



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 423 432 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90113419.7**

51 Int. Cl.⁵: **C06B 21/00, C06B 25/34**

22 Anmeldetag: **13.07.90**

30 Priorität: **14.10.89 DE 3934368**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.91 Patentblatt 91/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
W-8000 München 19(DE)**

72 Erfinder: **Müller, Dietmar, Dr., Dipl.-Chem.
Heinrich-Lilienfeinweg 2
W-7500 Karlsruhe 41(DE)
Erfinder: Helfrich, Mathias, Dipl.-Ing.
Südring 16
W-6740 Landau/Pfalz(DE)**

74 Vertreter: **Dr.-Ing. Hans Lichti Dipl.-Ing. Heiner
Lichti Dipl.-Phys. Dr. Jost Lempert
Postfach 41 07 60 Durlacher Strasse 31
W-7500 Karlsruhe 41(DE)**

54 **Phlegmatisierter Sprengstoff und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Ein phlegmatisierter hochenergetischer Sprengstoff, z. B. Hexogen (RDX), Oktogen (HMX) oder dergleichen, als Bestandteil von NC- oder kunststoffgebundenen Treibladungspulvern (Lova-TLP) oder von kunststoffgebundenen Sprengstoffen (PBX) weist eine Korngröße bis zu 5 μm und einen in das Sprengstoffkorn eingebauten Phlegmatisator auf. Zur Herstellung eines solchen Sprengstoffs wird vorgeschlagen, daß der Sprengstoff in gelöster Form und mit dem Phlegmatisator in flüssiger Phase mit einem Anteil bis zu ca. 6 % gemischt und die Mischung durch Sprühtrocknen in die feste Phase mit einer Korngröße bis zu 5 μm übergeführt wird.

EP 0 423 432 A2

PHLEGMATISierter SPRENGSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft einen phlegmatisierten, hochenergetischen Sprengstoff, z. B. Hexogen (RDX), Oktogen (HMX) oder dergleichen, als Bestandteil von NC- oder kunststoffgebundenen Treibladungspulvern (Lova-TLP) oder von kunststoffgebundenen Sprengstoffen (PBX) sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

Bei Treibladungspulvern, wie auch bei kunststoffgebundenen Sprengstoffen ist es bekannt, als wesentliche Komponente hochenergetische Sprengstoffe, wie Hexogen, Oktogen oder dergleichen, beizumischen. Hexogen und Oktogen zeichnen sich durch eine für ihren Einsatz bestimmende hohe Energie bzw. Brisanz aus, die jedoch für die Verarbeitung erhebliche Probleme mit sich bringt. Die hohe Reib- und Schlagempfindlichkeit führt zu einem entsprechend hohen Sicherheitsrisiko. Dieses Sicherheitsrisiko ist um so höher, je breiter die Kornverteilung und je größer der Grobkornanteil ist, da es dann beispielsweise in einem Treibladungspulver zu Einzelkorn-Detonationen kommen kann. Solche Einzelkorn-Detonationen sind auch in der Anwendung, insbesondere bei Einsatz in Lova-TLP unerwünscht. Der Grobkornanteil führt beispielsweise bei TLP-Abbrandunterbrechungen zu Lochbrand, wodurch sich die Geometrie des Treibladungskörpers unkontrolliert verändert und somit das Abbrandverhalten und die Ballistik negativ beeinflusst werden.

Um das sicherheitstechnische Risiko bei der Verarbeitung und die anwendungstechnischen Nachteile zu reduzieren, ist es bekannt, diese hochenergetischen Sprengstoffe zu phlegmatisieren (DE-OS 37 11 995). Zu diesem Zweck wird der Sprengstoff angefeuchtet und beispielsweise in einem Zwangsmischer unter gleichzeitiger Erwärmung mit Wachs überzogen. Ferner ist es bekannt, den körnigen Sprengstoff in einem Knetter oder Mischer mit einem in flüssiger Phase vorliegenden Phlegmatisator zu überziehen. Zu diesem Zweck wird der eigentliche Phlegmatisator mit einem Lösungsmittel gelöst, gegenüber welchem der Sprengstoff nicht oder nur wenig löslich ist. Der körnige Sprengstoff wird in die Lösung nahe deren Siedetemperatur eingemischt.

Nach dem Abzug des Lösungsmittels und der eventuell noch vorhandenen Wasserfeuchtigkeit wird im gleichen Mischer granuliert. Dies geschieht im Rahmen einer sogenannten Aufbaugranulierung, indem bei einer Kornverteilung zwischen 1 und 100 μm der Kornanteil bis 50 μm gesondert granuliert und agglomert sowie mit einer gemeinsamen Phlegmatisatorschicht überzogen wird, während gröberes Korn einzeln mit dem Phlegmatisator überzogen werden. Im Falle von Hexogen (RDX) wird als Phlegmatisator ein Wachs vorgeschlagen, das in Perchlorethylen gelöst wird. Ferner wird Graphitpulver zugegeben, das gleichfalls eine phlegmatisierende Wirkung hat, insbesondere elektrostatischen Aufladungen vorbeugt.

Ein solchermaßen hergestellter hochenergetischer Sprengstoff weist eine breite Kornverteilung mit einem hohen Anteil von Grobkorn auf, das die vorgenannten Nachteile bei der Verarbeitung und der Anwendung zeigt. Die auf diese bekannte Weise hergestellten Sprengstoffe lassen sich insbesondere nicht bei der ansonsten sehr vorteilhaften Verarbeitung von Treibladungspulvern und Sprengstoffmischungen in Extrudern, insbesondere Doppelschnecken-Extrudern (twin screw extruder) zusetzen, da das Sicherheitsrisiko zu groß ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Sprengstoffe der eingangs genannten Art vorzuschlagen, die sich bei einem erheblich reduzierten Sicherheitsrisiko, insbesondere auch in einem Extruderprozeß verarbeiten lassen und die ferner zu einem besseren Abbrandverhalten, vor allem auch nach Abbrandunterbrechung, führen. Ferner soll mit der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Sprengstoffe geschaffen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Sprengstoff eine Korngröße bis zu 5 μm aufweist und daß der Phlegmatisator in das Sprengstoffkorn eingebaut ist.

Praktisch Versuche haben gezeigt, daß ein solchermaßen aufgebauter Sprengstoff sich ohne weiteres als eine Komponente in der Formulierung von Sprengstoffmischungen bzw. Lova-TLP im Extruderverfahren einziehen läßt, ohne daß es beim Extrudieren zu Gefährdungen oder Schäden kommt. Auch zeigen PBX bzw. Lova-TLP mit einem im Korngrößenspektrum derart eingegengten hochenergetischen Sprengstoff eine geringere Reib- und Schlagempfindlichkeit sowie ein wesentlich gleichmäßigeres Abbrandverhalten.

Vorzugsweise ist vorgesehen, daß der Sprengstoff eine Korngröße zwischen 3 und 5 μm aufweist. Der Phlegmatisator kann mit einem Anteil bis zu 6 %, vorzugsweise mit einem solchen zwischen 0,3 und 2 % vorliegen.

In weiterhin bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß der Phlegmatisator zugleich eine der Komponenten der Formulierung des TLP oder PBX, z. B. ein Weichmacher für den in dieser Formulierung enthaltenen Kunststoffbinder, ist.

Durch diese Maßnahme wird die Formulierung bzw. deren Eigenschaft durch den Phlegmatisator nicht ungünstig beeinflusst, indem der Phlegmatisator-Anteil in den Gesamtanteil dieses Zusatzes an der Formulierung einbezogen werden kann.

Als Phlegmatisator kommt beispielsweise Dibutylphthalat (DBP) in Frage, vorzugsweise jedoch wird als Phlegmatisator Di-(2-ethylhexyl)-adipat (DOA) eingesetzt.

Zur Herstellung des vorgenannten Sprengstoffs geht die Erfindung von dem bekannten Verfahren (DE-OS 37 11 995) aus, in dem die Sprengstoffpartikel (RDX oder HMX) mit einem Phlegmatisator in flüssiger Phase phlegmatisiert werden. Der phlegmatisierte Sprengstoff kann dann mit den übrigen Komponenten zu der Formulierung des Lova-TLP bzw. PBX gemischt werden. Zur Lösung der Erfindungsaufgabe wird vorgeschlagen, daß der Sprengstoff in gelöstem Zustand und mit dem Phlegmatisator in flüssiger Phase mit einem Anteil bis zu ca. 6 % gemischt und die Mischung durch Sprühtrocknen in die feste Phase mit einer Korngröße bis zu 5 µm übergeführt wird.

Praktische Versuche haben gezeigt, daß die Umsetzung des Sprengstoffs und des Phlegmatisators in die flüssige Phase und durch anschließendes Sprühtrocknen einerseits eine relativ enge Kornverteilung bei kleiner Korngröße, andererseits eine einwandfreie Phlegmatisierung des Einzelkorns erzielt werden kann, wobei die phlegmatisierende Komponente sich nicht nur außen auf dem Korn bildet, sondern auch in die Kornhohlräume eingebaut und damit besonders wirksam ist. Die Einengung der Kornverteilung läßt sich problemlos durch entsprechende Temperaturführung und Mengenregelung sowie unter Verwendung geeigneter Geometrien für die Zerstäubungsdüse erreichen. Durchsatz, Produkt- und Transportgas-Temperatur sowie die Düsengeometrie sind entsprechend aufeinander abzustimmen, was durch einfache Versuche problemlos möglich ist. Außer den erzielbaren positiven Produkteigenschaften hat dieses Verfahren den großen Vorteil, daß es eine kontinuierliche Herstellung des phlegmatisierten Sprengstoffs ermöglicht. In Verbindung mit einem daran anschließenden Extrudieren in einem Doppelschnecken-Extruder, das erst durch die Erfindung gefahrlos möglich ist, kann sich an die kontinuierliche Herstellung auch eine kontinuierliche Verarbeitung anschließen.

Vorzugsweise wird der Sprengstoff mit Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst, während als Phlegmatisator, wie bereits angedeutet, eine Komponente der Formulierung des Lova-TLP bzw. PBX, z. B. ein Weichmacher für den Kunststoffbinder dieser Formulierung, zugegeben wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entfällt ein zusätzliches Befeuchten des Sprengstoffs mit Wasser und infolgedessen auch das anschließend notwendige Austreiben von Wasser. Die Lösungsmittel für den Sprengstoff und für den Phlegmatisator lassen sich bei der Zerstäubungstrocknung problemlos zurückgewinnen, so daß auch eine Umweltbelastung entfällt.

Auf die bevorzugten Phlegmatisatoren und deren Anteil sowie das bevorzugte Korngrößenspektrum ist bereits hingewiesen worden. Im übrigen erfolgt das Sprühtrocknen bei den genannten Lösungsmitteln vorteilhafterweise bei einer Produkt-Temperatur über 100 Grad Celsius, jedoch unterhalb der Zersetzungstemperatur der angesprochenen Sprengstoffe. Die Temperatur der bei der Zerstäubungstrocknung eingesetzten Transportluft kann höher liegen, z. B. im Bereich von 150 Grad Celsius.

Die Korngröße und Kornverteilung läßt sich verfahrenstechnisch besonders gut steuern, wenn die Mischung mittels einer Zwei- oder Mehrstoffdüse zusammen mit Druckluft, Druckgas oder einer gegenüber der Mischung inerten Flüssigkeit versprüht wird.

Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

40

Probe 1:

Hexogen (RDX) wurde in Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 5 % Dibutylphthalat (DBP) versetzt und die Mischung bei einer Temperatur im Bereich von 110 Grad Celsius versprüht.

45

Probe 2:

Es wurde Hexogen (RDX) wiederum mit Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 5 % Di-(2-ethylhexyl)-adipat (DOA) bei wiederum 110 Grad Celsius versprüht.

Probe 3:

Es wurde wieder Hexogen (RDX) in Dimethylformamid (DMF) gelöst, jedoch kein Phlegmatisator zugegeben und die Sprengstofflösung unter gleichen Bedingungen versprüht.

In allen vorgenannten Fällen konnte ein Produkt in einem Korngrößenbereich zwischen 3 und 5 µm erhalten werden.

Nachstehend sind die mit den vorgenannten Proben sowie einer herkömmlichen Hexogen-Probe gemessenen Sicherheitskenndaten aufgeführt.

5	<u>Reibempfindlichkeit:</u>		
		<u>Korngröße</u>	<u>Reaktion bei</u>
	Probe 1 (mit DBP)	3 - 5 μm	14,4 kg
10	Probe 2 (mit DOA)	3 - 5 μm	20,0 kg
	Probe 3 (ohne Zusatz)	3 - 5 μm	12,0 kg
	Hexogen gemahlen (ohne Zusatz)	10 μm	13,0 kg
	<u>Schlagempfindlichkeit:</u>		
15		<u>Reaktion bei</u>	
	Probe 1	< 0,2 kgm	
	Probe 2	< 0,2 kgm	
	Probe 3	< 0,2 kgm	
	Hexogen gemahlen (10 μm)	0,20 kgm	
20	Hexogen gemahlen (größer 300 μm)	0,30 kgm	

Die Reib- und Schlagempfindlichkeit wurde nach der BAM-Methode (Bundesanstalt für Materialprüfung) gemessen (R. Meyer "Explosivstoffe" 6. Auflage, Seite 247/248 und Seite 254/255, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, ISBN 3-527-26297-0 und R. Meyer "Explosives" 3rd edition VCH Publishers, New York/N.Y. 10010-406 (USA) ISBN 0-89573-600-4).

Die Tabellen lassen erkennen, daß hinsichtlich Reibempfindlichkeit und Schlagempfindlichkeit die ungünstigsten Werte bei lediglich gemahlenem und nicht phlegmatisiertem Hexogen auftreten.

Ansprüche

1. Phlegmatisierter hochenergetischer Sprengstoff, wie Hexogen (RDX) oder Oktogen (HMX), als Bestandteil von NC- oder kunststoffgebundenen Treibladungspulver (Lova-TLP) oder von kunststoffgebundenen Sprengstoffen (PBX), dadurch gekennzeichnet, daß der Sprengstoff eine Korngröße bis zu 5 μm aufweist und daß der Phlegmatisator in das Sprengstoffkorn eingebaut ist.
2. Sprengstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sprengstoff eine Korngröße zwischen 3 und 5 μm aufweist.
3. Sprengstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator mit einem Anteil bis zu 6 % vorliegt.
4. Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator mit einem Anteil von 0,3 bis 2 % vorliegt.
5. Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator zugleich eine der Komponenten der Formulierung des TLP oder PBX, ist.
6. Sprengstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator zugleich ein Weichmacher für den Kunststoffbinder des TLP oder PBX ist.
7. Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator Dibutylphthalat (DBP) ist.
8. Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Phlegmatisator Di-(2-ethyl-hexyl)-adipat (DOA) ist.
9. Verfahren zur Herstellung hochenergetischer Sprengstoffe kleiner Korngröße, wie Hexogen (RDX) oder Oktogen (HMX), als Bestandteil von NC- oder kunststoffgebundenen Treibladungspulvern (Lova-TLP) oder von kunststoffgebundenen Sprengstoffen (PBX), indem die Sprengstoffpartikel mit einem Phlegmatisator in flüssiger Phase phlegmatisiert werden und der phlegmatisierte Sprengstoff mit den übrigen Komponenten zu Lova-TLP oder PBX gemischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Sprengstoff gelöst und mit dem Phlegmatisator in flüssiger Phase mit einem Anteil bis zu ca. 6 % gemischt und die Mischung durch Sprühtrocknen in die feste Phase mit einer Korngröße bis zu 5 μm übergeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Sprengstoff mit Dimethylformamid (DMF)

oder Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Phlegmatisator eine Komponente der Formulierung des Lova-TLP oder PBX verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Phlegmatisator ein Weichmacher für den Kunststoffbinder des Lova-TLP oder PBX verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Phlegmatisator Dibutylphthalat (DBP) oder Di-(2-ethylhexyl)-adipat (DOA) verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Phlegmatisator mit einem Anteil zwischen 0,3 und 2 % zugegeben wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprühtrocknen bei einer Produkt-Temperatur über 100 Grad Celsius und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Sprengstoffs erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Sprühtrocknen verwendete Transportluft eine höhere Temperatur als die Produkt-Temperatur aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Transportluft eine Temperatur von etwa 150 Grad Celsius aufweist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mittels einer Zwei-oder Mehrstoffdüse zusammen mit Druckluft, Druckgas oder einer gegenüber der Mischung inerten Flüssigkeit versprüht wird.

20

25

30

35

40

45

50

55