureusement passivé afin d'éviter l'attaque par l'acide, et le dégagement d'hydrogène qui accentue le gonflement au moment de la polymérisation nuit à une polymérisation homogène et reproductible. La résine phénolique commercialisée par la Société française CDF-CHIMIE sous la référence 1221 constitue un exemple de liant avec lequel il est très difficile de réaliser d'une manière satisfaisante l'invention.

Le domaine préférentiel de l'invention écarte également les résines phénoliques très alcalines et très condensées autodurcissantes à 120°C car de telles résines, par exemple celle commercialisée par la Société HOECHST sous la référence PHENODUR PW 799, provoquent un gonflement important de la pâte en cours de polymérisation, mais l'artifice obtenu ne se fragmente que partiellement et irrégulièrement, notamment lorsque le refroidissement rapide n'est effectué qu'à l'air libre.

25

Dans le domaine préférentiel de l'invention, l'une des résines permettant d'obtenir les meilleurs résultats est la résine commercialisée par la Société HOECHST sous la référence PHENODUR PW 759. C'est une résine qui utilise l'eau comme solvant, ce qui est particulièrement avantageux au niveau de la sécurité, qui est autodurcissante en une heure à 170°C, qui est légèrement alcaline, qui présente une concentration de 50 %, et qui est faiblement condensée. Il faut toutefois noter que l'aluminium brut est légèrement attaqué par cette résine et qu'il est donc préférable d'utiliser de l'aluminium passivé pour obtenir un effet lumineux plus spectaculaire. La nature, le taux et la qualité du métal combustible à utiliser sont essentiellement déterminés par les effets lumineux recherchés par l'homme de l'art, et, par exemple, en choisissant comme base un taux de 13 % d'aluminium fin oxydé superficiellement, combiné au perchlorate de potassium d'une granulométrie de 40 µm et à la résine HOECHST référence PW 759, les différents exemples ci-dessous illustrent les possibilités de mise en oeuvre :

	:	. EXEMPLES	1	:	2	:	3	:	4	:	5	:
20	:	Résine PW 759	44	:	37	:	33	:	30	:	27	:
	:	K Cl O ₄	: 43	:	50	:	54	:	57	:	60	:
	:	Al	: 13 :	:	13	:	13	:	13	:	13	:

Les essais ont été réalisés en coulant ces compositions données en exemple dans des tubes de carton de 1,5 mm d'épaisseur, munis d'un fond rapporté également en carton, dont le diamètre intérieur est de 34 millimètres et la hauteur de 50 millimètres, le poids de composition étant de 45 grammes par tube, ce qui correspond à un remplissage initial sensiblement égal aux trois quarts du volume interne des tubes. Après polymérisation en étuve à une température de 170°C pendant une heure, les artifices sont extraits de l'étuve et passent brutalement de 170°C à 18°C dans un local aéré, ces artifices étant espacés les uns des autres d'environ 25 centimètres et étant disposés sur un même plan.

Ce refroidissement rapide qui suit le gonflement de la résine au cours de la polymérisation crée des contraintes dans le bloc qui se contracte, et cet effet déclanche deux réactions : d'une part le bloc de composition se décolle partiellement des parois de quelques dixièmes de millimètres évitant l'inhibage du bloc par le tube de carton, et d'autre part le bloc de composition se fendille d'une manière aléatoire en créant ainsi une sorte de réseau tridimensionnel qui favorisera la séparation en fragments au moment de la mise à feu. Le gonflement au cours de la polymérisation est très important puisqu'il 10 peut atteindre le quart du volume initial, alors que la contraction par refroidissement est beaucoup plus faible, cependant c'est la phase de refroidissement qui est essentielle pour obtenir l'éclatement du bloc et ce sont ces conditions de refroidissement qui doivent être adaptées pour optimiser l'effet recherché, le régime initial d'éclatement plus ou moins proche d'une explosion interne étant provoqué par la très grande surface de combustion initiale offerte par les fentes internes et les zones décollées du carton, qui assurent la mise en pression initiale et déterminent l'éclatement du bloc de composition. Ce phénomène d'éclatement dépend également de la 20 granulométrie de l'oxydant et de la plus faible dimension du bloc, l'éclatement étant favorisé par une granulométrie fine, inférieure à 70 micrométres, et par l'augmentation de la plus faible dimension, si possible au delà de 25 millimètres.

La mise à feu des artifices d'essais a été effectuée avec une simple mèche étoupille en contact avec la surface libre du bloc cylindrique de composition, mais tout autre moyen de mise à feu couramment utilisé par les artificiers peut être utilisé, notamment une charge relais, une amorce, ou un retard pyrotechnique.

30

35

Les mises à feu des artifices des exemples n° 2, 3 et 4 déterminent de véritables explosions instantanées qui projètent dans un rayon de 40 mètres des petits fragments incandescents et très brillants. Le nombre de fragments et les directions de projections sont aléatoires, mais il se produit des effets de compensation entre les milliers de fragments éjectés, et les effets globaux sont très bien reproduc-

tibles. Chaque fragment incandescent est accompagné d'un sillage d'étoiles qui restent quelques secondes allumées, et la combustion des fragments les plus gros peut atteindre 5 secondes.

La fabrication de l'artifice n° 1 entraîne un gonflement trop important au cours de la polymérisation ce qui conduit à de moins bonnes propriétés mécaniques, quant aux artifices de l'exemple n° 5, le refroidissement à l'air libre ne convient plus, car le bloc brûle avec de fortes projections d'éléments incandescents, ce qui entraîne un effet esthétique appréciable, mais l'artifice n'éclate pas de façon significative et repétitive.

L'utilisation d'un taux plus élevé de métal combustible est possible tout en restant dans le domaine préférentiel de l'invention, et des compositions avec 25 % d'aluminium passivé ont été réalisées.

Une composition telle que :

33 % de résine PW 759,

15

20

25

30

35

42 % de perchlorate de potassium (40 μ),

25 % d'aluminium oxydé,

donne entière satisfaction et éclate instantanément lors de la mise à feu lorsque les blocs présentant un diamètre de 30 millimètres ou de 50 millimètres mais, par contre, il a été observé qu'un bloc d'un diamètre de 12 millimètres ne pouvait pas éclater, malgré les différents essais effectués en abaissant la granulométrie du perchlorate, en adoptant une enveloppe résistante, ou en trempant les blocs à la sortie de l'étuve de polymérisation. Le taux de résine peut être abaissé jusqu'à 25 %, mais toutefois en dessous d'un taux de 30 % la viscosité commence a être importante pour conserver un procédé de remplissage des enveloppes tubulaires externes par coulée, et un procédé d'injection est alors souhaitable, bien que la présence de bulles au sein de la composition ou entre la composition et l'enveloppe ne constitue pas un inconvénient majeur.

L'artifice pyrotechnique éclairant selon l'invention peut être entouré par un tube résistant qui transforme l'éclatement multidirectionnel en un jet dirigé dont les fragments incandescents et générateurs d'étincelles durables sont projetés à grande distance.

Revendications

25

- 1- Artifice pyrotechnique éclairant constitué par une enveloppe contenant un bloc de composition pyrotechnique réalisé à partir d'au moins un liant polymérisé, un oxydant et un métal combustible, caractérisé en ce que, d'une part la composition pyrotechnique est réalisée à partir d'un liant du type phénoplaste, et d'un oxydant dont la granulométrie est inférieure à 150 micromètres, et d'autre part la plus faible dimension du bloc est supérieure à 15 millimètres, ce bloc ayant subi un refroidissement rapide après polymérisation qui crée des tensions internes et des amorces de rupture au sein de cette composition, de manière à ce que cette composition éclate après la mise à feu de l'artifice.
- 2- Artifice pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition pyrotechnique n'adhère que partiellement à l'enveloppe.
- 3- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1 ou 2 20 caractérisé en ce que l'enveloppe est cylindrique et présente un diamètre interne supérieur à 20 millimètres.
 - 4- Artifice pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant phénoplaste est une résine phénolique.
 - 5- Artifice pyrotechnique selon la revendication 4, caractérisé en ce que la résine phénolique polymérise à une température supérieure à 140°C.
- 30 6- Artifice pyrotechnique selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la résine phénolique est une résine alcaline.
- 7- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que le liant phénoplaste non polymérisé présente une concentration inférieure à 60 %.

8- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1 ou 4, caractérisé en ce que le liant phénoplaste constitue de 25 à 45 % du poids total de la composition pyrotechnique non polymérisée.

- 5 9- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1, 4 ou 8, caractérisé en ce que le liant phénoplaste est combiné à un oxydant choisi dans le groupe des perchlorates à caractère alcalin.
- 10- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1 ou 9

 10 caractérisé en ce que l'oxydant présente une granulométrie inférieure
 à 100 micromètres.
 - 11- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le perchlorate à caractère alcalin est le perchlorate de potassium introduit dans des proportions comprises entre 40 et 60 % du poids total de la composition.
- 12- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que le perchlorate de potassium présente une 20 granulométrie inférieure à 70 micromètres.
- 13- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1, 4 ou 8, caractérisé en ce que le liant phénoplaste est combiné à un métal combustible qui constitue de 10 à 30 % du poids total de la composition pyrotechnique.
 - 14- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1 ou 13, caractérisé en ce que le métal combustible est constitué par l'aluminium passivé.

30

15- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 2, 5 ou 6, caractérisé en ce que la composition pyrotechnique est polymérisée en place dans l'enveloppe extérieure.

16- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1, 2, 3 ou 15, caractérisé en ce que l'enveloppe est constituée par un tube cylindrique muni d'un fond.

17- Artifice pyrotechnique selon l'une des revendications 1 ou 15, caractérisé en ce qu'après le délai de polymérisation du liant, effectuée en étuve, l'artifice est immédiatement placé à l'air libre.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EP 82 40 1996

	DOCUMENTS CONSID	ERES COMME	PERTINEN	TS		
atégorie	Citation du document ave des parti	pesoin,	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)		
A	FR-A-2 471 959 al.) * page 1, lighter lighes 11-16, lighes 21-24; 22-23; page 8, 1	gnes 1-4; p 26-28; pa page 6,	page 4, age 5, lignes	1	F 42 B	4/30
A	GB-A-1 202 390 * en entier *	(ARMSTRONG)	1		
A	FR-A-2 154 213	(BICKFORD	COMP.)			
	* page 8, lignes					
A	US-A-3 736 206 al.) * colonne 6, lic				DOMAINES TE RECHERCHE	
A,D	FR-A-2 248 252	(VAN VOOREI	N)		F 42 B F 21 K C 06 B	
					C 06 D	,
!						
Le	présent rapport de recherche a été é	stabli pour toutes les reve	endications			
	Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvemen 09-02		FISC	Examinateur HER G.H.	
Y:pa au A:ar	CATEGORIE DES DOCUMEN articulièrement pertinent à lui se articulièrement pertinent en com utre document de la même catég rière-plan technologique vulgation non-écrite ocument intercalaire	ul binaison avec un	date de dé D : cité dans la L : cité pour d	pôt ou après c a demande 'autres raison		