



(11) **EP 2 377 840 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.10.2011 Patentblatt 2011/42

(51) Int Cl.:
C06B 43/00^(2006.01) C06C 7/00^(2006.01)
C07D 257/06^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11002861.0**

(22) Anmeldetag: **06.04.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **14.04.2010 DE 102010014955**
25.06.2010 DE 102010025104

(71) Anmelder:
• **Diehl BGT Defence GmbH & Co.KG**
88662 Überlingen (DE)
• **Ludwig-Maximilians-Universität München**
80359 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Hahma, Arno**
91239 Henfenfeld (DE)
• **Karvinen, Eero**
40340 Jyväskylä (FI)
• **Stierstorfer, Jörg**
82234 Wessling (DE)
• **Klapötke, Thomas**
81477 München (DE)

(74) Vertreter: **Diehl Patentabteilung**
c/o Diehl Stiftung & Co. KG
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)

(54) **5,5'-Azotetrazolat-Sprengstoff**

(57) Die Erfindung betrifft einen Sprengstoff umfassend ein 5,5'-Azotetrazolat, wobei das 5,5'-Azotetrazolat ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium- oder Guanylarnstoffsalz ist, oder ein Gemisch aus mindestens einem 5,5'-Azotetrazolat und mindestens einem

bis-Tetrazolyltriazonat oder mindestens einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat, wobei das weitere 5,5'-Azotetrazolat ein Metallsalz oder ein Guanylarnstoffsalz ist.

EP 2 377 840 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Sprengstoff enthaltend ein 5,5'-Azotetrazolat.

[0002] Aus der US 2,090,745 ist ein Initialsprengstoff bekannt, der neben anderen Bestandteilen ein Bleisalz eines Diazoaminotetrazols enthält. Die Verwendung von Bleisalzen sollte jedoch generell aus Umweltschutzgründen und wegen der Gefährdung der Gesundheit der an der Produktion beteiligten Personen vermieden werden.

[0003] Aus Hammerl, A. et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2002, Seiten 834 bis 845 sind Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und einigen trivalenten Kationen als potentielle Initialsprengstoffe bekannt. Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze haben sich jedoch als so unempfindlich erwiesen, dass sie als Initialsprengstoffe nicht in Frage kommen. Die Aluminium-, Magnesium-, Cer- und Seltenerdmetallsalze zerfallen von selbst, wenn enthaltenes Kristallwasser abgespalten wird. Durch den Verlust von Wasser erhöht sich die Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Schlag und Reibung stark. Wird das Kristallwasser unter Vakuum entfernt, explodieren viele der genannten Verbindungen von selbst. Das aus Jiao et al., Journal of Hazardous Materials 142(2007), Seiten 550-554 bekannte Mangansalz ist relativ unempfindlich und thermisch instabil. Die genannten Nachteile schließen eine praktische Verwendung in einem Sprengstoff, insbesondere einem Initialsprengstoff, aus.

[0004] Aus der WO 2006/128910 ist ein pyrotechnisches Mittel bekannt, das als Komponente ein oder mehrere Azotetrazolate enthält. Die Azotetrazolatkomponente kann ein Aminoguanidin-5,5'-Azotetrazolat, ein Guanidin-5,5'-azotetrazolat oder eine Mischungen aus beiden sein.

[0005] Zur Einstellung der Empfindlichkeit von Initialsprengstoffen wird üblicherweise Tetrazen eingesetzt. Tetrazen ist jedoch thermisch sehr instabil. Es zerfällt bereits bei 120°C. Pro Jahr zersetzen sich 2 bis 5% des Tetrazens unter normalen Lagerungsbedingungen eines Sprengstoffs. Dadurch verändern sich die Eigenschaften eines Tetrazen enthaltenden Sprengstoffs. Darüber hinaus setzt der Zusatz von Tetrazen die Zündleistung eines Sprengstoffs herab. Wird zum Ausgleich Bleiazid und/oder Bleitrizinat beigemischt, wird der Sprengstoff thermisch instabil und bleihaltig. Tetrazen ermöglicht daher nicht die Herstellung eines bleifreien Sprengstoffs. Auch das ersatzweise eingesetzte Diazol zerfällt bereits bei 150°C. Bei Lagerung zersetzt es sich so, dass eine sichere Einsatzfähigkeit nach 5 bis 10 Jahren nicht mehr gewährleistet werden kann.

[0006] Als Ersatz für Tetrazen ist ein Bleisalz von bis-Tetrazolyltriazinat bekannt. Bleisalze sollten jedoch aus den oben genannten Gründen nicht mehr zur Anwendung kommen.

[0007] Um die für Initialsprengstoffe erforderliche Empfindlichkeit zu erreichen wird diesen häufig ein Chlorat und/oder ein Perchlorat beigemischt. Diese Bestand-

teile sind jedoch mit anderen üblichen Bestandteilen der Initialsprengstoffe auf Dauer unverträglich und verursachen starke Korrosion an Metallen, die mit dem Sprengstoff oder nach einer Detonation mit den daraus entstandenen Schwaden in Kontakt kommen. Daher können chlorat- oder perchlorathaltige Sprengstoffe nicht in Schusswaffen eingesetzt werden.

[0008] Zur Einstellung der Empfindlichkeit eines Sprengstoffs werden oft Gemische mit so vielen Komponenten eingesetzt, dass nicht vorherzusagen ist, wie sich ein solches Gemisch bei längerer Lagerung verändert und wie sich dadurch die Zündeigenschaften des Sprengstoffs ändern.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Sprengstoff bereitzustellen, der als Initialsprengstoff verwendet werden kann und bei dem weder Tetrazen noch kompliziert zusammengesetzte Gemische zum Erreichen der erforderlichen Empfindlichkeit und Zündleistung erforderlich sind. Darüber hinaus soll der Sprengstoff lagerstabiler sein als bisher bekannte, insbesondere Tetrazen, Chlorat und/oder Perchlorat enthaltende Sprengstoffe. Weiterhin soll eine Verwendung des Sprengstoffs angegeben werden.

[0010] Die Aufgabe wird durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 13 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 12.

[0011] Erfindungsgemäß ist ein Sprengstoff vorgesehen, der

a) ein 5,5'-Azotetrazolat umfasst, wobei das 5,5'-Azotetrazolat ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- oder Cadmiumsalz oder ein Guanylharnstoffsalz ist, oder

b) ein Gemisch aus mindestens einem 5,5'-Azotetrazolat und mindestens einem bis-Tetrazolyltriazinat oder mindestens einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat umfasst, wobei das weitere 5,5'-Azotetrazolat ein Metallsalz oder ein Guanylharnstoffsalz ist.

[0012] Die Erfinder des erfindungsgemäßen Sprengstoffs haben festgestellt, dass Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium- und Guanylharnstoff-5,5'-azotetrazolat und das Gemisch gemäß lit. b) Sprengstoffe mit tetrazenähnlichen Eigenschaften darstellen. Sie haben weiterhin festgestellt, dass sich die Empfindlichkeit und die thermischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sprengstoffs durch die Wahl des Gegenions bzw. der Gegenionen des 5,5'-Azotetrazolats, des weiteren 5,5'-Azotetrazolats und gegebenenfalls des bis-Tetrazolyltriazinats einstellen lassen. Dadurch kann die Empfindlichkeit an die vorgesehene Anwendung angepasst werden. Der Einsatz von Tetrazen ist nicht erforderlich.

[0013] Die Eigenschaften des Gemischs gemäß lit. b) können außer durch die jeweils eingesetzten Gegenionen auch durch das Mengenverhältnis der darin enthaltenen Bestandteile eingestellt werden. Es sind auch Ge-

mische aus mehreren Salzen, beispielsweise aus einem 5,5'-Azotetrazolat, einem bis-Tetrazolyltriazonat und einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat möglich. Bei einem Gemisch, welches nur 5,5'-Azotetrazolate umfasst, besteht ein großer Vorteil darin, dass sich das Gemisch in seiner Gesamtzusammensetzung durch darin erfolgende Ionenaustauschreaktionen an den identischen Anionen nicht verändert. Dadurch behält das Gemisch auch bei langer Lagerung seine Eigenschaften, insbesondere seine Zündfähigkeit. Bei Gemischen mit unterschiedlichen Anionen führen Ionenaustauschreaktionen dagegen zu einer Veränderung der Eigenschaften des Gemischs.

[0014] Von den 5,5'-Azotetrazolaten gemäß lit. a) weist das Kupfersalz die niedrigste und das Kobaltsalz die höchste thermische Stabilität auf. Das Kupfersalz zerfällt bereits bei 130°C, während das Kobaltsalz erst bei 230°C zerfällt. Das Kupfer im Kupfersalz kann 1- oder 2-wertig sein. Das Zink- und das Chromsalz haben sich als nicht lagerungsstabil erwiesen. Das Silbersalz ist für eine sichere Handhabung zu empfindlich. Die 5,5'-Azotetrazolate gemäß lit. a) sind jedoch im Gegensatz zu allen anderen von den Erfindern getesteten 5,5'-Azotetrazolaten ausreichend empfindlich und ausreichend lagerungsstabil. Sie enthalten kein Blei und detonieren nicht von selbst bei Kristallwasserentzug. Das Eisensalz und das Cadmiumsalz sind im Verhältnis zu den anderen 5,5'-Azotetrazolaten gemäß lit. a) relativ unempfindlich und eignen sich dadurch gut dazu, die Empfindlichkeit des Gemischs gemäß lit. b) zu reduzieren.

[0015] Obwohl die wenigstens 5,5'-Azotetrazolate für einen Einsatz in einem Initialsprengstoff geeignet sind, hat sich überraschenderweise gezeigt, dass das Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium- und Guanlylharnstoffsalz dazu geeignet sind, in einem Initialsprengstoff Tetrazen zu ersetzen. Diese Salze sind auch deutlich stabiler als Tetrazen, so dass durch deren Einsatz in einem Initialsprengstoff eine wesentlich höhere Lagerstabilität als bei Tetrazen enthaltenden Initialsprengstoffen erreicht werden kann. Der Einsatz von Bleisalzen ist dadurch überflüssig. Durch die Einstellbarkeit der Empfindlichkeit ist auch kein Zusatz von Chlorat oder Perchlorat erforderlich, so dass die damit einhergehenden Nachteile vermieden werden können.

[0016] Der Sprengstoff kann weiterhin ein Oxidationsmittel, beispielsweise ein Nitrat, insbesondere Strontiumnitrat, enthalten. Weiterhin können in dem Sprengstoff Metalle, wie Bor oder Aluminium enthalten sein, um die Reaktionstemperatur bei einer Detonation zu erhöhen.

[0017] Vorteilhaft ist es, wenn das Metallsalz in dem Gemisch ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- oder Cadmiumsalz ist. Die Empfindlichkeit des Gemischs kann durch die Wahl der Gegenionen des 5,5'-Azotetrazolats und des weiteren 5,5'-Azotetrazolats eingestellt werden

[0018] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Sprengstoffs besteht darin, dass dieser wesentlich energetischer als herkömmliche Initialsprengstoffe ist. Die Zündleistung des Sprengstoffs ist verhältnismäßig hoch. Sie ist höher als die Zündleistung von Bleiazid.

[0019] Weiterhin ist der erfindungsgemäße Sprengstoff neutral, d. h. weder sauer noch basisch. Daher verträgt sich der erfindungsgemäße Sprengstoff sowohl mit sauren als auch mit basischen Verbindungen, insbesondere Sekundärsprengstoffen, d. h. es kommt nicht zu Zersetzungsreaktionen mit anderen Sprengstoffen während der Lagerung. Die 5,5'-Azotetrazolate sind darüber hinaus äußerst schwerlöslich. Auch dadurch wird eine ungewollte Zersetzungsreaktion mit anderen Sprengstoffen vermieden.

[0020] Durch die gute Verträglichkeit kann der erfindungsgemäße Sprengstoff im Vergleich zu Tetrazen mit einer größeren Zahl anderer Stoffe, insbesondere Sekundärsprengstoffe, in Kontakt gebracht werden. Bei der Gestaltung von Sprengsätzen ergibt sich dadurch eine größere Gestaltungsfreiheit im Hinblick auf deren Zusammensetzung.

[0021] Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Sprengstoffs besteht darin, dass dieser sehr einfach und aus wässriger Lösung durch Ausfällen hergestellt werden kann. Dadurch sind die Investitionskosten für Produktionsanlagen gering. Auch ein möglicher Ausgangsstoff für die Herstellung des im erfindungsgemäßen Sprengstoff enthaltenen 5,5'-Azotetrazolats bzw. weiteren 5,5'-Azotetrazolats, Natriumazotetrazolat, kann aus wässriger Lösung und aus günstigen, handelsüblichen Chemikalien in einer Stufe hergestellt werden.

[0022] Im Gegensatz zu anderen Initialsprengstoffen ist der erfindungsgemäße Sprengstoff nicht lichtempfindlich. Er kann daher ohne größere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden. Der erfindungsgemäße Sprengstoff enthält im Gegensatz zu anderen Initialsprengstoffen vorzugsweise weder Chlor noch andere Halogene. Er verursacht keine durch die Halogene bewirkte Korrosion. Dadurch ist die Handhabung und Herstellung einfach und die Lagerfähigkeit von den erfindungsgemäßen Sprengstoff enthaltenden Wirkmitteln hoch.

[0023] Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Sprengstoffs ist mindestens einer der Tetrazolyreste des 5,5'-Azotetrazolats und/oder des weiteren 5,5'-Azotetrazolats mit einer Methylgruppe oder einer Aminogruppe substituiert.

[0024] Vorzugsweise enthält der Sprengstoff kein Tetrazen. Dadurch können die mit Tetrazen einhergehenden oben beschriebenen Nachteile vermieden werden.

[0025] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Sprengstoff kein Chlorat und/oder Perchlorat. Durch den erfindungsgemäßen Sprengstoff können die Eigenschaften des Sprengstoffs ohne weitere Zusatzstoffe so eingestellt werden, dass der Sprengstoff einem Chlorat und/oder Perchlorat enthaltenden Sprengstoff entspricht. Das Vorsehen von Chlorat und/oder Perchlorat ist daher nicht erforderlich. Dadurch können die mit diesen Stoffen einhergehenden Probleme, insbesondere die dadurch bewirkte Korrosion, vermieden werden.

[0026] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der erfindungsgemäße Sprengstoff kein Bleisalz, insbesondere

von 5,5'-Azotetrazolat oder bis-Tetrazolyltriazinat, enthält. Dadurch kann eine Bleibelastung der Umwelt und eine Gesundheitsgefährdung von in der Produktion eingesetztem Personal vermieden werden.

[0027] Das bis-Tetrazolyltriazinat kann ein Guanidinsalz, ein Guanylarnstoffsalz, ein Melaminsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls sein. Diese Salze stellen hoch energetische Sprengstoffe dar, welche die ungewöhnliche Eigenschaft einer hohen thermischen Stabilität und Unempfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen, insbesondere gegenüber Schlag, aufweisen. Durch diese Salze kann die Hitzebeständigkeit des erfindungsgemäßen Sprengstoffs erhöht und eine Reduzierung der Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Sprengstoffs, insbesondere gegenüber Schlag, erreicht werden. Darüber hinaus kann ein Sprengstoff bereitgestellt werden, der auch in heißer Umgebung sicher zu handhaben ist.

[0028] Das Alkalimetall kann Natrium oder Kalium und das Erdalkalimetall Magnesium, Kalzium, Strontium oder Barium sein. Die bis-Tetrazolyltriazinate dieser Metalle weisen eine besonders hohe thermische Stabilität auf.

[0029] Das Gemisch kann eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazinaten umfassen. Dadurch kann ein hochenergetischer Sprengstoff bereitgestellt werden, bei dem durch die Wahl des Mischungsverhältnisses der bis-Tetrazolyltriazinate und des 5,5'-Azotetrazolats über weite Bereiche eine stufenlose Einstellung der Hitzebeständigkeit und Empfindlichkeit sowie der Anzündleistung des Sprengstoffs und der für eine Zündung des Sprengstoffs erforderlichen Zündleistung möglich ist.

[0030] Vorzugsweise enthält die Mischung mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Übergangsmetalls, insbesondere eines inneren Übergangsmetalls, ein Mono-, Di- oder

[0031] Triaminoguanidinsalz, ein Ammoniak Salz oder ein Hydrazinsalz und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Metalls, insbesondere In oder Al. Bei dem Übergangsmetall kann es sich um Lanthan, Kupfer, Nickel, Zink, Kobalt, Mangan, Cadmium oder Chrom handeln.

[0032] Vorzugsweise ist in dem Sprengstoff kein Eisensalz von bis-Tetrazolyltriazin enthalten, weil dieses im Vergleich zu anderen bis-Tetrazolyltriazinaten eine verhältnismäßig geringe Stabilität aufweist.

[0033] Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Sprengstoffs als Initialsprengstoff.

[0034] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Fig. 1 und von Ausführungsbeispielen erläutert.

Fig.1 zeigt die Strukturformel von 5,5'-Azotetrazol ((Z)-1,2-di(1H-tetrazol-5-yl)diazen), dessen Salze die erfindungsgemäßen 5,5'-Azotetrazolate sind.

[0035] Bei den folgenden Versuchen wurde die Rei-

bempfindlichkeit mittels eines genormten Reibeapparats der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), kleine Ausführung, ermittelt. Die Werte geben jeweils die Kraft an, die ein in dem Reibeapparat enthaltener Stift auf eine in dem Reibeapparat enthaltene Reibfläche, auf die eine Probe des zu untersuchenden Stoffs aufgebracht ist, ausübt. Die Schlagempfindlichkeit wurde bei den folgenden Versuchen mittels eines auf eine Probe des zu untersuchenden Stoffs fallenden genormten Fallhammers der Bundesanstalt für Materialprüfung, kleine Ausführung, ermittelt. Dabei wurde jeweils die Fallhöhe und das Gewicht des Fallhammers variiert. Es wurden jeweils 6 Versuche durchgeführt. Die in Newton (N) angegebenen Werte für Reibempfindlichkeit und in Joule (J) angegebenen Werte für Schlagempfindlichkeit sind jeweils die niedrigsten Werte, bei denen bei allen 6 Versuchen eine Zündung des zu untersuchenden Stoffs erreicht wurde.

1. Herstellung von Natrium-5,5'-azotetrazolat als Ausgangsstoff für andere 5,5'-Azotetrazolate

[0036] 100 g (0,97 mol) Aminotetrazolmonohydrat wurden in 500 ml einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung in einem 2-Liter-Becherglas unter Rühren gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf 60°C aufgeheizt. 100 g Kaliumpermanganat wurden in kleinen Portionen als Feststoff zugegeben. Alternativ hätte auch eine auf 60°C erwärmte Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 400 ml Wasser tropfenweise zugegeben werden können. Durch die Zugabe des Kaliumpermanganats kam es zu einer exothermen Reaktion, bei der die Temperatur der Lösung zwischen 60 und 70°C gehalten wurde. Nach der Zugabe wurde die Lösung noch 30 Minuten gerührt. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 100 ml Ethanol und ein Erhitzen der Lösung auf 90°C, um nicht umgesetztes Kaliumpermanganat umzusetzen.

[0037] Die heiße Lösung wurde mittels einer 2-Liter-Saugflasche und Filternutsche schnell filtriert und der Niederschlag aus Mangandioxid zweimal mit 100 ml siedendem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde aus der klaren filtrierten Lösung auskristallisiert. Dazu wurde die Lösung zunächst bei Raumtemperatur für 2 Stunden stehen gelassen und anschließend auf 5°C gekühlt.

[0038] Die dabei gebildeten glänzenden hellgelben Kristalle wurden abfiltriert und mit 20 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Die Kristalle wurden dann aus einer minimalen Wassermenge umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 76,4 g Natrium-5,5'-azotetrazolat (52 % der Theorie unter der Annahme, dass das Produkt ein Pentahydrat ist).

[0039] Die verbliebenen Lösungen aus der Synthese und der Umkristallisation wurden vereinigt, mittels eines Rotationsverdampfers auf 150 ml eingedampft und danach auf 0°C gekühlt. Daraus wurden zusätzliche 15,0 g Natrium-5,5'-azotetrazolat erhalten.

2. Herstellung anderer 5,5'-Azotetrazolate

2.1 Basislösung

[0040] 5 g (0,018 mol) Natrium-5,5'-azotetrazolat-Pentahydrat wurden in 100 ml entionisiertem Wasser unter Erwärmung auf 50°C gelöst. Die resultierende orangegelbe Lösung diente nach dem Abkühlen als Basislösung für die Ausfällung anderer 5, 5'-Azotetrazolate.

2.2 Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat

[0041] Zu 10 ml der Basislösung wurde 1 Äquivalent, d. h. 0,45 g (0,0018 mol) in 10 ml entionisiertem Wasser gelöstes Kupfersulfatpentahydrat unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Gemisch noch 15 Minuten gerührt. Das Produkt fällt als graugrüner Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde filtriert, auf dem Filter mit 20 ml entionisiertem Wasser, dann mit 10 ml Ethanol und anschließend mit 10 ml Aceton gewaschen und abschließend möglichst trockengesaugt. Der so gewonnene Niederschlag wurde bei 40°C im Trockenschrank bei normalem Druck über Nacht getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

[0042] Das so gewonnene Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat ist äußerst empfindlich. Es weist eine Reibempfindlichkeit von 0,2 N und eine Schlagempfindlichkeit von 0,3 J (Fallhöhe: 30 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.3 Nickel-5,5'-azotetrazolat

[0043] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Nickelsulfat eingesetzt werden. Das Produkt fällt als gelbgrüner Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf. Ein Sprengstoff mit einer so geringen Empfindlichkeit ist als Initialsprengstoff ungeeignet.

2.4 Kobalt-5,5'-azotetrazolat

[0044] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Kobalt(II)chlorid eingesetzt werden. Das Produkt fällt als braunoranger Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N Stiftbelastung und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.5 Dichromtri(5,5'-azotetrazolat)

[0045] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0012 mol Chrom(III)chlorid eingesetzt werden. Das Produkt fällt als graugrüner Niederschlag aus. Es bilden sich langsam Gasbläschen. Das deutet auf einen Zerfall des Produkts hin. Es weist eine Reibempfindlichkeit von

über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.6 Disilber-5,5'-azotetrazolat

[0046] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0036 mol Silbernitrat eingesetzt werden. Das Produkt fällt als oranger Niederschlag aus. Es ist äußerst empfindlich. Es weist eine Reibempfindlichkeit von unter 0,1 N und eine Schlagempfindlichkeit von 0,2 J (Fallhöhe: 20 cm; Gewicht 100 g) auf.

2.7 Blei-5,5'-azotetrazolat

[0047] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Bleinitrat eingesetzt werden. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.8 Zink-5,5'-azotetrazolat

[0048] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Zinkchlorid eingesetzt werden. Das Produkt fällt als blassgelber Niederschlag aus. Es bilden sich langsam Gasblasen. Das deutet auf einen Zerfall des Produkts hin. Das Produkt weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.9 Eisen-5,5'-azotetrazolat

[0049] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Eisen(II)sulfat eingesetzt werden. Das Produkt fällt als schwarzer Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.10 Mangan-5,5'-azotetrazolat

[0050] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Mangan(II)sulfat eingesetzt werden. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.11 Kadmium-5,5'-azotetrazolat

[0051] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0018 mol Cadmiumchlorid eingesetzt werden. Das

Produkt fällt als gelber Niederschlag aus. Es weist eine Reibempfindlichkeit von über 20 N und eine Schlagempfindlichkeit von über 1 J (Fallhöhe: 100 cm; Gewicht: 100 g) auf.

2.12 Dikupfer(II)-5,5'-azotetrazolat

[0052] Es wird wie unter 2.2 beschrieben vorgegangen, wobei statt 0,0018 ml Kupfersulfatpentahydrat 0,0036 mol Kupfer(I)chlorid eingesetzt werden. Das Produkt fällt als schwarzer Niederschlag aus. Das Produkt ist äußerst empfindlich. Es weist eine Reibempfindlichkeit von unter 0,1 N und eine Schlagempfindlichkeit von 0,2 J (Fallhöhe: 20 cm; Gewicht 100 g) auf. Das Produkt zerfällt bei Lagerung binnen einen Tages zu Kupferoxid und einem undefinierten Rückstand.

3. Sprengstoff mit einem Gemisch aus einem 5,5'-Azotetrazolat und einem bis-Tetrazolyltriazinat

3.1 Unempfindliches Gemisch

[0053] Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gewichtsprozent (Gew.-%) Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 5 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 35 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazinat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig unempfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 1,3 N auf.

3.2 Empfindliches Gemisch

[0054] Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 15 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 25 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazinat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig empfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 0,3 N auf.

[0055] Durch variieren des Mischungsverhältnisses zwischen Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazinat lässt sich die Empfindlichkeit zwischen der Empfindlichkeit der beiden genannten Gemische auf einen für die jeweilige Anwendung gewünschten Wert einstellen.

4. Sprengstoff mit einem Gemisch aus einem 5,5'-Azotetrazolat und einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat

4.1 Unempfindliche Gemische

[0056] Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 5 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 35 Gew.-% Nickel-5,5'-azotetrazolat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig unempfindlich erwiesen. Es weist ei-

ne Reibempfindlichkeit von etwa 20 N auf.

[0057] Weiterhin wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 10 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 30 Gew.-% Nickel-5,5'-azotetrazolat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig unempfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 6 N auf.

4.2 Empfindliche Gemische

[0058] Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 13 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 27 Gew.-% Nickel-5,5'-azotetrazolat. Das Gemisch hat eine für viele Einsatzzwecke geeignete Empfindlichkeit. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 3 N auf.

[0059] Weiterhin wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 20 Gew.-% Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und 20 Gew.-% Nickel-5,5'-azotetrazolat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig empfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 0,3 N auf.

[0060] Bei allen oben aufgeführten Beispielen eines Sprengstoffs mit einem Gemisch aus mindestens einem 5,5'-Azotetrazolat und mindestens einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat wird ein gleiches Gemisch aus Aluminium, Bor und Strontiumnitrat eingesetzt. Der Gesamtgehalt an Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat und Nickel-5,5'-azotetrazolat beträgt stets 40%, wobei das Mischungsverhältnis der beiden 5,5'-Azotetrazolate variiert. Durch die Wahl des Mischungsverhältnisses lässt sich die Empfindlichkeit des Sprengstoffs einstellen. Die Empfindlichkeit ist umso höher, je höher der Gehalt an Kupfer(II)-5,5'-azotetrazolat ist.

40 Patentansprüche

1. Sprengstoff umfassend

a) ein 5,5'-Azotetrazolat, wobei das 5,5'-Azotetrazolat ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium- oder Guanlylharnstoffsalz ist, oder

b) ein Gemisch aus mindestens einem 5,5'-Azotetrazolat und mindestens einem bis-Tetrazolyltriazinat oder mindestens einem weiteren 5,5'-Azotetrazolat, wobei das weitere 5,5'-Azotetrazolat ein Metallsalz oder ein Guanlylharnstoffsalz ist.

55 2. Sprengstoff nach Anspruch 1, wobei das Metallsalz ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- oder Cadmiumsalz ist.

3. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei mindestens einer der Tetrazolyl-Reste des 5,5'-Azotetrazolats und/oder des weiteren 5,5'-Azotetrazolats mit einer Methylgruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist. 5
4. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Sprengstoff kein Tetrazen enthält. 10
5. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Sprengstoff kein Chlorat und/oder Perchlorat enthält. 15
6. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Sprengstoff kein Bleisalz enthält. 20
7. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das bis-Tetrazolyltriazinat ein Guanidinsalz, ein Guanylharnstoffsalz, ein Melaminsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist. 25
8. Sprengstoff nach Anspruch 7,
wobei das Alkalimetall Na oder K und das Erdalkalimetall Mg, Ca, Sr oder Ba ist. 30
9. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Gemisch eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazinaten umfasst. 35
10. Sprengstoff nach Anspruch 9,
wobei die Mischung mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Übergangsmetalls, insbesondere eines inneren Übergangsmetalls, ein Mono-, Di- oder Triaminoguanidinsalz, ein Ammoniak Salz oder ein Hydrazinsalz und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Metalls, insbesondere In oder Al, enthält. 45
11. Sprengstoff nach Anspruch 10,
wobei das Übergangsmetall La, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Cd oder Cr ist. 50
12. Sprengstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei kein Eisensalz von bis-Tetrazolyltriazin enthalten ist. 55
13. Verwendung des Sprengstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Initialsprengstoff.

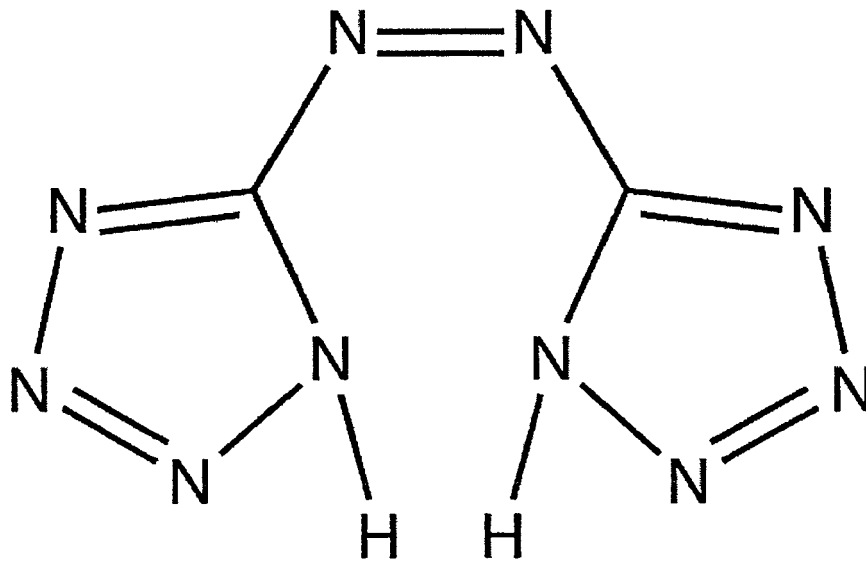


Fig. 1

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 2090745 A [0002]
- WO 2006128910 A [0004]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HAMMERL, A. et al.** *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 834-845 [0003]
- **JIAO et al.** *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 142, 550-554 [0003]