



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 06 B 23/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

630 048

⑮① Gesuchsnummer:	9846/77	⑦③ Inhaber:	Ireco Chemicals, Salt Lake City/UT (US)
⑮② Anmeldungsdatum:	11.08.1977		
⑮③ Priorität(en):	11.08.1976 US 713557	⑦② Erfinder:	Daniel A. Wasson, Sandy/UT (US)
⑮④ Patent erteilt:	28.05.1982		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	28.05.1982	⑦④ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

⑤④ Wässrige Sprengstoffmasse.

⑤⑦ Die wässrige Sprengstoffmasse mit kontinuierlicher wässriger Phase enthält ein anorganisches Oxidations-salz, einen in der wässrigen Phase gleichmässig fein ver-teilten, flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoff und ein Verdickungsmittel. Die Kristallgrösse des Oxidations-salzes ist durch die Anwesenheit eines Modifikators solcherart verändert, dass die feine Dispersion des mit Wasser nicht mischbaren, flüssigen Kohlenwasserstoff-brennstoffs innerhalb der Masse stabilisiert ist. Durch den Gehalt dieses Modifizierungsmittels bleibt die Emp-findlichkeit der Sprengstoffmasse während einer über-raschend langen Zeitdauer erhalten, da sich die Struktur der Dispersion auch während längerer Lagerung bei schwankender Temperatur nicht oder höchstens unwes-entlich verändert. Bei der Herstellung der Masse werden das Oxidationssalz und der Modifikator der wässrigen Phase oberhalb der Kristallisationstemperatur des Salzes zugesetzt, wonach das Gemisch unterhalb dieser Tempe-ratur abgekühlt wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Sprengstoffmasse mit kontinuierlicher wässriger Phase, die ein anorganisches Oxidationssalz, einen in der wässrigen Phase gleichmässig fein verteilten, flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoff und ein Verdickungsmittel enthält, gekennzeichnet durch die Anwesenheit eines Modifikators für die Kristallform, um die Kristallgrösse des Oxidationssalzes zu ändern und hierdurch die feine Dispersion des mit Wasser nichtmischbaren flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoffs innerhalb der Masse zu stabilisieren.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Modifikator für die Kristallform in einem Mengenanteil von 0,05–3 Gew.-% vorhanden ist.

3. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Modifikator für die Kristallform ein anionisches oberflächenaktives Mittel darstellt und vorzugsweise aus Natriummethylnaphthalinsulfonat besteht.

4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Wasser nichtmischbare, flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoff aus Brennöl Nr. 2 besteht.

5. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Oxidationssalz aus Ammoniumnitrat oder Natriumnitrat oder einer Mischung dieser Verbindungen besteht, und dass die Masse 10–30 Gew.-% Wasser und 2–8 Gew.-% Brennöl Nr. 2, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, enthält.

6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationssalz aus Ammoniumnitrat in gemahlener Form besteht.

7. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Modifikator für die Kristallform aus einem Alkyl- oder Arylsulfonat besteht.

8. Verfahren zur Herstellung einer Sprengstoffmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationssalz und der Modifikator für die Kristallform der wässrigen Phase bei einer Temperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur des Oxidationssalzes zugesetzt werden, worauf das Gemisch auf eine unterhalb der Kristallisationstemperatur liegende Temperatur abgekühlt wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine wässrige Sprengstoffmasse mit kontinuierlicher wässriger Phase, in der ein anorganisches Oxidationssalz und ein mit Wasser nicht mischbarer, flüssiger Kohlenwasserstoffbrennstoff in feiner und stabiler Dispersion sowie ein Verdickungsmittel enthalten sind.

Gegenstand der Erfindung ist die im Patentanspruch 1 definierte Sprengstoffmasse.

Das Mittel zur Änderung der Kristallform besteht vorzugsweise aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel, wie Natriummethylnaphthalinsulfonat. Dieses Mittel wird vorzugsweise in Mengen von 0,05–3,0 Gew.-% angewendet. Ferner werden vorzugsweise gasbildende und Vernetzungsmittel verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 8 definierte Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Sprengstoffmasse.

Wenn also das Oxidationssalz ausfällt, wird seine Kristallform durch die Gegenwart des Modifikators geregelt.

Es werden laufend Versuche zur Verminderung der Kosten der Bestandteile wässriger Sprengstoffmischungen gemacht, um ihre Wettbewerbsfähigkeit mit nichtwässrigen Mitteln, wie sogenannte ANFO, zu erhöhen. Der grösste

Teil der Kosten der Zusammensetzung besteht in den Aufwendungen für den Brennstoff und den Mitteln zur Erhöhung der Empfindlichkeit. In neuerer Zeit sind mit Wasser nichtmischbare flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoffe aufgrund ihrer niedrigen Kosten verwendet worden. Ein bevorzugter nichtmischbarer Brennstoff ist Brennöl Nr. 2. Die Verwendung eines mit Wasser nichtmischbaren flüssigen Brennstoffs in einer wässrigen Sprengstoffmischung, die eine kontinuierlich wässrige Phase besitzt, bietet jedoch Probleme. Das Hauptproblem besteht in der Herstellung und Stabilisierung der gewünschten feinen Dispersion des mit Wasser nichtmischbaren Brennstoffs in Form kleiner Tröpfchen innerhalb der wässrigen Phase. Dabei wurde gefunden, dass die Empfindlichkeit der Masse erheblich vermindert wird, wenn die feine Dispersion nicht aufrechterhalten bleibt. Es ist anzunehmen, dass dieser Verlust an Empfindlichkeit auf der Abtrennung oder dem Absetzen des Oxidationssalzes und des Brennstoffs infolge Zusammenlaufens der Tröpfchen des dispergierten, mit Wasser nichtmischbaren flüssigen Brennstoffs beruht. Es wurde beobachtet, dass die Ladungen solcher Massen ihre Empfindlichkeit innerhalb weniger Stunden infolge des Zusammenlaufens und des Brennens der Brennstoffdispersion verlieren.

Gemäss der Erfindung wurde nun ermittelt, dass die Verwendung eines Modifizierungsmittels für die Kristallform zur Regelung der Kristallgrösse und der Form des Oxidationssalzes in der Masse die Empfindlichkeit erheblich erhöht, indem sie eine feine, stabile Dispersion des mit Wasser nichtmischbaren, flüssigen Brennstoffs aufrechterhält. Es handelt sich dabei um eine zusätzliche Wirkung zu den anderen obenbeschriebenen Mitteln zur Herbeiführung und Stabilisierung der Dispersion. Obwohl solche Modifikatoren von früher in wässrigen Sprengstoffmischungen verwendet worden sind, (vgl. US-PS 3 397 097) hat man sie nicht gemeinsam mit flüssigen, mit Wasser nichtmischbaren Brennstoffen angewendet, um die Dispersion der Brennstofftröpfchen zu stabilisieren.

Es wurde nun gefunden, dass die Verwendung eines Modifizierungsmittels für die Kristallform in wässrigen Sprengstoffmassen, die mit Wasser nichtmischbare, flüssige Sprengstoffe enthalten, einen derart überraschenden Einfluss auf die Empfindlichkeit, insbesondere was die Zeitdauer anlangt, ausübt, dass ihre Anwesenheit einen entscheidenden Unterschied zwischen einer praktisch brauchbaren und einer unbrauchbaren Masse darstellen kann. Die Verwendung solcher Modifikatoren schafft eine Lebensdauer, die bisher praktisch nicht existierte. Die folgenden Beispiele erläutern dieses Phänomen.

Das Grundkonzept der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung eines Modifizierungsmittels für die Kristallform in wässrigen Sprengstoffmassen, welche mit Wasser nichtmischbare, flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoffe in Tröpfchenform enthalten, die innerhalb der kontinuierlichen Phase der Masse fein verteilt sind. Der Modifikator stabilisiert die Dispersion durch Regelung der Kristallform und Grösse der Kristalle des Oxidationssalzes, das beim Herabkühlen der Masse von der erhöhten Herstellungstemperatur ausfällt. Die in Anwesenheit des Modifikators ausfallenden Kristalle sind verhältnismässig klein und haben eine verhältnismässig grosse Oberfläche; es scheint, dass sie ein Netzwerk oder ein besonderes Gefüge innerhalb der gesamten wässrigen Phase der Masse bilden. Dieses Gefüge stabilisiert die dispergierten, mit Wasser nichtmischbaren Brennstofftröpfchen gegen eine Wanderung und ein Zusammenlaufen und sichert somit die innige Berührung zwischen Oxidationssalz und Brennstoff.

Die Masse gemäss der Erfindung wird im allgemeinen in der Weise hergestellt, dass zunächst eine Lösung des Oxi-

tionssalzes in Wasser bei einer Temperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur des Salzes in der Lösung, im allgemeinen bei 20 °C oder höher, hergestellt wird. Diese Lösung wird auf einer um etwa 10 °C über der Kristallisationstemperatur oder der Herstellungstemperatur liegenden Temperatur gehalten. Dann wird der Modifikator für die Kristallform der heissen Oxidationssalzlösung zugesetzt. (Es ist auch möglich, wenn auch nicht vorteilhaft, den Modifikator dem Wasser vor dem Zusatz und der Auflösung des Oxidationssalzes im Wasser zuzusetzen). Die Lösung wird dann vorzugsweise durch Zusatz eines Teiles oder der Gesamtmenge des Verdickungsmittels voreingedickt. Obwohl eine solche Voreindickung bei der Herstellung und Aufrechterhaltung der Dispersion des mit Wasser nichtmischbaren flüssigen Brennstoffs hilfreich ist, ist es nicht erforderlich, dass das Verdickungsmittel der Lösung vor dem Zusatz des flüssigen Brennstoffs oder anderer Ingredientien zugefügt wird. Der mit Wasser nichtmischbare, flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoff wird dann der Lösung zugesetzt und durch mechanisches Rühren, wie dies in der Technik bekannt ist, innerhalb der Lösung verteilt. Beim Kühlen der frisch hergestellten Masse beginnt das Oxidationssalz bei der Kristallisationstemperatur oder darunter aus der Lösung auszufallen. Die Gegenwart des Modifikators für die Kristallform führt zur Bildung von Kristallen kleinerer Teilchengröße und grösserer spezifischer Oberfläche gegenüber den in Abwesenheit des Modifikators gebildeten Kristallen. Diese feineren Kristalle, die lang und nadelartig sind, bilden ein Grundgefüge, das eine Wanderung und ein Zusammenlaufen der ursprünglich dispergierten Tröpfchen verhindert.

Das Oxidationssalz oder die entsprechenden Salze bestehen z. B. aus Ammonium- oder Alkalinitraten und -perchloraten oder Ammonium- oder Erdalkalinitraten oder -perchloraten. Vorzugsweise besteht das Oxidationssalz aus Ammoniumnitrat allein oder in Kombination mit Natriumnitrat. Kaliumnitrat kann ebenfalls verwendet werden. Die Menge des verwendeten Oxidationssalzes liegt gewöhnlich zwischen 50–80 Gew.-% der Gesamtmasse und vorzugsweise zwischen 60 und 75 Gew.-%. Vorzugsweise wird das gesamte Oxidationssalz in der Oxidationssalzlösung während der Herstellung der Masse gelöst. Es kann jedoch auch zusätzliches ungelöstes Oxidationssalz der Salzlösung während der Herstellung der Masse zugesetzt werden, wie dies in den Beispielen erläutert ist. Die Hauptmenge dieses zusätzlichen trockenen Salzes bleibt während der Herstellung und Mischung der Masse ungelöst. Das zusätzliche Oxidationssalz besteht gewöhnlich aus Ammoniumnitrat in zusammengebackener oder gemahlener Form. Wenn das feste Oxidationssalz der Lösung zugesetzt wird, ist es jedoch vorzuziehen, dass es besser in gemahlener als in zusammengebackener Form vorliegt. Wie sich aus den folgenden Beispielen ergibt, vermindert die Gegenwart von Ammoniumnitrat-Klumpen in der Masse ihre Empfindlichkeit in Funktion der Temperatur gegenüber Massen, die keine Salzzusammenbackungen enthalten.

Es sei erwähnt, dass handelsüblich erhältlich Ammoniumnitrat für gewöhnlich mit einer kleinen Menge eines Mittels zur Modifizierung der Kristallform, wie Natriummethylnaphthalinsulfonat («Petro-AG») oder anderer oberflächenaktiver oder konditionierender Mittel, überzogen ist. Ammoniumnitrat erhält diesen Überzug, um sein gewöhnlich vorhandenes Bestreben zum Quellen oder Zusammenbacken beim Stehenlassen zu vermindern. Die Menge dieses Überzugsmittels ist sehr gering, sie beträgt beispielsweise etwa 0,05 Gew.-%, auf das Ammoniumnitrat gerechnet, oder weniger. Diese Menge ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung unzureichend. Vorzugsweise werden mindestens 0,05 Gew.-%, berechnet auf die gesamte Masse des Modifizie-

rungsmittels, zusätzlich zu dem als Überzug für das Ammoniumnitrat Vorhandenen, verwendet. Alle Bezugnahmen in der Beschreibung auf die Menge des Modifikators für die Kristallform schliessen die Gegenwart des Ammoniumnitrat-überzuges aus.

Die Gesamtmenge des in der Masse vorhandenen Wassers beträgt gewöhnlich 10–35 Gew.-%. Die Verwendung von Wasser in diesen Mengen ermöglicht es im allgemeinen, dass die Massen genügend flüssig sind, so dass sie mit üblichen Schlamm-pumpen bei den erhöhten Bildungs- oder Mischtemperaturen (also oberhalb des Herstellungspunktes der Masse) gepumpt werden können. Nach dem Pumpen erfolgt eine Ausfällung mindestens eines Teiles des Oxidationssalzes beim Kühlen auf Temperaturen unterhalb des Herstellungspunktes.

Der nicht mit Wasser mischbare, flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoff ist vorzugsweise in Mengen von 2–12 Gew.-% anwesend. Die tatsächlich verwendete Menge hängt von dem besonderen verwendeten, mit Wasser nichtmischbaren Brennstoff und etwa verwendeten zusätzlichen Brennstoffen ab. Vorzugsweise ist die Menge des verwendeten Brennstoffs so gross, dass eine durchschnittliche Sauerstoffbilanz der Masse von $\pm 25\%$ erreicht wird. Brennöl wird, wenn es verwendet wird, gewöhnlich in Mengen von 2–8 Gew.-%, vorzugsweise von 3–7 Gew.-% zugesetzt; wenn es als einziger Brennstoff verwendet wird, setzt man es vorzugsweise in Mengen zwischen 4 und 6 Gew.-% zu. Die mit Wasser nichtmischbaren Kohlenwasserstoffbrennstoffe können aliphatischer, alizyklischer und/oder aromatischer Natur und gesättigt und/oder ungesättigt sein. Beispielsweise können Benzol, Toluol und Xylole verwandt werden. Bevorzugte Brennstoffe sind Mischungen von gewöhnlich flüssigen Kohlenwasserstoffen, die im allgemeinen als Erdöldestillate bezeichnet werden, wie Benzin, Leuchtöl und Dieselöl. Ein besonders bevorzugter flüssiger Brennstoff ist Brennöl Nr. 2. Man kann auch Tallöl und Paraffinöl verwenden. Mischungen irgendwelcher der obengenannten Brennstoffe lassen sich ebenfalls anwenden.

Gegebenenfalls können zusätzlich zu den mit Wasser nichtmischbaren, flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoffen feste oder andere flüssige Brennstoffe oder beide Arten in ausgewählten Mengen angewendet werden. Beispiele von festen Brennstoffen, die verwendbar sind, bilden fein verteiltes Aluminium, Kohlenstoffhaltiges Material wie Gilsonit-asphalt oder Kohle, pflanzliche Körner, wie Weizen, u. dgl. Zu den mischbaren flüssigen Brennstoffen lassen sich Alkohole, wie Methylalkohol, Glykole, wie Äthylenglykol, Amide, wie Formamid, und analoge Stickstoff-haltige Flüssigkeiten rechnen. Diese Flüssigkeiten wirken im allgemeinen als Lösungsmittel für die Oxidationssalze und können daher Wasser in verschiedenem Ausmass ersetzen. Für gewöhnlich, wenn eine stabile, feine Dispersion von flüssigem Kohlenwasserstoffbrennstoff, der mit Wasser nichtmischbar ist, erzielt wird, wie gemäss vorliegender Erfindung, sind zusätzliche Brennstoffe in fester oder flüssiger Form nicht erforderlich.

Die wässrige, flüssige Phase der Masse wird durch Zusatz eines oder mehrerer Verdickungsmittel zähflüssig gemacht, wie sie ihrer Art und Menge nach für gewöhnlich in der einschlägigen Technik angewendet werden. Solche Verdickungsmittel sind Galactomannin, vorzugsweise Guarangummi, besonders Guarangummi von vermindertem Molekulargewicht, wie dies in der amerikanischen Patentschrift 3 788 909 beschrieben ist; ferner Polyacrylamid und ähnliche synthetische Verdickungsmittel, Mehl- und Stärkesorten. Ein besonders bevorzugtes Verdickungsmittel ist Biopolymerer Gummi, wie er in der amerikanischen Patentschrift 3 788 909 beschrieben ist. Dieses Patent beschreibt die Ver-

wendung eines biopolymeren Gummis in wässrigen Sprengstoffmischungen, die einen mit Wasser nichtmischbaren, flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoff enthalten. Seine Verwendung ist besonders vorteilhaft, um den flüssigen Brennstoff in feinem dispergierten Zustande zu halten. Eine bevorzugte Kombination von Verdickungsmitteln besteht aus 0,1–0,2 Gew.-% biopolymerem Gummi und 0,05–0,50 Gew.-% Guarangummi. Mehle und Stärkesorten können in erheblich grösseren Mengen angewendet werden, und zwar bis zu etwa 10 Gew.-%; in diesem Fall wirken sie in erheblichem Masse als Brennstoffe.

Wie es in der einschlägigen Technik bekannt ist, können gasbildende Mittel vorzugsweise verwendet werden, um die Dichte zu vermindern und zu regeln und den wässrigen Sprengstoffmischungen Empfindlichkeit zu verleihen. Die Masse gemäss vorliegender Erfindung enthält vorzugsweise eine kleine Menge, beispielsweise 0,01–0,2 Gew.-% oder mehr, eines solchen gasbildenden Mittels, um eine Massendichte von weniger als etwa 1,3 g/cm³ zu erhalten. Ein bevorzugtes gasbildendes Mittel ist ein Nitritsalz, wie Natriumnitrit, das sich in der Lösung der Masse chemisch zersetzt und Gasblasen bildet. Zur Beschleunigung der Zersetzung des gasbildenden Nitrits wird vorzugsweise Thioharnstoff verwendet. Gasblasen können auch während des Mischens von der verdickten, wässrigen Phase der Masse eingefangen werden. Kleine Hohlkörper, wie Hohlkugeln, Perlen aus Styroporschaum und plastische Mikrobällchen, werden ebenfalls allgemein als gasbildende Mittel angewendet. Zwei oder mehrere dieser gasbildenden Mittel können gleichzeitig verwendet werden.

Die Mittel zur Modifizierung der Kristallform bestehen vorzugsweise aus anionischen oberflächenaktiven Mitteln, obwohl auch kationische oberflächenaktive Mittel verwendet werden können. Die amerikanische Patentschrift 3 397 097 gibt eine Liste von Modifikatoren des gemäss vorliegender Erfindung verwendeten Typs an. Ein besonders bevorzugter Modifikator ist Natriummethylnaphthalinsulfonat («Petro-AG»). Andere Modifikatoren sind Sulfonester höherer Alkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Natriumlauryl- und Natriumstearylsulfat; ferner aliphatische Alkoholphosphate, wie Natriumalkylphosphate, und Alkylphosphatriäthanolamin, aliphatische Amidsulfonate, wie Natriumstearylamidmethyläthylsulfonat, und das Natriumsalz des aliphatischen Amidalkyläthylsulfonats; schliesslich Alkylarylsulfonate und Natriumdinaphthylmethandisulfonate. Der Modifikator für die Kristallform ist vorzugsweise in einer Menge von 0,05–3 Gew.-% und am besten in einer Menge von 0,5–2,0 Gew.-% anwesend. Wie oben ausgeführt, muss der Modifikator der Lösung des anorganischen Oxidationssalzes zugesetzt werden, während die Lösung sich auf einer Temperatur oberhalb des Kristallisationspunktes des Salzes oder der Salze in der Lösung befindet. Damit der Modifikator die Salzkristallgrösse bei der Fällung regeln kann, muss er anwesend sein, bevor die Fällung eintritt. Es ist vorzuziehen, allerdings nicht notwendig, dass der Modifikator für die Kristallstruktur der heissen Salzlösung vor dem Zusatz der andern Ingredientien zugefügt wird.

Vernetzungsmittel werden in Kombination mit geeigneten vernetzbaren Verdickungsmitteln vorzugsweise verwendet, um weiterhin die feine Dispersion oder die Verteilung der Tröpfchen des flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoffs zu stabilisieren, und gleichzeitig das unerwünschte Entweichen oder eine Wanderung der Gasbläschen zu verhindern, um auf diese Weise die Detonationsempfindlichkeit der Masse aufrechtzuerhalten. Vernetzungsmittel sind auch besonders wertvoll, wenn die Beständigkeit oder Unversehrtheit der Masse in Gegenwart wasserhaltiger

Bohrlöcher erhalten bleiben soll. Eine ausgezeichnete Vernetzung des Guarangummis lässt sich durch Verwendung geringer Mengen, beispielsweise 0,05–0,2 Gew.-%, einer wässrigen Lösung von Natriumdichromat erzielen. Andere Vernetzungsmittel sind Fachleuten geläufig.

In den folgenden Beispielen werden alle Massen nach der bevorzugten, obenbeschriebenen Herstellungsweise ange-setzt. Alle Detonationsversuche werden mindestens 18 Stunden nach der Herstellung durchgeführt.

Zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung enthält die Tabelle 1 Zusammensetzungen und Detonationsergebnisse verschiedener Massen, von denen einige erfindungsgemässe Modifikatoren für die Kristallform enthalten, während diese bei anderen zu Vergleichszwecken fehlen. Die Beispiele A bis D erläutern die Wirkung von zugesetztem, blockförmigen Ammoniumnitrat in steigenden Mengen auf die Empfindlichkeit. Wie sich aus den Detonationsresultaten ergibt, nimmt die Empfindlichkeit der Masse in dem Masse ab, wie der Gehalt an blockförmigem Ammoniumnitrat steigt. So detonierte beispielsweise die Masse A mit Erfolg bei einer Ladung mit einem Durchmesser von 10 cm bei 5 °C, während die Masse D, die 20 Gew.-% blockförmiges Ammoniumnitrat enthielt, selbst in einer Ladung von 15 cm nicht detonierte. (Wie in der Technik bekannt ist, detoniert eine empfindlichere Masse in einer Ladung bei kleinerem Durchmesser als eine weniger empfindliche Masse). Der Empfindlichkeitsverlust kann durch die grosse Form des blockförmigen Ammonitrats erklärt werden, die ein Brechen der Dispersion des Brennstoffs trotz der Gegenwart eines Modifikators für die Kristallstruktur in gewissem Umfang verursacht. Es scheint, dass die Gegenwart solcher Kristallblöcke die guten Wirkungen eines Modifikators für die Kristallform in dem Ausmasse beeinträchtigt, das der Menge des anwesenden blockförmigen Salzes entspricht. Die Massen E und F dienen dazu, die Wirkung auf die Empfindlichkeit zu veranschaulichen, wenn in Vergleichsmassen, die keinen Modifikator für die Kristallform enthalten, das blockförmige Ammonitrat durch gemahlenes Ammonitrat ersetzt wird. Wie sich an den Detonationsergebnissen zeigt, ist die Masse E etwas empfindlicher als die Masse F (sie besitzt in der Ladung einen Durchmesser von 15 cm, hat eine höhere Detonationsgeschwindigkeit als die Masse F). Dies war auf Grund der geringeren Grösse des reagierenden Oxidationssalzes zu erwarten. Wenn jedoch ein Modifikator für die Kristallform den Massen E und F zugesetzt wird, wie dies in den Beispielen G und H der Fall ist, ergibt sich ein drastischer Unterschied in der Empfindlichkeit zu Gunsten der Massen, die gemahlenes Ammonitrat enthalten. Tatsächlich unterscheidet sich die Masse G vorteilhaft hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit von der Masse I, bei der das gesamte Oxidationssalz sich in Lösung befindet. Die Ergebnisse in Tabelle 1 erläutern die drastisch bessere Wirkung bei der Verwendung eines Modifikators für die Kristallform zur Regelung der Kristallgrösse in wässrigen Sprengstoffmischungen, die mit Wasser nichtmischbare flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoffe enthalten, beispielsweise beim Vergleich der Massen E und G. Die Tabelle 1 erläutert auch die Tatsache, dass der Zusatz von festem, gemahlenem Ammonitrat die günstigen Resultate, die bei Verwendung eines Modifikators für die Kristallform erhalten werden, nicht wesentlich beeinträchtigt. Die Verwendung von gemahlenem Ammonitrat und einem Modifikator für die Kristallform führen beide dazu, dass das Ammonitrat in Form kleiner Teilchen oder Kristalle anwesend ist, was eine stabile Dispersion des mit Wasser nichtmischbaren, flüssigen Brennstoffs bewirkt. Eine Erklärung für die beobachtete Empfindlichkeitsabnahme bei der Verwendung von blockförmigem Ammonitrat liegt wohl darin, dass das aus der Lösung aus-

gefällte Ammonnitrat sich an den in der Masse verteilten Ammonnitrat-Konglomeraten unter Kristallwachstum anlagert, wodurch die Bildung eines feinen, kristallinen Netzwerks unterbleibt.

Tabelle 2 erläutert die Ergebnisse bei der Verwendung verschiedener Mengen eines Modifikators für die Kristallform. Mit steigender Menge des Modifikators für die Kristallform, die in Massen gemäss dieser Tabelle verwendet wird, d.h. bis zu 1,5 Gew.-%, wird die Empfindlichkeit mit wachsender Menge des Modifikators entsprechend erhöht. Je mehr Modifikatoren für die Kristallform der als Oxidationssalz enthaltenden Lösung zugesetzt wird, umso stärker wird das Wachstum der Kristalle des gefällten Oxidationssalzes verhindert. Diese Wirkung ist besonders bei niederen Temperaturen wichtig, wenn mehr Salz ausgefällt wird, wie sich dies aus den Detonationsresultaten in Tabelle 2 bei den Massen E bis G bei 5 °C im Vergleich mit solchen bei 20 °C ergibt.

Tabelle 3 enthält die Zusammensetzungen und Detonationsergebnisse verschiedener Ausführungsformen der Masse gemäss vorliegender Erfindung, denen zusätzlich ver-

schiedene Arten von Ingredientien der gleichen Art zugesetzt sind. Dabei sind die Detonationsergebnisse für die Massen A und B nach einer dreizehntägigen Lagerung bei 5 °C angegeben. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine wirksame Dispersion des Brennöles während der Lagerungsdauer aufrechterhalten geblieben ist. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass die Massen A und B zum Abpacken in zylindrischer Wurstform bestimmt sind. Alle anderen in dieser Beschreibung angegebenen Massen sind in erster Linie für den unmittelbaren Einsatz in einem Bohrloch oder einem anderen Behälter zum Zweck der folgenden Detonation bestimmt. Demnach lässt sich die Masse gemäss vorliegender Erfindung abpacken und für einen späteren Verwendungszweck lagern, oder sie kann unmittelbar nach der Herstellung in ein Bohrloch eingebracht werden.

Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf bestimmte erläuternde Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen beschrieben ist, ergeben sich für den Fachmann verschiedene Modifikationen, und alle diese Modifikationen sollen innerhalb des Bereichs der Erfindung liegen, wie sie in den Patentansprüchen definiert ist.

Tabelle 1
Zusammensetzung
Ingredientien (in Gewichtsteilen)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Lösung ^{a,b}	94,55 ^a	89,55 ^a	83,45 ^a	73,45 ^a	70,0 ^b	70,0 ^b	69,0 ^b	69,0 ^b	94,55 ^b
Modifikator ^c für die Kristallform (in Lösung)	a	a	a	a	—	—	1,0	1,0	1,4
Brennöl Nr. 2	5,00	5,00	5,00	5,00	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ammonnitrat-Konglomerat	—	5,00	10,00	20,00	—	24,78	—	24,78	—
gemahlenes Ammonnitrat (Korngrösse etwa 0,84 mm)	—	—	—	—	24,78	—	24,78	—	—
Vernetzungsmittel: ^d	0,20	0,20	0,20	0,20	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
gasbildendes Mittel: ^e	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dichte bei 20 °C	1,00	1,01	1,00	1,00	1,06	1,06	1,06	0,99	1,01
Detonationsergebnisse ^f bei 20 °C (Ladungsdurchmesser)									
63,5 mm	—	—	—	—	F	F	D	F	—
76,2 mm	4,2	D	D	LOD	F	F	4,2	F	4,2
101,6 mm	D	5,1	4,3	3,9	LOD	F	4,6	3,5	4,9
127 mm	—	—	—	—	D	D	D	D	D
152,4 mm	—	—	—	—	4,2	3,3	D	3,3	D
bei 5 °C (Ladungsdurchmesser)									
76,2 mm	F	F	F	F	—	—	—	—	—
101,6 mm	4,2	F	F	F	—	—	—	—	—
127 mm	5,1	3,2	F	F	—	—	—	—	—
152,4 mm	—	—	3,3	F	—	—	—	—	—

Bemerkungen:

Lösung	Ammonnitrat	Wasser	Thioharnstoff	Biopolymerer Gummi	Guarangummi	Modifikator für die Kristallform ^c
a	75,79	22,50	0,15	0,15	0,35	1,06
b	76,70	22,75	0,15	0,07	0,33	(wie oben)
c	Natriummethylnaphthalinsulfonat					
d	1 Teil Natriumnitrit auf 4 Teile Wasser					
e	15 Teile Wasser auf 4 Teile Natriumdichromat und 3 Teile Natriumbisulfat					
f	D = detoniert; F = versagt; LOD = schwache Detonation; Zahl = Detoniert mit einer in km/s angegebenen Geschwindigkeit					

Tabelle 2
Zusammensetzung
Ingredientien (in Gewichtsteilen)

	A	B	C	D	E	F	G
Lösung ¹	94,62	94,47	94,52	94,3	94,05	93,55	93,05
Modifikator für die Kristallform (in Lösung) ²	–	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50
Brennöl Nr. 2	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Vernetzungsmittel ³	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Gasbildendes Mittel ⁴	0,18	0,18	0,18	0,25	0,25	0,25	0,25
Dichte bei 20 °C	1,08	1,11	1,10	1,03	1,00	1,03	1,00
Detonationsergebnisse ⁵ bei 20 °C (Ladungsdurchmesser)							
76,2 mm	F	F	F	D	D	D	D
101,6 mm	F	3,7	3,5	4,8	4,7	4,9	4,6
127 mm	D	D	D	–	–	–	–
bei 5 °C (Ladungsdurchmesser)							
76,2 mm	–	–	–	F	F	F	4,5
101,6 mm	F	–	–	F	D	4,2	D
127 mm	–	–	–	D	D	4,5	D
152,4 mm	F	F	F	D	D	4,4	D

Bemerkungen:

Lösung	Ammonnitrat	Wasser	Thioharnstoff	Biopolymerer Gummi	Guarangummi
1	76,60	22,75	0,15	0,15	0,35
2	Natriummethylnaphthalinsulfonat				
3	15 Teile Wasser auf 4 Teile Natriumdichromat und 3 Teile Natriumbisulfat				
4	1 Teil Natriumnitrit auf 4 Teile Wasser				
5	D bedeutet: detoniert; F bedeutet: versagt; Zahl bedeutet: detoniert mit einer in km/s angegebenen Geschwindigkeit				

Tabelle 3
Zusammensetzung Ingredientien (in Gewichtsteilen)

	A	B	C	D	E
Lösung ^{a,b,c,d,e,f,g}	94,60 ^a	92,6 ^b	91,65 ^c	89,65 ^c	95,65 ^d
Modifikator für die Kristallform (in Lösung)	a	b	c	c	d
Brennöl Nr. 2	5,0	4,0	5,0	4,0	4,0
Nitrotoluol	–	–	–	–	–
Nitrobenzol	–	–	–	–	–
Xylol	–	–	–	–	–
Brasilianisches Tapiocamehl	–	3,0	–	–	–
Aluminium (atomisiert)	–	–	3,0	6,0	–
Vernetzungsmittel ⁱ	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15
Gasbildendes Mittel ^j	0,20	0,20	0,2	0,2	0,2
Dichte bei 20 °C (bei 5 °C)	(1,11)	(1,12)	(1,08)	(1,06)	1,11
Detonationsresultate ^k bei 20 °C (Ladungsdurchmesser)					
50,8 mm	–	–	–	–	D
76,2 mm	–	–	–	–	–
101,6 mm	–	–	–	–	4,8
bei 5 °C (Ladungsdurchmesser)					
50,8 mm	F (F)	–	F	F	F
63,5 mm	D (LOD)	– (F)	F	F	D
76,2 mm	4,2 (4,3)	3,9	4,2	4,0	D
101,6 mm	4,8 (4,7)	– (4,8)	4,5	4,3	4,4
127 mm	–	–	–	–	D
152,4 mm	–	–	–	–	–

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	F	G	H	I	J	K
Lösung ^{a,b,c,d,e,f,g}	90,65 ^d	95,15 ^d	91,65 ^d	95,65 ^e	93,65 ^f	92,5 ^g
Modifikator f. d. Kristallform (in Lösung)	d	d	d	e	f	1,0 ^h
Brennöl Nr. 2	–	–	–	4,0	3,0	7,0
Nitrotoluol	–	–	8,0	–	–	–
Nitrobenzol	9,0	–	–	–	–	–
Xylol	–	4,5	–	–	–	–
Brasilianisches Tapiocamehl	–	–	–	–	3,0	3,0
Aluminium (atomisiert)	–	–	–	–	–	–
Vernetzungsmittel ⁱ	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Gasbildendes Mittel ^j	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25
Dichte bei 20 °C (bei 5 °C)	1,06	1,11	1,10	1,12	1,1	(1,05)
Detonationsresultate ^k bei 20 °C (Ladungsdurchmesser)						
50,8	D	D	D	–	–	–
76,2 mm	–	–	–	D	F	–
101,6 mm	4,8	4,9	4,9	4,9	3,7	–
bei 5 °C (Ladungsdurchmesser)						
50,8 mm	F	F	F	–	–	–
63,5 mm	D	D	D	–	–	F
76,2 mm	D	3,5	D	–	–	D
101,6 mm	D	4,0	4,4	F	F	4,6
127 mm	4,7	D	4,9	F	F	–
152,4 mm	–	–	–	F	F	–

Bemerkungen:

Lösung	Ammon- nitrat	Natrium- nitrat	Wasser	Thio- harnstoff	Guaran- gummi	Modifikator für die Kristallform	
a	63,70	13,36	15,21	0,10	0,33	Natriummethylnaphthalinsulfonat	1,90
b	62,35	13,08	14,89	0,09	0,33	Natriummethylnaphthalinsulfonat	1,86
c	62,27	16,02	16,02	0,10	0,32	Natriummethylnaphthalinsulfonat	0,27
d	74,27	–	18,09	0,1	0,34	Natriummethylnaphthalinsulfonat	1,0
e	74,27	–	18,09	0,15	0,34	Natriumlaurylsulfat	
f	74,27	–	18,09	0,15	0,34	(355 aktives Ingredienz)	5,0
g						Alkylamylsulfonat (Warenzeichen: «Syndet 40» (40% aktiv)	5,0
h	(70 Teile einer Mischung von 73 Teilen Ammonnitrat, 23 Teilen Calciumcarbonat und 4 Teilen Calciumnitrat; 30 Teile einer 60%igen Salpetersäure; 0,2 Teile Thioharnstoff; 1 Teil kurzkettiger Guarangummi)						
i	Natriummethylnaphthalinsulfonat						
j	15 Teile Wasser; 4 Teile Natriumdichromat und 3 Teile Natriumbisulfat						
k	1 Teil Natriumnitrit auf 4 Teile Wasser						
	D = detoniert F = versagt LOD = schwache Detonation						
	Zahl = detoniert mit einer in km/s angegebenen Geschwindigkeit						
	Die in Klammer angegebenen Resultate sind nach einer 13tägigen Lagerung erzielt.						