
Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Analyse/Kladde:

Bezugszeichen:

- 1: Zündholzstab
- 2: Kopf
- 3: Abschnitt mit Bienenwachs | typ. 5 mm
- 4*: Abschnitt mit geringerer Menge Wachs | typ. 5 mm
- 5: Abschnitt mit feuerhemmender Substanz

* Zwischenbereich

Mögliche Ansprüche:

- Zündholzstab mit Bienenwachs + feuerhemmende Substanz
- Zündholzkopfzusammensetzung; abhängig: flüssige Zusammensetzung
- Zündholz = Kombi aus Stab und Zusammensetzung
 - A) neuer Stab + beliebige Zusammensetzung aus SdT (s. S. 4)
 - B) beliebiger Stab + neue Zusammensetzung ? Offenbarung???
 - C) neuer Stab + neue Zusammensetzung → hervorragende Zündhölzer (s. S. 4)
- Verwendung von Bienenwachs zur Erhöhung der Haftung von Kopf am Stab
- Verfahren zur Herstellung eines Stabs
 - (i) Beschichten eines Abschnitts mit einer Lage B-wachs
 - (ii) Beschichtung mit feuerhemmender Substanz
- ? Verfahren (zum Versehen eines Zündholzstabs mit einem Kopf bzw.) zum Herstellen eines Zündholzes
 - (i) Tauchen des Stabs in eine flüssige Zusammensetzung
 - (ii) optionale Wiederholung von Schritt (i) ein- oder mehrmals
 - ⇒ Vermutlich nicht neu; abhängig vom ersten Verfahren??
- Überallzündhölzer } als abhängige Ansprüche???
- Sicherheitszündhölzer

Was sind die Vorteile und was ist dafür nötig:

- ❖ Gute Haftung von Kopf an Stab wg. Bienenwachs S. 2
- ❖ Neue Hölzer sind umweltfreundlicher und leichter herzustellen, da P_4S_3 fehlt (S. 2) und (S. 9)
- ❖ Haftung ist auch bei Kombination (neuer Kopf + neuer Stab) nochmal verbessert. Die Wirkung beruht nicht alleine auf dem Bienenwachs, S. 2, letzter Satz, siehe Bsp. 3, Vergleich

A, B	vs	C
= neuer Stab		= neuer Stab + REDHEAD
+ neue Zus.setzg.		
0,7 – 1 %	vs.	2,3 %

- ❖ Höhere Trocknungsgeschwindigkeit, weil weniger Bindemittel (S. 6)
 - ❖ Feuerhemmende Substanz sorgt für mehr Sicherheit wg. rechtzeitigem Erlöschen; das ist aber aus dem SdT bekannt (s. S. 2 oben)
 - ❖ Zündhölzer sind besser bei
Leichtem Löschen + Verfrühtem Erlöschen (Bsp. 4)
und ähnlich gut wie REDHEAD-Zusammensetzungen (Bsp. 4) bei Gutem Entzünden
-

Entwurf Ansprüche:

1. Zündholzstab mit Bienenwachs + feuerhemmender Substanz
Abhängig: feuerhemmende Substanz = anorganisches Ammoniumsalz; → bevorzugt Mono.amm.phos., Ammon.Cl, Diammon-phos, Ammon.sulf.
2. Zündholzkopfzusammensetzung umfassend
40-60 Gew% Kaliumchlorat
0,5 – 9 Gew% roter amorpher P
3 – 18 Gew% Bindemittel
0,1 – 5 Gew% Verdickungsmittel
sowie die an 100% fehlende Menge an Füllstoff
 - abhängig: zusätzlich umfassend 3 – 10 Gew% Pigmente, 3-14%
pH Regulatoren und/oder Duftstoffe bis zu 2%
 - abhängig Füllstoff = Feldspat; 10-30%
pH-Regulator = Kalkstein
Verdickungsmittel = Stärke
Pigmente = Eisenoxid ausgewählt aus s. S. 6 oder Titanoxid
Bindemittel = Gelatine
3. Flüssige Zusammensetzung enthaltend die Zündholzkopfzusammensetzung gemäß 2 – X, wobei Dichte $1,1 - 1,4 \text{ g/cm}^3$
4. Zündholz
Stab nach 1, der mit einer Zündholzkopfzusammensetzung beschichtet ist
→ abhängig: Zündholzkopfzusammensetzung = 2 – X
→ abhängig: Überallzündholz, Sicherheitszündholz !
5. Verwendung von Bienenwachs zur Erhöhung der Haftung
6. Verfahren zur Herstellung des Stabs, abhängige Ansprüche s. S. 3
- 7: Verfahren zur Herstellung des Zündholzes (= Anbringen des Kopfs)
Verweis auf 6 ?

Patentansprüche:

1. Ein poröser Zündholzstab, der an einem Ende mit Bienenwachs beschichtet ist.
2. Poröser Zündholzstab nach Anspruch 1, der im übrigen, nicht mit Bienenwachs beschichteten Teil des Stabs mit einem anorganischen Ammoniumsalz als feuerhemmender Substanz beschichtet ist.
3. Poröser Zündholzstab nach Anspruch 2, wobei das anorganische Ammoniumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, und Ammoniumchlorid.
4. Zündholzkopfzusammensetzung umfassend:
40 – 60 Gew.-% Kaliumchlorat,
0,5 – 9 Gew.-% roter amorpher Phosphor,
3 – 18 Gew.-% Bindemittel,
0,1 – 5 Gew.-% Verdickungsmittel, und
den an 100 Gew.-% fehlenden Anteil an Füllstoff.
5. Zündholzkopfzusammensetzung nach Anspruch 4, zusätzlich umfassend:
3 – 10 Gew.-% Pigmente,
3 – 14 Gew.-% pH-Regulatoren und/oder
bis zu 2 Gew.-% Duftstoffe.
6. Zündholzkopfzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das Bindemittel Gelatine oder Tierleim ist.
7. Zündholzkopfzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei das Verdickungsmittel Stärke ist.
8. Zündholzkopfzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei der Füllstoff Feldspat ist.
9. Zündholzkopfzusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei der pH-Regulator Kalkstein ist.
10. Zündholzkopfzusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 - 9, wobei das Pigment Titandioxid oder ein Eisenoxid ist.
11. Flüssige Zusammensetzung enthaltend die Zündholzkopfzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei die Dichte der flüssigen Zusammensetzung im Bereich von 1,1 bis 1,4 g/cm³ liegt.
12. Zündholz umfassend einen porösen Zündholzstab gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, der am mit Bienenwachs beschichteten Ende zusätzlich mit einer Zündholzkopfzusammensetzung beschichtet ist.
13. Zündholz nach Anspruch 12, wobei die Zündholzkopfzusammensetzung eine Zündholzkopfzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10 ist.

14. Zündholz nach Anspruch 13 zur Verwendung als Überallzündholz, wobei die Zündholzkopfzusammensetzung zwischen 2 und 9 Gew.-% roten amorphen Phosphor enthält.
15. Zündholz nach Anspruch 13 zur Verwendung als Sicherheitszündholz, wobei die Zündholzkopfzusammensetzung zwischen 0,5 und 2 Gew.-% roten amorphen Phosphor enthält.
16. Verwendung von Bienenwachs zur Erhöhung der Haftung zwischen Zündholzkopf und Zündholzstab.
17. Verfahren zur Herstellung eines porösen Zündholzstabs umfassend die Schritte:
 - (i) Eintauchen eines Endes des porösen Stabes in das Wachs, und
 - (ii) den Stab für 10 bis 15 Sekunden bei einer Temperatur von 55 bis 60°C halten,
 - (iii) optional die Wiederholung der Schritte (i) und (ii), wobei nur ein Teil des beim ersten Eintauchen beschichteten Abschnitts eingetaucht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17 zusätzlich umfassend die folgenden Schritte:
 - (iii) Eintauchen des in Schritt (ii) erhaltenen Stabes in eine wässrige Lösung eines anorganischen Ammoniumsalzes; und
 - (iv) Trocknen des Stabes.
19. Verfahren zur Herstellung eines Zündholzes umfassend die Schritte:
 - (i) Eintauchen des in Schritt (ii) von Anspruch 17 erhaltenen Stabes oder des in Schritt (iv) von Anspruch 18 erhaltenen Stabes in eine flüssige Zündholzkopfzusammensetzung,
 - (ii) optional die ein- oder mehrmalige Wiederholung von Schritt (i).
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 verwendet wird.

Anmelder: Striking Match PLC

Die Erfindung bezieht sich auf Zündhölzer, insbesondere auf Zündholzstäbe und Zusammensetzungen, die den Zündkopf bilden, sowie auf Verfahren zur Herstellung solcher Zündhölzer.

Zündhölzer sind seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt. Die ersten Zündhölzer mussten zum Anzünden in konzentrierte Schwefelsäure getaucht werden. Das erste Reibungszündholz, das den heute gebräuchlichen Zündhölzern ähnlich ist, wurde 1829 von Johnny Walker erfunden und ist immer noch erfolgreich. Die zugrunde liegende Technologie ist zwar alt, hat im Laufe der letzten zwei Jahrhunderte aber viele Verbesserungen erfahren.

~~Wie Sie bestimmt wissen, besteht ein~~ Ein Zündholz besteht in der Regel aus einem Stab (so wird der Korpus bezeichnet) und einem Kopf. Dieser Kopf enthält eine Zusammensetzung, die sich beim Kontakt mit einer rauen Oberfläche entzündet.

Der größte Forschungsaufwand galt der Zusammensetzung des Zündholzkopfs, und zwar insbesondere im Hinblick auf gesundheitliche Aspekte. Dem Stab wurde nur wenig Forschungsaufwand gewidmet. Wichtig ist die Erkenntnis, dass es bei der Forschung zu Zündhölzern eigentlich vor allem darum ging, wie Zündhölzer so billig wie möglich herzustellen sind, weil sie nur eine sehr geringe Gewinnspanne haben.

~~Um Ihnen Hintergrundinformationen zum aktuellen Stand der Technik bei Zündhölzern zu geben, fügen wir in der Anlage eine Anzeige für REDHEADS-Zündhölzer bei. Diese Zündhölzer werden von unserem Hauptkonkurrenten hergestellt. Unseres Wissens ähneln alle derzeit auf dem Markt erhältlichen Zündhölzer den dort beschriebenen.~~

Als Beispiel für im Stand der Technik bekannte Zündhölzer kann die Anzeige für Redheads-Zündhölzer gelten. Diese Anzeige wird im folgenden mit D1 bezeichnet.

D1 beschreibt übliche Zündhölzer für den Hausgebrauch aus Holz und Zündhölzer für Werbezwecke aus Karton oder Pappe. In den Zündhölzern werden wachsimprägnierte Stäbe verwendet, die gute Brenneigenschaften aufweisen. D1 offenbart auch, daß über die Länge des Stabes unterschiedliche Wachsmengen aufgebracht werden können, um die Brenneigenschaften zu beeinflussen. Insbesondere ist das Stabende nicht mit Wachs zu versehen, um das Erlöschen zu erleichtern.

Die Köpfe in D1 enthalten Kaliumchlorat, Phosphoresquisulfid und Schwefel.

Zündhölzer mit losen Köpfen werden in D1 mittels eines Tests identifiziert und entfernt, so daß mangelhafte Zündhölzer nicht in die Schachtel gelangen.

~~Der Anmelder selbst hat bereits in der Vergangenheit~~ *haben wir* Zündhölzer hergestellt und verkauft, die am Stabende mit einer feuerhemmenden Substanz versehen sind. Dies hat die Sicherheit der Zündhölzer stark erhöht. Die feuerhemmende Substanz bewirkt, dass das Zündholz kurz nach dem Entzünden von selbst erlöscht. Diese Zündhölzer sind sicherer als gewöhnliche Zündhölzer, weil versehentliche Brände aufgrund des Weiterbrennens des Zündholzes nach der Benutzung vermieden werden und somit das Risiko beispielsweise von Waldbränden oder Verletzungen von Kindern sinkt. Mindestens 25 % des Stabs am dem Kopf entgegengesetzten Ende müssen mit

der feuerhemmenden Substanz behandelt werden, damit eine ausreichende feuerhemmende Wirkung erzielt wird. Optimale Ergebnisse erhält man, wenn zwischen 30 und 40 % des Stabs mit der feuerhemmenden Substanz behandelt werden.

Die früheren Zündhölzer des Anmelders ~~Etliche unserer früheren Zündhölzer~~ verloren während des Herstellungsverfahrens ihren Kopf. Auch bei der Benutzung verlieren noch einige Zündhölzer pro Schachtel ihren Kopf. Insgesamt sind bis zu 10 % der Zündhölzer betroffen, was einen erheblichen finanziellen Verlust bedeutet. ~~Wir~~ Die Erfinder haben nun herausgefunden, dass bei der Benutzung von Bienenwachs eine sehr gute Haftung des Kopfs am Stab erzielt werden kann.

Diese Entdeckung ist sehr überraschend, denn im Stand der Technik wird Wachs allgemein lediglich verwendet, um die Brenneigenschaften des Zündholzes zu beeinflussen (siehe obige Zusammenfassung von D1), aber nicht um die Haftung zwischen Kopf und Stab zu verbessern.

Wie die Erfinder herausgefunden haben, tritt der vorteilhafte Effekt nicht mit allen Wachsarten auf, sondern nur mit Bienenwachs. Dabei sei gesagt, daß die Zündhölzer aus dem Stand der Technik bislang ausschließlich Paraffinwachs verwendet haben. Die Zündholzstäbe der vorliegenden Erfindung, die ausschließlich mit Bienenwachs beschichtet sind, sind somit neu gegenüber den mit Paraffinwachs beschichteten Stäben aus dem Stand der Technik. Insofern als der Stand der Technik (SdT) ganz allgemein von Wachs spricht, z.B. D1, stellt Bienenwachs dem gegenüber eine erfinderische Auswahl dar, die mit einem besonderen technischen Effekt (bessere Haftung) verbunden ist.

Die Erfindung bezieht sich also zunächst auf einen porösen Zündholzstab, der an einem Ende mit Bienenwachs beschichtet ist.

Diese Zündholzstäbe können zusätzlich im nicht mit Bienenwachs beschichteten Teil mit einer feuerhemmenden Substanz in Form eines Ammoniumsalzes beschichtet sein.

Die Zündholzstäbe der Erfindung ~~Diese Zündhölzer~~ können mit jeder Art von Zündholzkopfzusammensetzung kombiniert werden. ~~Wir~~ Die Erfinder haben aber auch eine neue Zündholzkopfzusammensetzung entwickelt, die hervorragend mit dem neuen Stab funktioniert.

Die Merkmale der neuen Zündholzkopfzusammensetzung sind in Anspruch 4 genannt.

Aus dem Stand der Technik bekannte Zündholzkopfzusammensetzungen enthalten in der Regel Phosphoresquisulfid und Schwefel. Das Problem solcher herkömmlichen Zündholzkopfzusammensetzungen ist, dass sie unerwünschte Auswirkungen auf die Umwelt haben – sowohl bei der Herstellung wie auch beim Gebrauch der Zündhölzer. Bei unserer Suche nach Zusammensetzungen, in denen die oben genannten Verbindungen nicht enthalten sind, sind wir auf eine neue Art von Zusammensetzung gestoßen, die nicht nur umweltfreundlicher ist, sondern auch viel Flexibilität bezüglich der Gestaltung der Zündhölzer bietet. Durch Variation einiger Bestandteile der Zündholzkopfzusammensetzung lassen sich Zündhölzer erhalten, die völlig unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise können Überallzündhölzer oder Sicherheitszündhölzer hergestellt werden. Die Kombination von neuem Kopf und

neuem Stab bietet außerdem den Vorteil, dass der Kopf wesentlich besser am Stab haftet als nach dem Stand der Technik.

-----[Hinweis die folgenden 6 Absätze werden an späterer Stelle eingefügt.] -----

~~Ein Verfahren zur Herstellung unseres neuen Stabs umfasst folgende Schritte: (i) Beschichtung eines Abschnitts eines porösen Zündholzstabs mit einer Lage Bienenwachs, danach (ii) Beschichtung des übrigen Teils des Stabs mit einer feuerhemmenden Substanz.~~

~~Jeder beliebige poröse Zündholzstab, beispielsweise aus Holz, Karton oder Pappe, kann verwendet werden. Holz ist das bevorzugte Material für den Luxussektor. Für billigere Zündhölzer wird Karton oder Pappe bevorzugt.~~

~~Die Beschichtung mit einer Lage Bienenwachs erfolgt bei einer Temperatur, bei der ein wesentlicher Teil des Bienenwachses auf der Oberfläche des betreffenden Abschnitts des Stabs verbleibt. Das Wachs wird in der Regel aufgetragen, indem der Stab ca. 5 Sekunden in ein Wachs getaucht wird, das eine Temperatur von 135 bis 150 °C hat. Nach dem Eintauchen in das Wachs müssen die Stäbe unbedingt 10 bis 15 Sekunden auf einer Temperatur von 55 bis 60 °C gehalten werden, um sicherzustellen, dass das Wachs in den Stab eindringt und nicht auf der Oberfläche des Stabs fest wird.~~

~~Durch Variation der Bienenwachsmenge über die Länge des Stabs kann das Brennverhalten des Zündholzes an die Bedürfnisse des Nutzers angepasst werden. Beispielsweise wird oft nahe am Zündholzkopf mehr Wachs aufgetragen, damit sich der Brennvorgang leichter einleiten lässt. Zum Auftragen von mehr Wachs wird der Beschichtungsvorgang nur für den Abschnitt, an dem das zusätzliche Wachs benötigt wird, ein zweites Mal durchgeführt.~~

~~Die feuerhemmende Substanz wird so aufgebracht, dass sie nur an einem Teil des Stabs haftet. Die feuerhemmende Substanz ist vorzugsweise Monoammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Es können aber auch andere feuerhemmende Substanzen verwendet werden. Beispiele sind Diammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Unserer Meinung nach muss die feuerhemmende Substanz ein anorganisches Ammoniumsalz sein, um mit dem Stabmaterial verträglich zu sein. Die feuerhemmende Substanz wird aufgetragen, indem ein Teil des Zündholzes in eine wässrige Lösung dieser Substanz getaucht wird. Eine typische Lösung enthält 1 bis 5 Gew.-% der feuerhemmenden Substanz, vorzugsweise ca. 3 Gew.-%. Nach dem Eintauchen in die Lösung muss der Stab getrocknet werden. Für diesen Trockenvorgang sind keine besonderen Bedingungen erforderlich.~~

~~Anschließend wird der fertige Stab mit einem Kopf versehen, der zum Entzünden des Zündholzes benötigt wird. Dafür kann der Stab in eine flüssige Zusammensetzung getaucht werden. Je nach Verwendungszweck des Zündholzes muss der Tauchvorgang einmal oder mehrmals durchgeführt werden.~~

---[Hinweis die vorangegangenen 6 Absätze werden an späterer Stelle eingefügt.] ---

Wie bereits oben angeführt, kann der neue Stab mit jeder Art von Zündholzkopfzusammensetzung verwendet werden. Hervorragende Zündhölzer erhält man jedoch, wenn dieser Stab mit der in unseren Laboren entwickelten Zusammensetzung kombiniert wird. Wird diese Zusammensetzung für den Kopf benutzt, so lassen sich Zündhölzer erhalten, deren Kopf sehr gut am Stab haftet. Dies liegt

sicherlich an der Verwendung von Bienenwachs; wobei der genaue Grund ~~ist uns aber~~ noch nicht bekannt ist. Bei der Herstellung von Zündhölzern gemäß dem Stand der Technik fallen fast 10 % der Zündholzköpfe beim Verpacken ab. Auch bei der Benutzung verlieren noch einige Zündhölzer ihren Kopf. Soweit ~~uns~~ den Anmeldern bekannt ist, wurden im Stand der Technik nur Paraffinwachse verwendet.

Zündholzkopfzusammensetzungen aus dem Stand der Technik basieren auf Phosphoresquisulfid (P_4S_3). Solche Zusammensetzungen haben verschiedene Nachteile; am problematischsten ist dabei, dass sie während des Herstellungsverfahrens sehr schwer zu handhaben sind.

Die allgemeine Zusammensetzung, die ~~wir in unserem Labor~~ die Erfinder entwickelt haben, besteht aus 40 - 60 Gew.-% Kaliumchlorat, 0,5 - 9 Gew.-% rotem amorphem Phosphor, 3 - 18 Gew.-% Bindemittel, 0,1 - 5 Gew.-% Verdickungsmittel sowie Rest Füllstoff. Die Zusammensetzung kann auch optionale Bestandteile wie Pigmente, pH-Regulatoren und Duftstoffe enthalten.

Die flüssige Zusammensetzung muss vor dem Auftragen auf den Stab eine Dichte von 1,1 bis 1,4 g/cm³ aufweisen. Um eine gute Hafteigenschaft am Stab zu erzielen, müssen die Bestandteile unbedingt in den oben genannten Mengenverhältnissen verwendet werden.

Der Füllstoff ist vorzugsweise Feldspat. Der Füllstoff liegt typischerweise in einer Größenordnung von 10 bis 30 Gew.-% vor. Falls ein pH-Regulator wie Kalkstein verwendet wird, ist er in einem Anteil von 3 bis 14 Gew.-% vorhanden.

~~Unsere~~ Die neuen Zündhölzer können natürlich auch bis zu 2 Gew.-% eines Duftstoffes enthalten, um die beim Brennen des Zündholzes eventuell entstehenden Gerüche zu vermeiden. Es kann jeder Duftstoff verwendet werden, der mit dem Zündholzmaterial verträglich ist. Solche Duftstoffe sind bei der Zündholzherstellung sehr bekannt.

Zur Herstellung spezifischer Arten von Zündhölzern muss innerhalb dieser allgemeinen Zusammensetzung eine spezifische Auswahl getroffen werden. Zwei bekannte Arten von Zündhölzern sind Überallzündhölzer und Sicherheitszündhölzer. Überallzündhölzer sind Zündhölzer mit einer Zündholzkopfzusammensetzung, die durch Reibungskontakt mit einer geeigneten rauen Oberfläche entzündet wird. Sicherheitszündhölzer sind Zündhölzer mit einer Zündholzkopfzusammensetzung, die durch Reibungskontakt mit einer Oberfläche entzündet wird, die eine Zusammensetzung für die Entzündung des Zündholzkopfs enthält.

Bei Überallzündhölzern ist es von Bedeutung, dass ein relativ hoher Anteil von 2 bis 9 Gew.-% von rotem amorphem Phosphor vorhanden ist, während die Menge des roten amorphen Phosphors bei Sicherheitszündhölzern nicht über 2 Gew.-% liegen sollte. Bei Überallzündhölzern sollte der Anteil vorzugsweise zwischen 4 und 9 Gew.-% liegen, besser noch zwischen 5 und 7,5 Gew.-%. Bei Sicherheitszündhölzern liegt die bevorzugte Konzentration von rotem amorphem Phosphor zwischen 0,5 und 2 Gew.-%.

Das Verdickungsmittel ist vorzugsweise eine Stärke, die in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.-% vorliegt.

Aufgrund des roten amorphen Phosphors ist es schwer, die klaren, leuchtenden Farben zu erhalten, die für Zündholzkopfzusammensetzungen auf der Basis von Phosphoresquisulfid typisch sind. Die stumpfe Farbe des roten amorphen Phosphors in der oben genannten Zusammensetzung ist besonders schwer zu überdecken, sodass häufig ein Pigment wie Eisenoxid verwendet wird. Das Pigment, falls vorhanden, liegt in einem Anteil von 3 bis 10 Gew.-% vor. Eisenoxidpigmente können dem Zündholzkopf je nach Art des gewählten Eisenoxids eine rote, gelbe oder schwarze Farbe geben (Fe_2O_3 – Eisen(III)oxid - ist rot; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - hydratisiertes Eisen(III)oxid - ist gelb; Fe_3O_4 - Ferroferrioxid - ist schwarz). Titandioxid (weiß) kann ebenfalls als Pigment verwendet werden.

Als Bindemittel wird bevorzugt Gelatine verwendet. Der Anteil des Bindemittels in der Zusammensetzung ist niedriger, als im Stand der Technik üblich. Durch den niedrigen Bindemittelgehalt steigt die Trocknungsgeschwindigkeit. Auch mit Tierleim als Bindemittel können zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung von Bienenwachs gemäß Anspruch 16.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Herstellungsverfahren für poröse Zündholzstäbe gemäß Ansprüchen 17 und 18.

Ein Verfahren zur Herstellung unseres neuen Stabs umfasst folgende Schritte:

(i) Beschichtung eines Abschnitts eines porösen Zündholzstabs mit einer Lage Bienenwachs, danach (ii) Beschichtung des übrigen Teils des Stabs mit einer feuerhemmenden Substanz.

Jeder beliebige poröse Zündholzstab, beispielsweise aus Holz, Karton oder Pappe, kann verwendet werden. Holz ist das bevorzugte Material für den Luxussektor. Für billigere Zündhölzer wird Karton oder Pappe bevorzugt.

Die Beschichtung mit einer Lage Bienenwachs erfolgt bei einer Temperatur, bei der ein wesentlicher Teil des Bienenwachses auf der Oberfläche des betreffenden Abschnitts des Stabs verbleibt. Das Wachs wird in der Regel aufgetragen, indem der Stab ca. 5 Sekunden in ein Wachs getaucht wird, das eine Temperatur von 135 bis 150 °C hat. Nach dem Eintauchen in das Wachs müssen die Stäbe unbedingt 10 bis 15 Sekunden auf einer Temperatur von 55 bis 60 °C gehalten werden, um sicherzustellen, dass das Wachs in den Stab eindringt und nicht auf der Oberfläche des Stabs fest wird.

Durch Variation der Bienenwachsmenge über die Länge des Stabs kann das Brennverhalten des Zündholzes an die Bedürfnisse des Nutzers angepasst werden. Beispielsweise wird oft nahe am Zündholzkopf mehr Wachs aufgetragen, damit sich der Brennvorgang leichter einleiten lässt. Zum Auftragen von mehr Wachs wird der Beschichtungsvorgang nur für den Abschnitt, an dem das zusätzliche Wachs benötigt wird, ein zweites Mal durchgeführt.

Die feuerhemmende Substanz wird so aufgebracht, dass sie nur an einem Teil des Stabs haftet. Die feuerhemmende Substanz ist vorzugsweise Monoammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Es können aber auch andere feuerhemmende Substanzen verwendet werden. Beispiele sind Diammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Unserer Meinung nach muss die feuerhemmende Substanz ein anorganisches Ammoniumsalz sein, um mit dem Stabmaterial verträglich zu sein. Die feuerhemmende Substanz wird aufgetragen, indem ein Teil des Zündholzes in eine wässrige Lösung dieser Substanz getaucht wird. Eine typische Lösung enthält 1 bis 5 Gew.-% der feuerhemmenden Substanz, vorzugsweise ca. 3 Gew.-%. Nach dem Eintauchen in die Lösung muss der Stab getrocknet werden. Für diesen Trockenvorgang sind keine besonderen Bedingungen erforderlich.

Anschließend wird der fertige Stab mit einem Kopf versehen, der zum Entzünden des Zündholzes benötigt wird. Dafür kann der Stab in eine flüssige Zusammensetzung getaucht werden. Je nach Verwendungszweck des Zündholzes muss der Tauchvorgang einmal oder mehrmals durchgeführt werden.

Die Merkmale des Herstellungsverfahrens für das Zündholz finden sich Ansprüchen 19 und 20.

Beispiele:

Beispiel 1: Überallzündholz

Im Folgenden wird - lediglich als Beispiel - ein Zündholz gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gemeinsam mit einem Verfahren zur Herstellung des Zündholzes beschrieben, wobei auf die zugehörige Abbildung Bezug genommen wird, die eine schematische Darstellung des Zündholzes ist.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, umfasst das Zündholz einen Zündholzstab 1 aus Holz, auf dem ein Zündholzkopf 2 aufgebracht ist. Der Zündholzstab 1 ist in drei Abschnitte 3, 4 und 5 aufgeteilt. Im ersten Abschnitt 3 nahe dem Kopf 2 wurde eine größere Menge Bienenwachs im Stab 1 aufgenommen. Im mittleren Abschnitt 4 neben dem Abschnitt 3 wurde eine geringere Menge Wachs im Stab 1 aufgenommen als im ersten Abschnitt 3. Am dem Kopf 2 entgegengesetzten Ende des Zündholzes schließlich ist der Abschnitt 5 mit der feuerhemmenden Substanz bedeckt. Der Abschnitt 3 ist typischerweise 5 mm lang, und der Abschnitt 4 ist typischerweise ebenfalls 5 mm lang.

Das Zündholz wird nach folgendem Verfahren hergestellt. Zunächst wird der Zündholzstab 1 so in geschmolzenes Bienenwachs mit einer Temperatur von 140 °C getaucht, dass der Stab 1 auf den ersten 10 mm einschließlich der Abschnitte 3 und 4 beschichtet wird. Der Stab wird dann 10 Sekunden lang auf einer Temperatur von 55 °C gehalten, um sicherzustellen, dass das Wachs in den Stab eindringt. Anschließend wird der gesamte Stab 1 mit einer feuerhemmenden Substanz, zum Beispiel Monoammoniumphosphat, beschichtet. Dieses Material haftet nicht an den zuvor mit Wachs beschichteten Abschnitten 3 und 4 des Stabs 1, sodass nur der Abschnitt 5 mit der feuerhemmenden Substanz bedeckt ist. Ein Teil des Monoammoniumphosphats wird im Abschnitt 5 des Stabs 1 aufgenommen.

Der Stab 1 wird dann nochmals so in das Bad aus heißem Bienenwachs getaucht, dass die 5 mm des Stabs 1, die dem ersten Abschnitt 3 entsprechen, zusätzlich zu dem bereits auf dem Stab 1 vorhandenen Wachs beschichtet werden. Der Stab wird wiederum 10 Sekunden lang auf 55 °C gehalten. Der Kopf 2 des Zündholzes kann dann - wie nachstehend erörtert - durch Tauchen aufgebracht werden.

Die oben genannte Abfolge von Schritten bewirkt eine sichere Haftung des Wachses und der feuerhemmenden Substanz am Stab. Da außerdem die feuerhemmende Substanz nur im dem Abschnitt 3 entgegengesetzten Abschnitt 5 zum Einsatz kommt, ist eine sparsame Verwendung dieser ziemlich teuren Substanz möglich.

Der Abschnitt 4, wo nur eine geringe Menge Wachs im Stab 1 aufgenommen wird, bildet einen Zwischenbereich, der dazu beiträgt, den widersprüchlichen Anforderungen gerecht zu werden, nämlich dem Brennen des Zündholzes - dazu dient der Abschnitt 3 - und seinem Erlöschen - dazu dient der Abschnitt 5.

Wie bereits angeführt, kann im Abschnitt 5 als feuerhemmende Substanz neben Monoammoniumphosphat natürlich auch jedes andere geeignete Ammoniumsalz aufgenommen werden. Geeignete Substanzen umfassen Diammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid.

Die Zündholzkopfzusammensetzung, die sich für die Herstellung von Überallzündhölzern eignet, wird vorbereitet. Der Zündholzkopf hat folgende Bestandteile:

Bestandteil des Zündholzkopfs	Menge (Gewichtsprozent)
Feldspat	21
Gelatine	12
Stärke	3
Kaliumchlorat	49
Duftstoff	1
Titandioxid	3
Kalkstein	5,5
roter amorpher Phosphor	5,5

Zunächst werden alle Zutaten mit Ausnahme des roten amorphen Phosphors in Wasser vermengt, bevor der wässrigen Suspension der rote amorphe Phosphor beigelegt wird.

Die oben genannte Zusammensetzung weist eine zufriedenstellende Empfindlichkeit - d. h. leichte Entzündbarkeit - und Brennleistung auf, ohne dass Brandpartikel entstehen oder heiße Asche herabfällt.

Der Wassergehalt der oben genannten Zusammensetzung kann sich im Bereich von 40 bis 50 g pro 100 g bewegen. Die Dichte der Zusammensetzung in nasser Form liegt im Bereich von 1,1 bis 1,4 g/cm³ liegen, beträgt aber typischerweise 1,25 g/cm³.

Stärke ist als Verdickungsmittel vorhanden, um die Zündholzkopfbildung während des Trockenvorgangs zu verbessern. Damit diese Funktion zufriedenstellend erfüllt wird, kann die Stärke in einem Anteil von 0,5 bis 5,0 % des Trockengewichts vorhanden sein.

Feldspat wird als Füllstoff verwendet und dient der Ausgewogenheit der Zusammensetzung. Kalkstein wird als pH-Regulator verwendet.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die oben genannte Zusammensetzung frei von Phosphoresquisulfid und Schwefel ist. Die Abwesenheit des Schwefels verringert den Geruch beim Anzünden des Zündholzes. Wie bereits angeführt, ist die Abwesenheit von Phosphoresquisulfid vorteilhaft, weil dieses beim Herstellungsprozess schwer zu handhaben ist.

Beispiel 2: Sicherheitszündholz

Es wird eine Zündholzkopfzusammensetzung vorbereitet, die für die Herstellung von Sicherheitszündhölzern geeignet ist. Der Zündholzkopf hat folgende Bestandteile:

Bestandteil des Zündholzkopfs	Menge (Gewichtsprozent)
Feldspat	21
Gelatine	4
Stärke	4
Kaliumchlorat	54
Duftstoffe	2
Eisenoxid	6
Kalkstein	8
roter amorpher Phosphor	1

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wird durchgeführt.

Die Dichte der Zusammensetzung in nasser Form liegt im Bereich von 1,1 bis 1,4 g/cm³, beträgt aber typischerweise 1,15 g/cm³.

Die Gelatine ist als Bindemittel vorhanden. Wie in Beispiel 1 ist der Bindemittelgehalt der Zusammensetzung niedriger als üblich und verbessert so die Empfindlichkeit der Zusammensetzung sowie die Trocknungsgeschwindigkeit. Gelatine kann in einem Anteil von 3 bis 12 % des Trockengewichts vorhanden sein, ohne dass die Empfindlichkeit beeinträchtigt wird. Anstelle von Gelatine können auch mit Tierleim als Bindemittel zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Wie oben angeführt, ist es aufgrund des Vorliegens von rotem amorphem Phosphor schwer, klare leuchtende Farben zu erhalten; die Produktion von braunen

Standardzusammensetzungen wird dadurch aber nicht behindert. Dazu wird als Pigment Eisenoxid verwendet, das in einem Anteil von 3 bis 10 % des Trockengewichts vorhanden sein kann.

Wie in Beispiel 1 kann Kalkstein in einem Anteil von 3 bis 14 % des Trockengewichts vorhanden sein, während Feldspat als Füllstoff verwendet wird und der Ausgewogenheit der Zusammensetzung dient.

Es ist zu beachten, dass auch diese Zusammensetzung frei von Phosphoresquisulfid ist.

Da es sich um ein Sicherheitszündholz handelt, kann es nur durch Kontakt mit der auf einer Zündholzschachtel vorhandenen Reibfläche entzündet werden.

Beispiel 3: Aufbringen des Kopfs

In den folgenden Beispielen werden mehrere erfindungsgemäße Zündhölzer miteinander verglichen. Außerdem werden die Zündhölzer mit handelsüblichen Zündhölzern aus dem Stand der Technik verglichen.

Es wurden die Zündhölzer A bis C hergestellt. Die Zündhölzer A und B sind die Zündhölzer aus den jeweiligen Beispielen 1 und 2. Das Zündholz C ist ein Zündholz, bei dem nur der in Beispiel 1 hergestellte Stab in die handelsübliche Zündholzkopfzusammensetzung REDHEAD getaucht wird. REDHEAD ist ein handelsübliches Produkt, das Kaliumchlorat, Phosphoresquisulfid und Schwefel enthält.

Zündholz A: Zündholz aus Beispiel 1

Zündholz B: Zündholz aus Beispiel 2

Zündholz C: Stab aus Beispiel 1 und REDHEAD

Außerdem wurden Zündhölzer unter Verwendung eines aus dem Stand der Technik bekannten Stabs hergestellt. Aus dem Stand der Technik bekannte Stäbe sind nur mit Paraffin imprägniert und enthalten keine feuerhemmende Substanz.

Zündholz D: Aus dem Stand der Technik bekannter Stab und Kopf aus Beispiel 1

Zündholz E: Aus dem Stand der Technik bekannter Stab und Kopf aus Beispiel 2

Zündholz F: Aus dem Stand der Technik bekannter Stab und REDHEAD

(Dieses Zündholz F ist ein handelsübliches Zündholz, das unter dem Handelsnamen REDHEADS erhältlich ist.)

1 000 Zündhölzer jedes Typs wurden nach dem Verfahren des europäischen Verbands der Zündholzhersteller EMMA (European Match Maker Association) getestet. Die Prozentangaben wurden ermittelt, indem gezählt wurde, wie viele Zündhölzer den Test bestanden bzw. nicht bestanden (je nach Test).

Der Kopf wird durch ein Eintauchverfahren auf das Zündholz aufgebracht. Wie bereits angeführt, bewirkt die Kombination aus Stab und Zündholzkopfzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung eine sehr gute Haftung des Kopfs am Stab. In diesem Beispiel vergleichen wir den Verlust von Köpfen während der Verpackung der Zündhölzer.

	Verlust in Prozent 1 x Eintauchen	Verlust in Prozent 2 x Eintauchen	Verlust in Prozent 3 x Eintauchen
Zündholz A	1,5 %	0,9 %	0,7 %
Zündholz B	1,3 %	1,1 %	1,0 %
Zündholz C	3,1 %	2,6 %	2,3 %
Zündholz D	5,7 %	4,3 %	3,9 %
Zündholz E	7,1 %	4,6 %	4,0 %
Zündholz F	9,7 %	8,4 %	7,9 %

Beispiel 4: Vergleich verschiedener Zündhölzer

In diesem Beispiel werden Zündhölzer auf ihre Nutzungseigenschaften hin getestet, d. h. auf das Entzünden und das Erlöschen. Die gleichen Zündhölzer, die in Beispiel 3 verwendet wurden, werden auf gutes Entzünden, leichtes Löschen und verfrühtes Erlöschen hin getestet.

Es ist zu beachten, dass sich Zündhölzer, die REDHEAD enthalten, ähnlich gut entzünden lassen. Die in der REDHEAD-Zusammensetzung verwendeten Substanzen sind allerdings weniger umweltfreundlich.

	Gutes Entzünden	Leichtes Löschen	Verfrühtes Erlöschen
Zündholz A	93 %	sehr gut	14 %
Zündholz B	87 %	sehr gut	17 %
Zündholz C	88 %	gut	20 %
Zündholz D	85 %	schlecht	36 %
Zündholz E	83 %	zufriedenstellend	40 %
Zündholz F	84 %	zufriedenstellend	60 %

Abbildung

