

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 805 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

16.02.2000 Bulletin 2000/07

(51) Int Cl.7: **C06D 3/00**

(21) Numéro de dépôt: **99402010.5**

(22) Date de dépôt: **06.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **10.08.1998 FR 9810245**

(71) Demandeur: **ETIENNE LACROIX - TOUS**

ARTIFICES SA

31600 Muret (FR)

(72) Inventeurs:

- **Groc, Philippe**
31410 Lavernose (FR)
- **Grycza, Daniel**
31300 Toulouse (FR)
- **Guelou, Yann**
31600 Muret (FR)

(74) Mandataire: **Ahner, Francis**

CABINET REGIMBEAU

26, avenue Kléber

75116 Paris (FR)

(54) **Composition fumigène à base de dérivés de colophane**

(57) La présente invention a pour objet une composition fumigène oxydo-réductrice contenant un ou plusieurs esters de colophane ou de colophane hydrogé-

née avec un alcool.

Application notamment dans un dispositif de dissuasion.

EP 0 979 805 A1

Description

[0001] La présente invention concerne une composition fumigène oxydo-réductrice contenant un ou plusieurs dérivés esters de colophane ou de colophane hydrogénée.

[0002] Le but de la présente invention est de fournir une composition fumigène respectant le cahier des charges suivant :

- les produits utilisés pour constituer la composition fumigène, à savoir l'oxydant de combustion, le réducteur de combustion et l'agent fumigène, sont non toxiques dans les concentrations et les durées d'exposition utilisées,
- lors de sa combustion, la composition fumigène génère une fumée opaque constituée de particules liquides et solides d'une taille comprise entre environ 0,4 μm et environ 0,7 μm ,
- en se refroidissant, les particules liquides se cristallisent, deviennent non visibles après dépôt,
- les particules de combustion n'altèrent aucun matériau, comme les textiles, ni aucun matériel, en particulier informatique.

[0003] Parmi les compositions fumigènes connues générant une fumée opaque par combustion, on peut citer les compositions à base d'acide téréphtalique qui sont non toxiques mais génèrent des poussières visibles, et les compositions à base de colophane qui sont toxiques mais ne génèrent pas de dépôt visible après combustion.

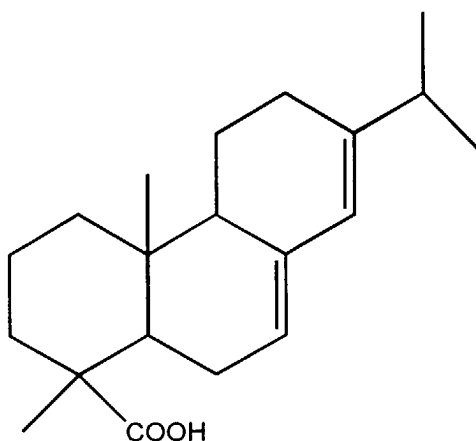
[0004] La présente invention porte sur une composition fumigène, peu toxique, qui ne laisse aucun dépôt visible sur les objets après le tir du fumigène, ce qui est particulièrement utile pour les tirs de fumigène réalisés en vase clos, notamment lorsque le fumigène est utilisé dans un dispositif d'alarme ou pour le contrôle de l'étanchéité de conduits.

[0005] Plus précisément, la présente invention concerne une composition fumigène oxydo-réductrice contenant un oxydant de combustion, un réducteur de combustion et un agent fumigène qui génère des particules lors de sa combustion, caractérisée en ce que l'agent fumigène contient un ou plusieurs esters de colophane ou de colophane hydrogénée.

[0006] Dans la présente invention on entend par « colophane » le résidu résinique de distillation de la térébenthine, qui regroupe les oléorésines extraites des conifères, en particulier des espèces *Pinus maritima*, *Pinus palustris*, *Pinus australis* et *Pinus caribaea*.

[0007] La colophane est un mélange d'acides diterpéniques constitué de

- environ 90 % d'acides résiniques de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ dont les isomères principaux sont l'acide abiétique, l'acide lévopimarique et l'acide dextro-pimarique de formules développées

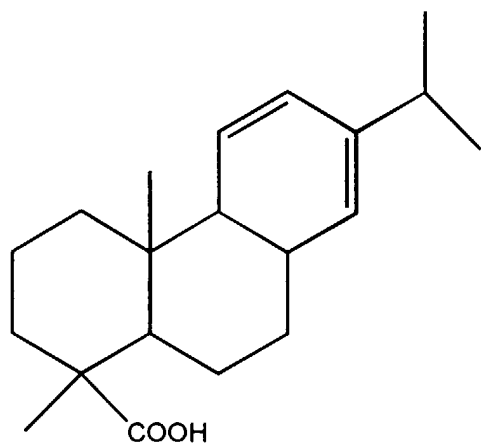


acide abiétique

5

10

15

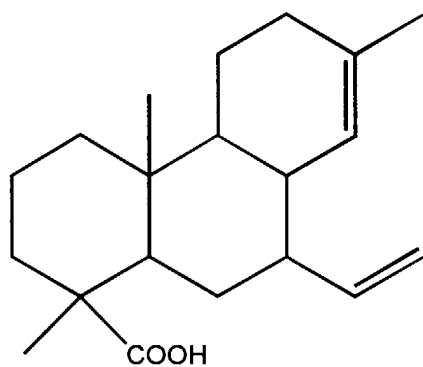


acide lévopimarique

20

25

30



acide destropimarique

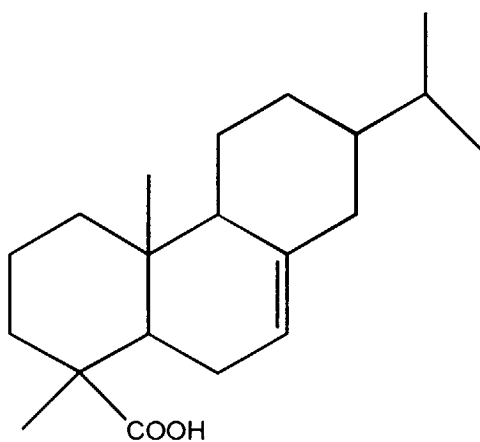
35

- environ 10 % d'un mélange d'acide dihydroabiétique de formule brute $C_{20}H_{32}O_2$ et d'acide déhydroabiétique de formule brute $C_{20}H_{28}O_2$, de formules développées

40

45

50



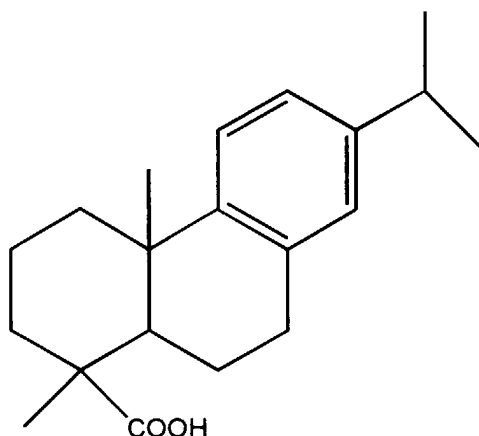
acide dihydroabiétique

55

5

10

15



acide déhydroabiétique

[0008] L'acide abiétique est le principal constituant de la colophane.

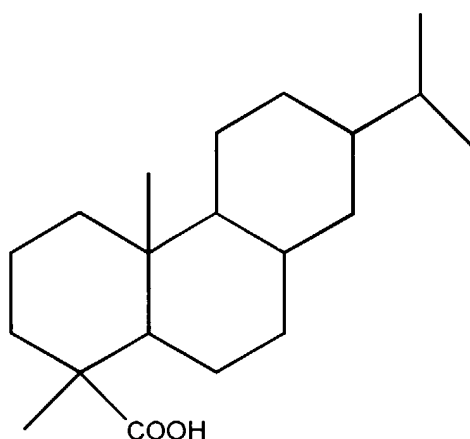
[0009] Dans la présente invention on entend par « colophane hydrogénée » le résultat de l'hydrogénation de la colophane qui est un mélange des acides diterpéniques précédents hydrogénés.

[0010] L'acide abiétique hydrogéné de formule

25

30

35



est le principal constituant de la colophane hydrogénée.

[0011] La composition fumigène selon l'invention contient un ou plusieurs esters de colophane ou de colophane hydrogénée. Le ou lesdits esters sont obtenus à partir de colophane ou de colophane hydrogénée et d'un alcool, qui est de préférence un polyol.

[0012] Le polyol est avantageusement choisi parmi le glycérol et le pentaérythritol.

[0013] La composition fumigène de l'invention contient, en outre, un oxydant de combustion choisi de préférence parmi les chlorates comme le chlorate de potassium.

[0014] La composition fumigène de l'invention contient également un réducteur de combustion, de préférence le lactose.

[0015] La composition fumigène contient avantageusement 30 à 55 % en poids d'agent fumigène, 25 à 40 % en poids d'oxydant de combustion et 20 à 30 % en poids de réducteur de combustion.

[0016] La présente invention a pour objet l'utilisation de la composition fumigène décrite précédemment pour le contrôle de l'étanchéité des conduits, notamment des conduits de cheminée et des tunnels.

[0017] La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition fumigène décrite précédemment dans un dispositif de dissuasion, notamment un système d'alarme anti-intrusion.

[0018] Enfin, la présente invention est utile dans des essais de qualification de fumées, notamment des essais de détection d'incendie.

[0019] La présente invention est illustrée par l'exemple suivant donné à titre non limitatif.

Exemple :

[0020] On prépare une composition fumigène contenant 41 % d'ester de glycérol et de colophane, 26 % de lactose, 28 % de chlorate de potassium et 5 % de carbonate de magnésium.

[0021] La toxicité de la composition fumigène est évaluée en exposant deux lots, constitués chacun de 5 rats mâles et 5 rats femelles, aux produits de combustion de ladite composition fumigène.

[0022] Le premier lot est exposé pendant une heure, et le deuxième pendant deux heures à une concentration moyenne en fumigène (mélange de produits solides, liquides, gazeux) comprise entre 2,6 et 2,7 g/m³.

[0023] Après le tir du fumigène, on observe chez les rats une gêne respiratoire immédiatement. Cette gêne respiratoire se traduit par une dyspnée, un nez de couleur brunâtre, une hypersalivation et une respiration bruyante.

[0024] Cette gêne est plus importante chez les animaux du deuxième lot qui sont exposés deux heures, ce qui traduit un effet dose (durée d'exposition plus importante).

[0025] La gêne respiratoire disparaît, pour les deux lots, au bout de 24 heures.

[0026] Les animaux sont observés pendant 14 jours suite à leur exposition. Aucune anomalie macroscopique n'est constatée sur les animaux à la fin des 14 jours d'observation.

[0027] Un complément d'étude de toxicité a également été conduit à des concentrations en fumigène plus élevées. En effet, après avoir testé une concentration d'environ 3g/m³ pendant une à deux heures, la Demanderesse s'est intéressée aux effets d'une forte concentration d'environ 8g/m³, pendant une durée courte d'exposition de 15 minutes.

[0028] Aucune mortalité n'a été décelée durant l'essai, ni pendant les 15 jours d'observation.

[0029] Comme indiqué précédemment, la composition fumigène selon l'invention trouve également une application dans des essais de qualification de fumées, notamment des essais de détection d'incendie.

[0030] Ces feux types sont considérés comme représentatifs des composants d'un incendie.

[0031] Ces fumigènes ont aussi été testés pour des essais de détection incendie. Dans un premier temps, il a donc fallu réaliser des essais de qualification de la fumée émise par le fumigène, par rapport à la norme européenne EN 54 partie 9 édition de juillet 1982.

[0032] Cette norme définit 6 feux types :

- Un feu ouvert cellulósique produit par 70 bûchettes de bois de hêtre en empilement ouvert allumé par un feu d'alcool (TF 1)
- Un feu couvrant à pyrolyse constitué de 24 bûchettes de bois de hêtre placées sur une plaque chauffante (TF 2)
- Un feu couvrant avec braises produit par du coton (TF 3)
- Un feu ouvert de polyuréthane (TF 4)
- Un feu de 650g d'heptane (TF 5)
- Une feu de 2 000g d'alcool éthylique (TF 6)

[0033] Ces feux types sont considérés comme représentatifs des composants d'un incendie.

[0034] La composition fumigène objet de la présente invention a la particularité d'émettre des fumées représentatives d'un feu du type TF 3.

Revendications

1. Composition fumigène oxydo-réductrice contenant un oxydant de combustion, un réducteur de combustion et un agent fumigène qui génère des particules lors de sa combustion, caractérisée en ce que l'agent fumigène contient un ou plusieurs esters de colophane ou de colophane hydrogénée.
2. Composition fumigène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou lesdits esters sont obtenus à partir de colophane ou de colophane hydrogénée et d'un alcool qui est un polyol.
3. Composition fumigène selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi le glycérol et le pentaérythritol.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxydant de combustion est un sel de chlorate et leur mélange.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le réducteur de combustion est le lactose.

EP 0 979 805 A1

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient 30 à 55 % en poids d'agent fumigène, 25 à 40 % en poids d'oxydant de combustion et 20 à 30 % en poids de réducteur de combustion.

5 7. Utilisation de la composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans un dispositif de dissuasion.

8. Utilisation de la composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour le contrôle de l'étanchéité des conduits, notamment des conduits de cheminée et des tunnels.

10 9. Utilisation de la composition fumigène selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans des essais de qualification de fumées, notamment au cours d'essais de détection d'incendie.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2010

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	LU 85 676 A (RADEMECKER-INTERCHIMIE S.A.) 17 juillet 1986 (1986-07-17) * revendications *	1,7-9	C06D3/00
A	FR 2 089 816 A (LINDESBERGS INDUSTRI AB) 7 janvier 1972 (1972-01-07) * revendications 24,25 *	1,7-9	
A	US H233 H (G.V. TRACY) 3 mars 1987 (1987-03-03) * revendications *	1,7-9	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 24, 11 juin 1990 (1990-06-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 219929z, A. VAMOS ET AL.: "Smoke-generating agent for tightness test of smoke passages." page 178; XP000155896 * abrégé * & HU 49 837 A	1,7-9	
A	B. ELVERS ET AL.: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th revised edition, Vol. A23" 1993, VCH, WEINHEIM, DE XP002099878 * page 81 * * page 84 * * page 86 *	1,7-9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C06D
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
LA HAYE	2 novembre 1999	Schut, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2010

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

02-11-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
LU 85676 A	17-07-1986	AUCUN	
FR 2089816 A	07-01-1972	SE 405112 B	20-11-1978
		CH 574376 A	15-04-1976
		DE 2118346 A	28-10-1971
		GB 1339516 A	05-12-1973
		NL 7105170 A	19-10-1971
US H233 H	03-03-1987	AUCUN	
HU 49837 A		AUCUN	

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82