



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 651 282 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 06 B 45/08
C 06 B 31/00
C 06 B 23/00
C 06 B 43/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑰ Gesuchsnummer: 6700/81</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 20.10.1981</p> <p>㉓ Priorität(en): 27.10.1980 US 201207</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.09.1985</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 13.09.1985</p>	<p>㉗ Inhaber: Atlas Powder Company, Dallas/TX (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Wade, Charles Gary, Lehighton/PA (US) Fillman, Harold Theodore, Bowie/MD (US)</p> <p>㉙ Vertreter: Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich</p>
---	---

⑤④ Explosionsfähige Wasser-in-Oel-Emulsionszubereitung.

⑤⑦ Eine explosionsfähige Wasser-in-Öl-Emulsionszubereitung mit einer 1/2-Patronenzwischenraumempfindlichkeit von wenigstens 75 mm enthält eine Emulsionsmatrix mit 4 bis weniger als 10 Gew.-% Wasser. Vorzugsweise bestehen 65 bis 85 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus anorganischen oxidierenden Salzen, 3,5 bis 8 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen einschliesslich eines Emulgiermittels und 0,25 bis 10 Gew.-% der Gesamtzubereitung aus geschlossenzellige Leerstellen enthaltenden Materialien. Die Zubereitung kann auch einen Hilfsbrennstoff enthalten. Zur Erhöhung der Sensibilität kann die Emulsionszubereitung eine diskontinuierliche wässrige Phase aus oxidierend wirkenden Salzen, eine kontinuierliche Phase aus kohlenstoffhaltigem Brennstoff und Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien umfassen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Explosionsfähige Wasser-in-Öl-Emulsionszubereitung mit einer 1/2-Patronenzwischenraumempfindlichkeit von wenigstens 75 mm und mit einer Emulsionsmatrix mit 4 bis weniger als 10 Gew.-% Wasser.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 65 bis 85 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus anorganischen oxidierenden Salzen, 3,5 bis 8 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen einschliesslich eines Emulgiermittels und 0,25 bis 10 Gew.-% der Gesamtzubereitung aus geschlossenzellige Leerstellen enthaltenden Materialien bestehen.

3. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem ein Sensibilisierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, die aus niederen Alkylamin- und Alkanolaminnitrat besteht, enthält.

4. Zubereitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Sensibilisierungsmittel bis zu 20 Gew.-% der explosionsfähigen Emulsion ausmacht.

5. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem einen Detonationskatalysator, ausgewählt aus wasserlöslichen Nitraten, Halogeniden, Chromaten, Dichromaten und Schwefelverbindungen, die ein Metall, ausgewählt aus Aluminium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer, Zink, Eisen und Chrom, enthalten, enthält.

6. Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Detonationskatalysator bis zu 5 Gew.-% der explosionsfähigen Emulsion ausmacht.

7. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, Hilfsbrennstoffe enthält.

8. Zubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsbrennstoff aus Aluminium in Form von Einzelteilchen besteht.

9. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulgiermittel in den kohlenstoffhaltigen Brennstoffen in einer Menge von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die explosionsfähige Emulsionszubereitung, vorliegt.

10. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen oxidierenden Salze aus 55 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, aus Ammoniumnitrat, zu 5 bis 20 Gew.-% der Zubereitung aus Natriumnitrat und zu 0 bis 20 Gew.-% der Zubereitung aus Ammoniumperchlorat bestehen.

11. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der kohlenstoffhaltige Brennstoff aus einem mit Wasser nicht mischbaren emulgierfähigen Material, ausgewählt aus Petrolatum, mikrokristallinen Wachsen, Paraffinwachsen, Mineralwachsen, Tierwachsen oder Insektenwachsen, Petroleumölen, pflanzlichen Ölen oder Mischungen davon besteht.

12. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das geschlossenzellige Leerstellen enthaltende Material aus Glasmikrokugeln in einer Menge von 1,0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die ganze Zubereitung, besteht.

13. Explosionsfähige Wasser-in-Öl-Emulsionszubereitung nach Anspruch 1 mit einer diskontinuierlichen wässrigen Oxidationssalzlösungsphase, einer kontinuierlichen Phase mit einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff und Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wässrige oxidierende Salzlösung mit 4 bis weniger als 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der Emulsionsmatrix der Zubereitung, enthält, um die 1/2-Patronenluftzwischenraumempfindlichkeit der explosionsfähigen Emulsion zu erhöhen.

14. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in der Matrix in einer Menge von 6 bis 8 Gew.-% vorliegt.

15. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase aus dem kohlenstoffhaltigen Brennstoff einschliesslich eines Emulgiermittels in einer Menge von 3,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, vorliegt.

16. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien in Mengen vorliegen, die dazu ausreichen, eine Dichte von 0,9 bis 1,3 g/ccm der gesamten Zubereitung zu erzielen.

17. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien in einer Menge von 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, vorliegen.

18. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase aus einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff ein Wasser-in-Öl-Emulgiermittel in einer Menge von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthält.

19. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen oxidierenden Salze, die in der diskontinuierlichen wässrigen oxidierenden Salzlösungsphase vorliegen, zu 55 bis 70 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus Ammoniumnitrat, zu 5 bis 20 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus Natriumnitrat und zu 0 bis 20 Gew.-% der gesamten Zubereitung aus Ammoniumperchlorat bestehen.

20. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eines Sensibilisierungsmittels, ausgewählt aus niederen Alkylamin- und Alkanolaminnitrat, enthält.

21. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eines Detonationskatalysators enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die aus wasserlöslichen Oxiden, Nitraten, Halogeniden, Chromaten, Dichromaten und Schwefelverbindungen, die ein Metall enthalten, ausgewählt aus Aluminium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer, Zink, Eisen und Chrom besteht.

22. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eines Hilfsbrennstoffs enthält.

23. Zubereitung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsbrennstoff aus Aluminium in Form von Einzelteilchen besteht.

55 Sprengmittel des Wasser-in-Öl-Emulsionstyps werden erstmals in der US-PS 3 447 978 beschrieben. Diese Sprengmittel des Emulsionstyps enthalten eine wässrige Lösung anorganischer oxidierender Salze, die als dispergierte Phase innerhalb einer kontinuierlichen Phase aus einem kohlenstoffhaltigen Brennstoff emulgiert ist, und eine gleichmässig verteilte gasförmige Komponente. Später wurden explosionsfähige sprengkapselempfindliche Emulsionszubereitungen unter Verwendung von explosionsfähigen Additiven, wie Trinitrotoluol sowie Pentaerythrittrinitrat hergestellt (vgl. beispielsweise die US-PS 3 770 522). Explosionsfähige Wasser-in-Öl-Emulsionszubereitungen wurden auch Sprengkapselempfindlich gemacht durch die Zugabe von nicht-explo-

sionsfähigen Detonationskatalysatoren (vgl. beispielsweise die US-PS 3 715 247 und 3 765 964). Neuere explosionsfähige und Sprengkapsel-empfindliche Zubereitungen des Wasser-in-Öl-Emulsionstyps, die weder explosionsfähige Bestandteile noch Detonationskatalysatoren enthalten, werden in den US-PS 4 110 134, 4 149 916 und 4 149 917 beschrieben.

Die in den vorstehend angegebenen Patentschriften beschriebenen explosionsfähigen Sprengkapsel-empfindlichen Zubereitungen erfüllen einen breiten Bereich von Anforderungen, dennoch gibt es bestimmte Sprengzwecke, für welche noch höhere als bisher verfügbare Empfindlichkeiten beim Einsatz derartiger Zubereitungen vorteilhaft sind. Ein anerkanntes Mass für eine erhöhte Empfindlichkeit ist der Standardhalbpatronenluftzwischenraumempfindlichkeitstest (standard half cartridge air gap sensitivity test). Zur Durchführung dieses Tests wird die Empfindlichkeit in bezug auf die Länge des Luftzwischenraums gemessen, über den hinweg eine Hälfte einer Standardpatrone mit einem explosionsfähigen Material eine zweite Hälfte einer Patrone zu detonieren vermag. Die bevorzugten Sprengkapsel-empfindlichen explosionsfähigen Materialien, die gemäss der US-PS 4 110 134 hergestellt werden, weisen eine «Luftzwischenraumempfindlichkeit» («air gap sensitivity») von ungefähr 50 mm (2 inches) auf. Wie vorstehend erwähnt, strebt man für bestimmte Sprengzwecke Sprengkapsel-empfindliche Zubereitungen mit Empfindlichkeiten an, die grösser sind als die Empfindlichkeiten der bisher verfügbaren Sprengkapsel-empfindlichen explosionsfähigen Emulsionszubereitungen.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass durch eine Herabsetzung des Wassergehaltes der Matrix von explosionsfähigen Wasser-in-Öl-Zubereitungen deren Explosionsempfindlichkeit erhöht wird. Die erfindungsgemässen Zubereitungen sind gekennzeichnet durch die im Anspruch 1 angegebene Kombination von Merkmalen. Vorteilhafte Ausbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Erfindung beruht auf der unerwarteten Erkenntnis, dass Sprengkapsel-empfindliche explosionsfähige Emulsionszubereitungen, die mit einer Nr. 6-Sprengkapsel bei Durchmessern von 31 mm und weniger detonierbar sind, bezüglich ihrer Empfindlichkeit, gemessen durch den Halbpatronenluftzwischenraumtest, erheblich dadurch gesteigert werden können, dass der Wassergehalt der Matrix auf Werte unterhalb ungefähr 10% eingestellt wird. In den erfindungsgemässen Zubereitungen werden keine herkömmlichen hochexplosionsfähigen Sensibilisierungsmittel verwendet, ferner sind sie wasserbeständig aufgrund ihrer Emulsioneigenschaften, unempfindlich gegenüber einer Initiierung durch Feuer, Stoss, Reibung oder statischer Elektrizität und zeigen gute Tieftemperaturdetonationseigenschaften, wobei sie ausserdem für eine technische Verwendung stabil genug sind.

Unter dem Begriff «Matrix» und/oder «Emulsionsmatrix» wird erfindungsgemäss die Öl-in-Wasser-Emulsion einschliesslich Brennstoff, Emulgiermitteln, Wasser und anorganischen oxidierenden Salzen verstanden, wobei jedoch die Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien und Hilfsbrennstoffe, wie Aluminium, ausgeschlossen sind. Es wurde festgestellt, dass durch Verwendung von weniger als 10 Gew.-% Wasser in der Emulsionsmatrix die Empfindlichkeit der explosionsfähigen Emulsionszubereitung selbst (hergestellt durch Vermischen von Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien und gegebenenfalls Sensibilisierungsmittel mit der Matrix) in nichterkklärbarer Weise erhöht wird.

Die erfindungsgemässen explosionsfähigen Wasser-in-Öl-Emulsionen weisen als kontinuierliche Phase ungefähr 3,5 bis ungefähr 8,0 und vorzugsweise ungefähr 4,5 bis unge-

fähr 5,5 Gew.-% einer kohlenstoffhaltigen Brennstoffkomponente einschliesslich eines Emulgiermittels auf. Die kohlenstoffhaltige Brennstoffkomponente kann aus den meisten Kohlenwasserstoffen bestehen, beispielsweise paraffinischen, olefinischen, naphthenischen, aromatischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen besteht der kohlenwasserstoffhaltige Brennstoff aus einem mit Wasser nicht-mischbaren emulgierfähigen Brennstoff, der bei einer Temperatur von bis zu ungefähr 93 °C (200°F) und vorzugsweise zwischen ungefähr 43 °C und ungefähr 71 °C (110 und 160°F) flüssig oder verflüssigbar ist. Wenigstens ungefähr 2,0 Gew.-% der gesamten Zubereitung sollten entweder ein Wachs oder ein Öl oder eine Mischung davon sein. Wird eine Mischung aus Wachs und Öl verwendet, dann kann der Wachsgehalt vorzugsweise zwischen ungefähr 1,0 und ungefähr 3,0 Gew.-% und der Ölgehalt zwischen ungefähr 3,0 und ungefähr 1,0 Gew.-% und der Ölgehalt zwischen ungefähr 3,0 und ungefähr 1,0 Gew.-% (in Abhängigkeit von dem Wachsgehalt) der gesamten Emulsion liegen.

Geeignete Wachse mit Schmelzpunkten von wenigstens ungefähr 27 °C (80°F), wie Petrolatumwachs, mikrokristallines Wachs, Paraffinwachs, Mineralwachs, wie Ozokerit und Montanwachs, tierische Wachse, wie reines Walratfett, und Insektenwachse, wie Bienenwachs und chinesisches Wachs, können erfindungsgemäss verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Wachse sind Wachse, die unter den Warenzeichen INDRA in den Handel gebracht werden, wie INDRA 5055-GE, INDRA 4350-E sowie INDRA 2119 (Industrial Raw Materials Corporation). Geeignet ist ferner ARISTO 143°, das von der Union 76 in den Handel gebracht wird. Andere geeignete Wachse sind WITCO 110X, WITCO ML-445 und X145-A, die von der Witco Chemical Company, Inc. vertrieben werden. Die bevorzugtesten Wachse sind Mischungen aus mikrokristallinen Wachsen und Paraffin, wie das Wachs, das unter dem Warenzeichen INDRA 2119 (vgl. oben) in den Handel gebracht wird. In dieser Hinsicht können noch empfindlichere Emulsionen erhalten werden, indem eine Mischung aus mikrokristallinem Wachs und Paraffin anstelle von mikrokristallinem Wachs oder Paraffinwachs allein verwendet wird.

Geeignete Öle, die sich für die erfindungsgemässen Zubereitungen eignen, sind die verschiedenen Petroleumöle, pflanzlichen Öle und verschiedene Dinitrotoluolgrade, ferner ein stark raffiniertes weisses Mineralöl, das von der Witco Chemical Company, Inc. unter dem Warenzeichen KAYDOL in den Handel gebracht wird, oder dgl.

Die kohlenstoffhaltige Brennstoffkomponente, die erfindungsgemäss eingesetzt wird, enthält auch das Emulgiermittel, das zur Bildung der explosionsfähigen Emulsionszubereitungen eingesetzt wird. Man kann eine Vielzahl von Wasser-in-Öl-Emulsionen verwenden, wobei folgende, den Erfindungsgegenstand nicht beschränkende Beispiele erwähnt seien. Geeignete Emulgiermittel, die in den erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionen eingesetzt werden können, sind diejenigen, die aus Sorbit durch Veresterung und Entfernung von 1 Molekül Wasser erhalten werden, wie Sorbitanfettsäureester, beispielsweise Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat sowie Sorbitantristearat. Andere geeignete Materialien sind Mono- und Diglyceride von fettbildenden Fettsäuren, ferner Polyoxyethylensorbitester, wie Polyethylensorbitbienenwachsderivatmaterialien und Polyoxyethylen(4)laurylether, Polyoxyethylen(2)ether, Polyoxyethylen(2)stearylether, Polyoxyalkylenoleate, Polyoxyalkylenlaurate, Oleylsäurephosphat, substituierte Oxazoline und Phosphatester, Mischungen davon oder dgl. Im allgemeinen sollten die Emulgiermittel in einer Menge zwischen ungefähr 0,5 und ungefähr 2,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung,

und vorzugsweise in einer Menge zwischen ungefähr 0,8 und ungefähr 1,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, vorliegen.

Die diskontinuierliche wässrige Phase der erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionen ist insofern aussergewöhnlich, als die Emulsionsmatrix weniger als ungefähr 10 Gew.-% Wasser enthält. Die Emulsionsmatrices der erfindungsgemässen Zubereitungen enthalten ein Minimum von ungefähr 4,0% Wasser, weniger als ungefähr 10 Gew.-% Wasser und vorzugsweise ungefähr 6 bis ungefähr 8% Wasser. Die exakte eingesetzte Wassermenge hängt in einem gewissen Ausmass von der Mischung aus den eingesetzten anorganischen oxidierenden Salzen ab.

Die anorganischen oxidierenden Salze, die in dieser ungewöhnlich niedrigen Menge Wasser aufgelöst werden, machen ungefähr 65 bis ungefähr 85 Gew.-% der explosionsfähigen Emulsionszubereitung aus. Ein grösserer Anteil des anorganischen oxidierenden Salzgehaltes besteht vorzugsweise aus Ammoniumnitrat, man kann jedoch auch Mischungen aus Ammoniumnitrat und anderen Alkali- und Erdalkalimetallnitraten sowie Alkali- und Erdalkalimetallperchloraten erfolgreich als anorganische oxidierende Salzkomponenten der erfindungsgemässen Emulsionen verwenden. Als bevorzugte anorganische oxidierend wirkende Salze seien zusätzlich zu Ammoniumnitrat noch Natriumnitrat und Natriumperchlorat erwähnt. Andere Nitrate und Perchlorate, beispielsweise Calciumnitrat, Calciumperchlorat, Kaliumnitrat sowie Kaliumperchlorat, können ebenfalls verwendet werden.

Die Auswahl der Arten und Mengen der anorganischen oxidierenden Salze zur Gewinnung einer wässrigen oxidierenden Salzlösungsphase für die Emulsionsmatrix, welche verminderte Mengen an Wasser enthält, ist ein wesentlicher Teil der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte Mischungen aus anorganischen oxidierend wirkenden Salzen enthalten ungefähr 55 bis ungefähr 70% Ammoniumnitrat in Kombination mit ungefähr 5 bis ungefähr 20% Natriumnitrat und bis zu ungefähr 10% Ammonium- und Natriumperchlorat. Infolge der wechselnden Löslichkeitseigenschaften geeigneter anorganischer oxidierend wirkender Salze, wie beispielsweise Ammoniumperchlorat im Vergleich zu Ammoniumnitrat, kann eine Einstellung des Wassergehaltes innerhalb des spezifizierten Bereichs in Abhängigkeit von der jeweils verwendeten Mischung aus anorganischen oxidierend wirkenden Salzen erforderlich sein.

Sowohl die Mischung aus anorganischen oxidierend wirkenden Salzen als auch der exakte Wassergehalt unterhalb ungefähr 10 Gew.-% der Emulsionsmatrix sind Variablen, die zur Einstellung der erhöhten Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Zubereitungen eingesetzt werden können.

Zusätzlich zu der vorstehend erwähnten Phase aus kohlenstoffhaltigem Brennstoff sowie der Phase aus wässriger Oxidationsmittellösung enthalten die explosionsfähigen Emulsionen gemäss vorliegender Erfindung Sensibilisierungsmittel, die aus drei Kategorien ausgewählt werden. Die ersten zwei Kategorien von Sensibilisierungsmitteln sowie Mischungen davon können in Mengen von ungefähr 0 bis ungefähr 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte explosionsfähige Emulsionszubereitung, eingesetzt werden. Die erste Sensibilisierungsmittelkategorie besteht aus niederen Alkylamin- und Alkanolaminnitraten, wie Methylaminnitrat, Ethylaminnitrat, Ethanolaminnitrat, Propanolaminnitrat, Ethylendiaminnitrat sowie ähnlichen Aminnitraten mit ungefähr 1 bis ungefähr 3 Kohlenstoffatomen. Das bevorzugte Aminnitratsensibilisierungsmittel für die erfindungsgemässen Emulsionen besteht aus Ethylendiamindinitrat. Die zweite Sensibilisierungsmittelkategorie besteht aus nicht-explosionsfähigen Zubereitungen, die als Detonationskataly-

satoren beschrieben werden können. Diese Detonationskatalysatoren bestehen aus anorganischen Metallverbindungen mit einer Atomzahl von 13 oder darüber mit Ausnahme von Metallen der Gruppen IA und IIA des Periodischen Systems der Elemente, wobei ferner Dioxide ausgeschlossen sind. Bevorzugte Detonationskatalysatoren sind Verbindungen von Kupfer, Zink, Eisen oder Chrom, da diese Metalle die grösste Empfindlichkeit zueinander bewirken. Verbindungen von Aluminium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Quecksilber, sind ebenfalls geeignet. Für die erfindungsgemässen Zwecke werden Silizium und Arsen nicht als Metalle angesehen. Nitrate, Halogenide, Chromate, Dichromate sowie Sulfate werden aufgrund ihrer Empfindlichkeit und Löslichkeit bevorzugt. Oxide können ebenfalls verwendet werden, sind jedoch nicht so zweckmässig wie die anderen Verbindungen wegen ihrer geringen Löslichkeit. Mischungen aus den verschiedenen Detonationskatalysatoren können ebenfalls vorgesehen werden. Ein besonders bevorzugter Detonationskatalysator ist Kupferchlorid. 0 bis ungefähr 5 Gew.-% dieser zweiten Kategorie von Sensibilisierungsmitteln können in den erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionen in einer Menge von 0 bis ungefähr 5 Gew.-% verwendet werden. Die löslichen Detonationskatalysatoren können durch Zumischen mit der anorganischen oxidierenden Salzlösung zugegeben werden. Relativ unlösliche Oxidetonationskatalysatoren können der Emulsionsmatrix zugegeben werden.

In den erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionszubereitungen mit niedrigem Wassergehalt wird ferner eine dritte Kategorie von Sensibilisierungsmitteln in Form von Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenen Materialien verwendet. Derartige Materialien sind alle in Form von Einzelteilchen vorliegenden Materialien aus geschlossenen Zellen und Hohlräumen. Jedes Teilchen des Materials kann eine oder mehrere geschlossene Zellen aufweisen, wobei die Zellen ein Gas, wie Luft, enthalten oder evakuiert oder teilweise evakuiert sein können. Es sollte eine solche Menge eines Leerstellen in geschlossenen Zellen enthaltenden Materials verwendet werden, dass eine Dichte der erhaltenen Emulsion von ungefähr 0,9 bis ungefähr 1,3 g/ccm erzielt wird. Im allgemeinen können ungefähr 0,25 bis ungefähr 10 Gew.-% derartiger Materialien in den erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionszubereitungen für diesen Zweck verwendet werden.

Die bevorzugten Leerstellen in Form von geschlossenen Zellen enthaltenden Materialien, die in den erfindungsgemässen Zubereitungen eingesetzt werden, sind diskrete Glaskügelchen mit einer Teilchengrösse zwischen ungefähr 10 und ungefähr 175 Mikron. Im allgemeinen liegt die Teilchendichte derartiger Kügelchen zwischen ungefähr 0,1 und 0,7 g/ccm. Einige bevorzugte Typen von Glasmikrokügelchen, die erfindungsgemäss eingesetzt werden können, sind solche Mikrokügelchen, die von der 3M Company in den Handel gebracht werden und eine Teilchengrössenverteilung in einem Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 160 Mikron und eine nominelle Grösse im Bereich von ungefähr 60 bis 70 Mikron und Dichten im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 0,4 g/ccm aufweisen. Bevorzugte Mikrokügelchen, die von der 3M Company in den Handel gebracht werden, werden unter der Warenbezeichnung B15/250 in den Handel gebracht. Weitere Beispiele für derartige Materialien werden unter der Warenbezeichnung Eccospheres von der Emerson & Cumming, Inc. in den Handel gebracht und weisen im allgemeinen einen Teilchengrössenbereich von ungefähr 44 bis ungefähr 175 Mikron bei einer Teilchendichte von ungefähr 0,15 bis ungefähr 0,4 g/ccm auf. Mikrokügelchen, die unter der Bezeichnung Q-Cell 200 von der Philadelphia Quartz Company in den Handel gebracht werden, sind ebenfalls ge-

eignet. Werden Glasmikrokügelchen in den erfindungsgemässen Zubereitungen verwendet, dann machen sie ungefähr 1 bis ungefähr 5 Gew.-% derselben aus.

Hilfsbrennstoffe können ebenfalls verwendet werden. Ein ausgezeichnete Hilfsbrennstoff, der nicht-explosiv ist, besteht aus Aluminium in Form von Einzelteilchen. Aluminium sowie andere nicht-explosive Hilfsbrennstoffe können in Mengen von ungefähr 0 bis ungefähr 20 Gew.-% der explosionsfähigen Emulsionszubereitung eingesetzt werden. Natürlich kann die zweite Kategorie von Sensibilisierungsmitteln, die vorstehend diskutiert worden ist, ebenfalls als Hilfsbrennstoff infolge der negativen Sauerstoffbilanz wirken.

Die erfindungsgemässen explosionsfähigen Emulsionen mit niedrigem Wassergehalt können durch Vorvermischen des Wassers mit den anorganischen oxidierend wirkenden Salzen in einer ersten Vormischstufe, während der kohlenstoffhaltige Brennstoff und das Emulgiermittel in einer zweiten Vormischstufe vermischt werden, hergestellt werden. Die zwei Vormischungen werden gegebenenfalls erhitzt. Die erste Vormischung wird im allgemeinen solange erhitzt, bis die Salze vollständig aufgelöst sind (ungefähr 49 bis ungefähr 104 °C) (120 bis 220 °F), während die zweite Vormischung erforderlichenfalls solange erhitzt wird, bis der kohlenstoffhaltige Brennstoff verflüssigt ist (im allgemeinen ungefähr 49 °C oder darüber, falls wachsartige Materialien verwendet werden). Die Vormischungen werden dann miteinander vermischt und emulgiert unter Bildung der Emulsionsmatrix, worauf die Glasmikrokügelchen oder andere Gaseinschliessende Materialien zugesetzt werden, bis die Dichte auf den gewünschten Bereich vermindert worden ist. Bei der kontinuierlichen Herstellung von explosionsfähigen Emul-

sionszubereitungen ist es vorzuziehen, eine wässrige Lösung herzustellen, welche die Oxidationsmittel in einem Tank enthält, um eine Mischung aus den organischen Brennstoffkomponenten (ausschliesslich des Emulgiermittels) in einem anderen Tank zu erzeugen. Die zwei flüssigen Mischungen sowie das Emulgiermittel werden dann getrennt in eine Mischvorrichtung eingepumpt, in welcher sie emulgiert werden. Die Emulsionsmatrix wird anschliessend in einen Mischer gepumpt, in dem die Glasmikrokügelchen und der unlösliche Hilfsbrennstoff gegebenenfalls zugesetzt und gleichmässig zur Fertigstellung des explosionsfähigen Wasser-in-Öl-Emulsionsproduktes vermischt werden. Der erhaltene Emulsions Sprengstoff wird dann mittels einer Bursa-Füllvorrichtung oder einer anderen herkömmlichen Vorrichtung zu Packungen mit den gewünschten Durchmessern verarbeitet. Beispielsweise können die Emulsions Sprengstoffe in Form von Spiralenwicklungen oder gewickelten laminierten Polymerpapierpatronen gepackt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Die Zubereitungen gemäss der in der folgenden Tabelle I zusammengefassten Beispiele werden in der folgenden Weise hergestellt: Eine erste Vormischung aus Wasser und den anorganischen Oxidationsmitteln wird bei ungefähr 104 °C (220 °F) hergestellt. Eine zweite Mischung aus dem kohlenstoffhaltigen Brennstoff und dem Emulgiermittel wird bei einer Temperatur von ungefähr 66 °C (150 °F) hergestellt. Die erste Vormischung wird dann langsam der zweiten Vormischung unter Rühren zur Gewinnung einer Wasser-in-Öl-Emulsion zugesetzt. Anschliessend werden die Glasmikrokügelchen in die Emulsion unter Bildung der fertigen explosionsfähigen Emulsionszubereitungen eingemischt.

Tabelle I

Bestandteile	Zubereitungen							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Wasser	8,0	6,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Wachs	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Öl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Emulgiermittel	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ammoniumnitrat	62,0	64,0	64,0	67,0	62,0	69,0	68,5	66,5
Natriumnitrat	10,0	10,0	10,0	10,0	13,0	10,0	12,0	10,0
Ethylendiamindinitrat	10,0	10,0	10,0	5,0	10,0	5,0	2,5	7,5
Kupferchlorid	3,0	3,0	1,0	3,0	—	1,0	2,0	1,0
Glasmikrokügelchen	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Dichte, g/ccm	1,18	1,18	1,17	1,18	1,17	1,16	1,17	1,18
½-Patronenzwischenraumempfindlichkeit (mm)	125	100	125	100	75	75	75	75

Alle in der Tabelle I angegebenen Zubereitungen werden zu Papierrohren mit einem Durchmesser von 30 mm extrudiert oder gestampft und verschlossen. Die Patronen werden dann in Hälften zerschnitten und entsprechend den in «30 CFR 15 ff» angegebenen Bestimmungen getestet, d. h. nach den Standards, die von dem Bureau of Mines angewendet

werden, um die ½-Patronenzwischenraumempfindlichkeit zugelassener Sprengstoffe zu bestimmen.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass weitere verschiedene Modifikationen ebenfalls in den Rahmen der Erfindung fallen.

60

65