



(11) **EP 1 992 675 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.11.2008 Patentblatt 2008/47

(51) Int Cl.:
C10L 9/00 (2006.01) **C10L 9/10 (2006.01)**
C06B 43/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07009414.9**

(22) Anmeldetag: **10.05.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder:
• **BAUER Maschinen GmbH**
86529 Schrobenhausen (DE)
• **Becker, Claus Willi**
99734 Nordhausen (DE)
• **Schwark-Werach, Bernhard Werner**
22607 Hamburg (DE)
• **Perforator GmbH**
37445 Walkenried (DE)

(72) Erfinder:
• **Becker, Claus Willi**
99734 Nordhausen (DE)
• **Schwark-Werach, Bernhard Werner**
21075 Hamburg (DE)
• **Klapötke, Thomas Matthias**
81477 München (DE)

(74) Vertreter: **Wunderlich, Rainer et al**
Patentanwälte
Weber & Heim
Irmgardstrasse 3
81479 München (DE)

Bemerkungen:
Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

(54) **Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff sowie Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft eine Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff, wobei die Brennstoffkomponente einen volumenerweiterten molekulardispersen Kohlenwasserstoff aufweist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Ferner betrifft die Erfindung einen Ex-

plosivstoff, gebildet aus der Brennstoffkomponente mit einem Oxidationsmittel, einen mit dem Explosivstoff gefüllten Sprengkörper sowie ein Explosionsverfahren.

EP 1 992 675 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff nach dem Oberbegriff des Patentanspruch 14, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung nach Patentanspruch 1.

[0002] Ferner betrifft die Erfindung einen Explosivstoff mit einem Oxidationsmittel und einer Brennstoffkomponente nach Patentanspruch 15, einen Sprengkörper nach Patentanspruch 17 sowie ein Explosionsverfahren nach Patentanspruch 19.

[0003] Als explosionsfähige Stoffe sind im weitesten Sinne feste, flüssige und gasförmige Stoffe oder Stoffgemische in einem metastabilen Zustand bekannt, die zu einer schnellen chemischen Reaktion ohne das Hinzutreten von zusätzlichen Reaktionspartnern fähig sind. Hierzu zählen auch Stoffe, die nicht zum Zweck des Sprengens und Schießens hergestellt werden, wie z.B. Düngemittel, Gas-Entbinder der Schaum- und Kunststoffindustrie oder diverse Katalysatoren.

[0004] Explosivstoffe sind eine Untermenge der explosionsfähigen Stoffe und sind feste, flüssige und gelatinöse Stoffe und Stoffgemische, die zum Zwecke des Sprengens oder Treibens hergestellt werden, s. z.B. Köhler, J. und Meyer R. in "Explosivstoffe", VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1995.

[0005] Die Auslösung einer explosiven Reaktion kann durch mechanische Beanspruchung (Schlag), Reibung, thermische Einwirkung oder durch Detonationsstoß erfolgen.

[0006] Bei den gängigen bzw. klassischen militärisch und zivil genutzten Sprengstoffen liegen meist die Reaktionspartner in gebundener Form vor, z.B. der Sauerstoff als Nitrat oder als Nitrogruppe.

[0007] Nachteilig gegenüber dem erfindungsgemäß entwickelten und zu verwendenden Flüssig-Sauerstoff-Explosivstoff ist, dass bei allen klassischen Sprengstoffen ein Teil der chemisch-exothermen Reaktionsenergie aufgewendet werden muss, um die eigentlichen Reaktionspartner "Brennstoff" und/oder "Oxidationsmittel" aus ihren chemischen Anlagerungsbindungen herauszulösen. Dadurch ist im Vergleich zu Flüssig-Sauerstoff-Explosivstoffen die spezifische exotherme Energiefreisetzung geringer.

[0008] Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass umweltschädliche Stoffe sowohl durch die Reaktionsprodukte selbst oder durch nicht gezündete Explosivstoffe entstehen oder verbleiben.

[0009] Einer erfindungsgemäßen Verwendung von klassischen Explosivstoffen zum Gesteinsabtrag, ähnlich wie durch Louie 1973 mit C4-Sprengstoff praktiziert, s. in William C. Mauer, "Advanced Drilling Techniques", Petroleum Publishing Co., 1421 S. Sheridan, P.O. BOX 1260, Tulsa, OK 74101, stehen auch die heutigen Gesetzeslagen bezüglich Sprengstoffen (Gefahr durch Lagerung, Transport und Bevorratung eines Maschinensystems mit Sprengstoffen), Umweltschadung und der Gefahr des terroristischen Missbrauchs entgegen.

[0010] Unter dem Aspekt der Nichtkontamination der Umwelt durch umweltschädliche Explosivstoffkomponenten, wie z.B. Nitrate gibt es seit einigen Jahrzehnten Untersuchungen. Zu Explosivstoffen, die derartigen Erfordernissen genügen, gehören beispielsweise nitrogenfreie Oxidationsmittel, Natrium-Perchlorate oder spezielle Wasser-Gel-Emulsionssprengstoffe oder auch peroxidische und flüssige sauerstoffbasierte Explosivstoffe; wie etwa in U.S. 5,920,030 offenbart ist.

[0011] Unter dem Begriff Flüssig-Luft- oder Flüssig-Sauerstoff-Sprengstoffe sind seit ca. 100 Jahren diverse Explosivstoffe, bekannt. Diese entstehen durch Tränken von Brennstoffen wie Holz- oder Korkmehl, Torf, Carben und anderen Stoffen in flüssigem Sauerstoff. Die ersten systematischen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet wurden durch das Kaiser Wilhelm-Institut in Berlin in den 1920-er Jahren durchgeführt: s. z.B. Zeitschrift für angewandte Chemie, 37. Jahrgang S. 973-992 vom 11. Dezember 1924 Nr. 50. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Stoffe wie Carben, Ruß, Kork-, Torf- und Holzmehl, Cellulose und Kohlenstaub untersucht.

[0012] Die besten Reaktionsergebnisse wurden mit einer Mischung aus Carben und flüssigem Sauerstoff (LOX) unter Einschluss in einem verdämmenden eisernen Rohr erreicht: etwa die Detonationsgeschwindigkeit von Gur-Dynamit, bis 5600 m/s. Carben mit der Summenformel $C_{12}H_{10}$ entsteht aus der Polymerisation von Acetylen (C_2H_2) an Cu-Katalysatoren als feindisperse korkähnliche Substanz.

[0013] Ab 1924 galt für lange Zeit die Verwendung von Carben als die beste Lösung für den Einsatz von LOX-basierten Sprengstoffen. Jedoch ist Carben einerseits teuer herzustellen und andererseits läuft die Umsetzung nur als detonative Reaktion ab, wenn das LOX-Carben-Gemisch in eine feste Verdämmung eingeschlossen wird, z.B. in einem eisernen Rohr.

[0014] Bereits 1924 ergaben die Experimente, dass die LOX-basierten Explosivstoffe zu den energiereichsten Sprengstoffen gehören und große Kostenvorteile erbringen.

[0015] Nachteilig bei den bisher bekannten Flüssig-sauerstoff-Explosivstoffen ist, dass sich diese Explosivstoffe nicht erfindungsgemäß einsetzen lassen, weil sie sich einerseits nur unter hinreichender Verdämmung detonativ umsetzen und andererseits eine zu niedrige Detonationsgeschwindigkeit aufweisen. Wenn zum Gesteinsabtrag Explosivstoffladungen in z.B. eiserne Hülle eingeschlossen verwendet werden müssten, dann entspräche dies gemäß einer Nutzung von militärischen Splitter-Granaten, was nicht mehr zivil genehmigungsfähig ist. Ferner würde das von der Ortsbrust abzutransportierende Abraumvolumen mit Stahlsplintern belastet sein, und nicht zuletzt wäre die Wirtschaftlichkeit einer solchen Methode gering.

[0016] Parallel zu den Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts wurden z.B. von P.E. Haynes in US 1,508,185 explosive Stoffgemische beschrieben, die aus einem Mix

aus dem Oxidationsmittel LOX oder flüssigem Ozon zusammen mit bei Minusgraden verflüssigten Gasen wie CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 oder anderen ähnlichen Stoffen und zusätzlich versetzt mit absorbierenden Substanzen bestehen. Als sorbierende Substanzen wurden inerte oder auch brennfähige Stoffe, wie z.B. Holzpulver, konkret auch Balsaholzpulver, eingesetzt. U.a. sollte dadurch die Zeit in der der Sprengstoff zündbar ist gesteigert werden, da sowohl Brennstoff wie Sauerstoff verdampft.

[0017] Nachteilig bei Kohlenwasserstoffen als Brennstoff, die bei Minusgraden flüssig vorliegen, ist die Handhabung, die keine Feinverteilung der Komponenten ohne weiteres Verfahren gewährleistet.

[0018] Aus dem U.S. 4,074,629 ist die Verwendung einer Ladungskonfiguration bekannt, die in getrennten Behältnissen flüssiges Methan und LOX bereithält, die dann durch einen konventionellen Detonatorsprengsatz vermischt und zur eigenen detonativen Umsetzung angeregt werden.

[0019] Auch in der U.S. 2003/0089434 A1 werden Methoden beschrieben, wie flüssiges Methan und Sauerstoff zur explosiven Mischung zusammengeführt werden.

[0020] In der WO 92/07808 wird ein kryogener Brennstoff beschrieben, der für die Anwendung von Antriebstechniken für Überschallflugkörper unter und über Wasser aber auch als Sprengstoff genutzt werden kann. Je nach Nutzung werden diverse Zusatzapparaturen zur Herstellung des brenn- oder explosionsfähigen Gemisches und zur kontrollierten Einleitung der Brenn- oder Explosionsumsetzung genutzt. Die Brennstoff-Hauptkomponente ist hierbei flüssiger Wasserstoff in einer Form oder in Form von Gemischen mit festen Stoffen und zusätzlich unter Zugabe von Methan, Ethan, Acetylen u.a. Als Oxidationsmittel können LOX, Luft, Fluor oder andere oxidierend wirkende Stoffe Verwendung finden.

[0021] Nachteilig bei diesen Methoden der LOX-Explosionsstoff-Generierung ist, dass derartige Technologien zwecks schneller Vermischung in jeder Sprengkapsel komplizierte und teure Ausrüstung benötigen würden.

[0022] Die Verwendung der flüssigen Wasserstofftechnologie für eine verfahrensgerechte Nutzung des LOX-Ex verbietet sich aus Sicherheits- und Effizienzgründen.

[0023] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die **Aufgabe** zugrunde, eine hochreaktive Brennstoffkomponente für einen starken, unverdünnt detonationsfähigen Explosivstoff sowie ein kosteneffizientes Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen, wobei die Brennstoffkomponente sicher handhabbar und der Explosivstoff bei nicht erfolgter Detonation eine gute Umweltverträglichkeit besitzt.

[0024] Die Erfindung löst die Aufgabe durch eine Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff mit den Merkmalen nach Anspruch 14 sowie durch ein Verfahren zu dessen Herstellung mit den Merkmalen nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung

sind in den abhängigen Ansprüchen ausgeführt. Durch die erfindungsgemäße Umstrukturierung, insbesondere Volumenerweiterung, wird eine volumenerweiterte Struktur der Brennstoffgrundkomponente geschaffen.

[0025] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Moleküle der Brennstoffkomponente zunächst molekular strukturiert und schüttgutartig in fester Form vor. Diese makromolekulare Anordnung nimmt unter normalen Schwerkraftverhältnissen eine Packungsdichte an, die für die Aufnahme von Oxidationsmitteln im Packungsvolumen oder für zu sorbierende Stoffe nicht genug Raum lässt, da die Moleküle der Brennstoffgrundkomponente frei beweglich sind und sich kompakt anordnen. Um aber im Inneren des Brennstoffvolumens bis in die molekulare Dimensionen hinein einen Raum sowohl für die Aufnahme bzw. die Einlagerung von zusätzlichen Brennstoffkomponenten in Form von Kohlenwasserstoffen als auch von Oxidationsmitteln zu schaffen, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die molekulare Anordnung der Brennstoffgrundkomponente durch Zumischen eines flüssigen Alkohols in einen derartig leicht verklebten bzw. vernetzten Zustand versetzt, der Inhomogenitäten und Hohlräume in einer mikroskopischen Größenordnung, im folgenden kurz volumenerweiterte Struktur genannt, bestehen und entstehen lässt.

[0026] Die Erzeugung und Stabilisierung einer solchen volumenerweiterten Struktur als Volumen Anpassung im Brennstoff ist zweckmäßig, um in der fertigen Flüssig-Sauerstoff-Explosivstoffmischung eine für den schnellen und explosiven Reaktionsablauf erforderliche volumetrische Anteilsrelation zwischen den Komponenten Brennstoff und Oxidationsmittel einzustellen bzw. vorzuhalten. Im erfindungsgemäß vorliegenden Fall wird vorzugsweise eine Volumenerweiterung eingestellt. Es ist aber auch der entgegengesetzte Fall der Volumenverringering oder der des Gleichbleibens des gemittelten Volumens möglich. Wenn der Brennstoff beispielsweise nur 15% bis 20% des Gesamtvolumens, das er strukturiert aufspannt, einnimmt und der Rest durch das Oxidationsmittel ausgefüllt wird, könnte wegen der zu geringen Brennstoffdichte eine lokal im Gemisch ausgelöste explosive Umsetzungsreaktion zum Erliegen beziehungsweise Ausgehen oder zum langsamen Fortschreiten durch die Mischung kommen. In diesem Fall ist es sinnvoll, beispielsweise nach dem gleichen Verfahrensweg eine Volumenstrukturierung oder Anpassung durch eine absolute Volumenanteilsverringering der Brennstoffkomponente einzustellen. Auch eine solche Volumenanteilsverringering fällt unter den Vorgang der Schaffung einer volumenerweiterten Struktur. Denn im Inneren des Brennstoffvolumens werden inhomogene und anisotrop verteilte mikrostrukturierte Bereiche erzeugt und fixiert.

[0027] Nach dem Vermischen der Brennstoffgrundkomponente mit einem flüssigen Alkohol und der nachfolgenden Desorption des Alkohols von der Brennstoffkomponente verbleibt eine lockere volumenerweiterte Struktur des makromolekularen Schüttgutverbandes. Durch das Zumischen eines flüssigen Alkohols und des-

sen Desorption wird das Ensemble der Brennstoffgrundkomponente in einen kollektiven volumenerweiterten Zustand versetzt, der sich dadurch auszeichnet, dass zwischen den Makromolekülen der Brennstoffgrundkomponente zusätzliche zwischenmolekulare Abstände und Räume entstehen.

[0028] Eine vergleichbare räumliche gezielte Vernetzung, das so genannte "Crunchen", kann auch durch Maßnahmen wie Anlösen, Erhitzen, Bestrahlen und Verkleben erreicht werden.

[0029] Der schüttgutartige Molekularverband der Brennstoffgrundkomponente, der vor der Alkoholbehandlung das Bestreben aufweist, eine möglichst hohe Packungsdichte einzunehmen, ist nun zu einer geringeren integralen Dichte aufgemischt oder "vercruncht", so dass trotz weiterhin bestehender makromolekularer Strukturierung ein hinreichend großes homogen verteiltes Freiraumvolumen in der Schüttgutpackung aufgespannt wird. Das Zumischen des Alkohols sorgt dafür, dass die Moleküle der Brennstoffgrundkomponente teilweise chemisch und hauptsächlich durch physikalische Wechselwirkungen räumlich deformiert und auch teilweise vernetzt werden. Nach dem Austreiben des Alkohols aus der Mischung verbleibt die so erhaltene lockere Struktur des makromolekularen Schüttgutverbandes.

[0030] Die Art und Menge des zugemischten Alkohols und der mechanische Mischprozess bestimmen den Grad der kollektiven Volumenerweiterung bzw. der Dichteverringerng im Molekularensemble. Als Ergebnis dieses Schrittes der Vorbereitung der räumlichen Konditionierung des Brennstoffes auf eine schnelle und leicht initiierbare Reaktionsfähigkeit mit einem gegebenenfalls zugegebenen Oxidationsmittel liegt aber in der Regel trotzdem noch ein schüttgutartiger fester Stoff bzw. ein Granulat aus porösen Partikeln vor.

[0031] Geeigneterweise wird die volumenerweiterte Brennstoffgrundkomponente mit einem brennfähigen niedermolekularen Kohlenwasserstoff zum Bilden einer konditionierten Brennstoffkomponente vermischt.

[0032] Werden in Verbindung mit dem zugemischten Alkohol oder auch danach spezielle vorzugsweise flüssige Kohlenwasserstoffe zugemischt, ist die Bildung eines in sich kompakten und selbst tragfähigen Körpers aus Molekülen der Brennstoffgrundkomponente möglich. Die Brennstoffkörper spannen bis in die molekulare Dimensionen hinein einen ebenso großen Raum auf, wie das schüttfähige konditionierte Granulat. Diese zugemischten Komponenten werden, soweit sie nicht teilweise chemisch in Anlagerung gegangen sind, nach Bildung des Brennstoffkörpers aus diesem wieder ausgetrieben.

[0033] Bei dem Prozess des Austreibens der zugemischten volumenaufspannenden Stoffe erfolgt zugleich die gewünschte Desorption von weiteren im Molekularverband der Brennstoffgrundkomponente sorbierten Moleküle wie beispielsweise Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und anderer darin sorbierter Stoffe.

[0034] Die Desorption und damit die Reinigung der Grenzbereiche von derartigen reaktionshemmenden

Stoffen kann z.B. durch Vakuum, Temperatureinfluss, Bestrahlung oder mit Hilfe von Reinigungsmitteln, die anschließend selbst ausgetrieben werden, erfolgen. Die Desorption von in der Brennstoffgrundkomponente angelagerten Molekülen führt dazu, dass auf dem energetischen Niveau der physikalischen Bindung eine Art von Radikalen oder Fehlstellen entstehen, die danach streben, aus der Atmosphäre Feuchtigkeit, Kohlendioxid und andere Stoffe sorptiv aufzunehmen und an diese Stellen anzulagern. Um diesen Prozess zu unterbinden, besteht ein weiterer vorteilhafter Verfahrensschritt der Vorbereitung der Brennstoffkomponente auf eine schnelle Reaktionsfähigkeit darin, dass nur brennfähige Kohlenwasserstoffmoleküle mit niedriger bis mittlerer Kohlenstoffatomanzahl je Molekül, vorzugsweise von C₁ bis C₁₀, in den gereinigten Brennstoffmolekularverband resorbiert werden.

[0035] Es werden also in die Brennstoffgrundkomponente schnell umsetzungsfördernde Substanzen gezielt angelagert. Das können auch Katalysatoren sein.

[0036] Diese Vorbereitungsoperationen oder -prozeduren zu einer erfindungsgemäßen fertig konditionierten Brennstoffkomponente bzw. einem Brennstoffgemisch mit speziellen Eigenschaften, die eine optional vorher festlegbare schnelle detonative Reaktionsfähigkeit und -auslöseempfindlichkeit bestimmen, fallen vor allem unter den Begriff "Konditionierung" des Brennstoffes.

[0037] Die fertig konditionierte Brennstoffkomponente ist für sich genommen ungefährlich, zählt nicht zu den Explosivstoffen und, da die sorbierten und eingelagerten Kohlenwasserstoffe kaum flüchtig sind, ist er strengstens als Gefahrgut im Sinne der brennbaren Stäube einzustufen.

[0038] Vorzugsweise wird als Brennstoffgrundkomponente ein sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat oder Kondensat verwendet. Ein derartiges Polymerisat ist verhältnismäßig einfach und kostengünstig herzustellen und weist eine äußerst hohe spezifische Oberfläche auf, die eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes bewirkt.

[0039] Als Brennstoffgrundkomponente werden bevorzugt Polymere aus der Klasse der Methacrylate, vorzugsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat bzw. Gemische davon, verwendet. Als Brennstoffgrundkomponente sind aber auch jegliche anderen Kohlenwasserstoffbasierten Moleküle verwendbar, wenn sie unter thermischen Normalbedingungen als molekularstrukturierter Feststoff vorliegen.

[0040] Weitere staubförmige oder molekular vorliegende Brennstoffkomponenten, wie z.B. Melamin, feste Alkohole oder geringe Anteile an Balsaholzpulver sind wahlweise zumischbar. Jedoch sollte der gesamte zugemischte Volumenanteil nicht größer als 50% betragen. Vorteilhafterweise erfolgt der Konditionierungsschritt des volumetrischen Umwandelns der Brennstoffgrundkomponente für das gesteigerte Einlagerungsvermögen für Oxidationsmittel mit Methanol oder Ethanol bzw. einem Gemisch aus diesen beiden Stoffen. Aber auch Pro-

panol und Butanol sind geeignet.

[0041] Es ist vorteilhaft, wenn als brennfähiger niedermolekularer Kohlenwasserstoff Methan oder Ethan oder ein Gemisch davon verwendet wird. Es können aber auch andere Alkane der unteren Kohlenstoffzahl verwendet werden, wie beispielsweise Propan, Butan oder Pentan oder deren Stoffgemische bzw. auf deren Grundmolekül oder Kohlenstoffatomanzahl basierenden chemischen Abkömmlingen.

[0042] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der brennfähige niedermolekulare Kohlenwasserstoff gemeinsam mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff zugegeben. Der während der Desorptionsphase gereinigte Brennstoff kann niedermolekulare leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Methan oder Ethan, nur im Spurenbereich sorbieren und hinreichend lange eingelagert halten. Wird im Zuge der Belüftung mit Methangas der Druckausgleich vollständig auf den Umgebungsdruck ausgeführt, dann kommt es natürlich nach Entnahme des Brennstoffes aus der Anlage zum Ausdünsten von nicht sorbierten Methananteilen.

[0043] Um dennoch neben dem sorbierten Anteil zusätzlich Methan im Brennstoff vorzuhalten, kann die letzte Druckausgleichsphase durch Injektion mit höheren, aber unter atmosphärischen Normalbedingungen leicht flüchtigen, Kohlenwasserstoffen erfolgen. Es können beispielsweise flüssiges Butan, Pentan, Hexan oder höhere und ähnliche Kohlenwasserstoffe explizit der Brennstoffkomponente zugemischt werden. Jedoch maximal nur soviel, dass der schüttgutfähige oder feste Zustand des Brennstoffes insgesamt nicht beeinträchtigt wird. Als besonders effektive Zusatzstoffe eignen sich Petan, Hexan und Iso-Oktan.

[0044] Die vorgenannten Konditionierungsprozeduren bzw. deren einzelne Teilschritte implizieren in der Brennstoffkomponente hinreichend Freiraum, um wunschgemäße Zündempfindlichkeiten und detonative Reaktions- oder Umsetzungsgeschwindigkeiten für ein Gemisch mit einem Oxidationsmittel einstellen zu können.

[0045] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Brennstoffgrundkomponente vor oder beim Vermischen mit dem Alkohol mit einer weiteren Zusatzbrennstoffgrundkomponente in Form eines molekulardispersen organischen Feststoffes vermischt. Diese Zusatzbrennstoffgrundkomponente erweitert das Eigenschaftsspektrum des Brennstoffes und die Möglichkeit, die entsprechenden Zündempfindlichkeiten und detonativen Umsetzungsgeschwindigkeiten an die jeweiligen Anwendungen anzupassen. Als Zusatzbrennstoffgrundkomponente eignen sich insbesondere staubförmige Brennstoffkomponenten, wie beispielsweise Melamin, feste Alkohole oder Balsaholzpulver.

[0046] Geeigneterweise wird die Mischung vor Fertigstellung mit Mikrowellen bestrahlt. Durch eine dosierte Mikrowellenbestrahlung wird der durch die vorgenannten

Konditionierungsprozeduren erzeugte volumenaufspannende Zustand im Stoff mikro- und makroskopisch als selbsttragfähiger Formkörper fixiert. Es kann sich an der Oberfläche ein stabiler Überzug ausbilden, welcher durch eine Polymerisation entstehen kann.

[0047] Es ist zweckmäßig, wenn die Desorption mittels Vakuumtrocknung, -desorption oder Gefriertrocknung durchgeführt wird. Diese Verfahren gewährleisten eine schnelle und effiziente Austreibung von Alkohol und anderen unerwünschten Substanzen. Durch die Desorption dieser reaktionsbremsenden Stoffe aus dem Brennstoff wird die Aktivität und Reaktionsfähigkeit der Brennstoffkomponente weiter verstärkt. Die Desorptionsphase kann aber auch durch die Einwirkung von erhöhter Temperatur oder durch eine Bestrahlung, beispielsweise mit Mikrowellen, erreicht werden.

[0048] Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0049] 15 g trockene molekular vorliegende Methylmethacrylatsubstanz werden mit ca. 5 ml Ethanol gut gemischt. Danach werden ca. 8 ml Iso-Oktan zugemischt. Auf die Vermeidung von Abdampfverlusten ist dabei zu achten. Das Gemisch wird in eine elektrisch nicht leitfähige Form gestreut und mit Mikrowellen bestrahlt. Die Zeit der Bestrahlung ist abhängig von der Frequenz und der Leistungsdichte der Strahlungsquelle. In einem normalen 800 W Haushaltsmikrowellengerät beträgt die Zeit je nach eingestreuter Packungsdichte und Gesamtvolumen des Formkörpers zwischen 30 bis 60 Sekunden. Während der Bestrahlung darf es im Zusammenwirken der Methylmethacrylat- und Ethanolmoleküle und dem Zusatzstoff Iso-Oktan nur zu einer Versinterung von "Molekülspitzen" kommen. Der bestrahlte Körper darf sich nicht für längere Zeit über 40°C erwärmen, da sonst verklumpende Verschmelzungen entstehen.

[0050] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff nach Anspruch 14, der einen volumenerweiterten molekulardispersen Kohlenwasserstoff aufweist, der nach dem vorgenannten Verfahren hergestellt ist.

[0051] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft einen Explosivstoff mit einem Oxidationsmittel und der erfindungsgemäßen Brennstoffkomponente.

[0052] Als Oxidationsmittel eignen sich insbesondere Halogene, insbesondere Fluor, Interhalogenverbindungen, Halogensauerstoffverbindungen sowie sämtliche Sauerstoffmodifikationen.

[0053] Besonders geeignet ist ein Explosivstoff, bei dem das Oxidationsmittel flüssigen Sauerstoff umfasst.

[0054] Eine derartige Mischung aus der erfindungsgemäßen Brennstoffkomponente und flüssigem Sauerstoff, eine so genannte LOX-Ex-Mischung, besteht abgesehen von der reaktionsbedingten Aufspaltung der Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffmoleküle in atomarer Modifikation nur aus exothermen Reaktionspartnern. Alle Komponenten der Mischung sind nach Reaktionsinitiierung sofort über die schnelle vollständige energeti-

sche Umsetzung verfügbar und nicht erst durch parallel verlaufende, beispielsweise endotherme, Sekundärreaktionen aus metastabilen Anlagerungszuständen chemisch auszulösen bzw. freizusetzen. Der erfindungsgemäße Explosivstoff lässt sich in die Reihe der stärksten existierenden Sprengstoffe einordnen. Als Brennstoffkomponente des Flüssigsauerstoffexplosivstoffes liegen spezielle poly- und makromolekulare Kohlenwasserstoffmoleküle im Zustand der kondensierten Materie molekular einzeln, aber dennoch wie ein Schüttgut vor, die durch Konditionierung in einen Zustand versetzt werden, so dass nach ihrer Vermischung mit flüssigem Sauerstoff die Brennstoffkomponenten ihre Oxidationsmittelpartner unmittelbar nebeneinander vorfinden. Dadurch wird erreicht, dass bereits der lokale Eintrag von Schlag- oder Stoßenergie in das Volumen des Gemisches eine detonative Umsetzungsreaktion mit einer ausreichend hohen Reaktionsgeschwindigkeit auslöst. Das gesamte Volumen des Flüssigsauerstoffexplosivstoffgemisches wird erfasst. Dadurch, dass die Brennstoffkomponenten und ihre Oxidationsmittelpartner unmittelbar nebeneinander angeordnet sind, wird eine chemisch hohe reaktive Energiedichte und nach erfolgter Zündung eine hohe detonative Reaktions- oder Umsetzungsgeschwindigkeit im Gemisch erreicht. Der Flüssigsauerstoffexplosivstoff besteht aus Komponenten, die für sich genommen, keine Explosivstoffe darstellen und in denen keine chemisch energetischen Ballaststoffe, wie beispielsweise chemische Oxidationsmittelträger, enthalten sind.

[0055] Durch die Kette der vorgenannten Vorbereitungsoperationen der Brennstoffkomponente wird bewirkt, dass der mikro- und nanostrukturierte Makromolekularverband hinreichend Volumen in sich aufspannt. Dadurch ist eine reaktionsbedingte optimale volumetrische Anteilsrelation zwischen Brennstoff- und Oxidationsmittel gegeben. Insbesondere sind die Brennstoff- und Oxidationsmittelpartner in der Mischphase so räumlich verteilt, dass die potentiellen Partner im Explosivstoffgemisch nebeneinander vorliegen, bzw. in einem stabilen Mischzustand reaktionsfähig so lange vorgehalten werden, wie ausreichender kryogener flüssiger Sauerstoff vorhanden ist und das Brennstoffvolumen durchdringt. Der erfindungsgemäße Explosivstoff zeichnet sich durch eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften aus.

[0056] Eine hohe detonative Reaktions- oder Umsetzungsgeschwindigkeit des gesamten LOX-Ex-Volumens. Der Auslösung der gesamten Detonationsreaktion kann durch Stoß-, Schlag-, Reib- oder Druckeinwirkung aus einem kleinen Volumenbereich der LOX-Ex-Ladung heraus erfolgen. Das LOX-Ex-Gemisch enthält keine Ballaststoffe und verfügt damit über eine hohe chemische Reaktivenergiedichte. Ferner besitzt der Explosivstoff ein hohes Gesteinsabtragsvermögen. Die Kosten für einen Explosivstoff liegen massenbezogen im Größenbereich der Kosten von Heizöl, wobei der Brennstoff und der flüssige Sauerstoff für sich genommen keine Explosivstoffe sind und bis zu ihrer Vermischung zum LOX-

Ex keine explosivstoffspezifischen Sicherheitsvorkehrungen erfordern. Für die Ausgangsstoffe des LOX-Ex-Gemisches gilt strengstenfalls die Gefahrgutverordnung. Der Brennstoff, der flüssige Sauerstoff sowie das fertige LOX-Ex-Gemisch und die explosiven Reaktionsprodukte oder die nach einer Fehlzündung verbleibenden Reste sind nicht umweltschädlich. Erzeugtes aber ungezündetes LOX-Ex-Gemisch verfällt relativ schnell durch Verdampfen des kryogenen flüssigen Sauerstoffes in den Nicht-Explosivstatus und ist damit ungefährlich. Auch tritt eine Flammenentzündung einer freien LOX-Ex-Mischung nicht ein. Das Gemisch brennt dann explosiv ab wie beispielsweise Schwarzpulver. Jedoch initiiert der detonative Druckstoß einer sich umsetzenden LOX-Ex-Mischung die detonative Reaktion einer räumlich benachbart positionierten LOX-Ex-Masse. Zudem kann das Zusammenführen des Brennstoffes mit dem flüssigen Sauerstoff zum LOX-Ex-Gemisch manuell oder automatisiert erfolgen.

[0057] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Sprengkörper mit dem erfindungsgemäßen Explosivstoff.

[0058] Das LOX-Ex-Gemisch kann leicht in Kapseln verfüllt werden, die aus unterschiedlichen Materialien, insbesondere biologisch leicht abbaubaren, wie beispielsweise Pappe, gefertigt sind. Oder das LOX-Ex-Gemisch wird unmittelbar mit einer Hüllkapsel als Haut aus der eigenen Brennstoffkomponente erzeugt, so dass LOX-Ex-Kapseln verfügbar sind. Die LOX-Ex-Kapseln sind pneumatisch, nach dem Blasrohrprinzip, beschleunigbar und auf ein Zielgebiet abschießbar, wobei die explosiven Eigenschaften beibehalten werden. Der notwendige Zündimpuls ist beispielsweise durch einen expliziten Detonatorzünder, durch Einschluss des LOX-Ex-Gemisches in ein Druckgefäß und anschließender Druckerhöhung, oder durch Kollision der LOX-Ex-Kapsel mit einem Hindernis aufbringbar.

[0059] In Verbindung mit einer Kollision ist die detonative Zündung auch mit einer explizit im LOX-Ex-Gemisch befindlichen mechanischen passiven und nicht reaktiven Zündvorrichtung auslösbar. Eine derartige Zündvorrichtung besteht im einfachsten Fall aus einem oder mehreren zweckmäßig in der Ladung platzierten metallischen oder mineralischen Festkörpern. Diese Körper verharren bei der Abschussbeschleunigung der Kapsel in ihrer Ruheposition, und im Moment der Kollision bzw. des Aufschlags der LOX-Ex-Kapsel auf ein Hindernis erfolgt entsprechend ihrer eigenen Trägheit ein Weiterbewegen der Körper im LOX-Ex-Gemisch. Dabei staut sich vor einem solchen Körper eine Stau-Stoßwelle mit reaktionsauslösender Stärke und Reibwirkung auf. Oder ein solcher eingelagerter Körper schlägt wie ein Stößel auf ein in der Kapsel eingelagertes Hindernis nach dem Hammer-Amboss-Prinzip auf und initiiert einen Druckstoß bzw. eine Kompressionsschlagwirkung, wodurch die gesamte chemische Umsetzung detonativ ausgelöst wird.

[0060] Wird die LOX-Ex-Ladung als Hohlladung ausgestaltet, dann ist eine zweckmäßige Zündung im Moment des Aufschlags der Kapsel auch dadurch möglich,

dass ein solcher Trägheitskörper oder Stößel im Inneren der Ladung gegen die mechanisch stabilisierte Spitze des Kegelmaterials oder ihrer axialen Verlängerung in das Kapselinnere schlägt und dort das LOX-Ex-Gemisch zündet.

[0061] Vorzugsweise ist bei dem Sprengkörper eine dynamische Trägheitsverdämmung vorgesehen.

[0062] Die Wirkung der dynamischen Trägheitsverdämmung kommt im Moment des Aufschlags der Kapseln und ihrer detonativen Umsetzung zustande. Dabei ist beispielsweise der hintere Teil der Kapsel als träge feste Masse ausgebildet, die infolge ihres Masse-Beharungsvermögens bis zur eigenen Zerstörung der rückwärtsgerichteten Detonationswirkung der Kapsel einen Ausbreitungswiderstand entgegenstellt und somit die zerstörerische Vorwärtswirkung verstärkt. Die träge Masse kann beispielsweise Beton sein. Dieser Betonkörper erzeugt durch seine Massenträgheit eine dynamische Verdämmung, die den Detonationsdruck nicht völlig ungehindert in den Freiraum nach hinten ausweichen lässt.

[0063] Der erfindungsgemäße Sprengkörper ist insbesondere für eine Anwendung in einem automatisierten Gesteinsabtragsverfahren geeignet. Zur Steigerung des gerichteten Gesteinsabtrags- oder Schädigungsvermögens ist die LOX-Ex-Ladung bevorzugt geometrisch als Hohlladung ausbildbar.

[0064] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Explosionsverfahren mit den Merkmalen nach Anspruch 19 vorgeschlagen. Dabei wird eine erfindungsgemäße Brennstoffkomponente unmittelbar vor einer Explosion mit einem Oxidationsmittel zum Bilden eines Explosivstoffes vermischt. Dadurch können die einzelnen Komponenten über einen längeren Zeitraum geschützt gelagert und auch getrennt transportiert werden, wodurch das Sicherheitsrisiko deutlich verringert werden kann. Ferner ist auch die Reaktivität der beiden Komponente insbesondere unmittelbar nach der Vermischung im Vergleich zu einem Zeitpunkt nach einer längeren Lagerung deutlich erhöht, so dass auch eine verstärkte Detonationswirkung erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff mit den Schritten:
 - Bereitstellen einer Brennstoffgrundkomponente aus einem festen polymeren molekulardispersen Kohlenwasserstoff und
 - Umstrukturierung, insbesondere Volumenerweiterung der Brennstoffgrundkomponente.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** zur Volumenerweiterung die Brennstoffgrundkomponente mit einem flüssigen Alkohol vermischt

wird und

dass der Alkohol von der Brennstoffgrundkomponente desorbiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** die volumenerweiterte Brennstoffgrundkomponente mit einem brennfähigen niedermolekularen Kohlenwasserstoff zum Bilden einer konditionierten Brennstoffkomponente vermischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** als Brennstoffkomponente ein sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat oder -kondensat verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** als Brennstoffkomponente ein Methacrylat verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** als Methacrylat Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder ein Gemisch davon verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** als Alkohol Methanol oder Ethanol oder ein Gemisch davon verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** als brennfähiger niedermolekularer Kohlenwasserstoff Methan oder Ethan oder ein Gemisch davon verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** die Brennstoffgrundkomponente vor oder beim Vermischen mit dem Alkohol mit einer weiteren Zusatzbrennstoffgrundkomponente in Form eines molekulardispersen organischen Feststoffes vermischt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** der brennfähige niedermolekulare Kohlenwasserstoff gemeinsam mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
 - dadurch gekennzeichnet,**
 - dass** der flüssige Kohlenwasserstoff Iso-Oktan ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

- dadurch gekennzeichnet,**
dass die Mischung vor Fertigstellung mit Mikrowellen bestrahlt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, 5
dadurch gekennzeichnet,
dass die Desorption mittels Vakuumtrocknung, -desorption oder -gefrier-trocknung durchgeführt wird.
14. Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff, 10
dadurch gekennzeichnet,
dass die Brennstoffkomponente einen volumenerweiterten molekulardispersen Kohlenwasserstoff aufweist, insbesondere hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 13. 15
15. Explosivstoff mit einem Oxidationsmittel und einer Brennstoffkomponente nach Anspruch 14. 20
16. Explosivstoff nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel flüssigen Sauerstoff umfasst. 25
17. Sprengkörper mit einem Explosivstoff nach einem der Ansprüche 15 oder 16.
18. Sprengkörper nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, 30
dass eine dynamische Trägheitsver-dämmung vorgesehen ist.
19. Explosionsverfahren, 35
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Brennstoffkomponente nach Anspruch 14 unmittelbar vor einer Explosion mit einem Oxidationsmittel zum Bilden eines Explosivstoffes vermischt wird. 40
- Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.**
1. Verfahren zur Herstellung eines Explosivstoffes 45
umfassend eine Brennstoffgrundkomponente und flüssigen Sauerstoff mit den Schritten:
- Bereitstellen einer Brennstoffgrundkomponente aus zumindest einem Kohlenwasserstoff in einer molekulardispersen Struktur, in welcher die Moleküle des Kohlenwasserstoffs in einem schüttgutförmigen Zustand vorliegen, und 50
 - Volumenerweiterung der Brennstoffgrundkomponente durch Vergrößerung des Freiraumvolumens der molekulardispersen Struktur und Fixierung der so erhaltenen volumenerweiterten molekulardispersen Struktur. 55
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Volumenerweiterung die Brennstoffgrundkomponente mit einem flüssigen Alkohol vermischt wird, und
dass der Alkohol von der Brennstoffgrundkomponente desorbiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die volumenerweiterte Brennstoffgrundkomponente mit einem brennfähigen niedermolekularen Kohlenwasserstoff zum Bilden einer konditionierten Brennstoffkomponente vermischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Brennstoffgrundkomponente ein sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat oder -kondensat verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Brennstoffgrundkomponente ein Methacrylat verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Methacrylat Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder ein Gemisch davon verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Alkohol Methanol oder Ethanol oder ein Gemisch davon verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass als brennfähiger niedermolekularer Kohlenwasserstoff Methan oder Ethan oder ein Gemisch davon verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Brennstoffgrundkomponente vor oder beim Vermischen mit dem Alkohol mit einer weiteren Zusatzbrennstoffgrundkomponente in Form eines molekulardispersen organischen Feststoffes vermischt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass der brennfähige niedermolekulare Kohlenwasserstoff gemeinsam mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass der flüssige Kohlenwasserstoff Iso-Oktan ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, 5
dass die Mischung vor Fertigstellung mit Mikrowellen bestrahlt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, 10
dass die Desorption mittels Vakuumtrocknung, -desorption oder -gefrietrocknung durchgeführt wird.

14. Brennstoffkomponente für einen Explosivstoff, 15
dadurch gekennzeichnet,
dass dieser aus mindestens einem Kohlenwasserstoff in einer molekular dispersen Struktur gebildet ist, in welcher die Moleküle des Kohlenwasserstoffs in einem schüttgutförmigen Zustand vorliegen, wobei die molekulardisperse Struktur durch Vergrößerung des Freiraumvolumens volumenerweitert und fixiert ist. 20

15. Explosivstoff mit einem Oxidationsmittel und einer Brennstoffkomponente nach Anspruch 14. 25

16. Explosivstoff nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, 30
dass das Oxidationsmittel flüssigen Sauerstoff umfasst.

17. Sprengkörper mit einem Explosivstoff nach einem der Ansprüche 15 oder 16. 35

18. Sprengkörper nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine dynamische Trägheitsverdümmung vorgesehen ist. 40

19. Explosionsverfahren,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Brennstoffkomponente nach Anspruch 14 unmittelbar vor einer Explosion mit einem Oxidationsmittel zum Bilden eines Explosivstoffes vermischt wird und anschließend zur Explosion gebracht wird. 45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X | CONNELLY R W ET AL: "EFFECT OF SORBED PENETRANTS ON THE AGING OF PREVIOUSLY DILATED GLASSY POLYMER POWDERS. I. LOWER ALCOHOL AND WATER SORPTION IN POLY(METHYL METHACRYLATE)" J APPL POLYM SCI AUG 5 1987, Bd. 34, Nr. 2, 5. August 1987 (1987-08-05), Seiten 703-719, XP002463051 | 1,2,4-7, 13 | INV. C10L9/00 C10L9/10 C06B43/00 |
| Y | * Seite 705 * * Seite 718 * | 1-19 | |
| X | ----- STEWART M E ET AL: "Characterization of physical aging of poly(methyl methacrylate) powders by a novel high pressure sorption technique" J APPL POLYM SCI SEP 20 1989, Bd. 38, Nr. 6, 20. September 1989 (1989-09-20), Seiten 1111-1126, XP002463052 | 1,2,4-7, 13 | |
| Y | * Seite 1111 * | 1-19 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) |
| X | WO 99/12870 A (UNIV CALIFORNIA [US]) 18. März 1999 (1999-03-18) | 1,14-18 | C06B C10L |
| Y | * Seite 11, Zeile 29 - Seite 12, Zeile 17; Ansprüche * | 1-19 | |
| | ----- -/-- | | |
| 4 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 2007 | Prüfer Schut, Robert |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 9414

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| Y | HANDA Y PAUL ET AL: "High-pressure calorimetric study of plasticization of poly(methyl methacrylate) by methane, ethylene, and carbon dioxide" J POLYM SCI PART B; JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS NOV 15 1996 JOHN WILEY & SONS INC, NEW YORK, NY, USA, Bd. 34, Nr. 15, 15. November 1996 (1996-11-15), Seiten 2635-2639, XP002463247 * Seite 2635 * * Seite 2638 * | 1,3,8 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) |
| Y | US 2004/232583 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 25. November 2004 (2004-11-25) * Ansprüche * | 1,12 | |
| Y | DE 100 63 198 A1 (LEDER KUNSTLEDERTECH FORSCH [DE]) 14. März 2002 (2002-03-14) * Spalte 3, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 14; Ansprüche * | 1,12 | |
| Y | GB 424 733 A (PETITS FILS FRANCOIS WENDEL) 27. Februar 1935 (1935-02-27) * das ganze Dokument * | 1,14-19 | |
| Y | FR 971 227 A (AIR LIQUIDE) 15. Januar 1951 (1951-01-15) * Seite 3, rechte Spalte * | 19 | |
| X | WO 03/087017 A (LO ROGER E [DE]; ADIRIM HARRY [DE]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) * Ansprüche * | 15-18 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| 4 | Recherchenort Den Haag | Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 2007 | Prüfer Schut, Robert |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03/02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 00 9414

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-12-2007

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9912870 A | 18-03-1999 | AU 9217298 A | 29-03-1999 |
| | | US 2005092405 A1 | 05-05-2005 |
| | | US 6666935 B1 | 23-12-2003 |
| ----- | | | |
| US 2004232583 A1 | 25-11-2004 | KEINE | |
| ----- | | | |
| DE 10063198 A1 | 14-03-2002 | KEINE | |
| ----- | | | |
| GB 424733 A | 27-02-1935 | KEINE | |
| ----- | | | |
| FR 971227 A | 15-01-1951 | KEINE | |
| ----- | | | |
| WO 03087017 A | 23-10-2003 | AU 2003229662 A1 | 27-10-2003 |
| | | CN 1653018 A | 10-08-2005 |
| | | EP 1354862 A1 | 22-10-2003 |
| | | JP 2005528469 T | 22-09-2005 |
| | | US 2005189051 A1 | 01-09-2005 |
| ----- | | | |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5920030 A [0010]
- US 1508185 A, P.E. Haynes [0016]
- US 4074629 A [0018]
- US 20030089434 A1 [0019]
- WO 9207808 A [0020]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **KÖHLER, J. ; MEYER R.** Explosivstoffe. VCH Verlagsgesellschaft, 1995 [0004]
- **WILLIAM C. MAUER.** Advanced Drilling Techniques. Petroleum Publishing Co, 1421 [0009]
- *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 11. Dezember 1924, vol. 37 (50), 973-992 [0011]