Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **8100092**

Nederland (19) NL

(54) **Thermogene samenstelling.**

(51) Int.Cl³.: F24J 3/04.

(71) Aanvrager: Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd. te Tokio.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8100092.

(22) Ingediend 9 januari 1981.

(32) Voorrang vanaf 10 januari 1980.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 924/80 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 3 augustus 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 1363

Betr.: Thermogene samenstelling.

De uitvinding heeft betrekking op een thermogene samenstelling, die slechts door contact met lucht of zuurstof een grote hoeveelheid warmte zal ontwikkelen.

Tot op heden zijn thermogene samenstellingen bekend die in staat zijn tot het langs chemische weg opwekken van warmte, b.v.

(1) een samenstelling, die als hoofdbestanddeel een anorganisch oxyde, zoals calciumoxyde, bevat, dat door reactie met of oplossen in van buiten aangevoerd water warmte zal ontwikkelen;

(2) een samenstelling, die metaalpoeder, zoals ijzerpoeder of aluminiumpoeder alsmede een anorganisch metaalzout, zoals ijzersulfaat, kopersulfaat, ijzerchloride of natriumchloride bevat, welke warmte zal ontwikkelen door contact met van buiten toegevoerd water en lucht (of zuurstof); en

(3) een samenstelling, die tenminste één lid, gekozen uit de groep alkalimetaalsulfiden, polysulfiden en hydraten hiervan, en koolstofhoudend materiaal, bevat, welke door contact met lucht of zuurstof warmte zal ontwikkelen.

De bekende thermogene samenstellingen (1) en (2) hebben het nadeel dat ze een onvoldoende hoeveelheid warmte kunnen produceren, bij gebruik van buiten toegevoerd water voor hun opwekking van warmte vereisen of thermogeen materiaal en daarvan gescheiden water moeten omvatten alsmede een orgaan om de twee tijdens gebruik met elkaar te mengen, en dat ze zeer beperkt zijn met betrekking tot verpakking, gebruikswijze, aanbrenging en dergelijke.

De bekende thermogene samenstelling (3) heeft het voordeel dat hij slechts door het inleiden van lucht of zuurstof daarin warmte zal opwekken. Bovendien is hij voortreffelijk met betrekking tot verpakking, gebruikswijze, aanbrenging en dergelijke in vergelijking tot de bekende samenstellingen (1) en (2). Wanneer echter de bekende samenstelling (3) het hydraat van alkalimetaalsulfiden bevat, heeft hij meer bevredigende thermogene eigenschappen dan de bekende samenstellingen (1) en (2), maar onvoldoende thermogene eigenschappen voor toepassingen, waarbij hoge temperaturen vereist zijn, waarbij hij bij gebruik een lagere temperatuur zal geven dan vereist is. Wanneer de bekende samenstelling (3) het anhydride van alkalimetaalsulfiden bevat, zal hij bij gebruik

een grotere hoeveelheid warmte opwekken, waardoor een hogere temperatuur zal worden verkregen; werkwijzen voor de technische bereiding van dergelijke anhydriden zijn echter gecompliceerd en dergelijke anhydriden worden in het algemeen niet bereid bij gebreken van technische toepassingen, waardoor problemen t.a.v. de technische bereiding van dergelijke anhydriden bevattende thermogene samenstellingen rijzen.

De thermogene samenstellingen volgens de uitvinding hebben de nadelen van de bekende thermogene samenstellingen niet en bezitten de volgende eigenschappen:

(1) Ze vereisen geen van buiten toegevoerd water voor de opwekking van warmte maar slechts contact met lucht of zuurstof voor het opwekken van warmte bij een hoge temperatuur. Ze kunnen zodanig worden geregeld, dat elke gewenste temperatuur wordt verkregen, door de mate van contact met lucht of zuurstof, hun constitutie en dergelijke in te stellen. Verder kunnen zij grotere hoeveelheden warmte en hogere temperaturen geven dan de bekende thermogene samenstellingen.

(2) Ze zullen geen schadelijke gassen ontwikkelen en geen gevaarlijke reactieprodukten geven gedurende hun reactie wanneer zij worden toegepast, en kunnen daarom na te zijn opgebruikt op zeer veilige wijze worden opgeruimd.

(3) Zij vereisen geen van buiten toegevoerd water en ontwikkelen door hun warmteopwekking geen stoom (dat waarschijnlijk brandwonden zou veroorzaken).

(4) Ze kunnen compacte afmetingen hebben omdat zij in staat zijn tot het opwekken van een grote hoeveelheid warmte zelfs wanneer zij in een kleine hoeveelheid worden gebruikt, waardoor het mogelijk is om ze op grotere schaal toe te passen.

De thermogene samenstelling volgens de uitvinding omvat als hoofdbestanddelen (A) tenminste een lid uit de groep alkalimetaalsulfiden, polysulfiden en hydraten daarvan (B) tenminste een lid uit de groep koolstofhoudende materialen, en (C) tenminste een lid uit de groep metaalnitraten, en kan verder als optionele bestanddelen (D) calciumoxyde en (E) tenminste een lid uit de groep gepoederd ijzer, aluminium, magnesium, en legeringen die tenminste een van deze metalen als hoofdbestanddeel bevatten, omvatten.

De alkalimetaalsulfiden en polysulfiden alsmede de hydraten daarvan, welke als component A in de thermogene samenstellingen volgens de uitvinding worden toegepast, omvatten sulfiden en polysulfiden in poedervorm van alkalimetalen, zoals lithium, natrium, kalium, rubidium en cesium en omvatten tevens de hydraten in poedervorm van de sulfiden en polysulfiden. Deze alkalimetaalverbindingen kunnen als component (A) alleen of in combinatie worden toegepast. Van de in deze alkalimetaalverbindingen aanwezige alkalimetalen hebben natrium en kalium de voorkeur. De componenten (A) en (B) hebben elk de vorm van deeltjes met bij voorkeur een deeltjesgrootte van 4 mm of kleiner. Typerende voorbeelden van de natriumverbindingen als component (A) zijn Na_2S, $Na_2S.1/2H_2O$, $Na_2S.3H_2O$, $Na_2S.5H_2O$, $Na_2S.9H_2O$, $Na_2S_2.2H_2O$, $Na_2S_2.6H_2O$, $Na_2S_3.8H_2O$, $Na_2S_3.H_2O$, $Na_2S_4.9H_2O$, $Na_2S_4.11H_2O$ en $Na_2S_3.6H_2O$. Vele mengsels van verschillende van dergelijke hydraten zijn beschikbaar. De natriumverbindingen die in hoofdzaak uit het in de handel gemakkelijk verkrijgbare $Na_2S.3H_2O$ bestaan, hebben de voorkeur. Deze natriumverbindingen zullen in de lucht geen warmte ontwikkelen, maar zullen in de lucht warmte ontwikkelen wanneer ze gemengd zijn met het koolstofhoudende materiaal als component (B) die een katalytische invloed op component (A) uitoefent. Het katalytisch werkzame koolstofhoudende materiaal (B) omvat geactiveerde kool, houtskool, koolstofzwart of roet, waarvij koolstofzwart voor het opwekken van warmte bij een hoge temperatuur de voorkeur heeft.

De in de thermogene samenstelling volgens de uitvinding toepasbare metaalnitraten (C) omvatten KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, $RbNO_3$, $LiNO_3.3H_2O$ en $Ba(NO_3)_2$, waarbij KNO_3 en $NaNO_3$ de voorkeur hebben. Ze zijn poedervormig ; met een deeltjesgrootte van bij voorkeur niet meer dan 0,84 mm en ze kunnen naar behoefte een oppervlaktebehandeling hebben ondergaan.

Het mechanisme van de warmteopwekking van de thermogene samenstelling volgens de uitvinding wordt aangenomen te zijn, dat component (A) met zuurstof reageert met behulp van de katalytische invloed van component (B) onder vorming van warmte, component (C) door deze opgewekte warmte zuurstof ontwikkelt en de thermogene werking tussen de componenten (A) en (B) daardoor wordt bevorderd onder verkrijging

van een snelle temperatuurstijging. Behalve de metaalnitraten, zijn peroxyden, zoals Na_2O_2, $NaBO_3$ en BaO_2 in overweging genomen als zuurstof genererende componenten; thermogene samenstellingen die deze zuurstof genererende componenten bevatten, kunnen echter slechts een betrekkelijk kleine hoeveelheid warmte opwekken en zijn in het bijzonder bij bewaren instabiel waardoor het onmogelijk wordt gemaakt om ze in de practijk te gebruiken.

Zoals gezegd omvat de thermogene samenstelling volgens de uitvinding de componenten (A), (B) en (C) als wezenlijke componenten en kan de samenstelling verder (D) calciumoxyde en/of (E) gepoederd ijzer, aluminium, magnesium en/of een één of meer van deze metalen als hoofdbestanddeel bevattende legering bevatten, indien zulks gewenst is. De component (E) heeft de vorm van deeltjes met een afmeting van 0,84 mm of kleiner.

Component (D) is bijzonder nuttig in een geval dat component (A) in de hydraatvorm wordt gebruikt. In dit geval zal het uit component (A) in hydraatvorm vrijgekomen water reageren met component (D), waarbij deel wordt genomen aan de opwekking van warmte en dus een mogelijk onnodig verlies van energie, veroorzaakt door verdamping van het water, wordt verhinderd. Component (D) kan in de handel verkrijgbare kalk zijn en heeft bij voorkeur een deeltjesgrootte van 0,84 mm of kleiner.

Component (E) is bijzonder nuttig in het geval dat men een hoge temperatuur wenst te verkrijgen. Hij omvat gereduceerd ijzerpoeder, genitreerd ijzerpoeder, ijzer(II)oxydepoeder, aluminiumpoeder, magnesiumpoeder of poeder van een legering, die ijzer, aluminium of magnesium als hoofdbestanddeel bevat. Deze metaalpoeders kunnen ook een oppervlaktebehandeling met organisch materiaal en dergelijke voor het stabiliseren van het oppervlak hebben ondergaan. Deze poeders van metallische verbindingen en metalen, die als component (E) kunnen worden toegepast, worden, naar men aanneemt, reactief t.o.v. zuurstof doordat zij op enigerlei wijze worden geactiveerd met warmte die opgewekt wordt door het gecombineerde gebruik van de componenten (A), (B), (C) en in sommige gevallen (D).

De thermogene samenstellingen volgens de uitvinding kunnen met anorganische vulstoffen, zoals siliciumoxyde en aluminiumoxyde met

bevredigende warmteweerstand worden gecombineerd. Het is vanzelfsprekend mogelijk om organische vulstoffen aan de samenstellingen toe te voegen. De met dergelijke vulstoffen gecombineerde thermogene samenstellingen worden in het algemeen gebruikt voor het opwekken van warmte bij lagere temperaturen.

Thermogene samenstellingen volgens de uitvinding, die in staat zijn tot het opwekken van warmte bij elke gewenste temperatuur, kunnen ook worden verkregen door de constitutie van de samenstelling te variëren. De in de thermogene samenstellingen aanwezige component (A) is aanwezig in een hoeveelheid van bij voorkeur 5-50 gew.% van de samenstelling. Een gehalte van meer dan 50 gew.% zal tot een vertraging van de opwekking van warmte leiden, d.w.z. dat een langere tijd nodig is om een gewenste temperatuur te verkrijgen, hetwelke vanuit het oogpunt van practische toepassing van de samenstelling een groot nadeel kan zijn, terwijl een gehalte van minder dan 5 gew.% zal leiden tot opwekking van warmte in onvoldoende hoeveelheden, waardoor de waarde van de samenstelling voor het practisch gebruik daarvan zal worden verminderd.

Component (B) wordt bij voorkeur in de thermogene samenstelling gebruikt in een hoeveelheid van 5-50 gew.%. Het gebruik van component (B) in een hoeveelheid van meer dan 50 gew.% zal leiden tot de vorming van een thermogene samenstelling die bij gebruik een lagere maximum temperatuur geeft, terwijl gebruik van de component (B) in een hoeveelheid van minder dan 5 gew.% zal leiden tot de vorming van een samenstelling met een langzame warmteopwekking, hetwelk nadelig is.

Component (C) wordt bij voorkeur gebruikt in de samenstelling in een hoeveelheid van 1-50 gew.%. Het gebruik van component (C) in een hoeveelheid van minder dan 1 gew.% is weinig doelmatig, en ongeschikt voor practische toepassing.

Component (D) wordt in hoofdzaak toegepast wanneer het hydraat van een alkalimetaalsulfide of het hydraat van een polysulfide als component (A) wordt gebruikt en in dit geval is het gebruik daarvan voordelig doordat het de aanvangsstijging van de temperatuur versnelt. Het is niet altijd nodig om component (D) te gebruiken in een geval dat een dergelijke versnelde stijging van de temperatuur niet vereist is. Component (D) kan bij voorkeur in de thermogene samenstelling aanwezig

zijn in een hoeveelheid van 5-70 gew.%. Het gebruik van component (D) in een hoeveelheid van meer dan 70 % heeft het nadeel dat het het thermogene rendement van de samenstelling verlaagt, terwijl het gebruiken van in een hoeveelheid van minder dan 5 gew.% weinig doelmatig is met het oog op een versnelling van de aanvangsstijging van de temperatuur.

Component (E) kan bij voorkeur in een hoeveelheid tot 70 gew.% aanwezig zijn. Het gebruik daarvan in een hoeveelheid van meer dan 70 gew.% heeft het nadeel dat daardoor de thermogene samenstelling moeilijk met zuurstof kan reageren.

De thermogene samenstelling volgens de uitvinding kan op zodanige wijze warmte opwekken, dat een temperatuur van 1000°C of nog hoger wordt bereikt.

De thermogene samenstelling volgens de uitvinding kan worden bereid door de componenten (A), (B) en (C) en desgewenst tenminste een van de componenten (D) en (E) in de atmosfeer van een inert gas, zoals stikstof of argon, met elkaar te mengen. De aldus bereide thermogene samenstelling wordt opgesloten in een houder, die permeabel is voor zuurstof, maar de thermogene samenstelling niet naar buiten laat lekken, waarna de aldus opgesloten samenstelling verder opgesloten wordt in een houder van het zaktype of een gegoten houder, die voor zuurstof impermeabel is. De thermogene samenstelling kan ook worden bereid door component (A) te mengen met een vooraf bereid mengsel van de componenten (B) en (C) alsmede in bepaalde gevallen de componenten (D) en (E) (het is niet altijd nodig om de componenten (B), (C), (D) en (E) samen in de atmosfeer van een inert gas te mengen) in de atmosfeer van een inert gas; de aldus bereide thermogene samenstelling wordt opgesloten in een voor zuurstof permeabele houder en de aldus opgesloten samenstelling wordt verder opgesloten in een voor zuurstof impermeabele houder van het zaktype of gegoten houder. De componenten (A)-(E), of ze nu essentieel of optioneel zijn, kunnen in elke volgorde met elkaar worden gemengd. Wanneer de thermogene samenstelling eerst wordt opgesloten in een houder die gedeeltelijk zuurstof-permeabel is terwijl de rest voor zuurstof impermeabel is, kan worden verhinderd dat de aldus opgesloten samenstelling contact maakt met lucht door het zuurstofpermeabele gedeelte af te sluiten of te bedekken met een voor zuurstof impermeabel deksel.

De aldus op dubbele wijze opgesloten thermogene samenstelling kan voor het opwekken van warmte in contact worden gebracht met lucht (zuurstof) door de voor zuurstof impermeabele houder van het zaktype, gegoten houder of het deksel te verwijderen. De voor zuurstof permeabele houder kan een zak of een gegoten houder zijn, vervaardigd van papier, organische vezels, geweven of niet geweven doek, gevormd uit anorganische vezels zoals glas of minerale vezels, of geperforeerde kunststoffilms. Deze materialen kunnen alleen of in combinatie (als samengestelde produkten) worden toegepast. De voor zuurstof impermeabele houder van het zaktype, gegoten houder of het deksel kunnen worden vervaardigd van een kunststoffilm, metaalplaat of foelie, of ander anorganisch materiaal. De thermogene samenstelling volgens de uitvinding kan zodanig warmte produceren, dat een hoge temperatuur wordt verkregen; bij voorkeur wordt een warmtebestendige houder gebruikt, zoals een metalen houder, als houder voor een thermogene samenstelling die een dergelijke hoge temperatuur kan produceren. De metalen houder kan vervaardigd zijn van een aluminiumplaat, staalplaat e.d. met bij voorkeur een dikte van ongeveer 0,1-0,5 mm. Het gebruik van metaalplaten met een te geringe dikte is gevaarlijk omdat de platen breuk, perforatie of andere problemen kunnen veroorzaken. Anderzijds zal het gebruik van platen met een te grote dikte een toename van het gewicht en de kosten veroorzaken. De door de warmteopwekking van de thermogene samenstelling verkregen temperatuur en de duur van de warmteopwekking kunnen worden ingesteld of geregeld in afhankelijkheid van de wijze waarop de samenstelling is verpakt, in het bijzonder door het contactoppervlak met lucht (zuurstof) enz. te regelen. De vorm van de houder en de grootte en vorm van het oppervlak voor contact met lucht (zuurstof) kan desgewenst afhankelijk van het doel waarvoor de thermogene samenstelling wordt gebruikt, worden gekozen.

Bovendien zal de opwekking van warmte slechts door contact met zuurstof, gewoonlijk lucht, worden veroorzaakt, zoals boven vermeld. Voor dit doel kunnen verschillende methoden worden gebruikt, b.v. een methode voor het perforeren van de voor zuurstof impermeable houder met iets zoals een naald, een methode voor het aftrekken van een dekfilm die een of meerdere tevoren aangebrachte perforaties van de voor zuurstof impermeabele houder bedekt, en een methode om de houder te voorzien

van een zogenaamd "gemakkelijk te openen" orgaan, zoals een lip om aan te trekken of van een schroeftype perforatieinstrument.

De thermogene samenstellingen volgens de uitvinding zijn geschikt voor toepassingen die hoge temperaturen vereisen, b.v. thermische diffusie (roken, uitroken e.d.) van insecticiden, fungiciden, middelen die schimmelvorming tegengaan, middelen voor het bestrijden van knaagdieren, wormmiddelen, parfums e.d., verwarmen van voedingswaren, zoals ingeblikt voedsel, en het ontdooien van ingevroren voedsel. Bovendien kunnen ze ook worden gebruikt als vervangingsmiddel voor draagbare brandstof en als warmtebron voor het lassen van kunststofmaterialen en metalen.

De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht. Deze dienen niet beperkend te worden opgevat. Indien over delen wordt gesproken, worden gewichtsdelen bedoeld, tenzij anders aangegeven.

Voorbeeld I:

Men mengde grondig met elkaar in een stikstofatmosfeer teneinde een thermogene samenstelling te verkrijgen: 4 delen kristallijn natriumsulfidehydraat dat ongeveer 40 gew.% kristalwater bevatte, welk hydraat passeerde door een zeef met mazen van 0,84 mm, 4 delen koolstofzwart, verkrijgbaar bij Mitsubishi Kasei Co., Ltd. onder de aanduiding "Carbon Black No. 2300", en 2 delen gepoederd salpeter, dat passeerde door een zeef met mazen van 0,84 mm. 40 g van de aldus verkregen thermogene samenstelling werd opgesloten in een kan met een diameter van 10 cm, een hoogte van 3 cm en een dikte van 0,2 mm, waarna de aldus opgesloten thermogene samenstelling voor het opwekken van warmte met lucht in contact werd gebracht. De in het centrum aan de buitenzijde van de bodem van de kan door de opwekking van warmte verkregen temperaturen werden gemeten. Als resultaat werd gevonden dat de maximale temperatuur 500°C bedroeg. De door de samenstelling ontwikkelde hoeveelheid warmte bedroeg bovendien 3,53 KJ/g.

Voorbeeld II:

Men mengde grondig met elkaar in een stikstofatmosfeer teneinde een thermogene samenstelling te verkrijgen: 2 delen van hetzelfde natriumsulfidehydraat als in voorbeeld I is gebruikt, 2 delen koolstofzwart (Carbon Black No. 900 van Mitsubishi Kasei Co., Ltd.), 1 deel

salpeter dat passeerde door een zeef met mazen van 0,25 mm, 2 delen calciumoxyde, dat passeerde door een zeef met mazen van 0,84 mm en 3 delen gereduceerd ijzerpoeder (geleverd door Nippon Teppun Co., Ltd. onder de aanduiding OC-6). 45 g van de aldus verkregen thermogene samenstelling werd in een stalen houder geplaatst met een diameter van 10 cm, een hoogte van 2cm en een dikte van 0,2 mm. Men plaatste een van glasvezel vervaardigd filter met goede luchtpermeabiliteit op de aldus aangebrachte samenstelling om te verhinderen dat het naar buiten lekte, waarna de samenstelling met lucht in contact werd gebracht en op dezelfde wijze werd gemeten als in voorbeeld I om de door deze samenstelling verkregen maximale temperatuur en hoeveelheid warmte te bepalen. De resultaten waren, dat de maximale temperatuur 350°C was, dat de duur van temperaturen boven 300°C 15 minuten bedroeg en dat de opgewekte hoeveelheid warmte 4,22 KJ/g was.

Voorbeelden III-VI:

Thermogene samenstellingen met de in tabel A weergegeven samenstellingen liet men op dezelfde wijze als in voorbeeld I warmte opwekken. De maximale temperatuur en opgewekte hoeveelheid warmte werden gemeten. De resultaten staan eveneens in tabel A.

Tabel A

Voorbeeld	component (A) (delen)	component (B) (delen)	component (C) (delen)	maximum temperatuur	opgewekte hoeveelheid warmte (KJ/g)
III	$Na_2.3H_2O$ (4)	4	2	500	3,5
IV	polysulfide (3)	2	1	500	4,0
V	Na_2S (2)	1	0,5	800	4,5
VI	$Na_2S.3H_2O$ (1)	1	1	300	2,8

Opmerking : (1) Component (A) passeerde door een zeef met mazen van 0,84 mm.

(2) De componenten (B) en (C) waren dezelfde als in voorbeeld II waren gebruikt.

(3) Het polysulfide was verkregen bij Yoneyama Chemical Industrial Co. Ltd.

Vergelijkingsvoorbeelden 1-3:

Ter vergelijking liet men de thermogene samenstellingen met de in tabel B weergegeven samenstellingen (zonder component (C)) warmte opwekken en werden de maximale temperaturen en de verkregen hoeveelheid warmte gemeten. De warmteopwekking en de metingen werden op dezelfde wijze als in voorbeeld I uitgevoerd.

8100092

Tabel B

vergelijkings-voorbeeld	component (A) (delen)	component (B) (delen)	component (E) (delen)	component (D) (delen)	max. temperatuur (°C)	duur van temp. boven 300 °C (min)	opgewekte hoeveelheid warmte (KJ/g)
1	3	2	-	-	220	-	1,5
2	8	8	14	35	320	10	2,0
3	18	12	15	-	320	12	2,2

Opmerking: Componenten (A), (B), (D) en (E) waren hetzelfde als in voorbeeld II.

Vergelijkingsvoorbeelden 4-6:

In elk van deze vergelijkingsvoorbeelden werd een thermogene samenstelling ter vergelijking bereid, welke 8 delen van de component (A), 8 delen van de component (B), 14 delen van de component (D), 35 delen van de component (E) en het in tabel C weergegeven peroxyde bevatte. De aldus ter vergelijking bereide thermogene samenstellingen werden op dezelfde wijze als in voorbeeld I gemeten om hun maximale temperatuur en de verkregen hoeveelheid warmte te bepalen. De resultaten staan eveneens in tabel C.

Tabel C

vergelijkingsvoorbeeld	peroxyde	max. temp. (°C)	opgewekte hoeveelheid warmte (KJ/g)
4	Na_2O_2	225	1,5
5	$NaBO_3$	200	1,3
6	BaO_2	234	1,6

8100092

CONCLUSIES:

1. Thermogene samenstelling, omvattende (A) tenminste een lid uit de groep alkalimetaalsulfiden, polysulfiden en hydraten daarvan, (B) tenminste een lid uit de groep koolstofhoudende materialen, en (C) tenminste een lid uit de groep metaalnitraten.

2. Thermogene samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze verder (D) calciumoxyde bevat.

3. Thermogene samenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat deze verder (E) tenminste een lid uit de groep gepoederd ijzer, aluminium, magnesium, en legeringen die tenminste een van deze metalen als hoofdbestanddeel bevatten, omvat.

4. Thermogene samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het metaalnitraat een alkalimetaalnitraat is.