



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94402180.7**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup> : **C06F 3/00, C06F 3/08,  
C06B 29/02**

㉔ Date de dépôt : **29.09.94**

③① Priorité : **01.10.93 FR 9311725**

④③ Date de publication de la demande :  
**05.04.95 Bulletin 95/14**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**ES FR GB IT SE**

⑦① Demandeur : **SOCIETE NOUVELLE DE  
REALISATIONS INDUSTRIELLES ET  
COMMERCIALES, SO.NO.RIC  
5, avenue de L'Armée Royale  
Casablanca (MA)**

⑦② Inventeur : **El Kettani, Mohammed Abdou  
Villa Tizi N'tichka,  
Allée des Noisetiers  
Anfa Casablanca (MA)**

⑦④ Mandataire : **Martin, Jean-Jacques et al  
Cabinet REGIMBEAU  
26, Avenue Kléber  
F-75116 Paris (FR)**

⑤④ **Composition de boutons d'allumettes, allumettes revêtues d'une telle composition et gratin adapté auxdites allumettes.**

⑤⑦ L'invention concerne une composition de boutons d'allumettes de sûreté ou de non sécurité comprenant un comburant, un combustible, une ou plusieurs charges, caractérisée en ce que le comburant est un mélange d'un oxydant du type perchlorate en faible quantité et de pyrolusite micronisée dans des proportions élevées en substitution de plusieurs autres produits rentrant traditionnellement dans la composition de boutons.

Elle concerne également les allumettes revêtues d'une telle composition.

La présente invention a pour objet une composition de boutons d'allumettes de sûreté ou de non sécurité comprenant un comburant, un combustible et éventuellement une ou plusieurs charges.

Elle concerne également les allumettes revêtues d'une telle composition et les boîtes ou pochettes d'allumettes comportant un gratin approprié pour les allumettes selon l'invention.

5 De manière générale, les compositions de boutons d'allumettes contiennent une proportion majeure en poids de chlorate de potassium en tant que comburant (oxydant) en mélange avec des matériaux combustibles pouvant éventuellement faire office de liant, tel que la gélatine, ou d'agent transfert de flamme, comme le soufre.

D'autres composés rentrent également en faible proportion dans la composition.

10 En tant qu'oxydant complémentaire, on peut citer les oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le bioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , le bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Le bioxyde de manganèse contribue à la fois à la diminution de la température de décomposition du chlorate de potassium, et à l'augmentation du degré de la réaction de combustion des combustibles présents. Il est de ce fait sensibilisateur de la réaction globale qui se produit lors de l'allumage.

15 La composition est complétée par des charges permettant le maintien des cendres avant et après la flamme comme la terre diatomée, le mica, la silice.

Le gratin des frottoirs est formé d'un revêtement constitué d'une proportion majeure en poids de phosphore rouge amorphe, les autres constituants étant notamment le bioxyde de titane et/ou le sulfure d'antimoine comme charges et agents de transfert, une colle (acétate de polyvinyle) comme liant et de la poudre de verre en tant qu'agent de frottement.

20 A partir de ces compositions générales, on distingue les compositions pour boutons et gratins d'allumettes de sûreté et les compositions pour boutons et gratins d'allumettes dites de non sécurité ou plus couramment "strike-anywhere".

Les compositions pour boutons d'allumettes de sûreté sont conçues pour s'enflammer exclusivement par frottement sur le gratin approprié sans aucune possibilité d'allumage par friction sur tout autre corps.

Ces compositions sont notamment caractérisées par une forte proportion de chlorate de potassium (entre 50 et 60 %) dans le cas du bouton d'allumette, ce qui favorise la combustion du bois et par une forte proportion de phosphore rouge amorphe (entre 41 et 45 %) pour le gratin.

30 A titre d'exemple, on donne ci-après des compositions typiques de boutons et de gratins dans le cas des allumettes de sûreté :

35

40

45

50

55

|    | PATE DE LA TETE D'ALLUMETTE                                                     | POURCENTAGE | FONCTION                                                                                                                              |
|----|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | . Chlorate de potassium $\text{KClO}_3$                                         | 50 - 60     | Libère l'oxygène                                                                                                                      |
|    | . Gélatine                                                                      | 9 - 12      | Comburant et liant                                                                                                                    |
|    | . Soufre                                                                        | 5 - 7       | Comburant et agent de transfert de la flamme                                                                                          |
| 10 | . Oxydes de Fer: $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                        | 4 - 6       | Libère l'oxygène                                                                                                                      |
|    | . Bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ )                                       | 4 - 6       | Libère l'oxygène et agent catalyseur et sensibilisateur par la diminution de la température de décomposition du chlorate de potassium |
| 15 | . Sensibilisateurs (bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) | 0.1 - 3     | Agent oxydant et sensibilisateur de la flamme                                                                                         |
|    | . Charges (diatomée, mica, silice)                                              | 25 - 35     | Agent de maintien des cendres avant et après la flamme.                                                                               |
| 20 | GRATIN DU FROTTOIR                                                              | POURCENTAGE | FONCTION                                                                                                                              |
|    | . Phosphore rouge amorphe                                                       | 41 - 45     | Agent de la flamme                                                                                                                    |
| 25 | . Bioxyde de Titane et ou sulfure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )       | 25 - 10     | Charge et agent de transfert.                                                                                                         |
|    | . Colle (acétate de polyvinyle)                                                 | 25 - 35     | Liant                                                                                                                                 |
|    | . Poudre de verre                                                               | 9 - 10      | Effets de frottement.                                                                                                                 |

Ces compositions sont également décrites dans la littérature dont on peut citer la demande de brevet européen EP-A-540 372.

Les compositions pour boutons d'allumettes dites de non sécurité présentent une plus faible proportion de chlorate de potassium qui peut être réduite à 35 % alors que l'on ajoute du sesquisulfure de phosphore ( $\text{P}_4\text{S}_3$ ) dans une proportion de 5 %, le complément étant assuré par les constituants déjà précités.

De même, dans la composition du gratin pour allumettes de non sécurité, la proportion de phosphore rouge peut être réduite à 10 % alors que celle de la colle passe à 40 %, le restant étant fait de charge et du produit de frottement.

En ce qui concerne les allumettes ordinaires dites de non sécurité, elles peuvent s'allumer sur tout corps par simple friction. En effet, le sesquisulfure de phosphate s'enflamme par simple frottement, la combustion se propageant au soufre puis au chlorate qui favorise la combustion du bois.

Toutefois, certains des constituants des compositions précitées bien que participant activement à la combustion présentent de sérieux inconvénients et il est souhaitable de limiter leur présence ou pour certains cas de les éliminer totalement.

C'est le cas notamment du soufre qui bien qu'étant nécessaire pour permettre la première combustion avant celle du bois, a l'inconvénient de donner du gaz sulfureux et de l'anhydride sulfurique proportionnellement à la concentration du soufre dans le bouton. Ces gaz sont connus comme étant très nuisibles pour la santé et pour l'environnement.

De même, il est connu que le bichromate de potassium en brûlant laisse des résidus cancérigènes ou mutagènes ; ce qui constitue un inconvénient très sérieux nécessitant à tout le moins la limitation de la présence de tels composés dans des produits de consommation courante comme les allumettes.

Il est aussi préférable de supprimer la présence d'oxyde de zinc pour éviter toute émanation irritante.

La demande de brevet EP-A-540 372 citée ci-dessus décrit une composition où le soufre est remplacé par du phosphore de fer et où le bichromate de potassium et l'oxyde de zinc ont été supprimés.

La demande de brevet EP-A-252 043 décrit une composition où le bichromate de potassium a été remplacé par le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ).

Enfin, la publication "Utilisation de pyrolusite cubaine dans la produit d'allumettes" J. Prieto, CIENCIAS, vol. 27, ser. 3, pp. 1-19, propose de remplacer le bichromate de potassium par de la pyrolusite. Les compo-

tions rassemblées à la page 5, tableau 3, comportent 50 % de chlorate de potassium, 1 % de pyrolusite, 5 à 8 % de soufre et 3,4 % d'oxyde de zinc.

Néanmoins, ces compositions présentent encore un taux de perchlorate très élevé et il serait souhaitable de trouver une composition permettant de réduire sensiblement cette présence tant dans le cas des compositions pour allumettes de sûreté que pour allumettes de non sécurité.

En effet, le perchlorate de potassium est un produit instable qui peut dans certaines conditions "exploser" au moment de l'allumage et engendrer la projection de cendres incandescentes. Il peut également présenter certains risques lors de l'emmagasinage.

Il est également souhaitable de trouver des compositions de gratin comportant une quantité de phosphore rouge sensiblement moindre que celle qui est normalement utilisée jusqu'à présent du fait des risques que ce produit présente lors de l'emmagasinage.

On a trouvé de façon inattendue que la composition pour boutons selon l'invention permettait de réduire sensiblement la quantité de perchlorate de potassium utilisée en complétant par un produit naturel qui, de plus améliore la qualité des allumettes obtenues et diminue le risque d'explosion et le jet d'éclats incandescents au moment de l'allumage.

De même, on a trouvé que la composition pour gratin permettait de diminuer sensiblement la quantité de phosphore rouge amorphe et de remplacer avantageusement la poudre de verre.

Par ailleurs, le fait d'utiliser en remplacement d'un certain produit chimique un produit naturel permet de diminuer sensiblement le coût de revient de telles allumettes et gratins correspondant.

La composition selon l'invention est caractérisée en ce que le comburant est un mélange d'un oxydant du type perchlorate de potassium et de pyrolusite micronisée enrichie en particules de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres, par rapport à la pyrolusite couramment utilisée, présentant une proportion supérieure en cristaux de bioxyde de manganèse.

Par enrichissement, on entend que les aiguilles de pyrolusite ont été concentrées par coupure, notamment pneumatique, dans les particules de plus faible granulométrie et notamment dans les particules de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres, ce qui conduit à un enrichissement en cristaux de  $MnO_2$  par rapport à la pyrolusite normale.

Le comburant ou l'oxydant le plus communément utilisé est le perchlorate de potassium. D'autres oxydants bien connus pourraient cependant convenir.

La pyrolusite qui est en réalité une pseudo-morphose naturelle de la polianite  $MnO_2$  quadratique, se présente sous la forme de cristaux extrêmement fins. La pyrolusite provient de l'oxydation naturelle de la manganite, dont elle a conservé la maille orthorhombique.

La transformation s'effectue par oxydation sans apport supplémentaire de manganèse avec une réduction de volume de l'ordre de 15 %. Les autres constituants du minerai sont liés aux caractéristiques des gisements sédimentaires en association avec la pyrolusite.

L'invention n'est pas limitée à une forme particulière de pyrolusite, mais au contraire embrasse les différents minerais de pyrolusite notamment ceux qui sont bien connus comme la pyrolusite d'IMINI (Maroc) ou des gisements équivalents.

La pyrolusite a une coloration très noire. Sa dureté varie de 2 à 2,5, sa densité est de 4,8 pour un minerai en place avant extraction.

Dans la pyrolusite extraite, compte tenu de la gangue existante, la proportion des cristaux de bioxyde de manganèse dont la granulométrie est inférieure à 2,5 micromètres est de l'ordre de quelques pour cent.

La composition selon l'invention est notamment remarquable par le fait que la pyrolusite micronisée comprend au moins 15 % de particules de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres.

Cette pyrolusite conserve un caractère naturel où les particules possèdent la structure cristalline originelle conférant ainsi au produit une surface spécifique élevée. Cette caractéristique fait des pyrolusites micronisées par exemple type UM d'IMINI (Maroc), de très puissants oxydants naturels. Leur utilisation dans la fabrication d'allumettes permet de diminuer considérablement le pourcentage de chlorate de potassium et d'avoir des allumettes pratiquement exemptes de produits réputés toxiques comme le bichromate de soufre.

Avantageusement, la granulométrie supérieure de la pyrolusite de la composition selon l'invention est inférieure ou égale à 100 micromètres, de préférence inférieure ou égale à environ 50 micromètres.

Selon une variante avantageuse, la granulométrie supérieure de la pyrolusite de la composition selon l'invention est inférieure ou égale à environ 30 micromètres.

Dans tous les cas, il est préférable que la proportion en poids des particules de pyrolusite inférieure à 2,5 micromètres soit supérieure à 15 %, de préférence comprise entre 20 et 50 % par rapport à la pyrolusite totale.

Etant donné que dans le minerai de pyrolusite, les cristaux de  $MnO_2$  ont une granulométrie plus faible que le reste des particules présentes, il en résulte qu'une pyrolusite enrichie selon l'invention présente une proportion plus élevée de bioxyde de manganèse. Dans le cas d'une pyrolusite comportant 20 à 50 % de particules

de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres, la proportion de bioxyde de manganèse sera généralement supérieure à 65 % et pouvant aller jusqu'à environ 92 % ou plus.

Bien que toute fabrication artificielle par des moyens chimiques appropriés de pyrolusite ne soit pas exclue, il est néanmoins clair que sur un plan industriel cette pyrolusite sera de préférence issue de l'extraction du minerai correspondant et qu'il s'agit donc généralement d'un produit naturel.

Dans la mesure où les particules de pyrolusite présentent une courbe granulométrique allant du micron ou moins jusqu'à plusieurs centaines de microns, il est évident pour l'homme du métier que la sélection d'une tranche granulométrique particulière ayant une limite supérieure déterminée conduira à une proportion de particules micronisées inférieures à 2,5 micromètres, elle même déterminée. Par exemple, la pyrolusite dont la granulométrie supérieure est égale à 100 micromètres contiendra une proportion de particules de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres plus faible que la pyrolusite dont la granulométrie supérieure est égale à 30 micromètres.

Bien que l'invention ne soit pas limitée à un type de composition spécifique, elle concerne en particulier une composition dont la pyrolusite est susceptible d'être obtenue par séparation granulométrique, après concassage et broyage préalable du minerai à une granulométrie supérieure au plus égale à environ 500 micromètres. Ceci favorise le passage préférentiel des particules de  $MnO_2$  dans les tranches les plus fines. La sélection des particules micronisées de granulométrie souhaitée intervient après le séchage du broyat.

De préférence, cette sélection est effectuée par séparation pneumatique au moyen de sélecteurs appropriés. D'autres moyens de sélection peuvent également convenir.

Dans le cas des compositions selon l'invention, le combustible fait également souvent office de liant. Parmi ces liants, on utilise avantageusement la gélatine, éventuellement en présence d'additifs. La gélatine peut éventuellement être remplacée en partie ou en totalité par des liants de synthèse bien connus.

Parmi les charges présentes dans le minerai de pyrolusite, on peut citer les oxydes métalliques ( $Fe_2O_3$ ), la dolomie et les matières siliciques.

Selon les cas, la pyrolusite décrite précédemment sera présente dans les compositions pour boutons d'allumettes dans une proportion comprise entre 5 et 70 % en poids de la composition totale, de préférence supérieure à 20 %.

De façon généralement avantageuse, le rapport en poids du perchlorate de potassium ou de l'oxydant classique équivalent par rapport à la pyrolusite est compris entre 0,1 et 12, de préférence inférieur à 2.

Comme indiqué précédemment, la pyrolusite telle que décrite ci-dessus utilisée dans la composition d'allumettes selon l'invention, permet, si on le souhaite, de façon très avantageuse, de supprimer la présence de bichromate de potassium, de soufre et d'oxyde de zinc.

Selon une variante, une composition pour boutons d'allumettes de sûreté comprend en pourcentage en poids :

- chlorate de potassium                      20 à 60
- liant, notamment gélatine                      5 à 15
- pyrolusite telle que décrite précédemment                      30 à 70
- charges                      0 à 15

les charges sont notamment constituées d'oxydes métalliques, de dolomie, de silice qui sont déjà incluses dans le minerai de pyrolusite : Aussi le pourcentage des charges complémentaires est de préférence inférieur à 5 %.

De préférence, le pourcentage de chlorate de potassium est compris entre 35 et 45 %.

Dans le cas des compositions pour boutons d'allumettes de non sécurité une composition avantageuse comprend en pourcentage en poids :

- chlorate de potassium                      5 à 25
- liant, notamment gélatine                      5 à 15
- pyrolusite                      50 à 80
- charges (notamment oxydes métalliques, dolomie, silice)                      0 à 20 de préférence inférieur à 5,
- sesquisulfure de phosphore                      1 à 10.

De préférence, le pourcentage de chlorate de potassium est compris entre 10 et 20 %.

L'invention a également pour objet les allumettes de sûreté ou de non sécurité, dont le bouton est constitué d'une composition telle que décrite précédemment. De telles allumettes comportent la quantité habituelle de composition pour gratin.

La préparation de telles compositions est effectuée de manière connue par mélange des constituants précités avec la quantité d'eau appropriée, pour obtenir la viscosité et la densité désirées, puis le mélange obtenu est déposé sur les bâtons d'allumettes et séché.

L'utilisation de la pyrolusite telle que décrite précédemment provenant de l'extraction à partir d'un minerai naturel présente également un autre avantage subséquent du fait que l'on a trouvé de façon inattendue que

les rejets micronisés récupérés lors de la séparation granulométrique et de la sélection de la pyrolusite micronisée pouvaient avantageusement remplacer la poudre de verre communément utilisée dans la composition de gratin, et, en outre, diminuer sensiblement la proportion de phosphore rouge amorphe dans lesdits gratins. En général, le rapport en poids du phosphore rouge aux rejets micronisés est compris entre 0,05 et 4 environ.

5 De préférence, le rapport en poids du phosphore rouge amorphe aux rejets micronisés de pyrolusite dans le cas des gratins pour allumettes de sûreté est compris entre 0,3 et 2 environ.

Dans le cas des gratins de frottoir pour allumettes dites de non sécurité, le rapport en poids du phosphore rouge amorphe aux rejets micronisés est compris entre 0,1 et 0,5.

10 Selon une variante particulière, l'invention a pour objet une boîte ou pochette d'allumettes dite de sûreté, caractérisée en ce que le gratin du frottoir est formé d'une composition comprenant en pourcentage en poids :

- phosphore rouge amorphe 30 - 37
- bioxyde de titane 2 - 8
- colle 30 - 35
- rejets micronisés 25 - 32.

15 L'invention a également pour objet une boîte ou pochette d'allumettes dite de non sécurité caractérisée en ce que le gratin du frottoir est formé d'une composition comprenant en pourcentage en poids :

- phosphore rouge amorphe 5 - 15
- colle 35 - 45
- rejets micronisés 40 - 60.

20 De préférence ces boîtes ou pochettes d'allumettes contiennent les allumettes selon l'invention.

Les exemples ci-après illustrent l'invention :

#### Exemple 1

25 a) Une pyrolusite extraite du minerai d'IMINI (Maroc) avec une proportion de particules inférieures à 2,5 micromètres, variant de 40 à 50 % et une limite granulométrique supérieure-inférieure à 30 micromètres obtenue selon le procédé de sélection pneumatique, encore appelée UM (Ultra Micronisée), est utilisée pour la réalisation d'une composition de boutons d'allumettes dites de sécurité comprenant en pourcentage en poids :

- 30
- chlorate de potassium 40
  - gélatine 10
  - UM 50

La teneur en bioxyde de manganèse de la pyrolusite UM est de 80 %, le restant étant constitué par de la dolomie, des oxydes métalliques, notamment  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et de la silice.

35 Ces ingrédients mélangés avec 55 unités équivalentes d'eau sont ensuite déposés de manière connue sur des bâtons d'allumettes et séchés.

b) Une composition de gratin utilisant les rejets de la pyrolusite UM et comprenant en pourcentage en poids :

- 40
- phosphore rouge amorphe 33
  - bioxyde de titane 5
  - colle 33
  - rejets micronisés UM 28
- est mélangée avec 15 % d'eau.

45 La composition ainsi obtenue a été déposée sur l'emplacement approprié de la boîte d'allumettes puis séchée pour obtenir le gratin correspondant.

Les allumettes décrites précédemment s'enflamment de façon tout à fait satisfaisante lorsqu'elles sont frottées sur le gratin correspondant.

#### Exemple 2

50 Une composition analogue à celle de l'exemple 1, mais réalisée en utilisant une pyrolusite dite ultra fine micronisée ou encore UFM, présente une proportion de particules inférieure à 2,5 micromètres variant de 30 à 40 % et une limite granulométrique supérieure-inférieure à 50 micromètres est déposée sur des bâtons d'allumettes.

55 Un gratin correspondant identique à celui de l'exemple 1, mais avec les rejets de la pyrolusite UFM, est réalisé avec les rejets micronisés de cette pyrolusite.

Comme à l'exemple 1, le frottement de l'allumette sur le gratin conduit à l'inflammation tout à fait satisfaisante de celle-ci.

### Exemple 3

Une composition analogue à celle de l'exemple 1, mais réalisée en utilisant une pyrolusite dite ultra fine ou UF, présente une proportion de particules inférieure à 2,5 micromètres variant de 15 à 30 % et une limite granulométrique supérieure-inférieure à 100 micromètres est déposée sur des bâtons d'allumettes.

Un gratin correspondant identique à celui de l'exemple 1, mais avec les rejets de la pyrolusite UF est réalisé avec les rejets micronisés de cette pyrolusite.

Comme à l'exemple 1, le frottement de l'allumette sur le gratin conduit à l'inflammation tout à fait satisfaisante de celle-ci.

### Exemple 4

Des allumettes de non sécurité sont réalisées avec une composition comportant une pyrolusite UM selon l'exemple 1. Cette composition comprend en pourcentage en poids :

- chlorate de potassium 15
- gélatine 10
- UFM 70
- sesquisulfure de phosphore 5

De même, le gratin est réalisé avec le rejet micronisé de cette pyrolusite et la composition comprend en pourcentage en poids :

- phosphore rouge amorphe 10
- colle 40
- rejets micronisés UM 50

Les allumettes frottées sur le gratin présentent une inflammation tout à fait satisfaisante.

### Exemple 5

Une composition similaire à celle de l'exemple 4 est réalisée avec une pyrolusite UFM telle que décrite à l'exemple 2, un gratin avec les rejets micronisés correspondants étant réalisé de la même façon qu'à l'exemple 3.

Les allumettes frottées sur le gratin présentent également une inflammation tout à fait satisfaisante.

### Exemple 6

Une composition similaire à celle de l'exemple 4 est réalisée avec une pyrolusite UF telle que décrite à l'exemple 3, un gratin avec les rejets micronisés correspondants étant réalisé de la même façon qu'à l'exemple 4.

Les allumettes frottées sur le gratin présentent également une inflammation tout à fait satisfaisante.

## Revendications

1. Composition de boutons d'allumettes de sûreté ou de non sécurité comprenant un comburant, un combustible, une ou plusieurs charges, caractérisée en ce que le comburant est un mélange d'un oxydant du type perchlorate et de pyrolusite micronisée enrichie en particules de granulométrie inférieure à 2,5 micromètres.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la granulométrie supérieure de la pyrolusite est inférieure ou égale à environ 100 micromètres, de préférence inférieure ou égale à environ 50 micromètres.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la granulométrie supérieure de la pyrolusite est inférieure ou égale à environ 30 micromètres.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion en poids des particules de pyrolusite inférieure à 2,5 micromètres est supérieure à 15 %, de préférence comprise entre 20 et 50 % par rapport à la pyrolusite totale.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pyrolusite est susceptible d'être obtenue par séparation granulométrique, après concassage et broyage préalable du minerai à une granulométrie supérieure au plus égale à environ 500 micromètres, favorisant le passage préférentiel des particules de  $MnO_2$  dans la tranche la plus fine, puis séchage et sélection de la tranche granulométrique appropriée.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la pyrolusite micronisée est obtenue par sélection pneumatique.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pyrolusite est présente dans une proportion comprise entre 5 et 70 %, de préférence supérieure à 20 %.
8. Composition selon la revendication 7, pour les boutons d'allumettes de sûreté, caractérisée en ce qu'elle comprend en pourcentage en poids :
  - chlorate de potassium 20 à 60, de préférence 35 à 45
  - liant, notamment gélatine 5 à 15
  - pyrolusite telle que décrite aux revendications 1 à 6 30 à 70
  - charges (oxydes métalliques, dolomie, silice) 0 à 15, de préférence inférieur à 3.
9. Composition selon la revendication 7, pour les boutons d'allumettes de non sécurité, caractérisée en ce qu'elle comprend en pourcentage en poids :
  - chlorate de potassium 5 à 25, de préférence 10 à 20
  - liant, notamment gélatine 5 à 15
  - pyrolusite 50 à 80
  - charges (oxydes métalliques, dolomie, silice) 0 à 20, de préférence inférieur à 5
  - sesquisulfure de phosphore 1 à 10.
10. Allumettes dites de sûreté revêtues d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8.
11. Allumettes dites de non sécurité revêtues d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7 et 9.
12. Boîte ou pochette d'allumettes dites de sûreté, caractérisée en ce que le gratin du frottoir est d'une composition comprenant en pourcentage en poids :
  - phosphore rouge amorphe 30 à 37
  - bioxyde de titane 2 à 8
  - colle 30 à 35
  - rejets micronisés récupérés lors de la séparation granulométrique et de la sélection de la pyrolusite micronisée telle que décrite aux revendications 1 à 6 25 à 32.
13. Boîte ou pochette d'allumettes dites de non sécurité, caractérisée en ce que le gratin du frottoir est d'une composition comprenant en pourcentage en poids :
  - phosphore rouge amorphe 5 à 15
  - colle 35 à 45
  - rejets micronisés récupérés lors de la séparation granulométrique et de la sélection de la pyrolusite micronisée telle que décrite aux revendications 1 à 6 40 à 60.





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 40 2180

| 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.6)       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-4 138 225 (S. NAGATUGI ET AL.)<br>* revendications *<br>---                                                                                               | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                     | C06F3/00<br>C06F3/08<br>C06B29/02         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | C.A. FINCH ET AL. 'Matchmaking: Science, Technology and Manufacture'<br>1983, ELLIS HORWOOD LIMITED, CHICHESTER, ENGLAND<br>* pages 132-136, 165, 182 *<br>--- | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | DE-A-41 34 859 (ALLEMANN GMBH HOLZ- UND METALLPRODUKTE)<br>* colonne 1, ligne 15 - ligne 28; revendications *<br>---                                           | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | GB-A-2 148 870 (BRYANT AND MAY LIMITED)<br>* page 1, ligne 33 - ligne 55; revendications *<br>---                                                              | 12,13                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 314 161 (BRYANT & MAY LIMITED)<br>* exemples 1-11 *<br>-----                                                                                            | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                           |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                          | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                          | C06F<br>C06B<br>C01G                      |
| Lien de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                | Date d'achèvement de la recherche<br>31 Janvier 1995                                                                                                                                                                                                                     | Examinateur<br>Schut, R                   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                           |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)