

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) **1005529**

(12) **C OCTROOI**²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: **1005529**

(51) Int.Cl.⁶
C06D3/00, C06B27/00

(22) Ingediend: **13.03.97**

(41) Ingeschreven:
15.09.98

(47) Dagtekening:
15.09.98

(45) Uitgegeven:
02.11.98 I.E. 98/11

(73) Octrooihouder(s):
**Nederlandse Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO te Delft.**

(72) Uitvinder(s):
**Christoffel Adrianus van Driel te Delft
Adriana Petronella Martina Leenders te Den
Hoorn
Arnold Barend Leeuwenburgh te Zoetermeer
Elisabeth Schonewille te Haarlem**

(74) Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Samenstelling voor het genereren van rook.**

(57) De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling voor het genereren van rook omvattende een of meer chloorverbindingen met een chloorgehalte van ten minste 56 gew.% en een mengsel van een of meer metaalen en een of meer metaaloxiden, waarbij de molfractie metaal, betrokken op het totaal aantal molen metaal en metaaloxide in het mengsel, tussen 0,33 en 0,67 ligt. De chloorverbinding is bij voorkeur hexachloor-ethaan.

NL C 1005529

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Samenstelling voor het genereren van rook

De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling voor het genereren van rook, waarbij de samenstelling een of meer chloorverbindingen met een chloorgehalte van ten minste 56 gew.% en een mengsel van een of meer metalen en een of meer metaaloxiden omvat.

Samenstellingen voor het genereren van rook worden in het algemeen toegepast voor het maskeren van objecten en personen, waarbij de rook het contrast tussen het object of de persoon en de achtergrond zodanig vermindert dat het object of de persoon nauwelijks of niet zichtbaar is.

De meest toegepaste samenstelling voor het genereren van rook bestaat in hoofdzaak uit hexachloorethaan en zinkoxide. De rook wordt gegenereerd door verbranden van de samenstelling, waarbij hygroscopische deeltjes zinkchloride gevormd worden. Deze deeltjes nemen vocht uit de atmosfeer op. Op deze wijze ontstaat rook. Het nadeel van deze samenstelling is dat zinkchloride toxisch is en in het bijzonder longoedeem kan veroorzaken, doordat zinkchloride in de longen met water reageert onder vorming van waterstofchloride dat de longen aantast. De vorming van toxische metaalchloriden kan bijvoorbeeld worden vermeden door een samenstelling te bereiden die in plaats van zinkchloride, kaliumchloride of magnesiumchloride genereert. Hierbij worden bij verbranding hygroscopische deeltjes van magnesiumchloride of kaliumchloride gevormd. Magnesium bevattende samenstellingen hebben echter als nadeel dat deze te snel en met een te hoge temperatuur branden, waardoor deze samenstellingen niet toe te passen zijn in een houder zoals een rookhandgranaat of rookbus, omdat bij dergelijke houders een brandtijd van ± 1 minuut gewenst is. Een kaliumchloride genererende samenstelling heeft in het bijzonder als nadeel dat een aanzienlijk minder goede rook (hoge transmissie) gevormd wordt dan wanneer een samenstelling bestaande uit hexachloorethaan en zinkoxide verbrand wordt.

In de Duitse octrooiaanvraag 2.250.102 wordt een kaars voor het verwijderen van mist beschreven die 30-50 gew.% hexachloorethaan, 45-65 gew.% magnesium en 3-7 gew.% magnesiumoxide bevat, waarbij de som van de bestanddelen 100 gew.% is. De verschillende bestanddelen zijn in een fijnverdeelde vorm, bijvoorbeeld in poedervorm, in de kaars aanwezig. De werking van de kaars is als volgt. Bij ontbranding van de

kaars reageert het magnesium en het magnesiumoxide met hexachloor-ethaan onder vorming van in hoofdzaak deeltjes magnesiumchloride. Deze deeltjes zijn zeer hygroscopisch en zullen derhalve het in de atmosfeer aanwezige vocht opnemen waardoor de mist verdwijnt.

- 5 Uit "Propellants, Explos., Pyrotech.", deel 9(3), blz. 108-114 (1984) is bekend dat bepaalde metaaloxiden zoals zinkoxide, magnesiumoxide, koperoxide en aluminiumoxide de ontsteking van een samenstelling van hexachloor-ethaan en "silumin" (silumin is een groep van legeringen van aluminium en silicium die ongeveer 12 % silicium bevatten
10 en een dichtheid van ongeveer 2,63 tot 2,65 bezitten) bemoeilijken of de verbranding van een dergelijke samenstelling vertragen. Zo kon een samenstelling bestaande uit ongeveer 26 gew.% magnesiumoxide, ongeveer 51 gew.% hexachloor-ethaan en ongeveer 22 gew.% silumin bijna niet tot verbranding worden gebracht. Wanneer de hoeveelheid magnesiumoxide
15 werd verlaagd tot ongeveer 12 gew.%, vond wel verbranding plaats, al was de brandsnelheid van deze samenstelling veel lager dan die van een samenstelling die geen enkel metaaloxide bevatte. Uit een eerder onderzoek van dezelfde auteurs ["Propellants, Explos., Pyrotech.", deel 9(2), blz. 64-71 (1984)] is gebleken dat samenstellingen die hexa-
20 chloor-ethaan, silumin en meer dan 4 gew.% magnesiumoxide bevatten moeilijk te verbranden zijn. Het mechanisme van de verbranding van dergelijke samenstellingen zou een reactie omvatten waarbij silumin en hexachloor-ethaan met elkaar reageren onder vorming van een "ontstekingskatalysator". Deze katalysator zou door het metaaloxide, bijvoorbeeld
25 magnesiumoxide, gedesactiveerd worden onder vorming van het metaal, bijvoorbeeld magnesium, uit het metaaloxide, waardoor een vertraging van de verbranding van de samenstelling optreedt. Uit het door de auteurs voorgestelde mechanisme blijkt dat het door desactivering van de katalysator gevormde metaal niet een actieve rol tijdens
30 de verbranding van de samenstelling kan spelen. Bovendien blijkt uit dit onderzoek dat samenstellingen voor het genereren van rook slechts kleine hoeveelheden van een metaaloxide zoals magnesiumoxide of zinkoxide mogen bevatten, omdat bij grotere hoeveelheden, bijvoorbeeld een hoeveelheid van meer dan 4 gew.%, de samenstellingen zeer moeizaam of
35 niet te onsteken respectievelijk te verbranden zijn.

Gevonden is nu een samenstelling voor het genereren van rook volgens de aanhef, waarbij nauwelijks of geen toxische reactieproducten bij de verbranding van de samenstelling ontstaan en waarbij rook

met een hoge opbrengst (hoge effectiviteit) ten opzichte van de hoeveelheid van de samenstelling gevormd wordt. De brandsnelheid van de samenstelling volgens de uitvinding is zodanig dat de samenstelling in in een houder zoals bijvoorbeeld een rookbus of een rookhandgranaat
 5 kan worden toegepast. De brandtemperatuur van de samenstelling volgens de uitvinding is tevens lager dan die van de gebruikelijke samenstellingen waardoor minder snel vuurverschijnselen zullen optreden die eventueel tot brand in een omgeving, waar de samenstelling onstoken wordt, kan leiden. De uitvinding heeft derhalve betrekking op een
 10 samenstelling volgens de aanhef en deze wordt gekenmerkt doordat de molfractie metaal, betrokken op het totaal aantal molen metaal en metaaloxide in het mengsel, tussen 0,33 en 0,67 ligt. Het metaal kan een metaal als zodanig of een legering of een mengsel van metalen of legeringen zijn.

15 Wanneer de hoeveelheid magnesium in de samenstelling te hoog is, brandt de samenstelling te snel en bij een te hoge temperatuur, waardoor bij bijvoorbeeld een toepassing van de samenstelling in een houder deze doorbrandt. Wanneer de hoeveelheid magnesium in de samenstelling te laag is, zal duidelijk zijn dat de samenstelling niet of althans zeer moeilijk ontstoken kan worden. Derhalve ligt volgens de
 20 uitvinding de molfractie metaal, betrokken op het totaal aantal molen metaal en metaaloxide in het mengsel, bij voorkeur tussen 0,45 en 0,55.

De chloorverbinding is bij voorkeur een organische alifatische of
 25 aromatische verbinding of een siliciumhoudende verbinding, waarin het aantal chlooratomen gelijk of groter is dan het aantal koolstof- en/of siliciumatomen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn hexachloorethaan, 1,1,1,2,2,3,3-heptachloorpropaan, 1,1,1,2,3,3,3-heptachloorpropaan, octachloorpropaan, 1,1,2,3,4,4-hexachloorbutaan,
 30 1,1,2,2,3,4,4-heptachloorbutaan, 1,1,2,2,3,3,4,4-octachloorbutaan, 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan (lindaan), hexachloorbenzeen, hexachloordisilaan en hexachloordisiloxaan. Als chloorverbinding zou men desgewenst ook een gechloreerd of een chloor bevattend oligomeer of polymeer van een of meer koolwaterstoffen of siliciumhoudende verbin-
 35 dingen kunnen toepassen, bijvoorbeeld polychloorisopreen, polyvinylchloride, gechloreerd polyetheen, polychloorsilanen en polychloorsiloxanen. Hoewel dit volgens de uitvinding minder voorkeur heeft, zou de chloorverbinding een anorganische verbinding zoals fosfortrichlori-

de of fosforpentachloride kunnen zijn. Omdat gewenst is dat de verhouding van het aantal chlooratomen en het aantal koolstofatomen en/of siliciumatomen zo hoog mogelijk is en dat de chloorverbinding een vaste stof is, is de chloorkoolwaterstof volgens de uitvinding bij voorkeur hexachloorethaan.

De molfractie van het mengsel van een of meer metalen en een of meer metaaloxiden in de samenstelling ligt volgens de uitvinding bij voorkeur tussen 0,37 en 0,91. Gebleken is dat een dergelijke molfractie een samenstelling verschaft die op zeer doeltreffende wijze een grote hoeveelheid rook kan verschaffen. Bij voorkeur ligt de molfractie van het mengsel tussen 0,54 en 0,89.

De samenstelling bevat een of meer metalen die een alkalimetaal, een aardalkalimetaal of een metaal van groep 12 tot en met 14 van het periodiek systeem der elementen of een mengsel daarvan zijn kunnen zijn. Voorbeelden van geschikte metalen zijn kalium, magnesium, calcium, zink, aluminium en tin. Bij voorkeur bevat het mengsel een aardalkalimetaal zoals beryllium, magnesium, calcium, strontium en barium of een mengsel daarvan en in het bijzonder magnesium en/of calcium.

De samenstelling volgens de uitvinding bevat een of meer metaaloxiden die van een alkalimetaal, een aardalkalimetaal of van een metaal van groep 12 tot en met 14 van het periodiek systeem der elementen zijn afgeleid. Voorbeelden van geschikte metaaloxiden zijn kaliumoxide, magnesiumoxide, calciumoxide, zinkoxide, aluminiumoxide en tinoxide. Bij voorkeur bevat het mengsel een of meer metaaloxiden van een aardalkalimetaal en in het bijzonder bevat het mengsel magnesiumoxide en/of calciumoxide.

Een volgens de uitvinding zeer geschikte uitvoeringsvorm is een samenstelling die als metaal in hoofdzaak magnesium en als metaaloxide in hoofdzaak magnesiumoxide bevat. Een dergelijke samenstelling kan eventueel ook kleine hoeveelheden van een ander metaal en/of metaaloxide bevatten wanneer dit voor een bepaalde toepassing noodzakelijk of gunstig zou zijn. Zo zou een zeer geschikte samenstelling volgens de uitvinding naast magnesium en magnesiumoxide bijvoorbeeld een kleine hoeveelheid aluminium, zink, zinkoxide, calcium en/of calciumoxide kunnen bevatten.

De uitvoeringsvorm die volgens de uitvinding zeer geschikt is, is een samenstelling die als metaal zuiver magnesium, als metaaloxide zuiver magnesiumoxide en als chloorverbinding hexachloorethaan bevat.

Volgens de uitvinding bestaat het metaal uit deeltjes met een verschillende gemiddelde grootte, dat wil zeggen, dat het metaal een fractie deeltjes met een gemiddelde grootte omvat die anders is dan de gemiddelde grootte van een of meer andere fracties. Derhalve bestaat
5 het metaal bij voorkeur uit twee of meer fracties, waarbij elke fractie een verschillende gemiddelde grootte bezit. In het bijzonder bestaat het metaal uit twee fracties met elk een verschillende gemiddelde grootte, waarbij de eerste fractie uit deeltjes met een gemiddelde grootte van 50-100 μm en de tweede fractie uit deeltjes met een gemiddelde grootte van 150-300 μm bestaat. Het metaal bestaat derhalve uit
10 deeltjes met een bimodale grootteverdeling.

Gebleken is dat de deeltjes met een gemiddelde grootte van 50-100 μm belangrijk zijn voor het regelen van de ontsteking van de samenstelling en voor de stabiliteit waarmee de samenstelling brandt. Wanneer de samenstelling een grotere fractie van dergelijke deeltjes
15 bevat kan de samenstelling gemakkelijker worden ontstoken.

De deeltjes met een gemiddelde grootte van 150-300 μm zijn vooral belangrijk voor het regelen van de brandsnelheid. Wanneer de samenstelling een grotere fractie van dergelijke deeltjes bevat, brandt de
20 samenstelling langzamer en bij een lagere temperatuur. Tevens brandt de samenstelling minder stabiel en is deze minder gemakkelijk te ontsteken. Het is volgens de uitvinding derhalve van belang dat de samenstelling een bepaalde hoeveelheid van de fractie met een kleinere gemiddelde grootte en een bepaalde hoeveelheid van de fractie met een
25 grotere gemiddelde grootte bevat. Het metaal bevat derhalve bij voorkeur 25-50 gew.% deeltjes met een gemiddelde grootte van 50-100 μm en 50-75 gew.% deeltjes met een gemiddelde grootte van 150-300 μm .

Een andere uitvoeringsvorm volgens de uitvinding bevat naast de chloorverbinding, het metaal en het metaaloxide, een extra element of
30 een extra anorganische verbinding die er voor zorgt dat de samenstelling stabiel kan branden. Gebleken is dat door het opnemen van een dergelijk element of anorganische verbinding in de samenstelling in het bijzonder de stabiliteit waarmee de verbranding plaatsvindt (de regelmatigheid van de verbranding) nog beter geregeld kan worden,
35 omdat door toepassing van een dergelijk materiaal de tijdens de verbranding gevormde warmte goed verspreid wordt door de samenstelling. Het gevolg is dat de samenstelling gemakkelijker en regelmatig brandt. Een geschikt element of een geschikte anorganische verbinding

bezit een warmtegeleidingscoëfficiënt die groter is dan de warmtegeleidingscoëfficiënt van magnesium, dat wil zeggen dat de warmtegeleidingscoëfficiënt bij voorkeur groter is dan ongeveer $1,56 \text{ W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$ wat de warmtegeleidingscoëfficiënt van vast, polykristallijn magnesium bij 298,2 K is (zie Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., 59th Edition, blz. E 14). Verder heeft het volgens de uitvinding de voorkeur dat deze uitvoeringsvorm 0,01-15 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid van de chloorverbinding, metaal en metaaloxide, van het element of de anorganische verbinding bevat. Volgens de uitvinding is een bijzonder geschikt element aluminium en is een bijzonder geschikte anorganische verbinding calciumsilicide. Het element kan eventueel ook koolstof zijn. Wanneer men als het metaal magnesium en als het extra element aluminium zou willen toepassen, zou men ook een magnesium en aluminium bevattende legering zoals magnalium kunnen toepassen.

De deeltjesgrootte van het metaal of de anorganische metaalverbinding met een warmtegeleidingscoëfficiënt groter dan die van magnesium is volgens de uitvinding van belang. Bij voorkeur is de gemiddelde deeltjesgrootte van deze materialen vrij klein, bijvoorbeeld 20-40 μm en bij voorkeur ongeveer 30 μm , zodat binnen het aangegeven gewichtsaandeel in de samenstelling veel deeltjes in de samenstelling aanwezig zijn, waardoor relatief veel deeltjes vlak bij elkaar in de samenstelling voorkomen. Het metaal of de anorganische metaalverbinding is dan goed verspreid in de samenstelling aanwezig en is derhalve in staat de warmte doeltreffend en doelmatig door de gehele samenstelling te verspreiden. Wanneer de deeltjes veel groter zijn, zal het aangegeven gewichtsaandeel relatief weinig deeltjes omvatten en kan derhalve de warmte minder goed door de samenstelling worden verspreid.

Een andere belangrijke factor voor het regelen van de brandsnelheid en de brandtemperatuur is de dichtheid tot welke de samenstelling wordt samengeperst. Volgens de uitvinding wordt de samenstelling bij voorkeur tot ongeveer 45-65%, in het bijzonder tot 50-60% van de theoretisch maximale dichtheid geperst, waarbij onder de theoretisch maximale dichtheid (TMD) wordt verstaan:

$$\text{TMD} = \sum 1/(x_n/\rho_n)$$

waarin x_n de massafractie van een bestanddeel is en ρ_n de dichtheid van het bestanddeel. De dichtheid van de samengeperste samenstelling (wer-

kelijke dichtheid) wordt berekend aan de hand van het gemeten volume en de gemeten massa van de samengeperste samenstelling, waardoor het percentage van de theoretisch maximale dichtheid (% TMD) gelijk is aan:

5

$$\% \text{ TMD} = 100 \% * [(\text{werkelijke dichtheid})/\text{TMD}]$$

De samenstelling volgens de uitvinding kan een of meer bindmiddelen bevatten, waarbij deze bindmiddelen bijvoorbeeld een chloor bevattende polymeer is.

De uitvinding heeft verder betrekking op een voortbrengsel omvattende een houder die de samenstelling volgens de uitvinding bevat. Voorbeelden van dergelijke voortbrengsels respectievelijk houders zijn rookbussen en rookhandgranaten.

De uitvinding zal verder aan de hand van een voorbeeld worden toegelicht.

Voorbeeld 1

De samenstellingen werden uit de in de droge vorm verkerende bestanddelen bereid en vervolgens tot het gewenste percentage van de theoretisch maximale dichtheid samengeperst of zonder persen gestort. In tabel 1 zijn de bereide samenstellingen weergegeven, waarbij:

$$x = (\text{aantal mol Mg})/(\text{aantal mol Mg} + \text{aantal mol MgO})$$

$$y = (\text{massa Mg met gem. deeltjesgrootte van 50-100 } \mu\text{m})/(\text{massa Mg}_{\text{tot.}})$$

% = gewichtspercentage

HC = hexachloorethaan

TMD - theoretisch maximale dichtheid

De brandsnelheid van de verschillende samenstellingen werden bepaald in een rookpot (in de figuur is een schematische weergave getoond, waarbij het gearceerde deel de samenstelling weergeeft) met een inwendige diameter van 30 mm en een hoogte van 100 mm. Deze rookpot bestaat uit een bodemplaat, een pijpstuk, een deksel en drie draadstangen die de rookpot samenhouden. De bodemplaat en het deksel zijn vervaardigd van roestvast staal. Het deksel is in het midden daarvan voorzien van een opening met een diameter van 11,5 mm. De verhouding tussen de oppervlakte van de opening en de oppervlakte van de samenstelling is gelijk aan de verhouding van de totale oppervlakte van de openingen en de oppervlakte van de samenstelling in een in de

praktijk toegepaste rookgranaat. Het pijpstuk is vervaardigd van roestvast staal en bezit een wanddikte van 2,5 mm.

De samenstellingen werden ontstoken met behulp van een zwart buskruit bevattend lont dat eventueel met pyrotechnische lak op de
5 samenstelling was aangebracht. Na ontsteken werd de brandtijd gemeten. De (gemiddelde) brandsnelheid werd vervolgens berekend uit de brandtijd en de hoogte van de samenstelling in de rookpot.

Volgens de tabel bevatten samenstellingen 1-4 alleen hexachloorethaan en magnesium met een gemiddelde deeltjesgrootte van 150-300 μm .
10 Uit deze proeven bleek dat de brandsnelheid afnam met toenemend % TMD. Verder bleken deze samenstellingen snel en heet te brandden.

De samenstellingen 5-7 bestonden alleen uit hexachloorethaan en magnesium met een gemiddelde deeltjesgrootte van 150-300 μm , met dien verstande, dat in deze reeks proeven de hoeveelheid magnesium werd
15 gevarieerd. Zoals verwacht bleek bij gelijk blijvend % TMD de brandsnelheid van de samenstelling met toenemend magnesiumgehalte toe te nemen. Ook deze samenstellingen brandden snel en heet.

De samenstellingen 8-11 bestonden uit hexachloorethaan, een verschillende hoeveelheid magnesium met een gemiddelde deeltjesgrootte
20 van 150-300 μm en een verschillende hoeveelheid magnesium met een gemiddelde deeltjesgrootte van 50-100 μm . Hoewel de % TMD enigszins varieerde, bleken de brandsnelheden binnen het traject van de verhouding van magnesium met een gemiddelde deeltjesgrootte van 150-300 μm respectievelijk 50-100 μm ($0 \leq y \leq 0,4$; zie tabel 1) niet veel te
25 verschillen. Uit deze reeks proeven blijkt dat de deeltjesgrootte van magnesium nagenoeg geen invloed heeft op de brandsnelheid van samenstellingen bestaande uit alleen hexachloorethaan en magnesium.

Samenstelling 12 bevatte alleen hexachloorethaan en magnesiumoxide en deze samenstelling kon niet worden ontstoken. Wanneer een
30 deel magnesiumoxide vervangen werd door magnesium met een gemiddelde grootte van 150-300 μm , bleek dat voor ontsteking van de samenstelling een molfractie magnesium van ongeveer 0,67 noodzakelijk was (zie samenstelling 13). Wanneer men magnesium met een gemiddelde grootte van 50-100 μm toepaste, was een molfractie magnesium van 0,5 voldoende om
35 de samenstelling te kunnen ontsteken (samenstelling 14).

De proeven met de samenstellingen 15, 16 en 17 toonden het effect van het opnemen van een extra metaal in de samenstelling. Uit deze proeven bleek dat bij gelijke % TMD de brandsnelheid toenam wanneer de

samenstelling meer aluminium bevatte. Hetzelfde effect werd waargenomen wanneer de samenstellingen CaSi_2 bevatte (samenstellingen 18 en 19).

Voorbeeld 2

5 In deze proeven werd door middel van transmissiemetingen de hoeveelheid rook als functie van de relatieve luchtvochtigheid bepaald die uit de verschillende samenstellingen gevormd werd.

In tabel 2 zijn de hoeveelheden van verschillende samenstellingen weergegeven die nodig waren om dezelfde transmissie te verkrijgen die met een gebruikelijke samenstelling werd verkregen. Derhalve geeft een
10 kleinere hoeveelheid een meer doeltreffende samenstelling weer.

Uit deze proeven blijkt dat de samenstelling volgens de uitvinding bij hoge luchtvochtigheid ten minste even goed voldoet als een gebruikelijke samenstelling, die echter als nadeel heeft dat deze
15 toxisch is. Tevens blijkt dat een kaliumchloride genererende samenstelling, die net als de samenstelling volgens de uitvinding niet toxisch is, binnen het gehele traject van de relatieve luchtvochtigheid minder doeltreffend werkt.

Tabel 1

20

Samen- stel- ling	x	y	HC (gew. %)	Al (gew. %)	CaSi_2 (gew. %)	TMD	%TMD	Brand- snel- heid (mm/s)
1	1	0	62,5	0	0	1,944	44,4	3,90
2	1	0	62,5	0	0	1,944	55,6	2,48
3	1	0	62,5	0	0	1,944	65,0	1,76
4	1	0	62,5	0	0	1,944	67,1	1,66
5	1	0	76,4	0	0	1,996	56,5	1,23
6	1	0	72,5	0	0	1,981	56,9	1,44
7	1	0	67,5	0	0	1,962	56,6	1,89
8	1	0,1	62,5	0	0	1,944	51,3	2,52
9	1	0,2	62,5	0	0	1,944	55,6	2,48
10	1	0,4	62,5	0	0	1,944	54,8	2,61
11	1	0,4	62,5	0	0	1,944	53,5	2,67
12	0	0	50,1	0	0	2,638	42,7	-
13	0,667	0	57,7	0	0	2,162	52,9	1,31
14	0,5	1	55,6	0	0	2,276	48,5	1,81
15	0,5	0,4	55,6	0	0	2,276	55,0	0,87
16	0,5	0,4	54,5	2,0	0	2,284	55,2	1,01
17	0,5	0,4	52,9	5,0	0	2,294	56,1	1,37
18	0,5	0,4	52,9	0	5,0	2,287	49,0	1,29
19	0,5	0,4	50,1	0	10,0	2,297	49,7	1,42

Tabel 2

A^aB^bC^c

5	Relatieve luchtvoch-tig- heid (%)			
	20	1,00	1,77	3,46
	50	1,00	1,24	3,77
	80	1,00	1,00	2,54

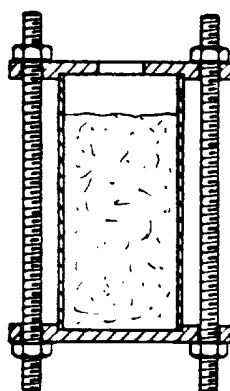
10 ^a Samenstelling volgens stand van de techniek (hexachloorethaan, ZnO);

^b Samenstelling volgens de uitvinding (55,1 gew.% hexachloorethaan, x = 0,5, y = 0,4, 1,0 gew.% Al); ^c Kaliumchloride genererende samenstelling (in de handel verkrijgbaar; samenstelling niet bekend).

Conclusies

1. Samenstelling voor het genereren van rook omvattende een of meer chloorverbindingen met een chloorgehalte van ten minste 56 gew.%
5 en een mengsel van een of meer metalen en een of meer metaaloxiden, gekenmerkt doordat de molfractie metaal, betrokken op het totaal aantal molen metaal en metaaloxide in het mengsel, tussen 0,33 en 0,67 ligt.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, gekenmerkt doordat de
10 chloorverbinding hexachloorethaan is.
3. Samenstelling volgens conclusie 1 of 2, gekenmerkt doordat de molfractie van het mengsel van een of meer metalen en een of meer metaaloxiden in de samenstelling tussen 0,37 en 0,91 ligt.
4. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
15 merkt doordat het metaal een aardalkalimetaal en het metaaloxide een oxide van een aardalkalimetaal is.
5. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
merkt doordat het metaal magnesium en/of calcium is.
6. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
20 merkt doordat het metaaloxide magnesiumoxide en/of calciumoxide is.
7. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
merkt doordat het metaal uit deeltjes met een gemiddelde grootte van 50-100 μm en uit deeltjes met een gemiddelde grootte van 150-300 μm bestaat.
- 25 8. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
merkt doordat het metaal 25-50 gew.% deeltjes met een gemiddelde grootte van 50-100 μm en 50-75 gew.% deeltjes met een gemiddelde grootte van 150-300 μm bevat.
9. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
30 merkt doordat de samenstelling 0,01-15 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid van de chloorverbinding, metaal en metaaloxide, van een element of anorganische verbinding met een warmtegeleidingscoëfficiënt bevat die groter dan de warmtegeleidingscoëfficiënt van magnesium is.
10. Samenstelling volgens conclusie 9, gekenmerkt doordat het
35 element of de anorganische verbinding aluminium of calciumsilicide is.
11. Samenstelling volgens een der voorgaande conclusies, geken-
merkt doordat de samenstelling een of meer bindmiddelen bevat.
12. Voortbrengsel omvattende een houder die de samenstelling

volgens een of meer der conclusies 1-11 omvat.



1005229

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 41023 EH
Nederlandse aanvraag nr. 1005529	Indieningsdatum 13 maart 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST- NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het ver- zoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28859 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 06 D 3/00	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 06 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1005529

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C06D3/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C06D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	DE 24 51 701 A (PYROTECHNISCHE FABRIK F. FEISTEL KG) 6 Mei 1976 zie bladzijde 4, regel 12 - regel 15 zie bladzijde 6, regel 1 - bladzijde 11, regel 10; conclusies ---	1,3-6, 9-12
X	FR 2 249 590 A (ÉTAT FRANÇAIS) 23 Mei 1975 zie conclusies; tabel 1 ---	1-3,9-12
X	GB 2 056 632 A (BUCK CHEMISCH-TECHNISCHE WERKE GMBH & CO.) 18 Maart 1981 zie bladzijde 5, regel 65 - regel 124; conclusies ---	1-3,12
X	US 3 625 855 A (B.E. DOUDA) 7 December 1971 zie conclusies ---	1,3,5, 11,12
	---	-/--

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

12 November 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Schut, R

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1005529

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geachteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 10, 6 September 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99248x, J. DOLINEK ET AL.: "Metal chloride smoke-generating composition with increased infrared screening properties" bladzijde 226; XP000431169 zie samenvatting & CZ 274 925 A (J. DOLINEK ET AL.)	1,3,5, 9-12
A	DE 11 80 657 B (OREGON ETABLISSEMENT FÜR PATENTVERWERTUNG) 29 Oktober 1964 zie kolom 2, regel 39 - regel 49; conclusies	1,12
A	US 1 886 394 A (B.C. GOSS) 8 November 1932 zie bladzijde 2, regel 78 - regel 97; conclusies	1,12
A	US 3 329 624 A (W.E. ASHTON) 4 Juli 1967 zie kolom 2, regel 1 - regel 21; conclusies	7,8
A	DE 28 19 850 B (BUCK CHEMISCH-TECHNISCHE WERKE GMBH & CO.) 19 Juli 1979 zie kolom 3, regel 20 - regel 32	1,12

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1005529

In het rapport genoemd octrooigecschift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschift(en)	Datum van publicatie
DE 2451701 A	06-05-76	GEEN	
FR 2249590 A	23-05-75	GEEN	
GB 2056632 A	18-03-81	DE 2932922 A	26-02-81
		BE 884731 A	01-12-80
		DE 2953469 C	11-03-82
		FR 2463383 A	20-02-81
		NL 8004109 A	17-02-81
US 3625855 A	07-12-71	GEEN	
DE 1180657 B		GEEN	
US 1886394 A	08-11-32	GEEN	
US 3329624 A	04-07-67	GEEN	
DE 2819850 B	19-07-79	US 4238254 A	09-12-80