

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 498 403 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

(51) Int Cl.7: **C06B 31/28**, C06B 31/32,
C06B 33/04

(21) Anmeldenummer: **04016067.3**

(22) Anmeldetag: **08.07.2004**

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

(30) Priorität: **17.07.2003 DE 10332729**

(71) Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur
Förderung der angewandten Forschung e.V.
80686 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Teipel, Ulrich, Dr.
76327 Pfinztal (DE)**

• **Heintz, Thomas
76327 Pfinztal (DE)**
• **Werner, Reinhard
76149 Karlsruhe (DE)**
• **Krause, Horst, Dr.
76327 Pfinztal (DE)**

(74) Vertreter: **Lasch, Hartmut Dipl.-Ing. et al
Patentanwälte,
Dipl.-Ing. Heiner Lichti,
Dipl.-Phys.Dr. rer. nat Jost Lempert,
Dipl.-Ing. Hartmut Lasch,
Postfach 41 07 60
76207 Karlsruhe (DE)**

(54) **Partikel aus mit Additiven versetztem Ammoniumnitrat und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von mit Additiven versetzten Partikeln aus Ammoniumnitrat (AN) vorgeschlagen, indem das AN geschmolzen und dem AN vor dem Schmelzen oder dem bereits geschmolzenen AN wenigstens ein Additiv beigemischt, die AN-Schmelze mit dem Additiv unter Bildung einer Tröpfchendispersion zerstäubt und die Tröpfchendispersion unter Erhalt der Partikel abgekühlt wird. Um den spezifischen Impuls bzw. das Abbrandverhalten des AN bei einer möglichst geringen, wirksamen Konzentration an Fremdstoffen im AN zu verbessern, ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß dem AN als Additiv

wenigstens ein Abbrandmodifikator und/ oder Energieträger aus der Gruppe der reaktiven Metalle und der festen Explosivstoffe und Oxidatoren in feinpartikulärer Form mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt und die AN-Schmelze mit den Feinpartikeln anschließend unter Bildung der Tröpfchendispersion zerstäubt wird. Die Erfindung betrifft ferner Partikel aus AN, welche feinpartikuläre Additive der vorgenannten Art mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm enthalten.

EP 1 498 403 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Additiven versetzten Partikeln aus Ammoniumnitrat (AN), indem das AN geschmolzen und dem AN vor dem Schmelzen oder dem geschmolzenen AN wenigstens ein Additiv beigemischt, die AN-Schmelze mit dem Additiv unter Bildung einer Tröpfchendisersion zerstäubt und die Tröpfchendisersion unter Erhalt der Partikel abgekühlt wird. Sie ist ferner auf Partikel aus mit wenigstens einem Additiv versetztem Ammoniumnitrat (AN) gerichtet.

[0002] Ammoniumnitrat (AN, NH_4NO_3) ist als Oxidator für Treib- und Explosivstoffe bzw. seinerseits als Treib- und Explosivstoff von großer Bedeutung. Es wird insbesondere in Raketentreibstoffen oder in Gasgeneratoren für Airbags eingesetzt. Während AN bei langsamer Erwärmung bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes von $169,5^\circ\text{C}$ in Wasser und Distickstoffoxid (N_2O) zerfällt, kann die Zersetzung bei höheren Temperaturen oder sprunghafter Erwärmung exotherm unter Freisetzung von Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxiden als Detonation verlaufen.

[0003] In vielen Fällen besteht der Bedarf eines Zusatzes von Additiven, insbesondere aus der Gruppe der Antibackmittel, Stabilisatoren, Abbrandmodifikatoren und/oder Energieträger. Während letztere insbesondere zur Erhöhung der Leistung bzw. des spezifischen Impulses zugesetzt werden, dienen die Abbrandmodifikatoren zur Beeinflussung des Abbrandverhaltens, um dieses entweder - beispielsweise in Raketentreibstoffen - zu beschleunigen oder - z.B. in Ladungen für Airbags - zu verlangsamen.

[0004] Ein Zusatz von Antibackmitteln geschieht insbesondere zur Verbesserung der Lagerfähigkeit und zur Verhinderung eines Zusammenbackens der durch Sprühzerstäubung der Schmelze erhaltenen Partikel. Aufgrund der Hygroskopizität von AN und der hohen Neigung zur Bildung von Agglomeraten läßt sich AN in reiner Form praktisch nicht als insbesondere sphärische Feinpartikel herstellen, wobei die Agglomerationsneigung mit abnehmender Partikelgröße stark zunimmt. In der Anwendung sind jedoch sowohl für die Herstellung als auch die Verarbeitung rieselfähige, sphärische Partikel mit regelmäßiger Kornform erwünscht. So führt die Agglomeration der erzeugten Partikel einerseits zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Sprühzerstäubung, da die mit der Schmelze in Kontakt tretenden Anlagenteile innerhalb kurzer Betriebszeiten verstopfen und eine aufwendige Reinigung erfordern, was einen Produktionsausfall nach sich zieht; andererseits weisen die erzeugten Partikel eine schlechte Lagerfähigkeit auf, da sie bereits nach kurzen Standzeiten agglomerieren, so daß grobe und unregelmäßige Agglomerate mit schlechter Rieselfähigkeit entstehen. Bekannte Antibackmittel werden herkömmlich nach Art einer Beschichtung bzw. eines Coatings oberflächlich auf die fertigen AN-Partikel aufgebracht, wobei die AN-Partikel mit

Lösungen von Antibackmitteln besprüht und letztere auf den AN-Partikeln abgeschieden werden (EP 0 648 190 B1), oder es werden feinpartikuläre Antibackmittel aus weitgehend inerten Stoffen, wie Metalloxiden, mit den fertigen AN-Partikeln vermahlen (US 3 368 929 A, US 2 901 317 A).

[0005] Die Stabilisatoren dienen schließlich zur Stabilisierung einer jeweils gewünschten Kristallmodifikation des AN in einem jeweils gewünschten, möglichst breiten Temperaturbereich. Reines AN liegt in Abhängigkeit von der Temperatur in fünf verschiedenen Kristallmodifikationen vor, nämlich im Temperaturintervall zwischen 125°C und seinem Schmelzpunkt von $169,5^\circ\text{C}$ kubisch (Modifikation I), im Temperaturintervall zwischen 84°C und 125°C bei einer Dichte von ca. $1,67\text{ g/cm}^3$ tetragonal (Modifikation II), im Temperaturintervall von 32°C bis 84°C bei einer Dichte von ca. $1,66\text{ g/cm}^3$ orthorhombisch (Modifikation III), zwischen -18°C und 32°C ebenfalls orthorhombisch (Modifikation IV), aber mit einer Dichte von ca. $1,73\text{ g/cm}^3$, was einer Dichteänderung von ca. 4% gegenüber der Dichte der Modifikation III entspricht, und bei Temperaturen unterhalb -18°C orthorhombisch pseudotetragonal (Modifikation V). Hierbei sind die Modifikationen II und V sowohl in ihrer Dichte als auch in ihrer Gitterstruktur sehr ähnlich und liefern beispielsweise bei Röntgenbeugungsmessungen nahezu identische Diagramme. Insbesondere der Dichteunterschied zwischen den Modifikationen III und IV bei der Erwärmung von AN auf Temperaturen oberhalb 32°C führt zu Spannungen und Rißbildungen im Gefüge der AN als Oxidator enthaltenden, geformten Treibsätze.

[0006] Zur Phasenstabilisierung von AN sind Zusätze unterschiedlichster Art bekannt (DE 198 44 350 A1, DE 21 25 755 C3, DE 17 67 757 A1, DE 36 42 850 C1, EP 0 405 272 B1, US 3 018 164 A, US 5 071 630 A).

[0007] Im übrigen können einige Additive mehrere der vorgenannten Funktionen erfüllen, z.B. sowohl als Antibackmittel als auch als Stabilisator etc. dienen, wobei insbesondere dem AN zugesetzte Energieträger dessen Abbrand praktisch grundsätzlich beeinflussen.

[0008] Demgegenüber ist jedoch häufig eine möglichst hohe Reinheit von AN erforderlich, um - beispielsweise im Falle des Einsatzes als Oxidator für Raketentreibstoffe - eine Beeinträchtigung der Abbrandeigenschaften durch Fremdkontaminationen oder - z.B. im Falle des Einsatzes in Gasgeneratoren für Airbags, insbesondere von Kraftfahrzeugen - den Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsanforderungen zu genügen.

[0009] Die DE 44 35 524 A1 beschreibt einen AN enthaltenden Festtreibstoff, wobei das AN, welches den Hauptanteil des beschriebenen Festtreibstoffes bildet, einerseits in reiner Form, andererseits als phasenstabilisiertes AN eingesetzt werden kann. Im letztgenannten Fall kann ein Sprühzerstäubungsverfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 vorgesehen sein, wobei die zur Phasenstabilisierung des AN vorgesehenen, der AN-Schmelze zugesetzten Additive aus der Gruppe

NiO, KNO₃ und CsNO₃ gewählt werden. Zusätzlich kann ein nachträglicher Zusatz von Antibackmitteln in Form von feinpartikulärem Siliciumdioxid, Natriumlaurylsulfat, Tricalciumphosphat oder anderen oberflächenaktiven Tensiden zu den fertigen AN-Partikeln vorgesehen sein. Überdies enthält der beschriebene Festtreibstoff neben den gegebenenfalls phasenstabilisierten und mit einem Antibackmittel beschichteten AN-Partikeln ein Bindesystem und einen energiereichen Weichmacher sowie einen Abbrandmodifikator aus Vanadium/Molybdänoxid. Schließlich können dem Festtreibstoff noch Abbrandmoderatoren in Form von Metalloxiden sowie Explosivstoffe, wie RDX oder HMX, und Metalle, wie Aluminium, Magnesium oder Bor, zugesetzt werden. Die AN-Partikel selbst weisen indes keine der genannten Stoffe auf.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Sprüherstäubungsverfahren zur Herstellung von mit Additiven versetzten Partikeln aus AN der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß der spezifische Impuls bzw. das Abbrandverhalten des AN bei einer möglichst geringen Menge der zugesetzten Additive verbessert werden kann. Sie ist ferner auf solche mit Additiven versetzten Partikel aus AN gerichtet.

[0011] Der verfahrenstechnische Teil dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß dem AN als Additiv wenigstens ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der reaktiven Metalle und der festen Explosivstoffe und Oxidatoren in feinpartikulärer Form mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt und die AN-Schmelze mit den Feinpartikeln anschließend unter Bildung der Tröpfchendisersion zerstäubt wird.

[0012] Durch die erfindungsgemäße Beimischung der festen, feinpartikulären Abbrandmodifikatoren bzw. Explosivstoffe unmittelbar in die AN-Schmelze vor deren Sprüherstäubung ist eine individuelle Einstellung des Abbrandverhaltens des AN und insbesondere eine Steigerung von dessen spezifischem Impuls möglich, wobei aufgrund der kleinen Partikelgröße und der damit verbundenen großen Kontaktfläche des AN mit den Additiven ein vergleichsweise geringer Zusatz der erfindungsgemäßen Additive ausreicht. Überraschenderweise kommt es nämlich offenbar nicht (nur) auf die stöchiometrische Menge der Abbrandmodifikatoren bzw. Energieträger, sondern auf deren innigen Kontakt mit der AN-Matrix an, wobei vermutet wird, daß die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive einerseits aufgrund der großen Oberfläche der nanoskaligen Partikel, andererseits aufgrund der durch die geringe Partikelgröße feineren und homogenen Verteilung der Additive im AN erhöht wird. So wurde gefunden, daß sich durch einen unmittelbaren Zusatz der feinpartikulären Additive mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm, vorzugsweise von höchstens 100 nm, insbesondere von höchstens 50 nm, z.B. zwischen etwa 5 nm und etwa 50 nm, in die AN-Schmelze die Menge der zu-

gesetzten Additive gegenüber einem Zusatz der Additive in herkömmlicher, grobpartikulärer Form zu bereits fertigen, festen AN-Partikeln bei ansonsten praktisch identischer Wirkung derselben deutlich verringern läßt, wobei je nach Additiv eine Verringerung der zugesetzten Menge um bis zu etwa 50% möglich ist, ohne dessen Wirkung nennenswert zu beeinträchtigen. Auf diese Weise ist die Herstellung eines Produktes mit den durch das jeweilige Additiv verliehenen Eigenschaften mit einer hohen Reinheit möglich.

[0013] Von einem Zusatz der erfindungsgemäßen Additive unmittelbar in die AN-Schmelze hat die Fachwelt bislang insbesondere deshalb abgesehen, weil bekanntermaßen mit einer Erwärmung solcher Additive und den anlässlich der Sprüherstäubung wirkenden Drücke ein Sicherheitsrisiko einhergeht. Dem begegnet die Erfindung indes durch die kleine Partikelgröße von höchstens 500 nm, die eine Düsenpassage der mit den Additiven beaufschlagten AN-Schmelze anlässlich der Sprüherstäubung problemlos möglichst macht, ohne daß kritische Drücke auf die erfindungsgemäßen Additive einwirken. Zusätzlich ist insbesondere, wie bereits erwähnt, aufgrund der geringen Partikelgröße ein nur sehr geringer Zusatz an Additiv erforderlich, um eine signifikante Verbesserung des Abbrandverhaltens von AN zu erzielen.

[0014] Mit "Partikelgröße" im Sinne der Erfindung ist im übrigen stets der Partikeldurchmesser angesprochen. Als Explosivstoffe und Oxidatoren kommen insbesondere solche in Betracht, die zu einer Erhöhung des spezifischen Impulses von Ammoniumnitrat in der Lage sind.

[0015] Die Erzeugung der Dispersion aus der mit den erfindungsgemäßen Nanopartikeln versetzten Schmelze des AN kann auf beliebige bekannte Weise, z.B. unter Einsatz einer Düse bzw. Düsenaggregaten mit einer Mehrzahl von Düsen, gegebenenfalls unter Einkoppelung von Schwingungen, z.B. Ultraschall, in das System erfolgen. Ebenfalls können die feinpartikulären Additive zweckmäßig der Schmelze von AN zugesetzt werden, wobei sie selbstverständlich auch dem AN in fester Form zugesetzt und das AN anschließend geschmolzen und die Mischung der Sprüherstäubung zugeführt werden kann. In jedem Fall ist eine möglichst homogene Einmischung der feinpartikulären Additive aus der Gruppe reaktive Metalle, feste Explosivstoffe und/oder Oxidatoren in die AN-Schmelze vor deren Sprüherstäubung von Vorteil, um für einen innigen Kontakt derselben mit dem AN zu sorgen.

[0016] Eine bevorzugte Ausführung sieht vor, daß ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger in Form von reaktiven Metallen aus der Gruppe Aluminium (Al), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) zugesetzt wird.

[0017] Als Energieträger kommen ferner im Prinzip beliebige bekannte feste Explosivstoffe und/oder Oxidatoren in Frage, welche einen hinreichend hydrophilen Charakter aufweisen, um von AN im geschmolzenen

Zustand benetzt zu werden, wie beispielsweise feste Amin-, Amid, Nitro- Nitrat- Nitramin-Chlorat- und/oder Perchlorat-Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe Ammoniumperchlorat (AP, NH_4ClO_4), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TAT-BN), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), Hexanitrostilben (HNS), Cyclotrimethylen-trinitramin (Hexogen, RDX), Cyclotetramethylen-tetranitramin (Oktogen, HMX), 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20), 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7), FOX12, Pentaerythritoltetranitrat (Nitropenta, PETN), Hexanitrodiphenylamin (Hexyl), Tetranitromethylanilin (Tetryl), Nitroguanidin (NQ) und Triaminoguanidinnitrat (TAGN). Mit Vorzug können die Energieträger dabei aus der Gruppe der Nitramine, insbesondere Oktogen (HMX), Hexogen (RDX), Nitroguanidin (NQ) und/oder Tetryl, und/oder aus der Gruppe der Nitrate und/oder Perchlorate, insbesondere Ammoniumperchlorat (AP), gewählt werden.

[0018] Eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem AN als Additiv ferner wenigstens ein feinpartikuläres Antibackmittel aus der Gruppe der im wesentlichen inerten Metalloxide mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt wird, wobei insbesondere ein Antibackmittel aus der Gruppe Titandioxid (TiO_2), Siliciumdioxid (SiO_2), Eisen (II)- (FeO) und/oder Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) zugesetzt werden kann. Aufgrund der geringen Partikelgröße reichen bereits äußerst geringe Mengen der genannten Antibackmittel von höchstens etwa 1 Mass.-%, in vielen Fällen gar von höchstens etwa 0,5 Mass.-% aus, um sowohl eine Agglomeration des erhaltenen Produktes während der Lagerung als auch insbesondere schon bei der Herstellung mittels Sprühzerstäubung weitestgehend zu verhindern, so daß ein feinpartikuläres Produkt mit einer hohen Reinheit von mindestens 99% erhältlich ist. Dabei lassen sich rieselfähige, regelmäßige, sphärische Partikel mit sehr kleiner Partikelgröße bis zu etwa 1 µm herstellen, welche sich z.B. sowohl für den Einsatz in Raketentreibstoffen als auch in Gasgeneratoren für Airbags anbieten. Zugleich werden Störungen der für die Herstellung der Partikel eingesetzten Produktionsanlagen, wie ein Verstopfen der zur Sprühzerstäubung eingesetzten Düsen, zuverlässig vermieden.

[0019] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung ist vorgesehen, daß dem AN als Additiv ferner wenigstens ein Antibackmittel und/oder Stabilisator aus der Gruppe Metalloxide, Metallnitrate, Metallhydroxide, Metallcarbonate, Metallhydroxidnitrate und Metallhydroxidcarbonate mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt wird. Von den vorgenannten Additiven sind einige Vertreter insbesondere zur Phasenstabilisierung von AN bekannt, wobei das in Abhängigkeit von der Temperatur in fünf verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegende AN in einer jeweils gewünschten Modifikation stabilisiert werden soll, um temperaturbedingte Änderungen im Kristallgefüge zu verhindern, die aufgrund der unterschiedlichen Dichte der verschiede-

nen Kristallmodifikationen zu Spannungen und Rißbildungen im Gefüge führen können (siehe die eingangs zitierte Patentliteratur). Zudem wurde gefunden, daß sich dieselben Additive in demgegenüber geringeren Mengen, bei denen noch keine Phasenstabilisierung des AN eintritt, auch hervorragend als Antibackmittel eignen, um denselben Effekt wie mit den vorgenannten Additiven in Form inerter Metalloxide, d.h. eine Verhinderung einer Bildung von Agglomeraten sowohl bei der Herstellung mittels Sprühzerstäubung als auch im fertigen Produkt, zu erzielen. In jedem Fall ist aufgrund des erfindungsgemäßen Zusatzes nanoskaliger Partikel eine erhebliche Reduzierung der zugesetzten Menge an Additive zum Erzielen der gewünschten Wirkung möglich, wobei die genannten Additive - im Falle von Antibackmitteln - mit höchstens 0,5 Mass.-% bezogen auf das AN, in vielen Fällen gar mit höchstens 0,2 Mass.-% zugesetzt werden können, während sie im Falle des Einsatzes als Stabilisatoren in demgegenüber höheren Mengen, z.B. zwischen etwa 0,5 und 5 Mass.-% eingesetzt werden können. In jedem Fall läßt sich auch im Falle des Einsatzes der Additive als Stabilisatoren die zugesetzte Menge gegenüber denselben Stabilisatoren in herkömmlicher, grobpartikulärer Form verringern, wobei die maximal mögliche Einsparung zur Erzielung der Phasenstabilisierung von dem jeweils ausgewählten Stabilisator abhängt. Zudem wird die Reaktionszeit zur Bildung eines für die Phasenstabilisierung gewünschten Ammin- bzw. Diamminkomplexes aufgrund der großen Oberfläche der nanoskaligen Additive verringert.

[0020] Hierbei ist in bevorzugter Ausführung vorgesehen, daß ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der vierten Periode der Übergangsmetalle, d.h. ein Metall mit der Ordnungszahl 21 bis 30, also Scandium (Sc), Titan (Ti), Vanadium (V), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) oder Zink (Zn), zugesetzt wird. Dabei wird vorzugsweise ein Antibackmittel mit einem Metall aus der Gruppe Nickel, Kupfer und Zink eingesetzt, wobei das Metall aus der vierten Periode der Übergangsmetalle insbesondere mit einer Wertigkeit von 2 eingesetzt werden kann, so daß geringe Mengen eines Diamminkomplexes ($[\text{Me}^{2+}(\text{NH}_3)_2]$) gebildet werden können, welche insbesondere eine Phasenstabilisierung des AN bzw. - in noch geringeren Mengen - zumindest eine Verhinderung des Zusammenbackens der AN-Partikel bewirken.

[0021] Als besonders vorteilhaft hat sich beispielsweise der Einsatz von Antibackmitteln und/oder Stabilisatoren in Form von Nickel-, Kupfer- und/oder Zinkoxid bzw. -hydroxid, wie NiO , CuO , ZnO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und/oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$, erwiesen.

[0022] Alternativ oder zusätzlich kann vorgesehen sein, daß ein Antibackmittel und/oder Stabilisator der vorgenannten Art mit einem Metall aus der ersten Hauptgruppe (Alkalimetall) zugesetzt wird, wobei vorzugsweise ein solches Additiv mit einem Metall aus der Gruppe Natrium (Na) und Kalium (K) eingesetzt wird.

So haben sich beispielsweise Kaliumnitrat (KNO_3) und Natriumnitrat (NaNO_3) als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0023] Schließlich kann weiterhin bevorzugt vorgesehen sein, daß ein Antibackmittel und/oder Stabilisator der vorgenannten Art mit einem Metall aus der zweiten Hauptgruppe (Erdalkalimetall) zugesetzt wird, wobei vorzugsweise ein solches Additiv mit einem Metall aus der Gruppe Magnesium (Mg) und Calcium (Ca), beispielsweise Calciumoxid (CaO) und/oder Magnesiumoxid (MgO), eingesetzt wird.

[0024] Selbstverständlich können auch Mischungen von Antibackmitteln und/oder Stabilisatoren mit unterschiedlichen Metallen und/oder mit unterschiedlichen Anionen aus der Gruppe Oxide (Me_xO , MeO , Me_2O_3 etc.), Nitrate (MeNO_3 , $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ etc.), Hydroxide (MeOH , $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{OH})_3$ etc.), Carbonate (Me_2CO_3 , MeCO_3 , $\text{Me}_2(\text{CO}_3)_3$ etc.), Hydroxidnitrate ($\text{Me}_m(\text{OH})_n$, $\text{Me}_x(\text{OH})_y$) und Hydroxidcarbonate ($\text{Me}_m(\text{OH})_n \cdot \text{Me}_x(\text{CO}_3)_y$) mit m; n; x; y = 1; 2; 3; ... eingesetzt werden, wobei die jeweiligen Verbindungen grundsätzlich vor dem Schmelzen des AN oder dem bereits geschmolzenen AN vor der Sprüherstäubung zugesetzt werden, was zu einer erheblichen Herabsetzung der Neigung des AN zur Bildung von Agglomeraten führt. Die überrascht insofern, als Antibackmittel herkömmlich ausschließlich an der Oberfläche der Partikel wirken und daher dem fertigen Produkt zugesetzt werden, während die erfindungsgemäß in der AN-Schmelze fein verteilten, feinputikulären Antibackmittel einen entsprechenden Effekt zeigen und folglich zur Verbindung einer Bildung von Agglomeraten bereits in der Sprüherstäubungsanlage in der Lage sind.

[0025] Gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, daß dem AN als Additiv ferner wenigstens ein Abbrandmodifikator aus der Gruppe der katalytisch wirksamen Metalloxide mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beige-mischt wird, wobei insbesondere ein Abbrandmodifikator aus der Gruppe Bleioxid, insbesondere Blei(II)-oxid (PbO), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kupfer(I)- (Cu_2O) und/oder Kupfer(II)oxid (CuO) zugesetzt werden kann, welcher zur Beeinflussung der Abbrandgeschwindigkeit von AN bei bestimmten Druckbedingungen in der Lage ist und ebenfalls in gegenüber dem Stand der Technik geringeren Mengen eingesetzt werden kann.

[0026] Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren sowohl kontinuierlich als auch semikontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden.

[0027] Die Erfindung betrifft auch Partikel aus mit wenigstens einem Additiv versetztem Ammoniumnitrat (AN), welche insbesondere gemäß einem Verfahren der vorgenannten Art hergestellt sind und als Additiv wenigstens einen Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der reaktiven Metalle und der festen Explosivstoffe und Oxidatoren in feinputikulärer Form mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm, vorzugsweise von höchstens 100 nm, insbesondere von höch-

stens 50 nm, z.B. zwischen etwa 5 nm und etwa 50 nm, enthalten, wodurch eine hohe Produkteinheit möglich ist.

[0028] In vorteilhafter Ausgestaltung enthalten die Partikel wenigstens einen Abbrandmodifikator und/oder Energieträger der oben in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren genannten Art. Sie können zusätzlich ein oder mehrere der vorgenannten Additive, wie Antibackmittel, Stabilisatoren etc., mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm enthalten.

[0029] Nachstehend ist die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

[0030] 50 kg Ammoniumnitrat (AN) in grobpartikulärem, rohem Zustand werden in einen Schmelzkessel überführt und auf einen Bereich oberhalb seiner Schmelztemperatur, beispielsweise auf etwa 180°C erhitzt. Der Schmelze wird ein Energieträger in Form von feinem Aluminiumpulver (Al) mit einem Anteil von 1 Mass.-% bezogen auf die Masse von AN mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 20 nm sowie ein Antibackmittel in Form von Zink(II)oxid (ZnO) mit einem Anteil von 0,08 Mass.-% bezogen auf die Masse von AN in feinputikulärer Form mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 50 nm zugesetzt und die Mischung mittels eines Propellerrührers ca. eine Stunde homogenisiert. Die Drehzahl des Rührwerks wird auf 300 U/min eingestellt. Nach hinreichender Homogenisierung wird die mit dem Al und dem ZnO beladene AN-Schmelze mittels einer Zweistoffdüse zerstäubt, wobei die hierbei erhaltene Tröpfchendisersion in einen von trockener Umgebungsluft durchströmten Gasraum eingeleitet wird. Die nach Erstarren der AN-Tröpfchen erhaltenen Partikel weisen einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Partikelform ist sphärisch und regelmäßig; das erzeugte Produkt ist rieselfähig und agglomert weder in der Zweistoffdüse noch nach längerer Standzeit. Es weist einen gegenüber reinem AN erhöhten spezifischen Impuls auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Additiven versetzten Partikeln aus Ammoniumnitrat (AN), indem das AN geschmolzen und dem AN vor dem Schmelzen oder dem geschmolzenen AN wenigstens ein Additiv beige-mischt, die AN-Schmelze mit dem Additiv unter Bildung einer Tröpfchendisersion zerstäubt und die Tröpfchendisersion unter Erhalt der Partikel abgekühlt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem AN als Additiv wenigstens ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der reaktiven Metalle und der festen Explosivstoffe und Oxidatoren in feinputikulärer Form mit einer

Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt und die AN-Schmelze mit den Feinpartikeln anschließend unter Bildung der Tröpfchendisersion zerstäubt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe Aluminium (Al), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der Nitramine zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe Cyclotetramethylen-tranitramin (Oktogen, HMX), Cyclotrimethylen-trinitramin (Hexogen, RDX), Nitroguanidin (NQ) und Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl) zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der Nitrate und/oder Perchlorate, insbesondere Ammoniumperchlorat, zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem AN als Additiv ferner wenigstens ein feinpartikuläres Antibackmittel aus der Gruppe der im wesentlichen inerten Metalloxide mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel aus der Gruppe Titandioxid (TiO_2), Siliciumdioxid (SiO_2), Eisen(II)-(FeO) und/oder Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem AN als Additiv ferner wenigstens ein Antibackmittel und/oder Stabilisator aus der Gruppe Metalloxide, Metallnitrate, Metallhydroxide, Metallcarbonate, Metallhydroxidenitrate und Metallhydroxidcarbonate mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der vierten Periode der Übergangsmetalle zugesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabili-

sator mit einem Metall aus der Gruppe Nickel (Ni), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) zugesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der vierten Periode der Übergangsmetalle mit einer Wertigkeit von 2 zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der ersten Hauptgruppe (Alkalimetall) zugesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der Gruppe Natrium (Na) und Kalium (K) zugesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der zweiten Hauptgruppe (Erdalkalimetall) zugesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Antibackmittel und/oder Stabilisator mit einem Metall aus der Gruppe Magnesium (Mg) und Calcium (Ca) zugesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem AN als Additiv ferner wenigstens ein Abbrandmodifikator aus der Gruppe der katalytisch wirksamen Metalloxide mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm beigemischt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Abbrandmodifikator aus der Gruppe Bleioxid, insbesondere Blei(II)oxid (PbO), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kupfer(I)- (Cu_2O) und/oder Kupfer (II) oxid (CuO), zugesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Additiv mit einer Partikelgröße von höchstens 100 nm beigemischt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Additiv mit einer Partikelgröße von höchstens 50 nm beigemischt wird.
20. Partikel aus mit wenigstens einem Additiv versetztem Ammoniumnitrat (AN), **dadurch gekennzeichnet, daß** er als Additiv wenigstens einen Abbrandmodifikator und/oder Energieträger aus der Gruppe der reaktiven Metalle und der festen Explosivstoffe und Oxidatoren in feinpartikulärer Form mit einer

Partikelgröße von höchstens 500 nm enthält.

21. Partikel nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** er wenigstens einen Abbrandmodifikator und/oder Energieträger nach einem der Ansprüche 2 bis 5 enthält. 5
22. Partikel nach Anspruch 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** er ferner wenigstens ein Additiv nach einem der Ansprüche 6 bis 17 in feinpartikulärer Form mit einer Partikelgröße von höchstens 500 nm enthält. 10
23. Partikel nach einem der Ansprüche 20 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** er das Additiv mit einer Partikelgröße von höchstens 100 nm enthält. 15
24. Partikel nach einem der Ansprüche 20 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** er das Additiv mit einer Partikelgröße von höchstens 50 nm enthält. 20

25

30

35

40

45

50

55