

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 559 700 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.08.2005 Patentblatt 2005/31

(51) Int Cl.7: **C06B 21/00, C06B 45/20**

(21) Anmeldenummer: **04030749.8**

(22) Anmeldetag: **24.12.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

• **Krause, Horst Dr.**

76227 Karlsruhe (DE)

• **Fuhr, Indra Dr. Ing.**

76133 Karlsruhe (DE)

• **Elsner, Peter Dr. Ing.**

73271 Holzmaden (DE)

(30) Priorität: **31.01.2004 DE 102004004964**

(71) Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur**

Förderung der angewandten Forschung e.V.

80636 München (DE)

(74) Vertreter: **Lenz, Steffen, Dipl.-Ing.**

Patentanwälte

Lichti & Partner GbR

Postfach 41 07 60

76207 Karlsruhe (DE)

(72) Erfinder:

• **Teipel, Ulrich Dr. Ing.**

76327 Pfinztal (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus kristallinen Explosivstoffen**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus einer ersten und einer zweiten Komponente jeweils eines kristallinen Explosiv-, Treibstoffes und/oder Oxidators mittels Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation vorgeschlagen. Dabei wird die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine gewählt und wird die erste Komponente in wenigstens einem Lösungsmittel gelöst, in welchem die zweite Komponente nicht oder nur gering löslich ist. Ferner wird dem Lösungsmittel vor dem Lösen der ersten Komponente bzw. der Lösung aus Lösungsmittel und erster Komponente die zweite Komponente unter Bildung einer Fest-/

Flüssigdispersion in partikulärer Form zugesetzt. Anschließend wird die Dispersion im Falle der Anwendung der Kühlungskristallisation bis unterhalb der Sättigungstemperatur der ersten Komponenten in dem Lösungsmittel abgekühlt oder wird - im Falle der Anwendung der Verdampfungskristallisation - das Lösungsmittel bis oberhalb der Sättigungskonzentration der ersten Komponente in dem Lösungsmittel verdampft und wird dabei die erste Komponente unter Bildung der Komposit-Partikel an der Oberfläche der partikulären zweiten Komponente abgeschieden.

EP 1 559 700 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus wenigstens einer ersten und wenigstens einer zweiten Komponente jeweils eines kristallinen Explosiv-, Treibstoffes und/oder Oxidators mittels Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation.

[0002] Kristalline Explosiv-, Treibstoffe und Oxidatoren bzw. Mischungen derselben finden insbesondere in Raketenfesttreibstoffen, Sprengladungen, Treibladungspulvern und pyrotechnischen Formulierungen sowie in Gasgeneratoren, z.B. für Kraftfahrzeuge, vielfach Verwendung. Sie werden häufig in unterschiedlichen Partikelgrößenklassen hergestellt und als bi-, tri- oder mehrmodale Mischungen eingesetzt, um eine hohe Schüttdichte zu erzielen. Die genannten Substanzen kommen in der Regel entweder in Form loser Schüttungen oder in Form von Treib- und Explosivstoff-Formteilen zum Einsatz, wobei die Partikel im letztgenannten Fall in ein in der Regel polymeres Bindematerial eingearbeitet werden.

[0003] Bei der Herstellung von Partikeln aus einer Komponente eines kristallinen Treib-, Explosivstoffes und Oxidators kommt vornehmlich die Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation zum Einsatz, wobei der Kühlungskristallisation in vielen Fällen - je nach der thermischen Empfindlichkeit des zu kristallisierenden Stoffes - der Vorzug gegeben wird. Dabei wird die zu kristallisierende Komponente aus einer Lösung dieser Komponente in einem Lösungsmittel bzw. in einem Lösungsmittelgemisch unter Bildung einer festen Phase von dem Lösungsmittel abgetrennt. Um die gelöste Substanz unter Bildung von Kristallen auszuscheiden, wird die Lösung in einen übersättigten Bereich überführt, wobei die Lösung insbesondere durch Abkühlen der Lösung (Kühlungskristallisation), Verdampfen des Lösungsmittels (Verdampfungskristallisation) oder Kombination beider Varianten übersättigt werden kann, so daß durch Abbau dieser Übersättigung der überschüssige Feststoff als Kristallinat anfällt, das mechanisch von der Restlösung abtrennbar ist. Die Übersättigung kann durch Unterdruck (Vakuumkristallisation), Aussalzen, Ausfällen, gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkernen oder Zuführung von mechanischer Energie (Agitation) unterstützt werden. Die Kristallisation aus Lösungen findet ferner zur Aufreinigung oder Trennung von Stoffgemischen, zur Aufkonzentrierung von Lösungen oder zur Verringerung von Kristalldefekten bzw. zur Modifikation der kristallinen Phase (Herstellung von Partikeln hoher Reinheit oder mit bestimmter Partikelform und -größe) in Form einer Umkristallisation Verwendung.

[0004] In vielen Anwendungsfällen von kristallinen Explosiv-, Treibstoffen und Oxidatoren kann es erwünscht sein, Mischungen derselben einzusetzen, um die Leistung, die Abbrandgeschwindigkeit und die Empfindlichkeit individuell einstellen zu können. Ferner kann

insbesondere der Einsatz von sogenannten Komposit-Partikeln aus zwei oder mehreren Komponenten der genannten Stoffe erwünscht sein, um die jeweiligen Eigenschaften der Komponenten kombinatorisch zu nutzen. So haben erste Untersuchungen gezeigt, daß sich die Empfindlichkeit von hochempfindlichen Materialien, wie z.B. Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, RDX), Cyclotetramethylentetranitramin (Oktogen, HMX), 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20) oder dergleichen, in Verbindung mit unempfindlicheren Materialien in solchen Komposit-Kristallen erheblich absenken läßt, wie es mit Mischungen dieser Materialien, d.h. mit Mischungen von jeweils reinen Partikeln der genannten Materialien, nicht möglich war.

[0005] Indes sind die Möglichkeiten zur Herstellung solcher Komposit-Partikel aus kristallinen Explosiv-, Treibstoffen und Oxidatoren bislang sehr begrenzt.

[0006] Die EP 1 090 894 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen kristallinen Explosivstoffen, indem der Explosivstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die Lösung in einer Düsenströmung in ein mit dem organischen Lösungsmittel zumindest teilweise mischbares überkritisches Fluid, in welchem der Explosivstoff nicht oder nur gering löslich ist, eingesprüht wird. Dabei wird das Lösungsmittel unter Auskristallisieren der Explosivstoffpartikel von dem überkritischen Fluid aufgenommen und das Kristallinat nach Expansion des überkritischen Fluides in einen unterkritischen, insbesondere gasförmigen Zustand von diesem abgetrennt. Zur Herstellung von Komposit-Partikel kann vorgesehen sein, daß zwei oder mehrere Explosivstoffe in dem Lösungsmittel gelöst und die Lösung in der Düsenströmung mit dem als Antisolvens dienenden überkritischen Fluid in Kontakt gebracht werden.

[0007] Indes hat sich gezeigt, daß eine zufriedenstellende Herstellung von Komposit-Partikeln auf diese Weise nicht möglich ist, da - vermutlich aus thermodynamischen Gründen - vornehmlich im wesentlichen reine Kristalle jeweils einer der gelösten Komponenten erzeugt werden und nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl der derart erzeugten Partikel beide Komponenten enthalten und dies auch nur in sehr unterschiedlichen, nicht reproduzierbaren Massenverhältnissen. Es wird vermutet, daß dieser Effekt durch die schlagartig auftretende Kristallisation der Partikel beim Inkontakttreten der Lösung mit dem Antisolvens bedingt ist, der ein Kristallwachstum praktisch ausschließt, da schlagartig eine gegenüber der Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation erheblich höhere Anzahldichte feinsten Keime aus im wesentlichen der Gesamtmenge der gelösten Substanzen erzeugt wird. Beim Inkontakttreten der Lösung mit dem überkritischen Fluid diffundiert einerseits das organische Lösungsmittel in das Antisolvens ein. Die Triebkräfte hierfür sind unter anderem der Konzentrationsgradient, wobei unmittelbar nach Einsprühen der Lösung in das Antisolvens die Lösungsmittelkonzentration an der Oberfläche eines Lösungsmittelrop-

fens etwa 100% beträgt, während in dem den Lösungsmitteltropfen umgebenden Antisolvens die Lösungsmittelkonzentration etwa 0% beträgt. Andererseits diffundiert das Antisolvens in die Lösungsmitteltropfen ein, so daß die Sättigungskonzentration der Explosivstoffe in dem Lösungsmitteltropfen schlagartig überschritten wird und es dadurch, wie bereits erwähnt, zu einer spontanen Kristallisation der Explosivstoffe kommt.

[0008] Der EP 1 256 558 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung aus einem in einem Lösungsmittel gelösten Explosiv-, Treibstoff oder Oxidator mittels Kühlungskristallisation entnehmbar, indem die Lösung unter Bildung des Feststoffkristallisates bis unterhalb ihrer Sättigungstemperatur abgekühlt wird. Um eine möglichst enge und reproduzierbare Partikelgrößenverteilung der erzeugten Kristalle unter Vermeidung eines Einsatzes von Impfkernen zu erhalten, wird zum Initiieren der Kristallbildung im metastabilen Bereich kurz unterhalb der Sättigungstemperatur Ultraschallenergie in die Lösung eingekoppelt. Auch bei diesem Verfahren kann die Herstellung von Komposit-Partikeln vorgesehen sein, wobei dann wenigstens zwei Vertreter der genannten Stoffgruppe in dem Lösungsmittel gelöst werden. Indes ist die Herstellung von Komposit-Partikeln nur aus Komponenten mit ähnlicher bzw. praktisch identischer Sättigungstemperatur und Löslichkeit in dem eingesetzten Lösungsmittel möglich und in der Praxis auf Komposit-Partikel aus zwei oder mehreren Isomeren ein und derselben Komponente beschränkt.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus praktisch beliebigen kristallinen Explosiv-, Treibstoffen und/oder Oxidatoren mittels Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation vorzuschlagen.

[0010] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der Kühlungskristallisation der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine gewählt wird, daß die erste Komponente in wenigstens einem Lösungsmittel gelöst wird, in welchem die zweite Komponente nicht oder nur gering löslich ist, daß dem Lösungsmittel vor dem Lösen der ersten Komponente und/oder der Lösung aus Lösungsmittel und erster Komponente die zweite Komponente unter Bildung einer Fest-/Flüssigdispersion in partikulärer Form zugesetzt wird, und daß die Dispersion anschließend bis unterhalb der Sättigungstemperatur der ersten Komponenten in dem Lösungsmittel abgekühlt und die erste Komponente dabei unter Bildung der Komposit-Partikel an der Oberfläche der partikulären zweiten Komponente abgeschieden wird.

[0011] Zur Lösung des der Erfindung zugrunde liegenden Problems ist bei einem Verfahren der Verdampfungskristallisation der eingangs genannten Art alternativ vorgesehen, daß die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine gewählt wird, daß die erste Komponente in wenigstens einem Lösungsmittel gelöst wird,

in welchem die zweite Komponente nicht oder nur gering löslich ist, daß dem Lösungsmittel vor dem Lösen der ersten Komponente und/oder der Lösung aus Lösungsmittel und erster Komponente die zweite Komponente unter Bildung einer Fest-/Flüssigdispersion in partikulärer Form zugesetzt wird, und daß das Lösungsmittel anschließend bis oberhalb der Sättigungskonzentration der ersten Komponenten in dem Lösungsmittel verdampft und die erste Komponente dabei unter Bildung der Komposit-Partikel an der Oberfläche der partikulären zweiten Komponente abgeschieden wird.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Falle des Einsatzes von Nitraminen als (ungelöste) zweite Komponente beim Überschreiten der Sättigungskonzentration der ersten, in dem Lösungsmittel (gemisch) gelösten Komponente - sei es durch Abkühlen der Dispersion (Kühlungskristallisation) oder sei es durch Abziehen des Lösungsmittels (Verdampfungskristallisation) - und Überführen dieser "Lösung" in ihren übersättigten - metastabilen - Bereich die partikuläre zweite Komponente auf der Basis von Nitraminen nach Art von Kristallisationskeimen wirkt, an deren Oberfläche die erste Komponente abgeschieden wird und im Rahmen eines Kristallwachstums dort in reiner Form aufwächst. Auf diese Weise sind Komposit-Partikel mit einem Kernmaterial aus der zweiten, in dem jeweiligen Lösungsmittel(gemisch) nicht oder demgegenüber nur gering löslichen Komponente und mit einem Schalenmaterial aus der ersten, ausgeschiedenen Komponente herstellbar. Überdies ist das Schalenmaterial der Komposit-Partikel durch entsprechende Auswahl des Lösungsmittel(gemisch)s weitestgehend frei wählbar, sofern als Kernmaterial Nitramine eingesetzt werden. Die Erfindung gibt somit insbesondere die Möglichkeit einer in vielen Fällen erwünschten Phlegmatisierung der sehr reaktiven Nitramine durch Umhüllung der Nitraminpartikel mit einem demgegenüber weniger reaktiven Treib-, Explosivstoff bzw. Oxidator.

[0013] Im Gegensatz zu dem eingangs zitierten Stand der Technik ist nicht nur die Herstellung von Komposit-Partikeln aus verschiedenen Kombinationen von Nitraminen mit anderen Explosiv-, Treibstoffen und Oxidatoren möglich (diese müssen lediglich eine hinreichend unterschiedliche Löslichkeit in dem verwendeten Lösungsmittelsystem aufweisen), sondern der Anteil der Komponenten bzw. das Massenverhältnis derselben in den einzelnen Komposit-Partikeln ist auch auf relativ einfache Weise voreinstellbar. So entspricht der absolute Anteil der in dem Lösungsmittel(gemisch) weitgehend unlöslichen Nitramine (zweite Komponente) in den erhaltenen Komposit-Partikeln im wesentlichen der Masse der der Lösung bzw. dem Lösungsmittel zugesetzten Partikeln dieser zweiten Komponente, während sich der absolute Anteil der an den Partikeln der zweiten Komponente abgeschiedenen ersten Komponente durch die gelöste Gesamtmenge dieser Komponente einstellen läßt, welche bei den jeweiligen Bedingungen auskristallisiert werden kann. Ferner läßt sich die

Schichtstruktur der ersten, aus dem gelösten Zustand an der Oberfläche der partikulären Nitramine abgeschiedenen Komponente durch Einstellung des Kristallwachstums steuern, wobei in der Regel um so regelmäßiger Kristalle aufwachsen, je geringer die Abkühlgeschwindigkeit der Dispersion (Kühlungskristallisation) bzw. je geringer die Abziehgeschwindigkeit des Lösungsmittels (Verdampfungskristallisation) gewählt wird bzw. je langsamer das Kristallwachstum erfolgt.

[0014] Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche auf einer Abscheidung bzw. auf einem Aufwachsen des gelösten Explosiv-, Treibstoffes oder Oxidators an den Fremdpartikeln aus Nitraminen beruht, überrascht insofern, als bei anderen Stoffsystemen, insbesondere aus der Gruppe der Treib-, Explosivstoffe und Oxidatoren, ein solcher Effekt nicht beobachtet werden kann. So ist es beispielsweise nicht möglich, dieselben gelösten Substanzen, welche als Schalenmaterial ("erste Komponente") zur erfindungsgemäßen Bildung von Komposit-Partikeln mit Nitraminen ("zweite Komponente") in der Lage sind, d.h. welche aus dem gelösten Zustand auf die ungelösten Nitraminpartikel "aufwachsen", auf von Nitraminen verschiedenen zweiten Komponenten abzuscheiden, wobei als partikuläre zweite Komponente unter anderem Metalle und Metalloxide, wie Aluminium, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid, Nitrate, wie Ammoniumnitrat (AN), Nitramide, wie Ammoniumdinitramid (ADN), und andere Explosivstoffe, wie 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) und 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7), mit einer Partikelgröße von bis zu 30 µm getestet wurden. In sämtlichen Fällen bildete die gelöste (erste) Komponente selbständig Kristallkeime und fand ein Kristallwachstum nur an den eigenen Keimen statt, während an der als "Kernmaterial" zugesetzten, partikulären zweiten Komponente kein Material der ersten Komponente aufwuchs. Entsprechendes wurde im Rahmen von Experimenten festgestellt, bei welchen die Nitramine Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, RDX), Cyclotetramethylentrinitramin (Oktogen, HMX) und 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20) als "erste Komponente" gelöst und als partikuläre "zweite Komponente" Aluminium, ADN, AN, NTO oder FOX7 zugesetzt wurde. Auch in diesem Fall wurden auf den vorgenannten Treib-, Explosivstoffen und Oxidatoren keine Nitramine aus der Gruppe HMX, RDX und CC20 abgeschieden. Ein "Austausch" der erfindungsgemäß als zweite Komponente bzw. als "Kennmaterial" eingesetzten Nitraminen mit der gelösten Komponente bzw. dem "Schalenmaterial" führt folglich ebenfalls nicht zu der erfindungsgemäßen Wirkung.

[0015] Wie bereits angedeutet, lassen sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Komposit-Partikel aus Treib- und Explosivstoffkombinationen herstellen, bei welchen die Empfindlichkeit der einen (zweiten) Komponente, d.h. der als Kernmaterial eingesetzten Nitramine, vorzugsweise aus der Gruppe Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, RDX), Cyclotetramethylente-

trinitramin (Oktogen, HMX) und 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20), erheblich verringert werden kann, indem diese (zweite) Komponente mit einer anderen (ersten) Komponente mit einer demgegenüber geringeren Empfindlichkeit, beispielsweise Ammoniumdinitramid (ADN), Ammoniumnitrat (AN), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7) oder dergleichen, an der Oberfläche derselben aus dem gelösten Zustand abgeschieden wird. Ferner läßt sich das Abbrandverhalten durch die Art und das Massenverhältnis der Komponenten in den auf die erfindungsgemäße Weise hergestellten Komposit-Partikeln gezielt an die jeweiligen Anforderungen anpassen und läßt sich allgemein die Leistungscharakteristik von Festtreibstoffen, Treibladungspulvern, pyrotechnischen Formulierungen, Treibsätzen für Gasgeneratoren und dergleichen gezielt einstellen.

[0016] In bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß die erste (gelöste) Komponente, also das "Schalenmaterial", aus der Gruppe der kristallinen Amin-, Amid-, Nitro-, Nitrat-, Nitramid- und/oder Perchlorat-Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe Ammoniumdinitramid (ADN), Ammoniumnitrat (AN), Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumperchlorat (AP), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATNB), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), Hexanitrostilben (HNS), 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7), FOX12, Pentaerythritoltetranitrat (Nitropenta, PETN), Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) und Tetranitromethylanilin (Tetryl), Nitroguanidin (NQ) und Triaminoguanidin-nitrat (TAGN), gewählt wird.

[0017] Die Herstellung der Dispersion kann dadurch geschehen, daß zunächst die in dem jeweiligen Lösungsmittel lösliche Komponente hierin gelöst und die zweite Komponente der Lösung sodann unter Bildung der Dispersion zugesetzt wird. Alternativ kann selbstverständlich auch zunächst die zweite Komponente unter Bildung einer Dispersion in das Lösungsmittel eingebracht und sodann die erste Komponente hierin gelöst werden. In jedem Fall ist es in der Regel zweckmäßig, wenn die erste, in dem Lösungsmittel lösliche Komponente dem Lösungsmittel mit einem Anteil im Sättigungsbereich dieser Komponente in dem jeweiligen Lösungsmittel oder auch knapp unter- oder oberhalb des Sättigungsbereichs zugesetzt wird. Die Abscheidung der ersten an der partikulären zweiten Komponente kann ferner selbstverständlich in an sich bekannter Weise durch Anlegen eines Unterdrucks (Vakuumkristallisation) oder dergleichen unterstützt werden, während die Dispersion abgekühlt (Kühlungskristallisation) bzw. während das Lösungsmittel aus dieser abgezogen wird (Verdampfungskristallisation).

[0018] Nach Beendigung des Kristallwachstums der ersten auf den Partikeln der zweiten Komponente können die erzeugten Komposit-Partikel auf herkömmliche Weise mechanisch, beispielsweise mittels Zentrifugieren, Filtern oder dergleichen, von dem Lösungsmittel

abgetrennt werden.

[0019] Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einigen technisch relevanten Vertretern von Treib-, Explosivstoffen und Oxidatoren eine Anlagerung der gelösten ersten Komponente an die partikulären Nitramine (zweite Komponente) in reproduzierbarer Form erst ab einer gewissen Partikelgröße (Partikeldurchmesser) der Nitramine in der Dispersion geschieht. In bevorzugter Ausführung ist daher bei solchen Stoffsystemen vorgesehen, daß die zweite Komponente mit einer Partikelgröße zwischen 10 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 50 µm und 500 µm, insbesondere zwischen 100 µm und 300 µm, der Lösung bzw. dem Lösungsmittel zugesetzt wird.

[0020] In weiterhin bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß die partikuläre zweite Komponente der Dispersion zumindest während der Abscheidung der ersten Komponente an dieser in Schwebe gehalten wird, was beispielsweise dadurch gewährleistet werden kann, indem die Dispersion zumindest zeitweise oder auch kontinuierlich gerührt wird.

[0021] In Weiterbildung kann vorgesehen sein, daß zum Initiieren der Abscheidung der gelösten ersten Komponente an der partikulären zweiten Komponente die Dispersion in Schwingungen versetzt wird. Auf diese Weise läßt sich die Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens verbessern, indem die Abscheidung der gelösten ersten Komponente an der partikulären zweiten Komponente spontan initiiert wird, so daß die erste Komponente gleichmäßig mit einer im wesentlichen einheitlichen Schichtdicke auf die Partikel der zweiten Komponente aufwächst.

[0022] Hierbei kann die Dispersion z.B. mittels Ultraschall in Schwingungen versetzt werden, was insbesondere auf direktem Wege mittels Sonotroden oder auch mittels beliebiger anderer bekannter Einrichtungen, wie Ultraschallbädern oder dergleichen, geschehen kann. Die Amplitude und die Frequenz solcher Einrichtungen lassen sich auf einfache Weise einstellen, um für eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu sorgen.

[0023] Desgleichen kann die Dispersion z.B. mittels wenigstens eines piezoelektrischen Elementes in Schwingungen versetzt werden. Piezoelektrische Elemente dehnen sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes in einer Richtung aus, während sie sich in einer anderen Richtung kontrahieren, so daß bei einer vorgegebenen elektrischen Spannung bzw. einem vorgegebenen elektrischen Strom eine reproduzierbare Schwingungsanregung möglich ist.

[0024] Wird zur Herstellung der Komposit-Partikel die Kühlungskristallisation eingesetzt, so ist es bei den meisten Stoffsystemen von Vorteil, wenn die Dispersion innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen der Sättigungstemperatur der in dem Lösungsmittel gelösten ersten Komponente und einer um 20 °C niedrigeren Temperatur, insbesondere bei etwa 5 °C bis 15 °C unterhalb der Sättigungstemperatur dieser Komponente, in Schwingungen versetzt wird.

[0025] Ferner kann zum Initiieren der Abscheidung der gelösten ersten Komponente an der partikulären zweiten Komponente der Dispersion auch wenigstens ein Antisolvens zugesetzt werden. Mit "Antisolvens" ist hierbei ein Fluid gemeint, welches bezüglich der in dem Lösungsmittel gelösten ersten Komponente als Antisolvens wirkt und eine relativ spontane Ausscheidung desselben, insbesondere im metastabilen Bereich der Lösung bzw. der Dispersion, bewirkt.

[0026] Wie bereits angedeutet, ist es mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch möglich, den Anteil und/oder die Struktur der an der zweiten Komponente, also an den Nitraminpartikeln, abgeschiedenen ersten Komponente der Komposit-Partikel bzw. die Schichtdicke der ersten an der zweiten Komponente zu steuern, indem beispielsweise einer oder mehrere der Parameter

- Abkühlgeschwindigkeit der Dispersion bzw. Abziehgeschwindigkeit des Lösungsmittels;
- Mengenverhältnis der gelösten ersten Komponente bezüglich der partikulären zweiten Komponente;
- Einwirkungsdauer, Art, Frequenz und/oder Amplitude der in die Dispersion eingekoppelten Schwingungen; und
- Temperatur bzw. Sättigung der gelösten ersten Komponente beim Einkoppeln der Schwingungen

gesteuert wird.

[0027] Die auf die vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Weise hergestellten Komposit-Partikel sind insbesondere zur Verwendung in Treibladungspulvern, Sprengladungen, pyrotechnischen Formulierungen in Gasgeneratoren und/oder Raketentreibstoffen, insbesondere Raketenfesttreibstoffen, geeignet, wobei sie im letztgenannten Fall in ein geeignetes Bindersystem eingebracht werden können.

[0028] Nachstehend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

[0029] Zur Herstellung von Komposit-Partikeln mit einem Kernmaterial aus Cyclotetramethylen-tetranitramin (Oktogen, HMX) und einem Schalenmaterial aus Ammoniumnitrat (AN) wird in einem Rührbehälter bei 50 °C eine im wesentlichen gesättigte Lösung aus 800 g AN ("erste Komponente") in einer entsprechenden Menge an demineralisiertem Wasser ("Lösungsmittel") hergestellt, wobei die Mischung etwa 30 min gerührt wird, bis das gesamte AN in Lösung gegangen ist. Der Lösung von AN in demineralisiertem Wasser werden HMX-Partikel ("zweite Komponente") mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 200 µm zugesetzt, welche in Wasser

praktisch unlöslich sind. Die auf diese Weise erhaltene Fest-/Flüssigdispersion wird durch Rühren homogenisiert und sodann mit einem konstanten Temperaturgradienten abgekühlt, wobei die Dispersion mittels des Propellerrührers fortwährend gerührt wird, um die HMX-Partikel in der Lösung in homogener Verteilung und insbesondere in Schwebelage zu halten, so daß sie nicht in Richtung des Bodens des Röhrbehälters sedimentieren. Nach Unterschreiten der Sättigungstemperatur von AN in Wasser werden AN-Partikel aus der Lösung abgeschieden, welche an der Oberfläche der HMX-Partikel abgeschieden bzw. an diese angelagert werden. Mit fortschreitender Abkühlung findet ein Kristallwachstum der an den HMX-Partikeln abgeschiedenen AN-Kristalle statt. Schließlich werden die erhaltenen Komposit-Partikel dem Lösungsmittel entnommen und auf herkömmliche Weise gewaschen und getrocknet.

[0030] Die erhaltenen Komposit-Partikel weisen einen Kern aus HMX mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 200 µm sowie eine an diesen angelagerte Schicht aus AN mit einer Schichtdicke von etwa 20 µm auf.

Beispiel 2:

[0031] Zur Herstellung von Komposit-Partikeln mit einem Kernmaterial aus 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20) und einem Schalenmaterial aus 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) wird in einem Röhrkessel bei Raumtemperatur eine im wesentlichen gesättigte Lösung aus NTO ("erste Komponente") in Ethanol ("Lösungsmittel") hergestellt, wobei die Mischung etwa 50 min gerührt wird, bis das gesamte NTO in Lösung gegangen ist. Der Lösung von NTO in Ethanol werden CL20-Kristalle ("zweite Komponente") mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 300 µm zugesetzt, welche in Ethanol nur sehr schwer löslich sind. Die auf diese Weise erhaltene Fest-/Flüssigdispersion wird sodann mittels eines Blattrührers homogenisiert und unter fortwährendem Rühren abgekühlt, um die CL20-Partikel in der Lösung in Schwebelage zu halten. Nach Unterschreiten der Sättigungstemperatur von NTO in Ethanol werden NTO-Kristallkeime aus der Lösung abgeschieden, welche an der verhältnismäßig großen Oberfläche der CL20-Partikel abgeschieden werden. Mit fortschreitender Abkühlung findet ein Kristallwachstum der an den CL20-Partikeln abgeschiedenen NTO-Kristalle statt. Schließlich werden die erhaltenen Komposit-Partikel dem Lösungsmittel entnommen und auf herkömmliche Weise gewaschen und getrocknet.

[0032] Die erhaltenen Komposit-Partikel weisen einen Kern aus CL20 mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 300 µm sowie eine mittlere Gesamtpartikelgröße von insgesamt etwa 380 µm auf.

Beispiel 3:

[0033] Bei einer dem Beispiel 2 entsprechenden Vor-

gehensweise wird anstelle von NTO 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7) als gelöste (erste) Komponente eingesetzt. Die erhaltenen Partikel weisen demgemäß einen Kern aus CL20 mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 300 µm mit einem Schalenmaterial aus FOX7 auf.

Beispiel 4:

[0034] Zur Herstellung von Komposit-Partikeln mit einem Kernmaterial aus Cyclotrimethylen-trinitramin (Hexogen, RDX) und einem Schalenmaterial aus Ammoniumdinitramid (ADN) werden in Wasser praktisch unlösliche Partikel aus RDX ("zweite Komponente") mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 50 µm bei Raumtemperatur in demineralisiertes Wasser ("Lösungsmittel") eindispersiert und wird die Dispersion mittels Rühren homogenisiert. Der Dispersion wird festes ADN ("erste Komponente") im Überschuß zugesetzt; anschließend wird die Dispersion unter fortwährendem Rühren auf etwa 55°C erwärmt, bis sich das gesamte ADN in dem demineralisierten Wasser gelöst hat. Die derart erhaltene Fest-/Flüssigdispersion aus der ADN-Lösung mit den RDX-Partikeln wird sodann unter fortwährendem Rühren abgekühlt, wobei die RDX-Partikel in homogener Verteilung gehalten werden. Nach Unterschreiten der Sättigungstemperatur von ADN in Wasser werden ADN-Kristallkeime aus der Lösung abgeschieden, welche an der Oberfläche der RDX-Partikel abgeschieden werden. Mit fortschreitender Abkühlung findet ein Kristallwachstum der an den RDX-Partikeln abgeschiedenen ADN-Kristalle statt. Schließlich werden die erhaltenen Komposit-Partikel dem Lösungsmittel entnommen und auf herkömmliche Weise gewaschen und getrocknet.

[0035] Die erhaltenen Komposit-Partikel weisen einen Kern aus RDX mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 50 µm sowie eine mittlere Gesamtpartikelgröße von insgesamt etwa 120 µm auf.

[0036] Während sich die vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele auf die Kühlungskristallisation beziehen, lassen sich entsprechende Komposit-Partikel auch unter Einsatz der Verdampfungskristallisation herstellen, indem die aus der jeweiligen Lösung (im Lösungsmittel gelöste erste Komponente) und der partikulären Phase (im Lösungsmittel nicht oder nur gering lösliche zweite Komponente) erzeugte Dispersion beispielsweise im Bereich derjenigen Temperatur, bei welcher die erste Komponente in dem Lösungsmittel gelöst worden ist, mittels eines Rotationsverdampfers unter Unterdruck gesetzt und das Lösungsmittel auf diese Weise verdampft wird. Auch in diesem Fall kommt es beim Überschreiten der Sättigungskonzentration zu einer Ausscheidung von Kristallen der ersten Komponente aus der Lösung, welche an der Oberfläche der Partikel der zweiten Komponente abgeschieden bzw. an diese angelagert werden und dort weiter wachsen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus wenigstens einer ersten und wenigstens einer zweiten Komponente jeweils eines kristallinen Explosiv-, Treibstoffes und/oder Oxidators mittels Kühlungskristallisation, **dadurch gekennzeichnet**,

- **daß** die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine gewählt wird;

- **daß** die erste Komponente in wenigstens einem Lösungsmittel gelöst wird, in welchem die zweite Komponente nicht oder nur gering löslich ist;

- **daß** dem Lösungsmittel vor dem Lösen der ersten Komponente und/oder der Lösung aus Lösungsmittel und erster Komponente die zweite Komponente unter Bildung einer Fest-/Flüssigdispersion in partikulärer Form zugesetzt wird; und

- **daß** die Dispersion anschließend bis unterhalb der Sättigungstemperatur der ersten Komponenten in dem Lösungsmittel abgekühlt und die erste Komponente dabei unter Bildung der Komposit-Partikel an der Oberfläche der partikulären zweiten Komponente abgeschieden wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Komposit-Partikeln aus wenigstens einer ersten und wenigstens einer zweiten Komponente jeweils eines kristallinen Explosiv-, Treibstoffes und/oder Oxidators mittels Verdampfungskristallisation, **dadurch gekennzeichnet**,

- **daß** die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine gewählt wird;

- **daß** die erste Komponente in wenigstens einem Lösungsmittel gelöst wird, in welchem die zweite Komponente nicht oder nur gering löslich ist;

- **daß** dem Lösungsmittel vor dem Lösen der ersten Komponente und/oder der Lösung aus Lösungsmittel und erster Komponente die zweite Komponente unter Bildung einer Fest-/Flüssigdispersion in partikulärer Form zugesetzt wird; und

- **daß** das Lösungsmittel anschließend bis oberhalb der Sättigungskonzentration der ersten Komponenten in dem Lösungsmittel verdampft und die erste Komponente dabei unter Bildung der Komposit-Partikel an der Oberfläche der

partikulären zweiten Komponente abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zweite Komponente aus der Gruppe der Nitramine aus der Gruppe Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, RDX), Cyclotetramethylentetranitramin (Oktogen, HMX), 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL20) gewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste aus der Gruppe der kristallinen Amin-, Amid-, Nitro-, Nitrat-, Nitramid und/oder Perchlorat-Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe Ammoniumdinitramid (ADN), Ammoniumnitrat (AN), Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumperchlorat (AP), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATNB), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), Hexanitrostilben (HNS), 1-Diamino-2,2-dinitroethylen (DADE, FOX7), FOX12, Pentaerythritoltetranitrat (Nitropenta, PETN), Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) und Tetranitromethylanilin (Tetryl), Nitroguanidin (NQ), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), gewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste Komponente dem Lösungsmittel mit einem Anteil im Sättigungsbereich dieser Komponente in dem jeweiligen Lösungsmittel zugesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zweite Komponente mit einer Partikelgröße zwischen 10 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 50 µm und 500 µm, insbesondere zwischen 100 µm und 300 µm, zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die partikuläre zweite Komponente der Dispersion zumindest während der Abscheidung der ersten Komponente an dieser in Schwebe gehalten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dispersion gerührt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** zum Initiieren der Abscheidung der gelösten ersten Komponente an der partikulären zweiten Komponente die Dispersion in Schwingungen versetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dispersion mittels Ultraschall in Schwingungen versetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dispersion mittels wenigstens eines piezoelektrischen Elementes in Schwingungen versetzt wird. 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dispersion innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen der Sättigungstemperatur der in dem Lösungsmittel gelösten ersten Komponente und einer um 20°C niedrigeren Temperatur in Schwingungen versetzt wird. 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** zum Initiieren der Abscheidung der gelösten ersten Komponente an der partikulären zweiten Komponente der Dispersion wenigstens ein Antisolvens zugesetzt wird. 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil und/oder die Struktur der an der zweiten Komponente abgeschiedenen ersten Komponente der Komposit-Partikel bzw. die Schichtdicke der ersten an der zweiten Komponente durch Einstellen wenigstens eines der Parameter 20
- Abkühlgeschwindigkeit der Dispersion bzw. Abziehgeschwindigkeit des Lösungsmittels; 25
 - Mengenverhältnis der gelösten ersten Komponente bezüglich der partikulären zweiten Komponente; 30
 - Einwirkungsdauer, Art, Frequenz und/oder Amplitude der in die Dispersion eingekoppelten Schwingungen; und 35
 - Temperatur bzw. Sättigung der gelösten ersten Komponente beim Einkoppeln der Schwingungen 40
- gesteuert wird.
15. Verwendung von gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Komposit-Partikeln für Treibladungspulver, Sprengladungen, pyrotechnische Formulierungen in Gasgeneratoren und/oder Raketentreibstoffe, insbesondere Raketentreibstoffe. 45

50

55