

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

85307

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.11.72 (P. 159 152)

Pierwszeństwo: 30.11.71 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C06b 15/00

Int. Cl².
C06B 31/28

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Canadien Industries Limited, Montreal (Kanada)

Środek wybuchowy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek wybuchowy zawierający nowy sensybilizator.

Nitrogliceryna (NG) i dwuazotan glikolu etylenowego (EGD) są niebezpieczne w produkcji i przy formowaniu ich w użyteczne środki wybuchowe, a opary NG i/lub EGD często wywierają niepożądane fizjologiczne skutki na ludzi wystawionych na ich działanie. Przewidywano, że nietoksyczne środki wybuchowe w postaci wodnej zawiesiny składające się z mieszaniny soli utleniającej i paliwa w wodzie zastąpią większość środków wybuchowych opartych na NG/EGD.

Nie było jednak możliwe wytworzenie środków wybuchowych w postaci zawiesin, które są odpowiednio czułe i silne bez dodawania do nich kosztownych materiałów sensybilizujących. Szczególnie niekorzystne jest to, że znane sensybilizatory w postaci zawiesiny, takie jak rozdrobnione organiczne środki wybuchowe (np. TNT) lub rozdrobnione metale, są nierozpuszczalne w wodzie lub nie całkowicie z nią się mieszają, a więc nie funkcjonują optymalnie podczas procesu detonacyjnego.

Sensybilizator wybuchowy, zwłaszcza sensybilizator mieszanin wybuchowych typu soli utleniających w postaci wodnej zawiesiny powinien posiadać taką moc jak konwencjonalna nitrogliceryna i dwuazotan glikolu etylenowego bez związane-
go z nimi niebezpieczeństwa i toksyczności, a jednocześnie powinien całkowicie mieszać się z

2

wodą i solą, tak aby w procesie detonacyjnym działać optymalnie.

Obecnie stwierdzono, że azotany hydroksyalkilowe, w szczególności jednoazotan glikolu etylenowego (EGMN), jednoazotan glikolu propylenowego (PGMN) i azotan hydroksychloropropylowy (HCPN) mogą być zastosowane jako składniki sensybilizatora środków wybuchowych i są szczególnie użyteczne jako składniki sensybilizatora w środkach wybuchowych w postaci wodnej zawiesiny, ponieważ rozpuszczają się w nich.

Właściwości toksykologiczne jednoazotanu glikolu etylenowego nie są w pełni znane, jest on jednak dużo mniej toksyczny niż nitrogliceryna. Ma on prężność pary zbliżoną do dwuazotanu glikolu etylenowego, który jest dominującym lotnym składnikiem wszystkich rodzajów nitrogliceryny we współczesnym handlu. Nie mniej jednak, przy kontrolowanym wystawieniu na działanie i przy długim okresie pracy z EGMN nie zaobserwowano żadnych „bólów głowy nitroglicerynowych” spowodowanych parami dwuazotanu. Tak więc, dodatkową właściwością środków wybuchowych otrzymanych z EGMN jest eliminacja charakterystycznych dla nitroglicerynowych środków wybuchowych właściwości powodujących ból głowy.

Przedmiotem wynalazku są nowe środki wybuchowe zawierające jako składnik sensybilizujący azotany hydroksyalkilowe.

Srodek wybuchowy według wynalazku można wytwarzać w postaci dającej się pompować wodnej zawiesiny, dającej się wytłaczać galaretowatej mieszaniny, dającej się ubijać spójnej masy lub swobodnie — bieźnego kruszącego materiału wybuchowego zawierającego azotan amonowy i węgiel.

Szczególnie użyteczne z tych środków są środki w postaci zawiesiny, zawierające mieszaniny soli utleniającej i paliwa w wodzie. Srodek w postaci dającej się pompować wodnej zawiesiny zawiera 3—25% wagowych wody, 20—25% wagowych nieorganicznych soli dostarczających tlenu, 0,1—5% wagowych czynnika zagęszczającego i co najmniej 5% wagowych sensybilizatora — ciekłego azotanu hydroksyalkilowego.

Srodki wybuchowe w postaci zawiesiny mogą także korzystnie zawierać dodatkowe sensybilizatory, takie jak rozdrobniony metal, azotan etanoloaminy, dwuazotan glikolu etylenowego, nitrogliceryna, czteroazotan pentaerytrytu, dwunitrotoluen, trójnitrotoluen, azotan alkiloaminy i nadchloran amonowy. W wyniku dodania tych sensybilizatorów środków wybuchowych otrzymuje się mieszaniny o niezwyklej czułości, zwłaszcza do wykorzystania w mieszaninach do nabojęw o małej średnicy. Na przykład zawiesina o gęstości 1,15g/cm³ zawierająca tylko 12,5% EGMN, 10% azotanu etanoloaminy, 12,2% wody i 0,8% korzystnego środka powierzchniowo czynnego opisanego w przykładzie XXXIII detonowała z prędkością 2,6 km/sek w polietylenowym naboju o średnicy 2,54 cm, zainicjowana spłonką Nr 8 F/C w temperaturze 6,6°C.

Srodek w postaci dającej się wytłaczać postaci galaretowatej zawiera 40—80% wagowych soli dostarczającej tlenu, 1—15% substancji zawierającej węgiel, co najmniej 5% wagowych ciekłego azotanu hydroksyalkilowego i doprowadzony jest do konsystencji galaretowatej przez wprowadzenie żelującej mieszaniny cieczy i czynnika zagęszczającego.

Srodek w postaci dającej się ubijać spójnej masy zawiera 5—40% wagowych ciekłego azotanu hydroksyalkilowego, 40—90% soli dostarczającej tlenu, 1—15% wagowych substancji zawierającej węgiel, do 10% wagowych dodatków zagęszczających i żelujących.

Srodek w postaci swobodnie-bieźnego kruszącego materiału zawiera 65—95% wagowych rozdrobnionego azotanu amonowego, 0,5—15% wagowych substancji zawierającej węgiel i 2—20% wagowych ciekłego azotanu hydroksyalkilowego.

Suche środki wybuchowe normalnie używane w otworach wiertniczych i ostrzeliwaniu kamieni w kopalniach odkrywkowych reprezentowane są przez mieszaniny azotanu amonowego i oleju opałowego (ANFO). Stwierdzono, że ANFO jest zarówno wydajny jak bezpieczny, lecz jego niekorzystną cechą jest wewnętrzna nieczułość która wymaga zasadniczo przygotowania ładunku do inicjacji i przenoszenia. Obecnie stwierdzono, że dodanie roztworu azotanu hydroksyalkilowego (HAN) do typowych mieszanin ANFO zwiększa ich czułość. Można też wykorzystać rozpuszczalność

nitrogliceryny w roztworze HAN w celu wprowadzenia małych ilości NG do suchych środków wybuchowych w wytwarzaniu mieszanin o wyjątkowej czułości. Ponieważ NG jest rozpuszczalny, można go jednolicie rozprowadzić w suchych mieszaninach o wysokim stopniu rozcieńczenia.

Stwierdzono, że nitrogliceryna ma znaczne i niespodziewane właściwości rozpuszczalne odnośnie roztworów EGMN. Kiedy nitroglicerynę otrzymaną z materiału wyjściowego zawierającego 15% gliceryny i 85% glikolu etylenowego miesza się z roztworem EGMN opisanym w przykładzie XIII nie zachodzi rozdzielenie warstwy aż do zawartości 12% NG, pomimo tego, że mieszanina zawierała 14% wody i 24% rozpuszczonych soli. Przy wyższych zawartościach nitrogliceryny otrzymuje się dokładne, skuteczne rozdzielenie na warstwy, z dobrą ekstrakcją EGMN do warstwy organicznej. Dalszego odwodnienia tej warstwy można dokonać przez dodanie związków nie mieszających się z wodą. Stwierdzono, że do ekstrahowania azotanów hydroksyalkilowych z cieczy poreakcyjnych można korzystnie użyć dwunitrotoluen lub płynny trójnitrotoluen.

Wytwarzanie mieszanin azotanu hydroksyalkilowego (HAN), analogicznie do sposobu wytwarzania konwencjonalnych silnie wybuchowych środków opartych na nitroglicerynie, dwuazotanie glikolu etylenowego lub ich mieszaninie wymaga oddzielenia zasadniczo bezwodnego HAN od jego roztworów. Można to osiągnąć przez ekstrakcję EGMN z cieczy reakcyjnej chlorkiem metylenu, który następnie odpędza się w aparacie wyparnym.

Praktyczna metoda przemysłowa otrzymywania azotanu hydroksyalkilowego polega na reakcji związku posiadającego pierścień oksyranowy z roztworem wodnym azotanu amonowego i kwasem azotowym. Tlenek etylenu na przykład wytwarza w tej reakcji glikol etylenowy i EGMN w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego i azotanu amonowego. W mieszaninie mogą też być inne azotany takie jak azotan sodowy i azotan wapniowy. Końcowy produkt reakcji zawierający EGMN można poddać ekstrakcji w celu odzyskania zasadniczo czystego EGMN. Można też końcowy produkt używać bez oczyszczania jako składnik mieszanin wybuchowych w postaci zawiesiny o zwiększonej czułości.

Procenty podane w przykładach są procentami wagowymi.

Przykład I. Wytwarzanie jednoazotanu glikolu etylenowego (EGMN). 44 g (1 mol) tlenku etylenu wprowadza się za pomocą bełkotki do roztworu zawierającego 220 g azotanu amonowego, 40 g azotanu sodowego, 80 g 98% kwasu azotowego i 140 g wody. Mieszaninę chłodzi się w łaźni z lodem. Reakcja jest egzotermiczna i temperatura podnosi się podczas dodawania tlenku od 8 do 20°C. Kiedy przerywa się dodawanie tlenku, temperatura gwałtownie opada i z naczynia reakcyjnego nie wydziela się tlenek etylenu, co wskazuje, że reakcja jest bardzo szybka. Wy-

tworzony EGMN nie wydziela się z roztworu wodnego, nawet kiedy neutralizuje się go i nasycza azotanem amonowym i azotanem sodowym. Roztwór wodny ekstrahuje się chlorkiem metylenu i otrzymuje się EGMN z wydajnością 30–35%. Wydajność ta jest bardzo niska i nie przedstawia faktycznej wydajności reakcji, lecz jest rezultatem prostego podziału produktu między dwiema fazami, w których jest on całkowicie mieszalny.

Wyodrębniony EGMN, jak wykazała chromatografia cienkowarstwowa i chromatografia gaz/ciecz składa się głównie z EGMN z małą ilością glikolu etylenowego, dwuazotanu glikolu etylenowego i jednoazotanu glikolu dwuetylenowego.

Przykład II. Inny sposób wytwarzania jednoazotanu glikolu etylenowego. Tlenek etylenu wprowadza się za pomocą bełkotki do roztworu zawierającego 500 g azotanu amonowego, 80 g azotanu sodowego, 160 g 98% kwasu azotowego i 280 g wody. Temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 35°C przez chłodzenie zewnętrzne. Tlenek dozuje się do roztworu w tempie 1,2 l/min. i do-

daje się kroplami — 160 g 98% kwasu azotowego w ciągu 57 minut, czyli czasu potrzebnego do dodania 3 moli tlenu. W podobny sposób dodaje się dodatkowo 6 moli tlenu etylenu i 320 g 98% kwasu azotowego, a następnie wprowadza się do mieszaniny dodatkowe 4 mole tlenu w celu zneutralizowania nadmiaru kwasu azotowego. Kiedy cała ilość 13 moli tlenu zostanie zaabsorbowana wartość pH roztworu końcowego doprowadza się do 7,0 za pomocą 2 ml 28% roztworu wodorotlenku amonowego ($p = 0,90$). Obliczenia bilansu materiałowego produktów reakcji wykazały w przybliżeniu następujący ich skład:

Azotan amonowy	24,1%
Azotan sodowy	3,9%
Soda	11,5%
Jednoazotan glikolu etylenowego	51,4%
Glikol etylenowy	9,1%

Przykład IV—VIII. Wytwarzanie EGMN. Postępując w sposób opisany w przykładzie II otrzymuje się następujące roztwory EGMN. Podane wielkości są wyrażone w procentach wagowych.

Przykład	IV	V	VI	VII	VIII
Azotan amonowy	23,4	22,0	24,7	23,9	22,8
Azotan sodowy	4,2	4,2	3,8	3,8	4,0
Woda	12,8	15,7	11,9	11,5	15,3
EGMN *	54,2	51,3	54,7	55,8	52,4
Glikol etylenowy	5,4	6,8	4,8	5,0	5,5

* Można dodać dalsze ilości tlenu etylenu i mocnego kwasu azotowego w celu otrzymania wyższego stężenia, na przykład 70% EGMN.

Przykłady IX—XI. Wytwarzanie EGMN. W celu otrzymania roztworu EGMN stosuje się proces ciągły. Trzy naczynia, to znaczy mieszalnik, nitrator i pojemnik do neutralizacji łączy się w serie. Naczynia zaopatrzone są w urządzenie do mieszania i chłodzenia oraz w otwory wlotowy i wylotowy. W mieszalniku przygotowuje się wodny kwasowy roztwór zawierający 26–33 części wagowych azotanu amonowego, 46–52 części wagowych mocnego 98% kwasu azotowego i 15–25 części wagowych wody. Roztwór ten doprowadza się za pomocą pompy do nitratora, gdzie styka się go z oparami tlenu etylenu.

Szybkość zasilania kontroluje się tak, aby utrzymać temperaturę reakcji pomiędzy około 30–60°C, dzięki czemu wytwarzanie produktów ubocznych takich jak glikol etylenowy lub dwuazotan glikolu etylenowego zostaje zredukowane. Požadany produkt nitrowania zawiera w procentach wagowych: 1–12% kwasu azotowego, 18–25% azotanu amonu, 10–15% wody, 2–8% glikolu etylenowego i 30–60% EGMN. Surowy produkt przelewa się ciągle z nitratora do neutralizatora, gdzie rozpryskiwacz gazu rozprasza równomiernie gazowy amoniak w mieszanej mieszaninie reakcyjnej. Wartość pH utrzymuje się w granicach 6,2–6,5. Na tym etapie wytwarza się 2–15% wagowych azotanu amonowego

w reakcji gazowego amoniaku z pozostałością kwasu azotowego. Wyciek z otworu wylotowego nitratora jest pożądanym produktem końcowym, który zawiera normalnie 40–60% wagowych EGMN, 2–8% wagowych glikolu etylenowego, 25–35% wagowych azotanu amonowego i 10–25% wagowych wody. Otrzymuje się następujące roztwory EGMN:

Przykład	IX	X	XI
Azotan amonowy	27,5	29,2	25,9
Woda	15,0	16,1	22,4
EGMN	53,6	49,4	46,8
Glikol etylenowy	3,8	5,3	4,9

Przykład XII. Czułość jednoazotanu glikolu etylenowego (EGMN). Porównuje się wrażliwość na uderzenie nitrogliceryny (NG) i EGMN w próbie wrażliwości na uderzenie przez absorbowanie obydwu substancji na mieszaninie dodatków zawierających 25% pulpy drzewnej, 25% azotanu sodowego i 50% azotanu amonowego. Mieszanina 60% NG i 40% dodatków detonuje, gdy ciężar 5 kg spada z wysokości 58,5 cm, natomiast mieszanina zawierająca 70% EGMN i 30% dodatków nie detonuje przy spadku 5 kg z wysokości 140 cm.

Przykład XIII—XXI. Sposób otrzymywania PGMN i HCPN. Metodą podobną do opisanej w przykładzie II otrzymuje się jednoazotan glikolu

propylenowego i azotan hydroksychloropropylowy. Stwierdzono jednak, że wysokie początkowe stężenie azotanu amonowego powoduje jego krystalizację w dalszej części reakcji, a obecność azotanu sodowego powoduje oddzielenie fazy ciekłej w czasie reakcji. Typowo, jako mieszaninę wyjściową stosuje się 50 g azotanu amonowego i 63 ml 70% kwasu azotowego. Przez osobne otwory wlotowe dodaje się tlenek propylenu lub epichlorohydrynę i 70% kwas azotowy o tym samym stosunku molowym aż do dodania 16–30 moli kwasu, po czym dodaje się 5–17% nadmiar tlenku propylenu lub epichlorohydryny. Aby utrzymać wysokie stężenie azotanu można dodać dodatkową ilość azotanu amonowego rozpuszczonego

w kwasie azotowym aż do ilości 470 g azotanu amonowego w roztworze. Neutralizacja nadmiaru kwasu wodnym roztworem amoniaku powoduje w przypadku syntezy jednoazotanu glikolu propylenowego rozdzielenie warstwy ciecz-ciecz z bardziej stężonym roztworem pożądanego produktu, PGMN, w wyższej warstwie. W obu syntezach nasycanie mieszaniny azotanem sodowym lub azotanem wapnia powoduje bardziej skuteczne oddzielenie, w którym warstwa zawierająca większą ilość esteru jednoazotanu zawiera stosunkowo mało wody. Korzystne składy surowców zasilających reaktor są zgodne z procesem opisanym w przykładach IX–XI.

Podsumowanie analizy typowych partii pro duktów reakcji:

Przykład	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
H ₂ O	14,1	12,7	12,6	8,8	14,5	5,7	11,3	11,6	5,8
Azotan amonowy	12,9	12,4	13,5	7,7	14,3	4,1	9,5	8,3	5,5
Azotan sodowy	—	—	—	1,7	—	0,33	—	—	0,74
Glikol									
propylenowy	7,3	7,2	7,7	7,4	7,8	—	—	—	—
Jednoazotan glikolu propylenowego	65,7	67,7	66,2	74,5	63,4	—	—	—	—
Chlorohydryna	—	—	—	—	—	9,2	8,6	9,3	9,1
Azotan hydroksychloropropylowy	—	—	—	—	—	80,7	70,6	70,8	78,9

Uwagi: W przykładach XIII, XIV i XV prowadzi się oddzielenie głównej warstwy cieczy po neutralizacji amoniakiem.

W przykładzie XVI prowadzi się nasycanie mieszaniny opisanej w przykładzie XV azotanem sodowym i zatrzymywanie warstwy bogatej w sensybilizator.

W przykładzie XIX i XX produkt reakcji jest jednofazowy; otrzymuje się go po neutralizacji amoniakiem.

W przykładzie XXI prowadzi się nasycanie mieszaniny opisanej w przykładzie XX azotanem sodowym i zatrzymywanie warstwy bogatej w sensybilizator.

Przykład XXII. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. EGMN otrzymany w przykładzie I używa się do otrzymania następującego składu zawiesiny wybuchowej w aparaturze w skali laboratoryjnej.

Azotan amonowy	45,2%
Azotan sodowy	10,0%
Azotan cynkowy	0,17%
Woda	12,0%
EGMN	30,0%
Gilzonit	1,0%
Zagęszczacz (żywica guarowa)	0,6%
Glikol etylenowy	1,0%
Czynnik sieciujący	0,03%
Gęstość	1,44 g/cm ³

Powyższy środek detonuje w naboju o średnicy 5 cm zainicjowany 20 gramami pentolitu.

Przykład XXIII. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Zawiesinę o następującym składzie przygotowuje się w laboratorium wykorzystując produkt reakcji opisanej w przykładzie II.

EGMN	30%
Glikol etylenowy	5,3%
Azotan amonowy	34,0%
Azotan sodowy	10,1%
Woda	12,0%
Glin metaliczny	5,0%
Zagęszczacz (żywica guarowa)	2,6%
Środek powierzchniowo czynny	1,0%
Gęstość	1,10 g/cm ³

Powyższa mieszanina, zainicjowana spłonką wybuchową o dużej sile, detonuje w naboju o średnicy 3,8 cm.

Przykład XXIV. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Następujące zawiesiny otrzymuje się w laboratorium używając produkt reakcji z przykładu II.

EGMN	12,0%
Glikol etylenowy	4,2%
Azotan amonowy	51,68%
Azotan sodowy	12,4%
Woda	14,6%
Lignosulfonian sodowy	3,0%
Kwas fumarowy	0,02%

Azotan cynkowy	0,2%
Zagęszczacz (żywica guarowa)	1,2%
Czynnik sieciujący	0,7%
Gęstość	1,3 g/cm ³

Powyższa mieszanina, zainicjowana 110 g zapalnikami odlanym z pentolitu wybucha w naboju o średnicy 10,2 cm.

Przykład XXV. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny, EGMN, otrzymany przez ekstrakcję chlorkiem metylenu, używa się do otrzymania w laboratorium następującej zawiesiny:

Azotan amonowy	39,5%
Azotan sodowy	10,0%
Woda	12,0%
Glin metaliczny	5,0%
EGMN	30,0%
Zagęszczacz (żywica guarowa)	1,5%
Glikol etylenowy	1,0%
Środek powierzchniowo czynny	1,0%
Gęstość	1,12 g/cm ³

Powyższa mieszanina, zainicjowana spłonką wybucha w naboju o średnicy 3,8 cm.

Przykłady XXVI—XXIX. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Serie mieszanin w po-

staci wodnej zawiesiny odpowiednie do dużej średnicy nabojęw środków wybuchowych o niskiej gęstości, przygotowuje się w ilości 45 kg w mieszalniku taśmowym. Zastosowane metody mieszania dobiera się tak, aby upoźorować typowy sposób działania ruchomego, osadzonego na krawędzi mieszalnika bełkotkowego, tak aby produkty były w ten sposób odpowiednie do użycia. Tak więc, większość suchych składników miesza się w mieszalniku przed dodaniem wody; dodaje się zagęszczacz guarowy zdyspergowany w glikolu i temperaturę nastawia się na 18—24°C. Zagęszczacz miesza się w ciągu pięciu minut, po czym dodaje się roztwór EGMN. Po upływie dalszych pięciu minut mieszania dodaje się w przybliżeniu połowę azotanu amonowego, (25,0% całkowitej mieszaniny) w postaci porowatych bryłek, aby uczestniczyła w nawietrzaniu zawiesiny, ostatecznie po upływie jednego dnia dodaje się roztwór czynnika sieciującego.

Roztwór czynnika sieciującego składa się z równych ilości wagowych dwuchromianu sodowego, azotanu żelazowego i wody.

Poniżej podsumowano rezultaty, ukazujące wzrastającą czułość spowodowaną zwiększeniem proporcji jednoazotanu glikolu etylenowego. Ukazany jest także dodatkowy efekt sensybilizujący glinu w obecności sensybilizatora EGMN. Proporcje podano w procentach wagowych.

Przykład	XXVI	XXVIII	XXVIII	XXIX
Dodawane składniki				
Azotan amonowy (bryłki)	45,88	50,48	52,17	43,7
Azotan sodowy	11,50	11,80	11,90	11,9
Lignosulfonian sodowy	3,00	3,00	3,00	3,0
Azotan cynkowy	0,20	0,20	0,20	0,2
Kwas fumarowy	0,02	0,02	0,02	—
Gilzonit	0,90	1,60	2,60	—
Woda	11,80	13,10	13,40	13,7
Zagęszczacz (guarowy)	1,00	1,00	1,00	1,0
Glikol	3,00	3,40	3,40	4,2
Roztwór EGMN	22,10	14,80	11,70	11,7
Sproszkowany glin	—	—	—	—
Roztwór czynnika sieciującego	0,60	0,60	0,60	0,6
	100,00	100,00	100,00	100,0
całkowite ilości głównych składników				
Azotan amonowy	50,1	54,0	46,3	46,4
Azotan sodowy	12,4	12,4	12,4	12,4
Glikol etylenowy	4,2	4,2	4,2	5,0
EGMN	12,0	8,0	6,0	6,0
Woda	14,8	15,2	15,4	15,7
Sproszkowany glin	—	—	—	—
Inne	6,5	6,2	15,7	4,5
Gęstość po sieciowaniu	1,25	1,25	1,17	1,25

Rezultaty detonacyjne:

Średnica naboju				
plastikowego (cm)	15,2	10,2	15,2	9
Zapalnik (pentolit)	80	453	453	453
Temperatura papki podczas detonacji (°C)	4,5	4,5	5,5	4,5

¹ 54,2% EGMN

Przykład IV

² 51,3% EGMN

Przykład VIII

Przykłady XXX—XXXII. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Wytwarza się mieszaniny odpowiednie dla środków wybuchowych o dużej średnicy i wysokim stopniu gęstości. Miesza się najpierw suche sole, a następnie dodaje i miesza 5 roztwór EGMN, w temperaturze 18—24°C i pH = 4,0—5,0. W przypadku wytwarzania środka zawierającego subtelnie rozdrobniony metal dodaje się w tym momencie sproszkowany glin, a

następnie zmodyfikowaną żywicę guarową i czynnik sieciujący zdyspergowany w glikolu. Po zagęszczeniu w czasie 2—4 minut mieszanin nie rozdziela się i pakuje się je w wyłożone polietylenem cylindry z prasowanych włókien. Dokonuje się próby detonacyjnej mieszaniny przy użyciu 320 g zapalników odlanych z pentolitu. Poniżej ukazane są podsumowane rezultaty; proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

Przykład	XXX	XXXI	XXXII
Dodawane składniki			
Azotan amonowy (bryłki)	43,8	41,8	34,8
Azotan sodowy	10,0	10,0	10,0
Azotan cynkowy	0,2	0,2	0,2
Roztwór EGMN			
(Przykład XI)	42,0	42,0	42,0
Sproszkowany glin	—	—	10,0
Siarka	—	3,0	—
Gilzonit	1,0	—	—
Glikol etylenowy	1,93	1,93	1,93
Zagęszczacz guarowy	1,0	1,0	1,0
Piroantymonian potasowy			
(czynnik sieciujący)	0,07	0,07	0,07
Gęstość	100,00	100,00	100,00
	1,43	1,42	1,57
Całkowite ilości głównych składników			
Azotan amonowy	54,7	52,7	45,7
Azotan sodowy	10,0	10,0	10,0
Glikol etylenowy	4,0	4,0	4,0
EGMN	19,7	19,7	19,7
Woda	9,4	9,4	9,4
Glin	—	—	—
Wielkość ładunku (cm×cm)	15,2×76,2	15,2×76,2	15,2×76,2
Temperatura papki (°C)	1,6	6	24
Rezultat	detonacja	detonacja	detonacja

Przykłady XXXIII—XXXV. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Wytwarza się serie mieszanin w postaci wodnej zawiesiny odpowiednie dla środków wybuchowych o małej średnicy, to znaczy ładunki detonujące w średnicy 5 cm lub mniejszej. Otrzymano mieszaniny zawierające 40 lub 45 sensybilizator w spłonce, w których dodatkową

czułość osiąga się przez przyłączenie pęcherzyków powietrza utrwalonych w zagęszczonej zawieszynie przez środki powierzchniowo czynne. W mieszaninach tych miesza się suche składniki, a następnie dodaje i zagęszcza ciecz. Proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

Przykład	XXXIII	XXXIV	XXXV
Dodawane składniki			
Azotan amonowy (bryłki)	32,025	25,925	23,626
Azotan sodowy (syntetyczny)	10,2	15,0	12,9
Azotan cynkowy	0,2	—	0,2
Nitroceluloza (stadium dynamitu)	0,5	—	—
Zagęszczacz			
(zmodyfikowana żywica guarowa)	1,5	1,5	1,5
Roztwór czynnika sieciującego	0,075	0,075	0,075
Chromian cynkowy	0,5	0,5	—
50% roztwór dwuchromianu sodowego	—	—	0,5
Środek powierzchniowo czynny	1,0 ¹	1,0 ²	1,0 ¹
Woda	6,5	6,6	5,5
Roztwór EGMN	47,5 ³	49,4 ⁴	54,7 ⁵
Gęstość	100,00	100,00	100,00
	1,19	1,05	1,17
Całkowite ilości głównych składników			

13		14		
Azotan amonowy	43,3	39,5	40,1	
Azotan sodowy	12,0	15,0	15,25	
Glikol etylenowy	2,4	1,9	2,6	
EGMN	26,5	26,5	30,0	
Woda	12,0	14,0	12,0	
*Jdane detonacje				
Inicjator	spłonka nr 8	spłonka nr 6	spłonka nr 5	
	F/C	F/C	F/C	
Temperatura (°C)	4,4	4,4	22,2	
Średnica naboju				
owiniętego polietylenem (cm)	2,54	2,54	2,54	
Zmierzona prędkość				
detonacji (Km/sek)	2,8	3,2	3,0	

¹ GAF „Cedepol” SA-406 (Znak towarowy)

² GAF „Cedepom” LT-40 (Znak towarowy)

³ Przykład VII

⁴ Przykład IX

⁵ Przykład VIII

Przykłady XXXVI—XXXVII. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. W warunkach laboratoryjnych wytwarza się w małych ilościach zawiesiny o niskim stopniu gęstości z jednoazotanu glikolu propylenowego i azotanu hydroksychloropropylowego. Poddaje się je próbie na zdolność do detonacji metodą „łamacza ołowianego” opisaną poniżej w przykładach LVII—LXIV. Związki i rezultaty podsumowano poniżej. Proporcje podano w procentach wagowych.

hydroksyetylocehuloczowy	1,9	1,9
Piroantymonian potasowy		
(czynnik sieciujący)	0,1	0,1
Chromian cynkowy	0,1	0,1
Kwas fumarowy	0,2	0,2
Gęstość	1,41	1,54
Wypróbowany ładunek		
średnica 10,2 cm×1 kg	10,2 cm×1 kg	
Inicjator detonacji		
20 kg pentolitu	60 kg pentolitu	

Przykład	XXXVI ¹	XXXVII ²
Całkowite ilości składników		
Azotan amonowy	42,3	35,5
Azotan sodowy	18,7	15,0
Woda	15,1	5,7
Jednoazotan glikolu propylenowego	16,3	—
Glikol propylenowy	3,4	—
Azotan hydroksychloropropylowy	—	35,3
Chlorohydryna	—	4,3
Zagęszczacz guarowy	1,9	1,9
Zagęszczacz		

¹ Wytworzony z obydwu warstw produktu reakcji, tak jak opisano w przykładach XIII—XXI.

² Roztwór HCPN z przykładu XX zatężony przez wysycanie azotanem sodowym.

Przykłady XXXVIII—XL. Środki wybuchowe w postaci zawiesiny. Wytwarza się serie mieszanin w postaci wodnej zawiesiny, w których dodatkową czułość osiąga się przez przyłączenie szklanych banieczek zawierających powietrze. W mieszaninach tych ciecz z porcją dodanego azotanu amonowego zagęszcza się wstępnie przed dodaniem pozostałych suchych składników i czynnika sieciującego. Proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

Przykład	XXXVIII	XXXIX	XL
Dodawane składniki			
Roztwór EGMN	57,3 ¹	57,3 ¹	34,4 ²
Azotan amonowy (bryłki)	8,0	8,0	15,0
Woda	1,2	1,2	5,4
Glikol etylenowy	—	—	0,7
Zagęszczacz (zmodyfikowana żywica guarowa)	1,0	1,0	0,4
Szklane banieczki	1,0	2,0	2,0
Azotan amonowy (miałki)	—	—	14,08
Azotan amonowy (porowate bryłki)	12,7	12,7	13,0
Azotan sodowy (syntetyczny)	12,7	12,7	13,0
Gilzonit	—	—	2,0
Roztwór czynnika sieciującego	0,05	0,05	0,02
Chromian cynku	0,1	0,1	—
	100,0	100,0	100,0
Gęstość	1,19	1,12	1,18
Całkowite ilości głównych składników			

15		16		
Azotan amonowy		39,8	38,8	52,1
Azotan sodowy		15,0	15,0	13,0
Glikol etylenowy		3,2	3,2	2,5
EGMN		30,0	- 30,0	17,0
Woda		10,0	10,0	11,0
Szklane banieczki		1,0	2,0	2,0
Udane detonacje				
Średnica naboju				
owiniętego w polietylen (cm)		1,9	2,54	2,54
Inicjator	spłonka nr 8	spłonka nr 6	spłonka „Amo det” ² o dużej sile	
	EB	EB		
Temperatura (°C)		4,4	5,5	4,4
Prędkość detonacji (km/sek)		3,0	3,6	3,2

¹ Przykład VIII² Przykład IX

*) Znak towarowy

Przykład XLI. Środki wybuchowe w postaci galaretowatej. Galaretowaty środek wybuchowy otrzymuje się przy pomocy fazy wodnej składającej się z jednoazotanu glikolu etylenowego zawierającego około 3% glikolu etylenowego. Mieszanina ta gwałtownie i skutecznie żeluje nitrocelulozę w stadium dynamitu. Otrzymany żel zanurzony w wodzie jest odporny na zepsucie. Następujące mieszaniny wytwarzają się znanymi metodami. Proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

EGMN/EG	26,0
Nitroceluloza	
w stadium dynamitu	0,7
Azotan amonowy	55,5
Azotan sodowy (chilijski)	16,0
Mączka warzywna	0,5
Pulpa drzewna	0,5
Siarka	0,4
Węgiel wapniowy (kreda)	0,4
	100,0

Uzyskuje się bardzo dobrze wytłaczający się środek wybuchowy, który detonuje (nabój 1,9 cm×20,3 cm z prędkością 2,57 km/sek.) zainicjowany zapalnikami o 50% sile dynamitu lub elektryczną spłonką wybuchową o dużej sile.

Nabój nie może być zainicjowany elektryczną spłonką wybuchową nr 6. Wskazuje to, że jest to środek wybuchowy z kontrolowaną redukcją czułości w porównaniu z żelatyną nitroglicerynową o tej samej sile.

Przykłady XLII—XLVI. Galaretowate środki wybuchowe. Przez mieszanie cieczy poreakcyjnych ze składnikami wybuchowymi które doprowadzają do rozdzielenia warstwy otrzymuje się stężone roztwory EGMN. Z roztworów tych znanymi metodami otrzymuje się związki typu żelatyny. Rezultaty podano poniżej. Proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

Przykład	XLII	XLIII	XLIV	XLV	XLVI
% wagowe roztworu EGMN	48 (przykład V)	77 (przykład VI)	77 (przykład VI)	71 (przykład VI)	68 (przykład VI)
% wagowe aktywatorki rozdzielania	52 (85 G-NG) ¹	23 (85 G-NG)	23 (85 G-NG)	23 (85 G-NG) (6% DNT)	18,5 (85 G-NG) (13,5% DNT)
% wagowe odizolowanej warstwy organicznej	75	59,5	59,5	60,5	60,7
Środki wybuchowe					
Faza organiczna	31,00	30,0	25,0	30,0	25,0
Nitroceluloza	0,95	0,5	0,4	0,5	0,5
Pył azotanu amonowego	51,50	55,8	46,9	52,0	52,0
Azotan sodowy	10,00	11,0	20,0	15,0	19,7
Mąka pszenna	2,65	—	—	—	—
Mączka warzywna	1,50	1,0	1,0	1,0	1,0
Pulpa drzewna	1,00	0,7	0,7	0,7	0,7
Siarka	0,90	0,5	0,5	0,4	0,7
Węgiel wapniowy	0,50	0,5	0,5	0,4	0,4
TNT (płatki) (trójnitrotoluen)	—	—	5,0	—	—
Detonacje					
Nabój papierowy (wymiary cm×cm)	1,9×20,3	1,9×20,3	1,9×20,3	1,9×20,3	1,9×20,3
Zapalnik	spłonka nr 6	spłonka nr 6	spłonka nr 6	spłonka nr 6	spłonka o dużej sile
Temperatura °C	EB 4,4	EB 4,4	EB 4,4	EB 4,4	4,4
Prędkość detonacji (km/sek)	3,8	2,26	2,37	2,63	2,21

¹) Ester kwasu azotowego mieszaniny 85% glikolu etylenowego i 15% gliceryny.

Mieszanina wytworzona w przykładzie XLII ma gęstość 1,47 g/cm³ i miękką konsystencję, która pozwala na łatwe i czyste wytłaczanie przy produkcji nabojęw. Mieszanina jest ciągle miękka po 23 dniach składowania w środowisku, w którym temperatura waha się dziennie w granicach -35,5°C do -18°C.

Przykłady te ilustrują środki wybuchowe o stopniowym zakresie czułości. Obliczona zawartość nitrogliceryny waha się od 15 do 17%. Ponadto, ponieważ jednoazotan glikolu etylenowego jest wydajnym dodatkiem zapobiegającym zanurzaniu trójazotanu gliceryny, ten ostatni można używać wyłącznie w mieszaninach, w których zachodzi trochę bardziej skuteczne rozdzielanie i całkowite wyeliminowanie par dwuazotanu glikolu etylenowego powodujących bóle głowy.

Przykłady XLVII—XLVIII. Galaretowate środki wybuchowe. Z jednoazotanu glikolu propylenowego i roztworów wodnych azotanu hydroksychloropropylowego otrzymuje się środki wybuchowe o trochę mniejszej czułości. Wodne roztwory o niskim stężeniu powodują zwiększenie objętości nitrocelulozy, lecz działają mniej skutecznie jeśli uprzednio doda się małą ilość hydroksyetylocelulozy o wysokim ciężarze cząsteczkowym i powiększy jej objętość.

Przykład	XLVII	XLVIII
Roztwór	33,0 ¹	33,0 ²
Hydroksyetyloceluloza	0,3	0,3
Nitroceluloza	1,3	1,3
Azotan sodowy	35,0	35,0
Azotan amonowy	28,5	28,5
Pulpa drzewna	0,8	0,8
Mąka pszenna	0,7	0,7
Kreda	0,4	0,4

(Zawiera około 25% jednoazotanu glikolu propylenowego i około 2,9% wody)

(Zawiera około 26% azotanu hydroksychloropropylowego i około 1,9% wody)

Nieorganiczne próby detonacyjne

Średnica naboju polietylenowego (cm)	10,2	10,2
Zapałnik (pentolit)	60 g	60 g
Wyniki	Detonacja	Detonacja

Roztwór zatężony z mieszaniny opisanej w przykładzie XVII przez nasycenie azotanem sodowym.

Przykład XXI.

Przykłady XLIX—LI. Galaretowate środki wybuchowe. Przez zmieszanie roztworów o małej zawartości wody jak w przykładach XVI i XXI ze standardowymi roztworami EGMN jak w przykładach IX—XI i z ilościami soli potrebnymi do nasycenia roztworu otrzymuje się roztwory sensybilizatora. Na przykład 100 części roztworu PGMN i 200 części roztworu EGMN miesza się z azotanem sodowym; uzyskuje się oddzielenie 209 części warstwy bogatej w sensybilizator, która zawiera tylko 11% wody i 15% azotanu amonowego.

Ciekłe koncentraty o małej zawartości wody są korzystne do otrzymywania galaretowatych związków zawierających nitroglicerynę, bez konieczności dodatkowego działania w celu oddzielenia wodnej warstwy (jak w przykładach XLII—XLVI). Jest to zilustrowane w przykładach XLIX—LI; mieszaniny wyrażone są w procentach wagowych.

Przykład	Mieszaniny półgalaretowate		Mieszaniny galaretowate	
	XLIX	L	LI	LII
Roztwór	10 ¹	10 ²	15 ³	15 ⁴
Nitrogliceryna	10	10	15	15
Nitroceluloza	0,5	0,5	0,8	0,8
Azotan amonowy (zmieszany proszek)	75,9	75,9	53,9	65,0
Azotan sodowy	—	—	12,8	—
Papka warzywna	2,5	2,5	2,5	2,0
Siarka	0,3	0,3	—	—
Kwas stearynowy	0,5	0,5	—	—
Kreda	0,3	0,3	0,5	0,5
Próby detonacyjne (nieograniczone, w nabojach polietylenowych o średnicy 1,9 cm).				
Spłonka inicjująca	nr 2	nr 4	nr 6	nr 4
	F/C	F/C	EB	F/C
Prędkość detonacji (km/sek)	2,9	2,9	2,2	2,3

¹ Ciekłe koncentraty EGMN/PGMN opisane powyżej

² Roztwór FGMN, przykład XVI

³ Roztwór PGMN zatężony z mieszaniny opisanej w przykładzie XVII przez nasycenie azotanem sodowym

⁴ Roztwór HGMN, przykład XXI.

Przykład LIII. Zasadniczo suche środki wybuchowe typu dynamitu.

Mieszaniny o niskiej zawartości nitrogliceryny zawierają przeważnie około 9% nitrogliceryny. Typowy roztwór EGMIN użyty w ilości około 15–20% w miejsce nitrogliceryny w powiązaniu ze zwykłymi solami zapatrującymi w tlen i dodatkami wytworzonymi w dynamicie wprowadza 2–3% wody i 8–1% jednoazotanu glikolu etylenowego do mieszaniny. Te warstwy wodne były uważane za możliwe do przyjęcia; przed użyciem w takich mieszaninach nie zachodzi konieczność osuszania roztworu EGMIN. Otrzymuje się mieszaninę o następującym składzie:

Roztwór EGMIN (przykład IX)	18,0 %
Azotan amonowy (proszek)	63,3
Azotan sodowy (chilijski)	10,0
Mączka warzywna	2,0
Pulpa drzewna	2,0
Mąka pszenna	1,5
Mąka tamaryndowa	3,0
Węglan wapniowy	0,2
	100,0 %

Przykład

Roztwór azotanu hydroksyalkilowego	45,0 ¹
Hydroksyetyloceluloza	0,2
Nitroceluloza	1,2
Azotan sodowy	46,2
Papka celulozowa	7,0
Kreda	0,4
Próby detonacyjne (nieorganiczne)	
Średnica naboju polietylenowego (cm)	7,6
Zapalnik (pentolit)	60 g
Prędkość detonacji (km/sek)	2,4

¹ Roztwór zateżony z mieszaniny opisanej w przykładzie XVII przez nasycenie azotanem sodowym

² Przykład XXI.

³ Zmieszane roztwory EGMIN—HCPN

Przykłady LVII—LXIV. Suche środki wybuchowe.

Próby detonacyjne na suchych środkach wybuchowych ukazane poniżej przeprowadzono przez umiejscowienie środka wybuchowego w torbie polietylenowej o średnicy 10,2 cm umieszczonej na stalowej płycie podtrzymywanej na słupku ołowianym w przekroju poprzecznym 34,9 cm × 31,7 cm wygiętym w kształt koła. Silna detonacja w znacznym stopniu spłaszczyła ołowiany słupek.

Można udowodnić, że mieszaniny wytworzone we wszystkich przykładach są bardziej czułe niż kontrolowane, wzorcowe środki wybuchowe składające się z azotanu amonowego i oleju paliwowego wytworzone z porowatych bryłek. Standardowy ANFO wymaga do silnej detonacji użycia spłonki nr 6 EB i pięciu spłonek nr 8. Proporcje wyrażone są w procentach wagowych.

Mieszanina ma wilgotną, spójną konsystencję typową dla konwencjonalnego dynamitu; nieograniczona w naboju papierowym o średnicy 10,2 cm silnie detonuje w temperaturze 21°C, zainicjowana spłonką o dużej sile.

Przykłady LIV—LVI. Zasadniczo suche środki wybuchowe typu dynamitu.

W poniższej tablicy podane są przykłady środków wybuchowych zawierających stosunkowo duże proporcje ciekłego sensybilizatora azotanu hydroksyalkilowego, zagęszczonego nitrocelulozą i utrzymane w suchej konsystencji przez zmieszanie z papką celulozową. 100 części HCPN (analiza wykazała 5,7% wody, 4,1% azotanu amonowego, 0,33% azotanu sodowego, 9,2% chlorohydryny) i 200 części roztworu EGMIN (14,5% wody, 14,3% azotanu amonowego, 63,4% jednoazotanu glikolu etylenowego) miesza się i nasycza azotanem sodowym; oddziela się warstwa organiczna, która zawiera 11,2% wody, 12,6% azotanu amonowego i mieszaninę dwóch glikoli i dwóch azotanów hydroksyalkilowych. Roztwór ten używa się w przykładzie LVI.

LIV

LV

LVI

45,0 ¹	45,0 ²	50,0 ³
0,2	0,2	0,2
1,2	1,2	1,5
46,2	46,2	40,9
7,0	7,0	7,0
0,4	0,4	0,4
7,6	7,6	5,1
60 g	60 g	60 g
2,4	2,4	2,6

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek wybuchowy w postaci dającej się pompować wodnej zawiesiny, dającej się wytłaczać galaretowatej mieszaniny, dającej się ubijać spójnej masy lub swobodnie bieżnego kruszącego materiału wybuchowego zawierającego azotan amonowy i węgiel **znamienny tym**, że jako sensybilizator zawiera ciekły azotan hydroksyalkilowy.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sensybilizator zawiera jednoazotan glikolu etylenowego, jednoazotan glikolu propylenowego, azotan hydroksychloropropylowy lub ich mieszaniny.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku dającej się pompować wodnej papki zawiera 3–25% wagowych wody, 20–75% wa-

	21					22				
Przykład	kontrolny	LVII	LVIII	LIX	LX	LXI	LXII	LXIII	LXIV	
Roztwór HAN	—	10,5 ¹	10,0 ²	10,0 ²	9,9 ²	10,0 ³	8,0 ⁴	8,0 ⁵	9,2 ⁶	
Nitrogliceryna (85 G)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Azotan amonowy (bryłki)	94,0	85,0	—	—	83,0	—	—	—	—	
(rozdrobnione bryłki)	—	—	84,0	—	—	—	—	—	—	
(proszek ziarnisty)	—	—	—	83,8	—	85,3	87,0	86,8	86,0	
Olej paliwowy (nr 2 diesel)	5,5	4,5	—	—	—	—	—	—	—	
Koks	—	—	5,5	5,5	5,4	4,7	4,0	5,2	4,8	
Mąka tamaryndowa	0,5	—	0,5	—	0,5	—	—	—	—	
Mąka pszenna	—	—	—	1,0	—	—	1,0	—	—	
Mąka	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	
Gęstość	0,83	0,97	1,03	1,11	1,00	1,12	1,13	1,10	1,10	
Detonacja: Minimalny zapalnik dla silnej detonacji w naboju o średnicy 10,2 cm	6+	3	3	1	1	o dużej		o dużej		
Krytyczna średnica (cm) przy użyciu spłonki o dużej sile i prędkość w km/sek	—	—	—	5,1 2,40	2,54 2,07	6,3 2,90	—	—	7 2,90	

¹ Przykład VI (EGMN).

² Przykład VIII (EGMN).

³ Roztwór EGMN-PGMN jak w przykładzie XLIX.

⁴ Dystylowany PGMN.

⁵ Roztwór HGPN (przykład XVIII).

⁶ 8 części mieszaniny opisanej w przykładzie XVIII + 1,2 części rozpuszczonego TNT.

gowych nieorganicznych soli dostarczających tlenu, 0,1—5% wagowych czynnika zagęszczającego i co najmniej 5% wagowych sensybilizatora-ciekiego azotanu hydroksyalkilowego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku dającej się wytłaczać postaci galaretowatej zawiera 40—80% wagowych soli dostarczających tlenu, 1—15% substancji zawierającej węgiel, co najmniej 5% wagowych ciekiego azotanu hydroksyalkilowego i doprowadzony jest do konsystencji galaretowatej przez wprowadzenie żelującej mieszaniny cieczy i czynnika zagęszczającego.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku dającej się ubijać spójnej masy zawiera 5—40% wagowych ciekiego azotanu hydro-

ksyalkilowego, 40—90% soli dostarczającej tlenu, 1—15% wagowych substancji zawierającej węgiel, do 10% wagowych dodatków zagęszczających i żelujących.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku swobodnie-bieżnego kruszącego materiału zawiera 65—95% wagowych rozdrobnionego azotanu amonowego, 0,5—15% wagowych substancji zawierającej węgiel i 2—20% wagowych ciekiego azotanu hydroksyalkilowego.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowy sensybilizator taki jak rozdrobniony metal, dwuazotan glikolu etylenowego, nitrogliceryna, czteroazotan pentaerytrytu, dwunitrotoluen, azotan alkiloaminy, azotan alkanoloaminy, nadchlorań amonowy lub ich mieszaniny.