

## EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2008

### EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- \* Lettre du demandeur 2008/A(Ch)/f/1-12
- \* Annexe 2008/A(Ch)/f/13

## **LETTRE DU DEMANDEUR**

Peter Headstrong  
Striking Match PLC  
Royaume-Uni

Les allumettes sont connues depuis le début du 19<sup>e</sup> siècle. Les premières allumettes devaient être trempées dans l'acide sulfurique concentré afin de pouvoir être allumées. La première allumette à friction fut inventée par Johnny Walker en 1829. Elle est semblable aux allumettes d'aujourd'hui et a toujours du succès. Même si la technologie de base est ancienne, des nombreuses améliorations ont été apportées au cours des deux derniers siècles.

Comme vous le savez très probablement, une allumette est habituellement constituée d'une tige - ou bâtonnet - et d'une tête. La tête contient une composition qui s'enflamme au contact d'une surface rugueuse.

Jusqu'à présent, la plupart des recherches ont porté sur la composition des têtes d'allumette, principalement pour des raisons d'ordre sanitaire. Peu de recherche a été consacrée à la tige. Il faut bien reconnaître que la recherche s'est focalisée sur la production d'allumettes au moindre coût, étant donné que leur marge bénéficiaire est minime.

Pour vous donner une idée de l'état de la technique actuel en matière d'allumettes, nous avons joint en annexe une publicité pour les allumettes REDHEADS. Ces allumettes sont fabriquées par notre principal concurrent. Autant que nous sachions, toutes les allumettes actuellement sur le marché sont semblables à celles qui sont décrites dans cette publicité.

Par le passé, nous avons produit et vendu des allumettes dotées d'une substance ignifugeante au bout de la tige. Ceci a rendu les allumettes bien plus sûres. La substance ignifugeante a pour effet que l'allumette s'éteint d'elle-même peu après l'allumage. De ce fait, ces allumettes sont plus sûres que les allumettes ordinaires puisqu'elles évitent de provoquer des feux involontaires après leur utilisation. Ceci réduit par exemple le risque d'incendies de forêt ou de brûlures chez les enfants. Afin d'obtenir une ignifugation suffisante, il faut qu'au moins 25% de la tige, à l'extrémité opposée de la tête, soit traitée avec la substance ignifugeante. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque entre 30 et 40% de la tige est traité avec la substance ignifugeante.

Il a été constaté qu'un nombre non négligeable de nos allumettes antécédentes perdaient leur tête au cours de la fabrication. Il arrive même que quelques allumettes d'une même boîte perdent leur tête lors de leur utilisation. En tout et pour tout, jusqu'à 10% des allumettes sont touchées par ce problème. Ceci représente une perte financière considérable. Nous avons découvert que la cire d'abeille permettait d'obtenir une très bonne adhérence de la tête à la tige.

Ces allumettes fonctionnent bien quelle que soit la composition de la tête. Néanmoins, nous avons également découvert une nouvelle composition pour les têtes d'allumette qui fonctionne particulièrement bien avec la nouvelle tige.

Les compositions des têtes d'allumettes selon l'état de la technique renferment généralement du sesquisulfure de phosphore et du soufre. Ces compositions classiques de têtes d'allumettes présentent l'inconvénient de renfermer ces composés qui possèdent des propriétés indésirables du point de vue de l'environnement aussi bien au niveau de la fabrication que de l'utilisation des allumettes. Nous avons entrepris des recherches en vue de trouver des compositions ne comprenant pas les composés susmentionnés. Ces recherches ont abouti à un nouveau genre de composition qui, en plus d'être sans danger pour l'environnement, offre une grande souplesse au niveau du design des allumettes. En variant certains ingrédients de la composition de la tête, il est possible d'obtenir des allumettes présentant des propriétés complètement différentes, qu'il s'agisse d'allumettes de ménage (que l'on peut craquer sur n'importe quelle surface) ou d'allumettes de sûreté. La combinaison de la nouvelle tête et de la nouvelle tige offre l'avantage supplémentaire suivant : la tête tient bien mieux sur la tige que dans le cas des allumettes connues de l'art antérieur.

Une méthode de fabrication de notre nouvelle tige comprend les étapes suivantes : enduire une partie d'une tige d'allumette poreuse d'une couche de cire d'abeille, puis enduire la partie restante de la tige d'une substance ignifugeante.

N'importe quelle tige d'allumette de nature poreuse peut être utilisée, par exemple une tige en bois, en carton ou en papier-carton. Le bois est le matériau préféré pour le marché du luxe. Pour fabriquer des allumettes moins chères, on préférera le carton ou le papier-carton.

L'enduction d'une couche de cire d'abeille est effectuée à une température choisie de sorte qu'une partie considérable de la cire d'abeille reste à la surface de la partie enduite de la tige. En règle générale, la cire est appliquée par trempage de la tige pendant environ 5 secondes dans un bain de cire maintenu à une température entre 135 et 150°C. Après le trempage dans la cire, il est indispensable que les tiges soient maintenues pendant 10 à 15 secondes à une température de 55 à 60°C, afin d'assurer que la cire pénètre dans la tige et ne se solidifie pas à la surface de la tige.

La combustion de l'allumette peut être adaptée aux besoins de l'utilisateur en variant la quantité de cire d'abeille le long de la tige. Souvent, par exemple, afin de faciliter l'allumage, davantage de cire sera appliqué près de la tête de l'allumette. Pour appliquer davantage de cire, l'étape d'enduction est répétée une seconde fois, mais uniquement sur la partie qui nécessite un surplus de cire.

La substance ignifugeante est appliquée de telle sorte qu'elle n'adhère qu'à une partie de la tige. Comme substance ignifugeante, on préférera le phosphate monoammonique ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). D'autres substances ignifugeantes peuvent toutefois être utilisées, par exemple le phosphate diammonique ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), le sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Nous pensons que la substance ignifugeante doit être un sel d'ammonium inorganique afin d'être compatible avec le matériau de la tige. La substance ignifugeante est appliquée par trempage d'une partie de l'allumette dans une solution aqueuse de la substance ignifugeante. Une solution typique renfermera de 1 à 5% en poids de substance ignifugeante, de préférence environ 3% en poids. Après le trempage dans la solution, la tige doit être séchée. Ce séchage ne nécessite aucune condition spéciale.

Une fois terminée, la tige est munie de la tête qui est indispensable à l'allumage de l'allumette. Ceci peut être réalisé par trempage de la tige dans une composition liquide. Selon l'usage auquel l'allumette est destinée, le trempage s'effectue une ou plusieurs fois.

Comme il est indiqué plus haut, la nouvelle tige peut être utilisée avec une tête ayant n'importe quelle composition. Néanmoins, on obtient d'excellentes allumettes en combinant cette tige avec la composition mise au point par nos laboratoires. Cette composition de tête d'allumette permet d'obtenir des allumettes dont la tête reste très bien fixée à la tige. Ce phénomène résulte assurément de l'utilisation de la cire d'abeille, mais nous n'en connaissons pas encore la raison exacte. Dans la production des allumettes selon l'état de la technique, près de 10% des têtes se détachent lors de l'emballage. Certaines allumettes perdent également leur tête lors de leur utilisation. A notre connaissance, l'état de la technique n'utilise que des cires de paraffine.

Les compositions de têtes d'allumettes décrites dans l'état de la technique sont à base de sesquisulfure de phosphore ( $P_4S_3$ ). De telles compositions présentent plusieurs inconvénients, dont le plus important est qu'elles sont très délicates à manipuler pendant la fabrication.

La composition générale mise au point par nos laboratoires consiste en : 40 à 60% en poids de chlorate de potassium ; 0,5 à 9% en poids de phosphore amorphe rouge ; 3 à 18% en poids de liant ; 0,1 à 5% en poids d'épaississeur et reste charge de masse. La composition peut aussi contenir certains ingrédients facultatifs tels que des pigments, des ajusteurs de pH, et des parfums.

Avant d'être appliquée sur la tige, la composition liquide doit avoir une densité de 1,1 à 1,4 g/cm<sup>3</sup>. Afin de garantir une bonne adhérence à la tige, il est essentiel que les ingrédients ci-dessus soient utilisés dans les plages de valeurs indiquées.

La charge de masse préférée est le feldspath. Elle représente typiquement 10 à 30% en poids. Si un ajusteur de pH tel que le calcaire est utilisé, il le sera dans une quantité de 3 à 14% en poids.

Il va de soi que nos nouvelles allumettes peuvent aussi renfermer jusqu'à 2% en poids d'un parfum destiné à neutraliser les odeurs pouvant être générées par la combustion de l'allumette. N'importe quel parfum compatible avec le matériau de l'allumette peut être utilisé. Ces parfums sont bien connus de l'état de la technique relatif à la fabrication des allumettes.

Pour chaque catégorie spécifique d'allumettes, il sera nécessaire de faire des choix spécifiques dans cette composition générale. Les allumettes de ménage et les allumettes de sûreté sont deux catégories d'allumettes bien connues. Les allumettes de ménage sont des allumettes dont la formulation de la tête s'enflamme au frottement sur toute surface rugueuse appropriée. Les allumettes de sûreté sont des allumettes dont les têtes ont une formulation qui ne s'enflamme que par frottement sur une surface contenant une formulation conçue pour déclencher l'allumage de la tête d'allumette.

Les allumettes de ménage doivent impérativement avoir une teneur relativement élevée en phosphore amorphe rouge de 2 à 9% en poids. Pour les allumettes de sûreté, par contre, cette teneur ne dépassera pas 2% en poids. Dans les allumettes de ménage, la teneur en phosphore amorphe rouge sera de préférence comprise entre 4 et 9% en poids, et idéalement entre 5 et 7,5% en poids. Dans les allumettes de sûreté, la teneur préférée en phosphore amorphe rouge est comprise entre 0,5 et 2% en poids.

L'épaississeur est préférablement un amidon, présent dans une concentration de 0,1 à 5% en poids.

Du fait de la présence du phosphore amorphe rouge, il est difficile d'obtenir les couleurs claires et vives qui caractérisent les formulations de têtes d'allumettes basées sur le sesquisulfure de phosphore. La couleur brunâtre du phosphore amorphe rouge de la formulation ci-dessus est particulièrement difficile à masquer. Ainsi, il est souvent fait appel à un pigment tel que l'oxyde de fer. Dans les cas où le pigment est utilisé, il est présent à raison de 3 à 10% en poids. Les pigments à base d'oxyde de fer peuvent teindre la tête d'allumette en rouge, jaune ou noir suivant le type d'oxyde de fer utilisé (l'oxyde ferrique,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , est rouge ; l'oxyde ferrique hydraté,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , est jaune ; l'oxyde magnétique de fer,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , est noir). Le dioxyde de titane (blanc) peut aussi être utilisé comme pigment.

Le liant préféré est la gélatine. La formulation contient moins de liant que ce n'est habituellement le cas dans l'état de la technique. La faible teneur en liant améliore la vitesse de séchage. La colle animale peut aussi être utilisée comme liant de façon satisfaisante.

### **Exemples :**

#### **Exemple 1 : allumette de ménage**

Une allumette selon l'un des modes de réalisation de l'invention ainsi qu'un procédé pour sa fabrication vont maintenant être illustrés uniquement à l'aide d'un exemple. Les références renvoient à la figure ci-jointe, sur laquelle l'allumette est représentée de façon schématique.

Sur la figure, l'allumette comprend une tige d'allumette en bois 1 portant une tête d'allumette 2. La tige d'allumette 1 est divisée en trois zones 3, 4 et 5. Dans une première zone 3, dans la région de la tête 2, la tige est imprégnée d'une quantité considérable de cire d'abeille. Dans la zone intermédiaire 4 attenante à la zone 3, la tige est imprégnée d'une quantité de cire inférieure à celle de ladite zone 3. Enfin la zone 5, à l'extrémité de l'allumette opposée à la tête 2, est enduite de substance ignifugeante. La zone 3 a typiquement 5 mm de longueur. La zone 4 a aussi typiquement 5 mm de longueur.

L'allumette est fabriquée selon le procédé suivant. La tige d'allumette 1 est tout d'abord plongée dans la cire d'abeille fondue, à une température de 140°C, de sorte à enduire les premiers 10 mm de la tige 1 englobant les zones 3 et 4. La tige est ensuite maintenue à 55°C pendant 10 secondes afin d'assurer que la cire pénètre dans la tige. Puis la tige 1 est enduite dans son intégralité de substance ignifugeante, par exemple du phosphate monoammonique. Cette substance n'adhérant pas aux zones 3 et 4 de la tige 1 préalablement enduites de cire, seule la zone 5 se retrouve couverte de substance ignifugeante. Une partie du phosphate monoammonique imprègne la zone 5 de la tige 1. On replonge ensuite la tige 1 dans le bain chaud de cire d'abeille de manière à en enduire les 5 mm de la tige 1 correspondant à la première zone 3, en plus de la cire déjà appliquée sur la tige 1. La tige est ensuite à nouveau maintenue à 55°C pendant 10 secondes. La tête 2 de l'allumette peut alors être fixée par trempage comme il est expliqué ci-après.

La séquence d'étapes qui précède permet d'obtenir une bonne adhérence à la tige aussi bien de la cire que de la substance ignifugeante. De plus, en n'appliquant la substance ignifugeante que sur la zone 5, à savoir la zone la plus éloignée de la zone 3, on réalise des économies sur la substance ignifugeante qui est relativement chère. La zone 4, où la tige 1 n'est imprégnée que d'une faible quantité de cire, constitue une région intermédiaire assurant le compromis entre d'une part la combustion de l'allumette facilitée par la zone 3 et d'autre part l'extinction de la combustion facilitée par la zone 5.

Comme il a déjà été indiqué, n'importe quelle autre substance ignifugeante appropriée à base de sel d'ammonium peut être appliquée sur la zone 5 au lieu du phosphate monoammonique. Parmi les substances envisageables, citons le phosphate diammonique, le sulfate d'ammonium et le chlorure d'ammonium.

On prépare la formulation de la tête d'allumette pouvant servir à la fabrication d'allumettes de ménage. La tête d'allumette a la composition suivante :



<b>Composant de la tête d'allumette</b>	<b>Quantité (pour-cent en poids)</b>
feldspath	21
gélatine	12
amidon	3
chlorate de potassium	49
parfum	1
dioxyde de titane	3
calcaire	5,5
phosphore amorphe rouge	5,5

Tous les ingrédients à l'exception du phosphore amorphe rouge sont délayés ensemble dans de l'eau et après le phosphore amorphe rouge est ajouté à la suspension aqueuse.

La formulation ci-dessus, présente à la fois une réactivité suffisante pour un allumage aisé et une combustibilité satisfaisante. De plus, elle ne conduit pas à la production de tisons ou à la chute de cendres brûlantes.

La teneur en eau de la formulation ci-dessus peut varier entre 40 et 50g par 100g. A l'état humide, la formulation a une densité de 1,1 à 1,4 g/cm<sup>3</sup> et est habituellement de 1,25 g/cm<sup>3</sup>.

L'amidon est présent comme épaississeur dans le but d'améliorer la formation de la tête pendant le séchage. Pour bien remplir ce rôle, l'amidon peut être présent à raison de 0,5 à 5,0% du poids sec.

Le feldspath est utilisé comme charge de masse et sert à équilibrer la formulation sur le plan quantitatif. Le calcaire sert d'ajusteur de pH.

Il est à noter que cette formulation est exempte de sesquisulfure de phosphore et de soufre. L'absence de soufre réduit les odeurs lors de l'allumage de l'allumette. Comme il a été dit plus haut, l'absence de sesquisulfure de phosphore est avantageuse puisque ce produit est difficile à manipuler pendant la fabrication.

**Exemple 2 : allumette de sûreté**

On prépare une formulation de tête d'allumette appropriée à la fabrication d'allumettes de sûreté. La tête d'allumette a la composition suivante :

<b>Composant de la tête d'allumette</b>	<b>Quantité (pour-cent en poids)</b>
feldspath	21
gélatine	4
amidon	4
chlorate de potassium	54
parfum	2
oxyde de fer	6
calcaire	8
phosphore amorphe rouge	1

On procède de la même façon que pour l'exemple 1.

A l'état humide, la formulation a une densité de 1,1 à 1,4 g/cm<sup>3</sup> et est habituellement de 1,15 g/cm<sup>3</sup>.

La gélatine sert de liant. Comme dans l'exemple 1, la formulation contient moins de liant que ce n'est le cas habituellement, ce qui améliore la réactivité de la formulation ainsi que le temps de séchage. La gélatine peut être présente à raison de 3 à 12% du poids sec, sans que la réactivité ne s'en ressente. La colle animale peut constituer un liant satisfaisant en remplacement de la gélatine.

Comme il a été indiqué précédemment, le phosphore amorphe rouge rend difficile l'obtention de couleurs claires et vives mais il se prête à la production de formulations standard de couleur brune. L'oxyde de fer est alors utilisé comme pigment, dans une fraction du poids sec pouvant aller de 3 à 10%.

Comme dans l'exemple 1, le calcaire peut être présent à raison de 3 à 14% du poids sec, tandis que le feldspath est utilisé comme charge de masse et sert à équilibrer la formulation sur le plan quantitatif.

Il est à noter que cette formulation est également exempte de sesquisulfure de phosphore.

Comme il s'agit ici d'une allumette de sûreté, elle ne peut être allumée que par contact avec le frottoir d'une boîte d'allumettes.

### **Exemple 3 : fixation de la tête**

Dans les exemples suivants, plusieurs allumettes selon l'invention sont comparées. Les allumettes sont aussi comparées à des allumettes de l'état de la technique disponibles sur le marché.

Les allumettes A à C ont été fabriquées. Les allumettes A et B sont, respectivement, les allumettes des exemples 1 et 2. L'allumette C est une allumette dont la tige réalisée selon l'exemple 1 a été trempée dans la composition de tête d'allumettes REDHEAD, disponible sur le marché. REDHEAD est un produit vendu dans le commerce contenant du chlorate de potassium, du sesquisulfure de phosphore et du soufre.

Allumette A : allumette de l'exemple 1

Allumette B : allumette de l'exemple 2

Allumette C : tige de l'exemple 1 et REDHEAD

D'autres allumettes ont été fabriquées au moyen d'une tige connue de l'état de la technique. Les tiges connues de l'état de la technique sont simplement faites d'une matière imprégnée de paraffine, sans substance ignifugeante.

Allumette D : tige connue de l'état de la technique et tête de l'exemple 1

Allumette E : tige connue de l'état de la technique et tête de l'exemple 2

Allumette F : tige connue de l'état de la technique et REDHEAD (on trouve l'allumette F dans le commerce, sous la marque déposée REDHEADS)

Pour chaque type d'allumette, 1000 allumettes ont été testées conformément au protocole défini par la Fédération Européenne des Fabricants d'Allumettes (FEFA). Les pourcentages d'allumettes passant le test avec succès ou ne le réussissant pas ont alors été déterminés en suivant ledit protocole

La tête est fixée à l'allumette par trempage. Comme nous l'avons indiqué, la combinaison de la tige et de la composition de la tête selon la présente invention permet d'obtenir une très bonne fixation de la tête à la tige. L'exemple qui suit compare les pertes de têtes d'allumettes pendant l'emballage.

	Pertes en pour-cent, 1 trempage	Pertes en pour-cent, 2 trempages	Pertes en pour-cent, 3 trempages
Allumette A	1,5%	0,9%	0,7%
Allumette B	1,3%	1,1%	1,0%
Allumette C	3,1%	2,6%	2,3%
Allumette D	5,7%	4,3%	3,9%
Allumette E	7,1%	4,6%	4,0%
Allumette F	9,7%	8,4%	7,9%

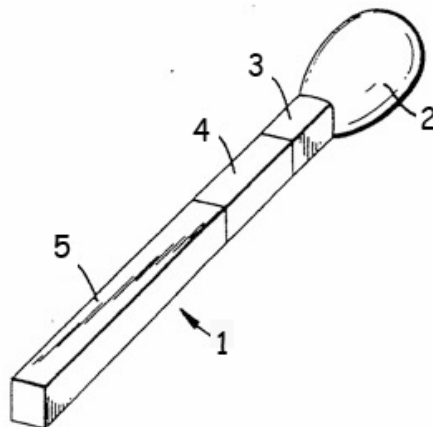
**Exemple 4 : comparaison entre différentes allumettes**

L'exemple qui suit compare les allumettes quant à leurs propriétés telles que l'allumage et l'extinction. On utilise les mêmes allumettes qu'à l'exemple 3 et on teste la facilité d'allumage, la facilité d'extinction et l'extinction prématurée.

Il est à noter que les allumettes contenant REDHEAD donnent des résultats similairement satisfaisant du point de vue de l'allumage. Les matières utilisées dans la composition REDHEAD sont toutefois moins écologiques.

	Facilité d'allumage	Facilité d'extinction	Extinction prématurée
Allumette A	93%	très bon	14%
Allumette B	87%	très bon	17%
Allumette C	88%	bon	20%
Allumette D	85%	mauvais	36%
Allumette E	83%	satisfaisant	40%
Allumette F	84%	satisfaisant	60%

**Figure**



## **ANNEXE**

### Redheads

5 Nous offrons actuellement une gamme complète d'allumettes. Pour l'usage domestique, nous proposons des allumettes classiques avec tiges en bois, de diverses longueurs, jusqu'à 20 cm. Les allumettes les plus longues sont surtout utilisées pour allumer les feux dans les cheminées. Nous produisons aussi des allumettes utilisables à des fins publicitaires. Ces allumettes sont généralement en carton ou en papier-carton.

10

Nos allumettes possèdent de très bonnes propriétés, notamment grâce à nos tiges imprégnées de cire qui confèrent de bonnes caractéristiques de brûlement. Les tiges peuvent avoir, sur leur longueur, différentes quantités de cire afin de moduler les caractéristiques de brûlement. Pour faciliter l'extinction, l'extrémité des tiges est

15 dépourvue de cire.

Les têtes contiennent du chlorate de potassium, du sesquisulfure de phosphore et du soufre, ingrédients bien connus de l'état de la technique pour leurs bonnes propriétés.

20 Un test spécifique permet de détecter, en cours de production, les allumettes dont la tête tend à se détacher. Les allumettes défectueuses n'arrivent donc pas dans les boîtes : il en résulte des allumettes de très haute qualité.