

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 489 939 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90123535.8**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C06F 3/00, C06B 29/12**

22 Anmeldetag: **07.12.90**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.06.92 Patentblatt 92/25**

71 Anmelder: **FIRMA KARL MÜLLER**  
**Industriestrasse 19**  
**W-6922 Meckesheim(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

72 Erfinder: **Müller, Jörg**  
**Schatthäuser Strasse 16**  
**W-6922 Meckesheim(DE)**

74 Vertreter: **Naumann, Ulrich et al**  
**Ulrich & Naumann, Patentanwälte,**  
**Gaisbergstrasse 3**  
**W-6900 Heidelberg 1(DE)**

54 **Zündmasse für Streichhölzer.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf eine Zündmasse zur Herstellung von Zündhölzern oder Streichhölzern, deren Abbrandprodukte keine cancerogene und mutagene Wirkung besitzen. Die Masse besteht aus Kaliumchlorat, Schwefel, Fichtenharz, Holzmehl, Glasmehl, Zinkoxid, Mangandioxid, Eisen-II-Oxid und Gelatine, wobei die einzelnen Bestandteile in gewissen Grenzen in variierbaren Mengen enthalten sein können.

**EP 0 489 939 A1**

Die Erfindung bezieht sich auf eine Zündmasse zur Herstellung von Zündhölzern oder Streichhölzern gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Man unterscheidet im allgemeinen zwischen Sicherheitszündhölzern und Überallzündhölzern.

Für die Herstellung von Sicherheitszündhölzern wird vor allem weiches Holz, z. B. Pappelholz in Stäbchen von wenigen Millimetern Dicke geschnitten und getrocknet. Diese Stäbchen werden zunächst mit Wasserglas-, Ammonium- oder Natriumphosphatlösungen getränkt, um das Nachglimmen der Hölzer zu verhindern, und mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen, um das Entflammen des Holzes zu erleichtern. Anschließend trägt man an einem Ende der Hölzchen durch Eintauchen eine wenige Millimeter dicke Kuppe der Zündmasse auf. Diese besteht aus sogenannten Sauerstoffträgern, d. h. Verbindungen, die leicht Sauerstoff abspalten, insbesondere Kaliumchlorat, Kaliumdichromat, Mangandioxid, leicht brennbaren, flammenbildenden Stoffen, wie Schwefel und anderen reibenden Zusätzen, wie Glaspulver, Farbstoffen sowie Bindemitteln, wie Dextrin, Leim etc., die ebenfalls als flammenbildende Stoffe dienen können. Die Reibflächen an der Zündholzschachtel enthalten Glaspulver, roten Phosphor, Farbstoffe und wiederum Bindemittel. Beim Zündvorgang werden unter dem Einfluß der Reibung und der dabei auftretenden Wärme zunächst kleine Phosphorteilchen von der Reibfläche abgerissen; sie bleiben am Zündkopf haften und werden gleichzeitig oxydiert. Dabei geben sie so viel Wärme ab, daß aus dem Kaliumchlorat im Zündkopf Sauerstoff abgespalten wird. Durch diesen wird die Oxydation des leicht entflammaren Schwefels und anschließend unter verstärkter Sauerstoffabspaltung aus dem Chlorat auch die Verbrennung der übrigen brennbaren Bestandteile der Zündmasse eingeleitet; das in der Zündmasse enthaltene Mangandioxid und das Kaliumdichromat entfalten dabei vor allem eine starke katalytische Wirkung. Zuletzt wird das Trägerholz mit der Paraffinbeschichtung so stark erhitzt, daß auch dieses entflammt. Die Zündkuppe des Zündholzes erreicht im Augenblick des Aufflammens eine Temperatur von etwa 1400 bis 2000 ° C.

Die Überallzündhölzer oder Überallzünder unterscheiden sich von den Sicherheitszündhölzern dadurch, daß sie sich durch Reiben an beliebigen rauhen Flächen entzünden lassen. Ihr Zündkopf enthält neben Kaliumchlorat, Bindemitteln und Farbstoffen das leicht oxydierbare Tetraphosphortrisulfid. Auch bei ihnen wird bei der Zündung durch mechanische Reibung Wärme erzeugt, die dann die zur Entflammung der gesamten Zündmasse führende chemische Reaktion auslöst.

In letzter Zeit angestellte Untersuchungen haben nun ergeben, daß das offensichtlich weltweit bei der Herstellung der Zündmasse verwendete Kaliumdichromat oder Kaliumbichromat bei der Verbrennung Rückstände mit cancerogener und mutagener Wirkung hinterläßt, was als ganz erheblicher Nachteil zu werten ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, eine Zündmasse vorzuschlagen, bei deren Verbrennung keine schädlichen Chromverbindungen aus dem Kaliumdichromat auftreten, ohne daß dabei die Verwendungsmöglichkeiten und die Wirkungsweise der Zündmasse in irgendeiner Weise eine Beeinträchtigung erfahren.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Patentanspruchs 1 beschriebene technische Lehre vermittelt. Die erfindungsgemäße Zündmasse besteht aus Kaliumchlorat, Schwefel, Fichtenharz, Holzmehl, Glasmehl, Zinkoxid, Mangandioxid, Eisen-II-Oxid und Gelatine, wobei diese Bestandteile selbstverständlich in wechselnden Grenzen variieren können. Nach eingehenden Untersuchungen werden beim Abbrand der Zündmasse weder cancerogene noch mutagene Stoffe frei.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einer Ausführungsform (Rezeptur) beschrieben, die jedoch ohne Einfluß auf den Schutzzumfang ist, da die angegebenen Gew.-%-Angaben in weiten Grenzen variierbar sind, wodurch die Abbrandgeschwindigkeit, Entzündbarkeit und Temperaturbereiche beim Abbrand und dergleichen variiert werden können.

Beispiel (Rezeptur):

Kaliumchlorat $KClO_3$	45,80 Gew.-%
Schwefel, Fichtenharz, Holzmehl	7,37 Gew.-%
Glasmehl, Zinkoxid $ZnO$	31,00 Gew.-%
Mangandioxid $MnO_2$ und Eisen-II-Oxid $Fe_2O_3$	3,45 Gew.-%
Gelatine	11,38 Gew.-%
<b>Gesamt</b>	<b>100,00 Gew.-%</b>

**Patentansprüche**

1. Zündmasse zur Herstellung von Zündhölzern oder Streichhölzern, deren Abbrandprodukte keine cancerogenen und mutagenen Eigenschaften aufweisen,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

daß sie Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$ , Schwefel, Fichtenharz, Holzmehl, Glasmehl, Zinkoxid  $\text{ZnO}$ , Mangandioxid  $\text{MnO}_2$ , Eisen-II-Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Gelatine enthält.

2. Zündmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie 42 - 49 Gew.-% Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$ , 5,5 - 8,5 Gew.-% eines Gemisches aus Schwefel, Fichtenharz und Holzmehl, 27 - 33 Gew.-% eines Gemisches aus Glasmehl und Zinkoxid  $\text{ZnO}$ , 2,5 - 4,8 Gew.-% eines Gemisches aus Mangandioxid  $\text{MnO}_2$  und Eisen-II-Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und etwa 9 - 14 Gew.-% Gelatine enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3535

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-252053 (INTERMATCH SWEDEN AB) * Seite 2, Zeile 12 - Seite 3, Zeile 42 * ---	1-2	C06F3/00 C06B29/12
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 8, 23 Februar 1976 Columbus, Ohio, USA J. Blanco Prieto: "Use of Cuban pyrolusite in the production of matches." Seite 160; ref. no. 46791W * Zusammenfassung *	1-2	
Y	GB-A-1360336 (SHIZUOKA MATCH KABUSHIKI KAISHA) * Seite 1, Zeilen 18 - 26 * * Seite 2, Zeilen 8 - 14 * * Seite 2, Zeilen 81 - 82 *	1-2	
Y	AT-B-383343 (H.M. OSRAEL) * Seite 2, Zeilen 16 - 28 *	1-2	
Y	US-A-4138225 (S. NAGATUGI ET AL.) * Spalte 1, Zeilen 55 - 60; Ansprüche *	1-2	
A	US-A-2071710 (A. SCHMID) * Spalte 1, Zeilen 14 - 30 *	1-2	
A	US-A-2989417 (J. DE WITT OVERMAN) * Spalte 1, Zeilen 21 - 27 *	1	
A	GB-A-483550 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Seite 2, Zeilen 56 - 61 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22 AUGUST 1991	SCHUT R. J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 GLEZ (P0408)