



(11) **EP 3 018 112 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.05.2016 Patentblatt 2016/19**

(51) Int Cl.:  
**C06B 31/00 (2006.01)** **C06B 47/00 (2006.01)**  
**C06D 5/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **15003111.0**

(22) Anmeldetag: **30.10.2015**

(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**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA**

(30) Priorität: **06.11.2014 DE 102014016299**

(71) Anmelder:  
• **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**  
**80686 München (DE)**  
• **Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)**  
**51147 Köln (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SCHALLER, Uwe**  
**96215 Lichtenfels (DE)**  
• **HÜRTTLEN, Jürgen**  
**75045 Walzbachtal (DE)**  
• **KRAUSE, Horst**  
**76227 Karlsruhe (DE)**  
• **WEISER, Volker**  
**76185 Karlsruhe (DE)**  
• **SCHLECHTRIEM, Stefan**  
**51503 Rösrath (DE)**  
• **CIEZKI, Helmut Konrad**  
**74172 Neckarsulm (DE)**

(74) Vertreter: **Lichti - Patentanwälte Partnerschaft mbB**  
**Postfach 41 07 60**  
**76207 Karlsruhe (DE)**

(54) **GASGENERATOR-TREIBSTOFF AUF DER BASIS VON AMMONIUMDINITRAMID (ADN) UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

(57) Es wird ein Gasgenerator-Treibstoff vorgeschlagen, welcher einen monergolen Treibstoff auf der Basis von Ammoniumdinitramid (ADN) und wenigstens ein Lösungsmittel enthält, wobei der Gasgenerator-Treibstoff wenigstens 65 Mass.-% ADN und höchstens 5 Mass.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält, und wobei wenigstens ein Lösungsmittel von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) gebildet ist. Der Gasgenerator-Treibstoff ist vorzugsweise im Wesentlichen wasserfrei und enthält keine weiteren

Lösungsmittel. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gasgenerator-Treibstoffes, welches den Verfahrensschritt des Lösens von ADN in Ammoniak mit einem Anteil an ADN von wenigstens 65 Mass.-% ADN, des Aufkondensierens von Ammoniak auf ADN mit einem Anteil an ADN von wenigstens 65 Mass.-% ADN oder des Aufkonzentrierens einer Mischung aus ADN und Ammoniak auf einen Anteil an ADN von wenigstens 65 Mass.-% ADN, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Ammoniak, umfasst.

**EP 3 018 112 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Gasgenerator-Treibstoff, enthaltend einen monergolen Treibstoff auf der Basis von Ammoniumdinitramid (ADN) und wenigstens ein Lösungsmittel, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

**[0002]** Derartige Gasgenerator-Treibstoffe finden in flüssiger Form insbesondere für Raketen- und Satelliten-Treibstoffe in der Raumfahrt, aber auch für militärische Zwecke einschließlich militärischer Flugkörper und für Torpedo-Treibstoffe, für Nottreibstoffe von Flugzeugen und U-Booten etc. Verwendung. Gegenüber herkömmlichen monergolischen Gasgenerator-Treibstoffen, wie solchen auf der Basis von Wasserstoffperoxid oder Hydrazin, weist Ammoniumdinitramid insbesondere eine relativ gute Langzeitstabilität (z.B. im Vergleich mit Wasserstoffperoxid) und Einsatzfähigkeit bei relativ tiefen Temperaturen unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  sowie ein ungleich geringeres gesundheitliches Gefährdungspotenzial (z.B. im Vergleich mit Hydrazin) auf.

**[0003]** Flüssige Gasgenerator-Treibstoffe auf der Basis von ADN, Wasser sowie Brennstoff-Additiven wurden bereits gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts als Ersatz von Hydrazin-basierte Treibstoffe entwickelt (Per Sjöberg: "A stable liquid mono-propellant based on ADN", IMEM Tucson, USA, May 11-14, 2009). Die DE 600 03 428 T2 beschreibt einen Gasgenerator-Treibstoff auf der Basis von ADN mit Wasser und/oder Wasserstoffperoxid als Lösungsmittel, wobei letzteres allerdings eine nur geringe Haltbarkeit aufweist und Wasser aus energetischer Sicht einen unnötigen Ballast darstellt, welcher insbesondere bei einer Anwendung des Treibstoffes in der Raumfahrt Gewichtsprobleme verursacht.

**[0004]** Die WO 2012/166046 A1 beschreibt einen weiteren flüssigen Gasgenerator-Treibstoff auf der Basis von ADN, welcher mit einem Gesamtanteil zwischen 55 Mass.-% und 62 Mass.-% in einer Lösungsmittelmischung aus 4 Mass.-% bis 12 Mass.-% Ammoniak und im Übrigen Wasser gelöst ist und welcher ferner bis zu 22 Mass.-% Methanol enthalten kann. Davon abgesehen, dass auch der aus der WO 2012/166046 A1 bekannte Gasgenerator-Treibstoff einen verhältnismäßig hohen Anteil an lediglich als Ballast anfallendem Wasser enthält und folglich eine relativ geringe massen- bzw. volumenspezifische Leistung aufweist, sind insbesondere die Tieftemperatureigenschaften zwar einem bekannten monergolischen Gasgenerator-Treibstoff auf der Basis von 63,0 Mass.-% ADN in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol, Wasser und Ammoniak ("LMP-103S") überlegen, aber gleichwohl für verschiedene Anwendungen, insbesondere in Form von Raketen- und/oder Satellitentreibstoffen, verbesserungsbedürftig. Die Druckschrift erwähnt diesbezüglich eine mögliche Lagertemperatur von mindestens  $-30^{\circ}\text{C}$ , doch hat sich beispielsweise gezeigt, dass beim Abkühlen der dort beschriebenen Mischung auf unterhalb  $-90^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Erwärmen kein Gefrier- bzw. Schmelzpunkt mehr nachweisbar war. Darüber hinaus vermag die gemäß der WO 2012/166046 A1 durchgeführte Testmethode einer Abkühlung des Gasgenerator-Treibstoffes auf  $-30^{\circ}\text{C}$  eine nur sehr bedingte Aussagekraft zu dessen Tieftemperatureigenschaften zur Verfügung zu stellen, weil ADN-Lösungen bekanntlich auch im (stark) unterkühlten Zustand erst bei einer Temperatur deutlich tiefer als ihr eigentlicher Erstarrungspunkt auskristallisieren, sofern sie nicht mit Kristallisationskeimen beaufschlagt, einer äußeren Einwirkung von mechanischer Energie unterworfen werden oder dergleichen. Um die Tieftemperaturstabilität zu ermitteln, ist es daher zwingend erforderlich, die ADN-Lösung bis zu einer Temperatur abzukühlen, bei welcher sie auskristallisiert, wonach sie bis zum Übergang in die flüssige Phase erwärmt werden muss, um den Gefrier- bzw. Schmelzpunkt zu ermitteln. Schließlich stellt das gemäß der WO 2012/166046 A1 vorgeschlagene weitere Lösungsmittel Methanol insbesondere für Anwendungen eines solchen Gasgenerator-Treibstoffes in der Raumfahrt insoweit einen Nachteil dar, als es zwingend einen Oxidator erfordert, andernfalls sich eine unvollständige Umsetzung des hierin enthaltenen Kohlenstoffes ergibt, was insbesondere in einer Entstehung von Kohlenmonoxid im Abgas resultieren kann. Darüber hinaus weist ADN nur eine begrenzte Löslichkeit in Methanol auf (etwa 87 g ADN in 100 g Methanol), was den maximal möglichen Anteil an ADN in einer entsprechenden Treibstoffzusammensetzung beschränkt.

**[0005]** Ähnliches gilt für einen aus der WO 00/50363 A1 bekannten Gasgenerator-Treibstoff auf der Basis von Dinitramiden, welcher sowohl für Airbags als auch für Raketenantriebe zum Einsatz gelangen soll. Der Gasgenerator-Treibstoff enthält einerseits eine als "Oxidator" bezeichnete erste Komponente der allgemeinen Formel XD, wobei "X" ein beliebiges Kation ist und unter anderem von einem Ammonium-Kation gebildet sein kann, während "D" ein Dinitramid-Anion ist, andererseits eine als "Treibstoff" bezeichnete zweite Komponente sowie gegebenenfalls ein Lösungsmittel als dritte Komponente. Bei der mit "Treibstoff" bezeichneten zweiten Komponente kann es sich gleichfalls um ein Lösungsmittel handeln, wobei unter anderem wässrige Ammoniaklösungen vorgeschlagen werden. Abgesehen von dem relativ hohen, als Ballast anfallenden Wasseranteil besteht auch hier insbesondere der Nachteil einer verbesserungsbedürftigen Tieftemperaturstabilität, welche insbesondere für Einsatzfelder im Raumfahrtbereich, wie für Raketen- bzw. Satellitentreibstoffe, von entscheidender Bedeutung ist, um die ohnehin nur sehr begrenzt zur Verfügung stehende und bereits beim Start mitzuführende Energie in einem nur geringstmöglichen Umfang zur Vorheizung des Treibstoffes verwenden zu müssen, um jegliche Kristallisation des Treibstoffes in den Zuführleitungen der Antriebsaggregate zu verhindern.

**[0006]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen bei Raumtemperatur flüssigen Gasgenerator-Treibstoff auf der Basis von Ammoniumdinitramid (ADN) der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, dass er unter zumindest weitestgehender Vermeidung der vorgenannten Nachteile eine verbesserte Tieftemperaturbeständigkeit bei einer erhöhten massenspezifischen Leistung aufweist. Sie ist ferner auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen

Gasgenerator-Treibstoffes gerichtet.

**[0007]** Der erste Teil dieser Aufgabe wird bei einem Gasgenerator-Treibstoff der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Gasgenerator-Treibstoff wenigstens etwa 65 Mass.-% ADN und höchstens etwa 5 Mass.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält, wobei wenigstens ein Lösungsmittel von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) gebildet ist.

**[0008]** In verfahrenstechnischer Hinsicht sieht die Erfindung zur Lösung dieser Aufgabe bei einem Verfahren zur Herstellung eines Gasgenerator-Treibstoffes der eingangs genannten Art ferner vor, dass es wenigstens einen Verfahrensschritt aus der Gruppe

- Lösen von ADN in Ammoniak mit einem Anteil an ADN von wenigstens etwa 65 Mass.-% ADN;
- Aufkondensieren bzw. "Aufpressen" von Ammoniak auf ADN mit einem Anteil an ADN von wenigstens etwa 65 Mass.-%; und
- Aufkonzentrieren einer Mischung aus ADN und Ammoniak auf einen Anteil an ADN von wenigstens 65 Mass.-%, beispielsweise durch Abdampfen eines entsprechenden Anteils an Ammoniak,

jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Ammoniak, umfasst.

**[0009]** Der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff, welcher bis zu einer Temperatur im Bereich von zumindest  $-30^\circ\text{C}$  in flüssiger Phase vorliegt, weist aufgrund seines hohen Anteils an ADN eine hohe massenspezifische Leistung auf, wobei insbesondere auf die Fig. 1 verwiesen sei, welche einerseits den massenspezifischen Impuls " $I_{sp}$  (frz equilibrium 70:1)" in  $[\text{Ns}/\text{kg}]$  (linke Ordinate), andererseits den volumenspezifischen Impuls " $I_{sp \text{ vol}}$  (frz equilibrium 70:1)" in  $[\text{Ns}/\text{dm}^3]$  (rechte Ordinate) eines erfindungsgemäßen flüssigen Gasgenerator-Treibstoffes zeigt, welcher ausschließlich aus in Ammoniak gelöstem Ammoniumdinitramid (ADN) besteht, mit verschiedenen Anteilen an ADN zwischen etwa 66 Mass.-% und etwa 84 Mass.-% einerseits im Vergleich mit dem massenspezifischen Impuls von herkömmlichem Hydrazin, andererseits im Vergleich mit dem massenspezifischen Impuls eines bekannten Gasgenerator-Treibstoffes mit 63,0 Mass.-% ADN, 18,4 Mass.-% Methanol, 4,6 Mass.-% Ammoniak und 14,0 Mass.-% Wasser ("LMP-103S").

**[0010]** Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit von ADN in Ammoniak und des allenfalls sehr geringen Anteils an Wasser weist der flüssige Gasgenerator-Treibstoff auch bei Raumtemperatur eine geringe Flüchtigkeit sowie insbesondere hervorragende Tieftemperatureigenschaften auf. In diesem Zusammenhang sei zunächst auf die Fig. 2 verwiesen, welche ein mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) erhaltenes Schaubild zur Veranschaulichung des Tieftemperaturverhaltens eines ausschließlich aus etwa 75 Mass.-% ADN und etwa 25 Mass.-% Ammoniak ( $\pm 3$  Mass.-%) bestehenden, erfindungsgemäßen Gasgenerator-Treibstoffes bei der zweiten Erwärmung in Abhängigkeit der zugeführten Wärmemenge "heat flow" in  $[\text{W}/\text{g}]$  zeigt. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, liegt der Schmelzpeak eines solchen Gasgenerator-Treibstoffes bei etwa  $-31,4^\circ\text{C}$ , während die extrapolierte Onset-Temperatur etwa  $-35,7^\circ\text{C}$  beträgt. Wie ferner aus den DSC-Diagrammen gemäß Fig. 3 (derselbe Gasgenerator-Treibstoff, bestehend aus etwa 75 Mass.-% ADN und etwa 25 Mass.-% Ammoniak  $\pm 3$  Mass.-%) und Fig. 4 (reines ADN) hervorgeht, liegt der Schmelzpunkt von reinem ADN demgegenüber bei etwa  $+95,2^\circ\text{C}$  und die extrapolierte Onset-Temperatur bei etwa  $+94,5^\circ\text{C}$ . Darüber hinaus ist den Fig. 3 und 4 zu entnehmen, dass reines ADN eine Zersetzungstemperatur (Onset-Temperatur) von etwa  $143,9^\circ\text{C}$  besitzt, während der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff eine Zersetzungstemperatur (Onset-Temperatur) von etwa  $173,8^\circ\text{C}$  aufweist. Darüber hinaus erweist sich der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff auch bei mehrmaligem Abkühlen/Erwärmen zwischen etwa  $-90^\circ\text{C}$  und etwa  $+100^\circ\text{C}$  als stabil.

**[0011]** Während in Fig. 5 überdies die temperaturabhängige Viskosität eines Gasgenerator-Treibstoffes mit derselben Zusammensetzung zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+25^\circ\text{C}$  gezeigt ist, welche sich über den gesamten Temperaturbereich als niedrig erweist, ist in der Fig. 6 dessen Dichte im Bereich zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $+35^\circ\text{C}$  dargestellt.

**[0012]** Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff je nach Auswahl etwaiger Additive (siehe hierzu weiter unten) im Wesentlichen frei von kanzerogenen Inhaltsstoffen sowie insbesondere auch im Wesentlichen frei von Kohlenstoff sein, so dass bei seinem Abbrand kein toxisches Kohlenmonoxid oder Blausäure gebildet werden kann. Entsprechendes gilt für eine Bildung fester Abbrandprodukte, wie sie beim Stand der Technik entstehen können. Ferner sei erwähnt, dass der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff je nach Auswahl etwaiger Additive sowie insbesondere in von Additiven freier Form die Möglichkeit bietet, die vornehmlich aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasser bestehenden Verbrennungsprodukte einer Wasserstoff-Brennstoffzelle als Brennstoff aufzugeben, so dass der Gasgenerator-Treibstoff zusätzlich als Wasserstoffgenerator genutzt werden kann, welcher keine Abtrennung von etwaigem Kohlenmonoxid oder -dioxid erfordert.

**[0013]** Im Übrigen sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis von wenigstens 65 Mass.-% ADN auf die Mischung aus ADN und allen vorhandenen Lösungsmitteln (also insbesondere Ammoniak einschließlich des gegebenenfalls vorhandenen, maximal 5%-igen Anteils an Wasser sowie gegebenenfalls vorhandenen weiteren Lösungsmitteln) bezieht, was einem Massenverhältnis von wenigstens etwa 1,85:1 von ADN zu Lösungsmittel entspricht.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des flüssigen Gasgenerator-Treibstoffes, welches ein Lösen

von ADN in flüssigem Ammoniak, ein Aufkondensieren von Ammoniak auf das ADN, wie beispielsweise ein Aufkondensieren von gasförmigem Ammoniak bei etwa -30°C auf festes ADN unter Atmosphärendruck, und/oder ein Aufkonzentrieren einer ammoniakalischen ADN-Lösung vorsieht, erlaubt schließlich eine sehr einfache und kostengünstige Herstellung desselben, wobei es aus wirtschaftlichen Gründen selbstverständlich auch möglich ist, das ADN in als solcher

bekannter Weise aus Guanylharnstoffdinitramid (GUDN, FOX 12) zu synthetisieren.  
**[0015]** In vorteilhafter Ausgestaltung kann aus den vorgenannten Gründen, insbesondere in Bezug auf die vorteilhaften Tieftemperatureigenschaften, vorgesehen sein, dass der Gasgenerator-Treibstoff höchstens etwa 4 Mass.-% Wasser, insbesondere höchstens etwa 3 Mass.-% Wasser, vorzugsweise höchstens etwa 2 Mass.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält, wobei er höchst vorzugsweise höchstens etwa 1 Mass.-% Wasser enthält und insbesondere im Wesentlichen frei von Wasser sein kann.

**[0016]** Wie bereits angedeutet, kann in weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung vorgesehen sein, dass der Gasgenerator-Treibstoff im Wesentlichen frei von kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln ist, wobei er insbesondere wenigstens 15 Mass.-%, vorzugsweise wenigstens 20 Mass.-%, höchst vorzugsweise wenigstens 20 Mass.-%, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, an Ammoniak enthält und vorzugsweise im Wesentlichen ausschließlich Ammoniak als Lösungsmittel enthält und etwaige weitere Lösungsmittel z.B. in einem Anteil von höchstens etwa 5 Mass.-%, vorzugsweise von höchstens etwa 4 Mass.-%, insbesondere von höchstens etwa 3 Mass.-%, höchst vorzugsweise von höchstens etwa 2 Mass.-% und besonders bevorzugt von höchstens etwa 1 Mass.-% oder insbesondere zu 0 Mass.-%, vorhanden sind.

**[0017]** Die Herstellung eines solchen Gasgenerator-Treibstoffes kann beispielsweise dadurch geschehen, dass

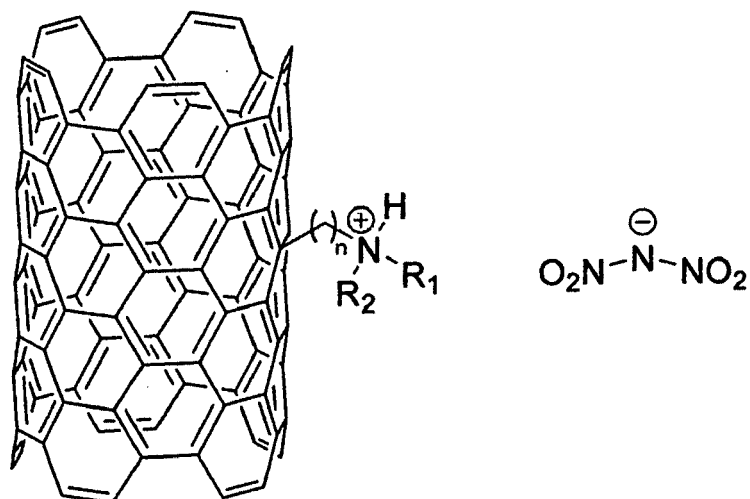
- das ADN in im Wesentlichen wasserfreiem Ammoniak gelöst; und/oder
- im Wesentlichen wasserfreier Ammoniak auf das ADN aufkondensiert; und/oder
- eine Mischung aus ADN und im Wesentlichen wasserfreiem Ammoniak aufkonzentriert

wird, wobei insbesondere jeweils weitestgehend reiner Ammoniak eingesetzt und/oder die Erzeugung der ammoniakalischen ADN-Lösung beispielsweise unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden kann, so dass keine Luftfeuchtigkeit von dem hygroskopischen Ammoniak aufgenommen werden kann.

**[0018]** Um für einen möglichst hohen spezifischen Impuls des Gasgenerator-Treibstoffes zu sorgen, kann in weiterhin vorteilhafter Ausgestaltung vorgesehen sein, dass er wenigstens etwa 70 Mass.-%, insbesondere wenigstens etwa 75 Mass.-%, ADN, beispielsweise zwischen etwa 75 Mass.-% und etwa 80 bis etwa 85 Mass.-% ADN, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält. Zur Herstellung eines solchen Gasgenerator-Treibstoffes kann beispielsweise vorgesehen sein, dass das ADN mit einem Anteil von wenigstens 70 Mass.-%, insbesondere von wenigstens 75 Mass.-%, in - vorzugsweise weitestgehend reinem und wasserfreiem - Ammoniak gelöst oder - vorzugsweise weitestgehend reiner und wasserfreier - Ammoniak mit einem entsprechenden Anteil auf das ADN aufkondensiert bzw. "aufgepresst" wird. Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass sich für einige Anwendungen des erfindungsgemäßen Gasgenerator-Treibstoffes, wie insbesondere für Satelliten- und Raketentreibstoffe oder für andere in der Raumfahrt Anwendung findende Treibstoffe ein maximaler Anteil an ADN von etwa 78 Mass.-%, vorzugsweise von etwa 77 Mass.-%, als günstig erweisen kann, um für moderate Abbrandtemperaturen, aber gleichwohl für eine sehr hohe Leistung zu sorgen. Bevorzugte Anteile an ADN für solche Anwendungen können folglich in der Größenordnung zwischen wenigstens etwa 65 Mass.-% bis etwa 78 Mass.-% oder vorzugsweise bis etwa 77 Mass.-%, insbesondere zwischen wenigstens etwa 70 Mass.-% bis etwa 78 Mass.-% oder vorzugsweise bis etwa 77 Mass.-%, höchst vorzugsweise zwischen wenigstens etwa 75 Mass.-% bis etwa 78 Mass.-% oder vorzugsweise bis etwa 77 Mass.-%, betragen.

**[0019]** Während der erfindungsgemäße Gasgenerator-Treibstoff, wie bereits erwähnt, grundsätzlich in flüssiger Phase vorliegen kann, kann gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung auch vorgesehen sein, dass er als gelförmiger Treibstoff vorliegt und wenigstens einen Gelbildner enthält, welcher zweckmäßigerweise in einem Anteil von etwa 0,1 Mass.-% bis etwa 15 Mass.-%, insbesondere von etwa 0,5 Mass.-% bis etwa 10 Mass.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (d.h. auf die Gesamtmischung aus ADN, Lösungsmittel, Gelbildner und gegebenenfalls vorhandenen Additiven (siehe hierzu weiter unten)), vorhanden sein kann.

**[0020]** Vorteilhafte Vertreter von geeigneten Gelbildnern umfassen Kohlenstoff-Nanoröhren einschließlich funktionalisierter Kohlenstoff-Nanoröhren, insbesondere mit funktionellen Gruppen aus der Gruppe Aminogruppen, Alkylamino-gruppen und anderen funktionellen Gruppen mit einer Basenstärke größer als Ammoniak, und/oder dotierter Kohlenstoff-Nanoröhren, insbesondere stickstoffdotierte Kohlenstoff-Nanoröhren, wie beispielsweise CN<sub>2</sub>-Nanoröhren. Die Kohlenstoff-Nanoröhren ("carbon nanotubes") können als einwandige (single wall), doppelwandige (double wall) oder mehrwandige (multi wall) Nanoröhren und/oder in Form von modifizierten, Seitengruppen aufweisenden Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt werden. Die vorgenannten funktionellen Gruppen solcher Kohlenstoff-Nanoröhren können sich in dem Gasgenerator-Treibstoff zu energetischen ionischen Flüssigkeiten (EIL, energetic ionic liquids) umsetzen:

5  
10  
1520  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

wobei z.B.  $n$  eine Zahl zwischen 0 und 6 ist und  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  aus der Gruppe Wasserstoff (-H), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyl-, Vinyl-, Hydroxyalkyl-, Ether-, Cyanoalkyl-, Azidoalkyl- und Nitromethylgruppen gewählt sind.

**[0021]** Weitere Vertreter von vorteilhaften Gelbildnern umfassen pulverförmige Metalle, Halbmetalle, Metalloxide und/oder Halbmetalloxide, insbesondere auf der Basis von Silicium, wie beispielsweise unter dem Handelsnamen "Aerosil" (Evonik Industries) erhältliche pyrogene Kieselsäure. Die Partikelgröße derartiger pulverförmiger Metalle oder Metalloxide beträgt vorzugsweise zwischen etwa 1 nm und etwa 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen etwa 1 nm und etwa 1  $\mu\text{m}$ .

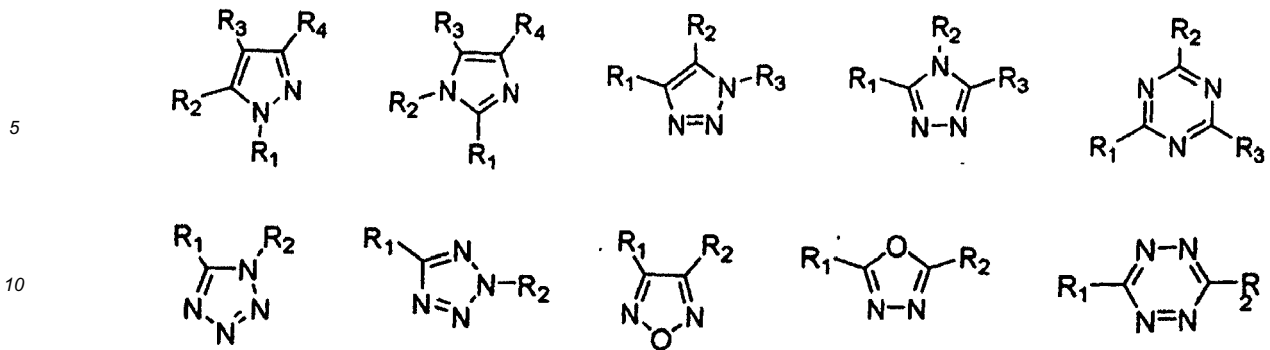
**[0022]** Weitere Vertreter von vorteilhaften Gelbildnern umfassen OH-funktionalisierte, wie insbesondere alkoholische Gelbildner, insbesondere auf der Basis von energetischen Di- und/oder Triolen, wie beispielsweise Glycidyl-Azid-Polymer-Diole (GAP-Diole), sowie polymere Gelbildner, insbesondere mit Stickstoff enthaltenden funktionellen Gruppen, wie auf Isocyanat- und/oder Harnstoffbasis, einschließlich Triazin-Polymeren und polymeren Harnstoffurethanen. Vertreter von geeigneten Harnstoffurethanen sind z.B. aus der DE 199 19 482 A1 sowie DE 102 41 853 A1 bekannt.

**[0023]** Weitere Vertreter von vorteilhaften Gelbildnern umfassen Lösungen von Harnstoffurethanen, welche durch Umsetzung von Mono-, Di- und/oder Polyalkoholen, insbesondere von energetischen Monoalkoholen und/oder Diolen, wie beispielsweise Nitroalkoholen, GAP-Diolen oder dergleichen, mit Diisocyanaten und anschließender Reaktion mit Mono- und/oder Diaminen bzw. Mono- und/oder Dinitraminen einschließlich Mischungen derselben erhalten worden sind, mit ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, IL), insbesondere mit energetischen ionischen Flüssigkeiten (energetic ionic liquids, EIL), als Lösungsmittel.

**[0024]** Zur Herstellung eines solchen Geltreibstoffes wird der Gasgenerator-Treibstoff unter Zusatz eines geeigneten Gelierungsmittels bzw. Gelbildners, insbesondere der vorgenannten Art, geliert, wobei das Gelierungsmittels zweckmäßigerweise möglichst feindispers in die Mischung aus ADN und Lösungsmittel eindispersiert werden sollte, beispielsweise mittels Ultraschall und/oder Eintrag von Scherkräften, z.B. unter Einsatz entsprechender Homogenisatoren, Scheibenrührern (Dissolvern) und dergleichen.

**[0025]** Alternativ oder zusätzlich zu einem Einsatz von Gelierungsmitteln kann vorgesehen sein, dass der Gasgenerator-Treibstoff zur weiteren Verbesserung seiner Tieftemperatureigenschaften, wie insbesondere zur Erniedrigung seines Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes, wenigstens ein Additiv aus der Gruppe der

- Diaminoharnstoffe,
- Oxalhydrazine,
- Acetamide,
- N-Guanylharnstoffsalze,
- Hydrazodicarbonamide,
- Amine, insbesondere mit einer höheren Basenstärke als Ammoniak (d.h. mit einem  $\text{pK}_b$ -Wert kleiner als der von Ammoniak),
- stickstoffhaltigen Heterocyclen, insbesondere aus der Gruppe der Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazine und Oxadiazole, mit wenigstens einer der Strukturformeln



15 enthält, wobei R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> aus der Gruppe der Alkylreste mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen, Allyl-, Vinyl-, Hydroxyalkyl-, Ether-, Cyanoalkyl-, Azidoalkyl-, Nitromethyl-, Amino-, Aminoalkylgruppen und Wasserstoff gewählt ist, einschließlich Pyridin, Pyrrol und deren Derivate,

- ionischen Flüssigkeiten (IL), insbesondere mit einem Dinitramid-Anion,

20 enthält. Geeignete Anteile derartiger Additive zur Schmelzpunktverringern betragen zwischen etwa 0,05 Mass.-% bis etwa 10 Mass.-%, insbesondere von etwa 0,1 Mass.-% bis etwa 5 Mass.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, (d.h. auf die Gesamtmischung aus ADN, Lösungsmittel, dem Additiv zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften sowie gegebenenfalls vorhandenem Gelbildner (siehe hierzu weiter oben) und gegebenenfalls vorhandenen weiteren Additiven (siehe hierzu weiter unten)).

25 **[0026]** Aufgrund ihrer hervorragenden Löslichkeit mit in Ammoniak gelöstem ADN erweisen sich insbesondere ionische Flüssigkeiten mit Dinitramid-Anionen als besonders bevorzugte Additive zur Schmelzpunktverringern, wobei geeignete Kationen solcher ionischer Flüssigkeiten beispielsweise durch N-Quarternisierung entsprechender Stickstoffverbindungen erhalten werden können. Dies kann beispielsweise durch Protonierung und/oder Alkylierung der vorgenannten stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen geschehen, um hieraus ein Kation zu erzeugen. Besonders vorteilhafte ionische Flüssigkeiten stellen dabei beispielsweise 1,4,5-Trimethyltetrazolium-Dinitramid, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-dimethyltetrazolium-Dinitramid, 1-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-5-aminotetrazolium-Dinitramid und 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl-1,2,3-triazolium-Dinitramid einschließlich Isomergemischen der vorgenannten ionischen Flüssigkeiten, Diaminoharnstoff-Dinitramid, Oxalhydrazinium-Dinitramid, 2-Hydroxyethylhydrazinium-Dinitramid, 2-Hydroxyethylammonium-Dinitramid, 2-Azidoethylammonium-Dinitramid, Ethylammonium-Dinitramid und dergleichen dar. Hierunter erweisen sich aufgrund ihrer vorteilhaften Sauerstoffbilanz insbesondere energetische ionische Flüssigkeiten (EIL) als besonders

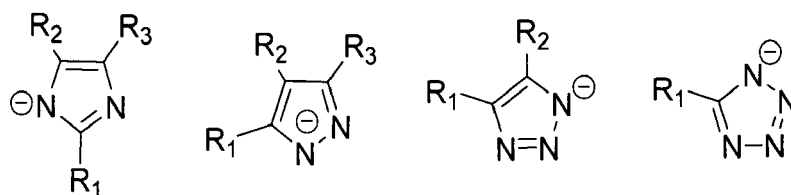
35 geeignet, wie beispielsweise Ethylammonium-Dinitramid mit einer Sauerstoffbilanz von -42,1%. Der Einsatz von protischen ionischen Flüssigkeiten, welche auf einem basischeren Amin basieren als der als Lösungsmittel für das ADN verwendete Ammoniak, bietet im Übrigen ferner die Möglichkeit, das entsprechende freie Amin direkt der Gasgenerator-Treibstoffmischung zuzusetzen und die jeweilige (energetische) ionische Flüssigkeit auf diese Weise in situ zu erzeugen:



45 **[0027]** Der Zusatz von 1,4 Mass.-% 2-Hydroxyethylhydrazinium-Dinitramid (HEHDN) zu einem monergolischen Gasgenerator-Treibstoff aus etwa 75 Mass.-% ADN und etwa 23 Mass.-% Ammoniak ( $\pm 3$  Mass.-%) gemäß Fig. 2 bewirkt beispielsweise eine Verringerung seines Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes um 5°C von etwa -31°C auf etwa -36°C.

50 **[0028]** Darüber hinaus ist grundsätzlich auch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten bzw. Salzen mit anderen Anionen als Dinitramid zur Schmelzpunktniedrigung möglich, wobei im Hinblick auf die Sauerstoffbilanz insbesondere sauerstoffreiche Anionen von Vorteil sind, welche eine hohe Löslichkeit in dem erfindungsgemäße als Lösungsmittel eingesetzten Ammoniak besitzen, wie beispielsweise Anionen aus der Gruppe der Nitrate, Perchlorate, Formiate und Azolate, insbesondere mit Nitro- und/oder Nitramin-Substituenten, wie beispielsweise 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolat, 5-Nitro-1,2,3,4-tetrazolat, 3,4,5-Trinitropyrazolat, 5,5'-Di-nitramin-3,3'-bis(1,2,4-triazol), 1,2,4-Triazol einschließlich deren N-Oxid-Derivaten und dergleichen. Weitere Beispiele für vorteilhafte heterocyclische Anionen von geeigneten ionischen Flüssigkeiten bzw. Salzen umfassen

55



**[0029]** Alternativ oder zusätzlich zu einem Einsatz von Gelierungsmitteln und/oder Additiven zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften kann ferner vorgesehen sein, dass der Gasgenerator-Treibstoff zur Steigerung seiner Sauerstoffbilanz und/oder seiner Leistung wenigstens ein partikelförmiges Additiv zur Leistungssteigerung aus der Gruppe der

- Metalle, insbesondere aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Silicium, Titan, Wolfram, Zirconium und Bor, einschließlich deren Legierungen,
- Metallhydride, insbesondere aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Silicium, Titan, Wolfram, Zirconium und Bor,
- energetische Verbindungen aus der Gruppe der Treib-, Explosivstoffe und Oxidatoren und
- oberflächlich mit wenigstens einem in dem Gasgenerator-Treibstoff unlöslichen Polymer beschichteten ADN-Partikel

enthält. Selbstverständlich können hierbei auch die Metalle, Metallhydride und/oder Oxidatoren oberflächlich mit einem in dem Gasgenerator-Treibstoff unlöslichen Polymer beschichtet sein, um die Langzeitstabilität und somit die Lager- und Förderfähigkeit zu verbessern und die sichere Handhabung zu erleichtern. Beispiele von geeigneten Beschichtungsmaterialien umfassen energetische und/oder fluorierte Polymere oder auch Prepolymere, welche in ammoniakalischen ADN-Lösungen unlöslich sind und vorzugsweise auch nicht quellen, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Copolymere aus Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (fluorierte Ethylen-/Propylenpolymere, FEP), Copolymere aus Tetrafluorethylen (TFE) und Perfluoralkoxyvinylethern (Perfluoralkoxypolymere, PFA), Copolymer aus Tetrafluorethylen (TFE) und Ethylen (Ethylen-Tetrafluorethylen, ETFE) und dergleichen. Von Vorteil sind im Hinblick auf eine große Oberfläche insbesondere weitestgehend sphärische Partikel mit einer Partikelgröße von etwa 50 nm bis etwa 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von etwa 100 nm bis etwa 100  $\mu\text{m}$ . Der Anteil an derartigen partikelförmigen Additiven zur Leistungssteigerung kann vorzugsweise bis zu etwa 40 Mass.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (d.h. auf die Gesamtmischung aus ADN, Lösungsmittel, dem Additiv zur Leistungssteigerung, gegebenenfalls vorhandenem Gelbildner (siehe hierzu weiter oben) und gegebenenfalls vorhandenen weiteren Additiven), betragen. Bei den Treib-, Explosivstoffen und Oxidatoren kann es sich insbesondere dann, wenn sie mit einer polymeren Beschichtung versehen sind, um praktisch beliebige bekannte Treib- und Explosivstoffe sowie Oxidatoren handeln, wie beispielsweise Cyclotetramethylen-tetranitramin (Oktogen, HMX), Cyclotrimethylen-trinitramin (Hexogen, RDX), 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylen (FOX-7, DADE), Ammoniumnitrat (AN) etc. oder auch energetische Mischkristalle und/oder Cokristalle, wie beispielsweise solchen auf der Basis von Hexanitroisowurtzitan (HNIW, CL-20)/Oktogen.

**[0030]** Alternativ oder zusätzlich zu einem Einsatz von Gelierungsmitteln, Additiven zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften, und/oder partikelförmigen Additiven zur Leistungssteigerung kann überdies vorgesehen sein, dass der Gasgenerator-Treibstoff zur Modifikation bzw. Anpassung des Abbrandverhaltens an den jeweiligen Verwendungszweck wenigstens einen Abbrandmodifikator aus der Gruppe der

- Ferrocene,
- Metallsalze, insbesondere mit einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram,
- Komplexsalze, insbesondere mit einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram, und
- metallorganischen Gerüste, insbesondere auf der Basis von Hydrazin, Triazol, Tetrazol, Tetrazin, Nitrat, Perchlorat und/oder Dinitramid mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram,

enthält. Als besonders geeignet erwiesen haben sich in diesem Zusammenhang flüssige Ferrocene, wie beispielsweise Ethylferrocen, die genannten Metall- und Komplexsalze sowie metallorganische Gerüste (metal-organic frameworks, MOF), insbesondere in Form von dreidimensionalen porösen energetischen metallorganischen Gerüsten, welche aus Hydrazin, Triazol, Tetrazol und/oder Tetrazin basieren und somit ferner auch als energetischer Gasspeicher für Ammoniak dienen können. Neben bekannten energetischen dreidimensionalen metallorganischen Gerüsten, wie solchen auf Nitratbasis (S. Li, Y. Wang, C. Qi, X. Zhao, J. Zhang, S. Zhang, S. Pang: "3D Energetic metal-organic frameworks: Synthesis and properties of high energy materials", Angewandte Chemie International Edition (2013), 52 (52),

## EP 3 018 112 A1

14031-14035) und auf Perchloratbasis als Anionen (Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues: "Two-step spin conversion for the three-dimensional compound tris(4,4'-bis-1,2,4-triazole)iron(II)diperchlorate", Inorg. Chem. (1999), 38, 4663), haben sich aufgrund ihrer hervorragenden Verträglichkeit mit ammoniakalischen ADN-Lösungen als besonders vorteilhaft energetische metallorganische Gerüste auf Dinitramidbasis als Anionen erwiesen, wie beispielsweise  $[\text{Cu}(4,4'\text{-azobis}(1,2,4\text{-triazol})_2(\text{Dinitramid})_2)]_n$ ,  $[\text{Cu}(5,5'\text{-bis-}1,2,3,4\text{-tetrazol})_2(\text{Dinitramid})_2]_n$ ,  $[\text{Fe}(4,4'\text{-azo-bis}(1,2,4\text{-triazol})_2(\text{Dinitramid})_2)]_n$  und dergleichen, wobei das Metallion anstelle von Kupfer und/oder Eisen auch aus der Gruppe Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram gewählt sein kann. Als Linker eignen sich neben Triazolen und Tetrazolen z.B. insbesondere auch Tetrazine.

[0031] Nachstehend sind Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäßen monergolischen Gasgenerator-Treibstoffen mit verschiedenen Anteilen an Ammoniumdinitramid wiedergegeben.

### Beispiel 1:

#### [0032]

75,0 Mass.-% ADN,

25,0 Mass.-%  $\text{NH}_3$ .

Sauerstoffbilanz: -15,88%

Massenspez. Impuls ( $I_{sp}$ , frz equilibrium 70:1): 2464 Ns/kg Vol.spez. Impuls ( $I_{sp}$  vol, frz equilibrium 70:1): 3195

Ns/dm<sup>3</sup> Spez. Impuls Vakuum ( $I_{sp}$  vac, frz equilibrium 70:0): 2641 Ns/kg

[0033] Die Abbrandtemperatur beträgt 2377°K bei einem Brennkammerdruck von 70 bar (Expansion gegen Umgebungsdruck); die Abgaszusammensetzung beträgt etwa 44 Mass.-% Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), etwa 54 Mass.-% Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und etwa 2 Mass.-% Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Die Abgaszusammensetzung kann z.B. direkt einer Wasserstoff-Brennstoffzelle als Brennstoff aufgegeben werden.

### Beispiel 2:

#### [0034]

68,0 Mass.-% ADN,

32,0 Mass.-%  $\text{NH}_3$ .

Sauerstoffbilanz: -27,55%

Massenspez. Impuls ( $I_{sp}$ , frz equilibrium 70:1): 2339 Ns/kg Vol.spez. Impuls ( $I_{sp}$  vol, frz equilibrium 70:1): 2810

Ns/dm<sup>3</sup> Spez. Impuls Vakuum ( $I_{sp}$  vac, frz equilibrium 70:0): 2500 Ns/kg

[0035] Die Abbrandtemperatur beträgt 1985°K bei einem Brennkammerdruck von 70 bar (Expansion gegen Umgebungsdruck); die Abgaszusammensetzung beträgt etwa 40 Mass.-% Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), etwa 56 Mass.-% Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und etwa 4 Mass.-% Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Die Abgaszusammensetzung kann z.B. gleichfalls direkt einer Wasserstoff-Brennstoffzelle als Brennstoff aufgegeben werden.

### Beispiel 3:

#### [0036]

64,0 Mass.-% ADN, 16,5 Mass.-%

$\text{NH}_3$  (entsprechend einem Anteil von 79,5 Mass.-% ADN bezogen auf die Mischung bzw. den Mischungsanteil aus ADN und Ammoniak als einzigem Lösungsmittel),

3,0 Mass.-%

1,4,5-Trimethyltetrazolium-Dinitramid als Additiv zur Absenkung des Erstarrungspunktes,

0,5 Mass.-%

multi wall Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) als Gelierungsmittel,

2,0 Mass.-%

GAP-Diol als weiteres Gelierungsmittel und

14,0 Mass.-%

Aluminiumpulver mit PTFE gecoatet (anteilig: 12,9 Mass.-% Al und 1,1 Mass.-% PTFE).

Sauerstoffbilanz:

-24,19%

Massenspez. Impuls ( $I_{sp}$ , frz equilibrium 70:1):

2679 Ns/kg



## EP 3 018 112 A1

(fortgesetzt)

	<u>Vol.spez. Impuls (<math>I_{sp}</math> vol, frz equilibrium 70:1):</u>	3938 Ns/dm <sup>3</sup>
5	<u>Spez. Impuls Vakuum (<math>I_{sp}</math> vac, frz equilibrium 70:0):</u>	2879 Ns/kg
	<u>Abbrandtemperatur:</u>	3103°K bei einem Brennkammerdruck von 70 bar (Expansion gegen Umgebungsdruck).

### 10 Beispiel 4:

**[0037]**

	58,0 Mass.-%	ADN,
15	15,0 Mass.-%	NH <sub>3</sub> (entsprechend einem Anteil von 79,5 Mass.-% ADN bezogen auf die Mischung bzw. den Mischungsanteil aus ADN und Ammoniak als einzigem Lösungsmittel),
	3,0 Mass.-%	1,4,5-Trimethyltetrazolium-Dinitramid als Additiv zur Absenkung des Erstarrungspunktes,
20	0,5 Mass.-%	multi wall Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) als Gelierungsmittel,
	2,0 Mass.-%	GAP-Diol als weiteres Gelierungsmittel und
	21,5 Mass.-%	Aluminiumpulver mit PTFE gecoatet (anteilig: 19,8 Mass.-% Al und 1,7 Mass.-% PTFE).
25	<u>Sauerstoffbilanz:</u>	-29,95%
	<u>Massenspez. Impuls (<math>I_{sp}</math>, frz equilibrium 70:1):</u>	2722 Ns/kg
	<u>Vol.spez. Impuls (<math>I_{sp}</math> vol, frz equilibrium 70:1):</u>	4162 Ns/dm <sup>3</sup>
30	<u>Spez. Impuls Vakuum (<math>I_{sp}</math> vac, frz equilibrium 70:0):</u>	2958 Ns/kg
	<u>Abbrandtemperatur:</u>	3349°K bei einem Brennkammerdruck von 70 bar (Expansion gegen Umgebungsdruck).

### 35 Beispiel 5:

**[0038]**

	63,0 Mass.-%	ADN,
40	15,5 Mass.-%	NH <sub>3</sub> (entsprechend einem Anteil von ca. 80 Mass.-% ADN bezogen auf die Mischung bzw. den Mischungsanteil aus ADN und Ammoniak als einzigem Lösungsmittel),
	2,5 Mass.-%	Ethanolamin zur in situ Erzeugung von Ethanolammonium-Dinitramid (entsprechend der Gleichgewichtsreaktion mit Dinitramid-Anionen im Überschuss) als Additiv zur Absenkung des Erstarrungspunktes,
45	0,5 Mass.-%	multi wall Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) als Gelierungsmittel,
	2,0 Mass.-%	GAP-Diol als weiteres Gelierungsmittel und
50	16,5 Mass.-%	Aluminiumpulver mit PTFE gecoatet (anteilig: 15,2 Mass.-% Al und 1,3 Mass.-% PTFE).
	<u>Sauerstoffbilanz:</u>	-27,54%
	<u>Massenspez. Impuls (<math>I_{sp}</math>, frz equilibrium 70:1):</u>	2685 Ns/kg
55	<u>Vol.spez. Impuls (<math>I_{sp}</math> vol, frz equilibrium 70:1):</u>	3986 Ns/dm <sup>3</sup>
	<u>Spez. Impuls Vakuum (<math>I_{sp}</math> vac, frz equilibrium 70:0):</u>	2907 Ns/kg

(fortgesetzt)

Abbrandtemperatur: 3126°K bei einem Brennkammerdruck von  
70 bar (Expansion gegen Umgebungsdruck).

5

**Patentansprüche**

10

1. Gasgenerator-Treibstoff, enthaltend einen monergolen Treibstoff auf der Basis von Ammoniumdinitramid (ADN) und wenigstens ein Lösungsmittel, wobei der Gasgenerator-Treibstoff wenigstens 65 Mass.-% ADN und höchstens 5 Mass.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält, und wobei wenigstens ein Lösungsmittel von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) gebildet ist.

15

2. Gasgenerator-Treibstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er höchstens 4 Mass.-% Wasser, insbesondere höchstens 3 Mass.-% Wasser, vorzugsweise höchstens 2 Mass.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält.

20

3. Gasgenerator-Treibstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er im Wesentlichen frei von kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln ist.

25

4. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** er im Wesentlichen ausschließlich Ammoniak als Lösungsmittel enthält.

30

5. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens 70 Mass.-%, insbesondere wenigstens 75 Mass.-%, ADN, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Lösungsmittel, enthält.

35

6. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als gelförmiger Treibstoff vorliegt und wenigstens einen Gelbildner enthält, wobei der Gelbildner insbesondere aus der Gruppe

- Kohlenstoff-Nanoröhren einschließlich funktionalisierter und/oder dotierter Kohlenstoff-Nanoröhren,
- pulverförmige Metalle, Halbmetalle, Metalloxide und/oder Halbmetalloxide, insbesondere auf der Basis von Silicium,
- OH-funktionalisierte Gelbildner, insbesondere auf der Basis von energetischen Di- und/oder Triolen, wie Glycidyl-Azid-Polymer-Diole (GAP-Diole),
- polymere Gelbildner, insbesondere mit Stickstoff enthaltenden funktionellen Gruppen, wie auf Isocyanat- und/oder Harnstoffbasis, einschließlich Triazin-Polymeren und polymeren Harnstoffurethanen, und
- Lösungen von Harnstoffurethanen, welche durch Umsetzung von Mono-, Di- und/oder Polyalkoholen, insbesondere von energetischen Monoalkoholen und/oder Diolen, mit Diisocyanaten und anschließender Reaktion mit Mono- und/oder Diaminen bzw. Mono- und/oder Dinitraminen einschließlich Mischungen derselben erhalten worden sind, mit ionischen Flüssigkeiten (IL), insbesondere mit energetischen ionischen Flüssigkeiten (EIL), als Lösungsmittel,

gewählt ist.

45

7. Gasgenerator-Treibstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Gelbildner

- funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren mit funktionellen Gruppen aus der Gruppe Aminogruppen, Alkylaminogruppen und anderen funktionellen Gruppen mit einer Basenstärke größer als Ammoniak und/oder
- stickstoffdotierte Kohlenstoff-Nanoröhren enthält.

50

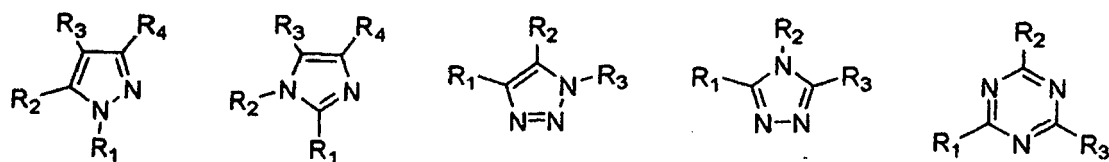
8. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens ein Additiv zur Verbesserung seiner Tieftemperatureigenschaften aus der Gruppe der

55

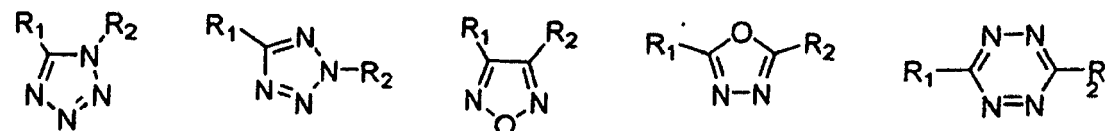
- Diaminoharnstoffe,
- Oxalhydrazine,
- Acetamide,
- N-Guanylharnstoffsalze,

- Hydrazodicarbonamide,
- Amine, insbesondere mit einer höheren Basenstärke als Ammoniak,
- stickstoffhaltigen Heterocyclen, insbesondere aus der Gruppe der Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazine und Oxadiazole, mit wenigstens einer der Strukturformeln

5



10



15

- wobei R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> aus der Gruppe der Alkylreste mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen, Allyl-, Vinyl-, Hydroxyalkyl-, Ether-, Cyanoalkyl-, Azidoalkyl-, Nitromethyl-, Amino-, Aminoalkylgruppen und Wasserstoff gewählt ist, einschließlich Pyridin, Pyrrol und deren Derivate,
- ionischen Flüssigkeiten (IL), insbesondere mit einem Dinitramid-Anion,

20

enthält.

25

9. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens ein partikelförmiges Additiv zur Leistungssteigerung aus der Gruppe der

30

- Metalle, insbesondere aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Silicium, Titan, Wolfram, Zirconium und Bor, einschließlich deren Legierungen,
- Metallhydride, insbesondere aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Silicium, Titan, Wolfram, Zirconium und Bor,
- energetische Verbindungen aus der Gruppe der Treib-, Explosivstoffe und Oxidatoren und
- oberflächlich mit wenigstens einem in dem Gasgenerator-Treibstoff unlöslichen Polymer beschichteten ADN-Partikel

35

enthält.

40

10. Gasgenerator-Treibstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens einen Abbrandmodifikator aus der Gruppe der

45

- Ferrocene,
- Metallsalze, insbesondere mit einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram,
- Komplexsalze, insbesondere mit einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram, und
- metallorganischen Gerüste, insbesondere auf der Basis von Hydrazin, Triazol, Tetrazol, Tetrazin, Nitrat, Perchlorat und/oder Dinitramid mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Hafnium und Wolfram,

50

enthält.

55

11. Verfahren zur Herstellung eines Gasgenerator-Treibstoffes, enthaltend einen monergolen Treibstoff auf der Basis von Ammoniumdinitramid (ADN) und wenigstens ein Lösungsmittel, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens einen Verfahrensschritt aus der Gruppe

- Lösen von ADN in Ammoniak mit einem Anteil an ADN von wenigstens etwa 65 Mass.-% ADN;
- Aufkondensieren von Ammoniak auf ADN mit einem Anteil an ADN von wenigstens etwa 65 Mass.-%; und

## EP 3 018 112 A1

- Aufkonzentrieren einer Mischung aus ADN und Ammoniak auf einen Anteil an ADN von wenigstens 65 Mass.-%, jeweils bezogen auf die Mischung aus ADN und Ammoniak, umfasst.

5 **12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass**

- das ADN in im Wesentlichen wasserfreiem Ammoniak gelöst; und/oder
- im Wesentlichen wasserfreier Ammoniak auf das ADN aufkondensiert; und/oder
- eine Mischung aus ADN und im Wesentlichen wasserfreiem Ammoniak aufkonzentriert

10

wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das ADN mit einem Anteil von wenigstens 70 Mass.-%, insbesondere von wenigstens 75 Mass.-%, bezogen auf die Mischung aus ADN und Ammoniak eingesetzt wird.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasgenerator-Treibstoff geliert wird, wobei insbesondere wenigstens ein Gelierungsmittel nach Anspruch 6 oder 7 eingesetzt wird.

20 **15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass** dem Gasgenerator-Treibstoff

- wenigstens ein Additiv zur Verbesserung seiner Tieftemperatureigenschaften nach Anspruch 8, und/oder
- wenigstens ein partikelförmiges Additiv zur Leistungssteigerung nach Anspruch 9, und/oder
- wenigstens ein Abbrandmodifikator nach Anspruch 10 zugesetzt wird.

25

30

35

40

45

50

55

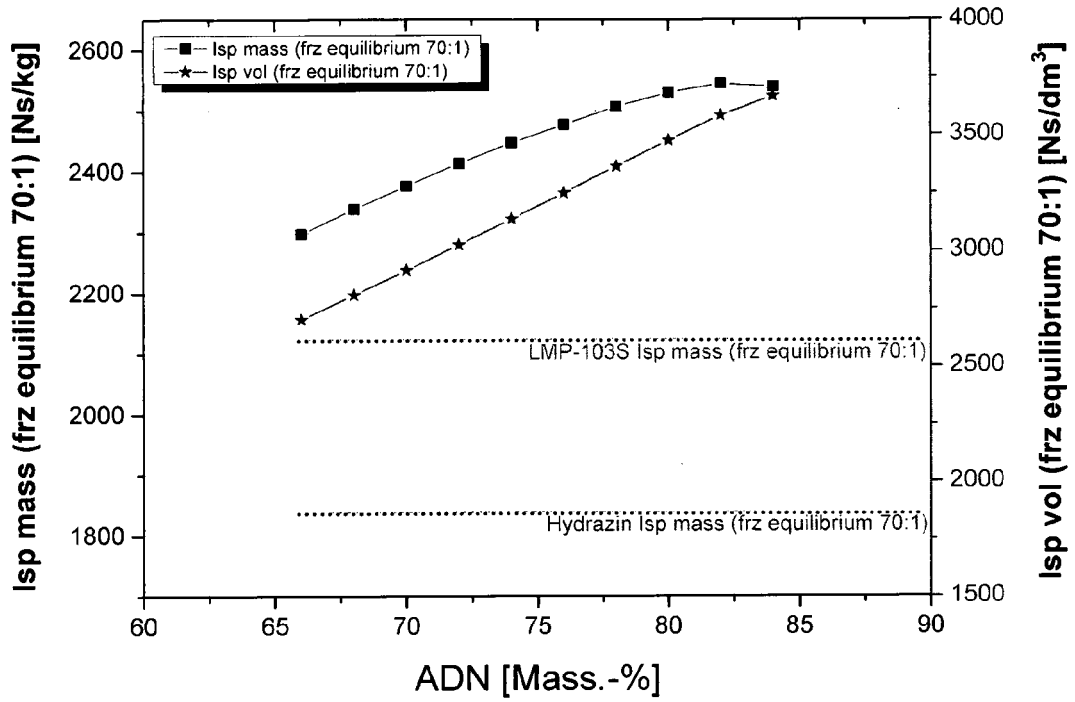


Fig. 1

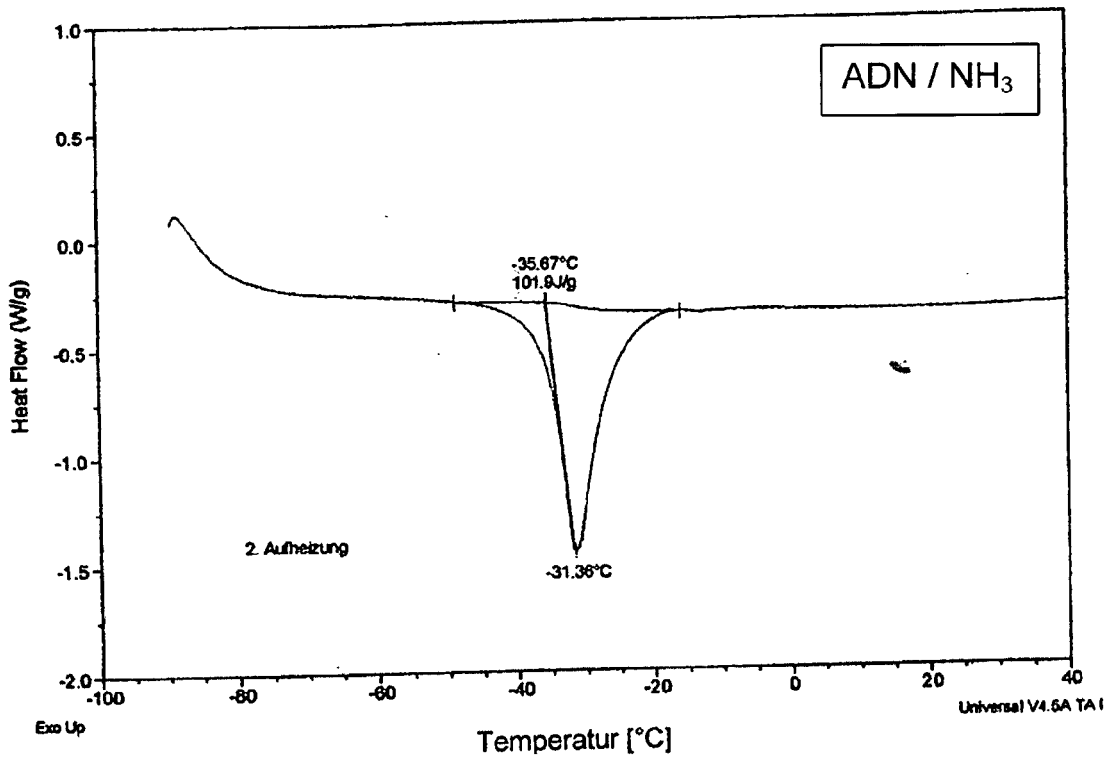


Fig. 2

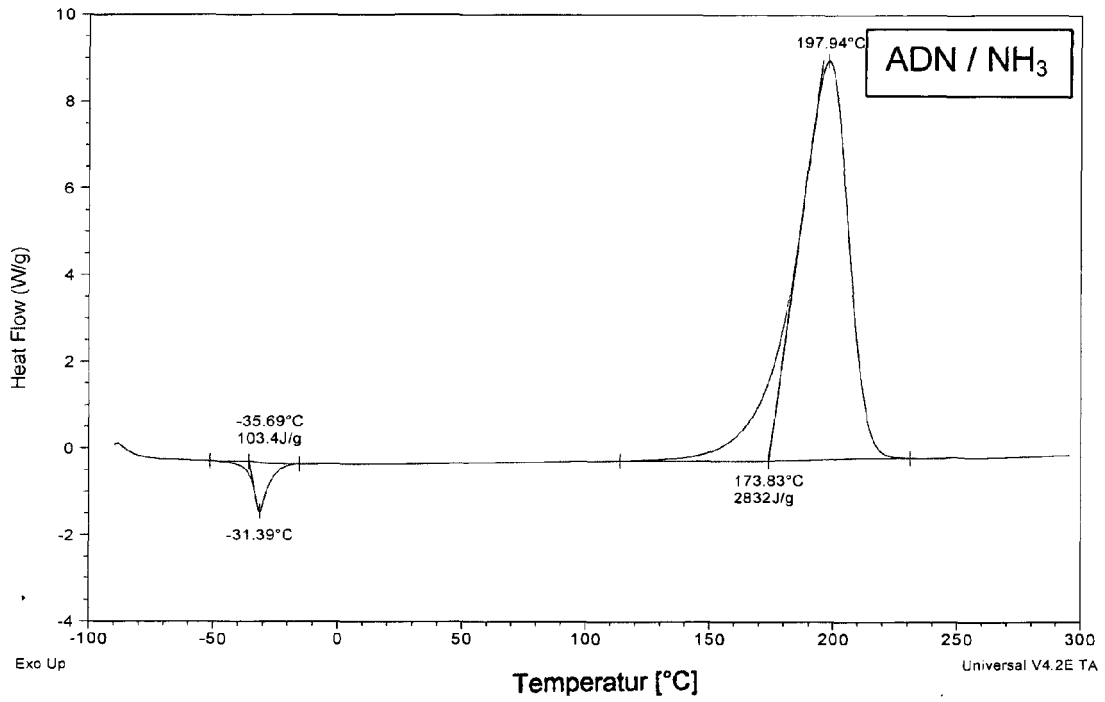


Fig. 3

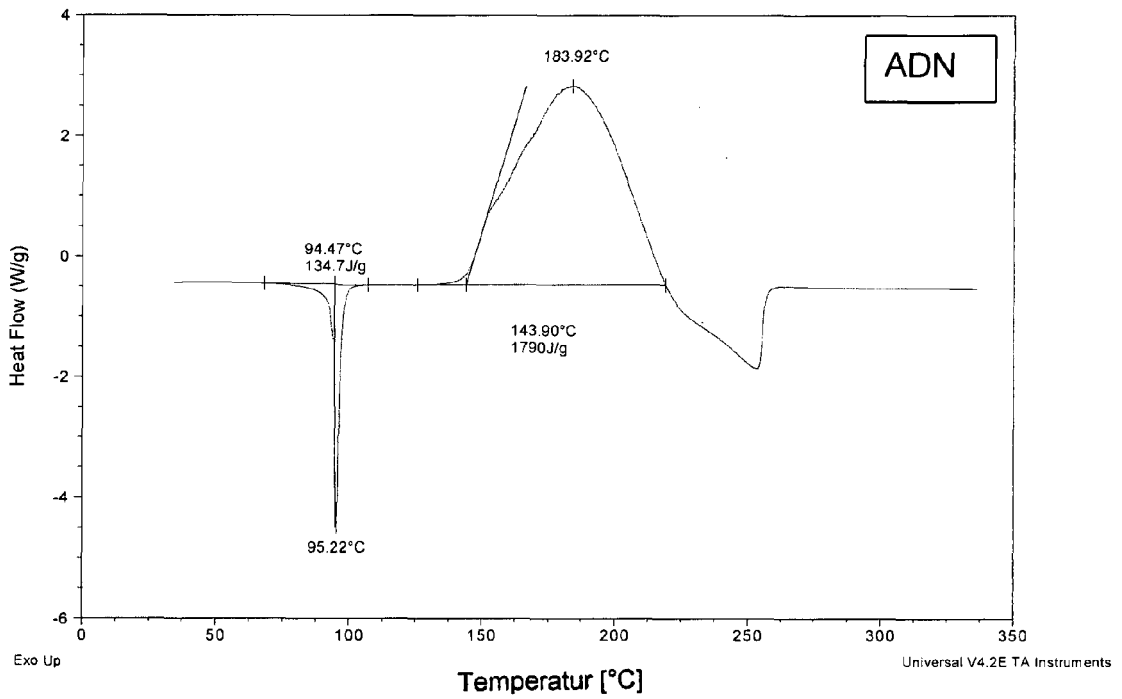


Fig. 4

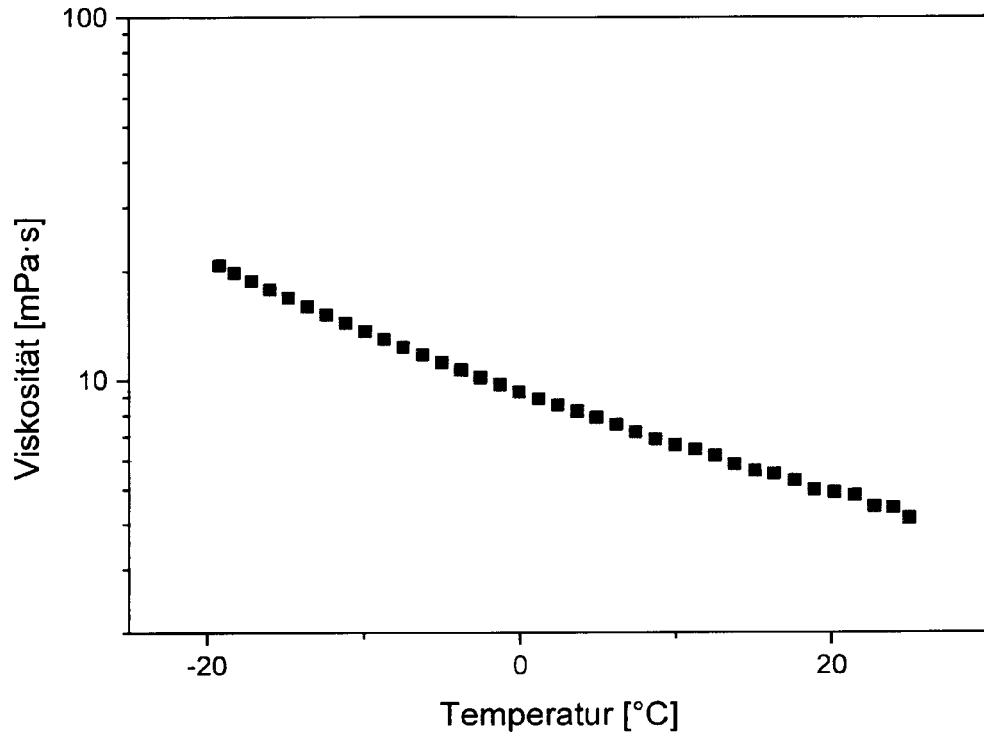


Fig. 5

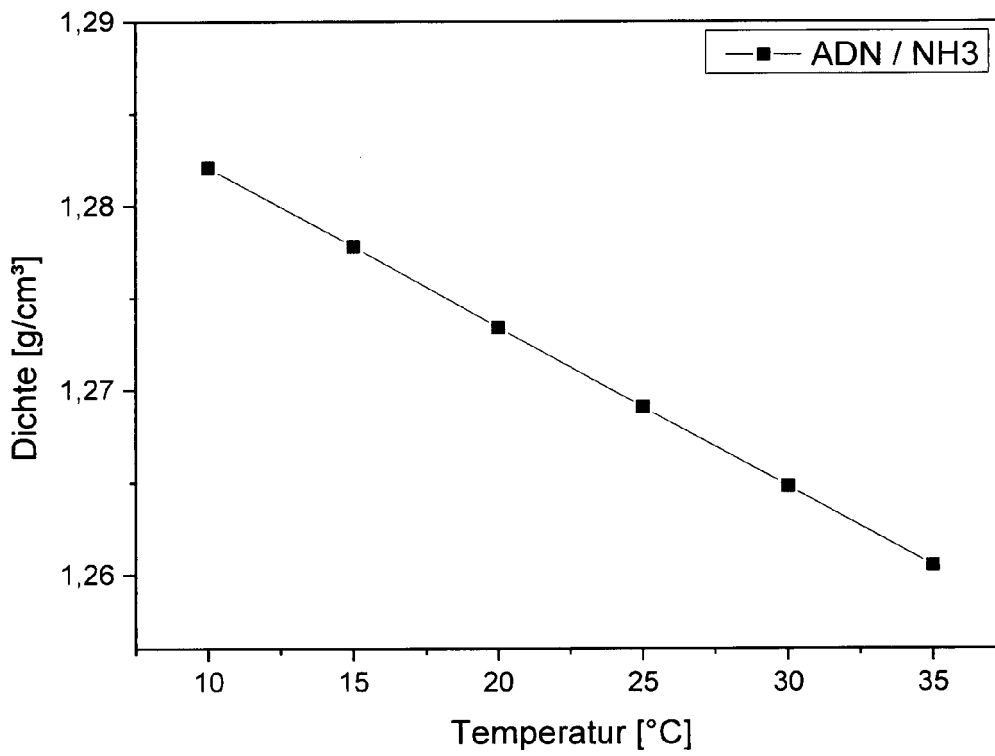


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 15 00 3111

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	RU 2012 144167 A (STAROVEROV NIKOLAJ EVGEN EVICH [RU]) 27. April 2014 (2014-04-27)	1-6,8-15	INV. C06B31/00 C06B47/00 C06D5/00
Y	* WPI abstract *	7	
X	US 5 714 714 A (STERN ALFRED G [US] ET AL) 3. Februar 1998 (1998-02-03) * Beispiele 4, 5 *	1,2,5	
Y	EP 2 662 350 A2 (BAYERN CHEMIE GMBH FLUGCHEMIE [DE]) 13. November 2013 (2013-11-13) * Absätze [0010], [0025] *	7	
A,D	WO 2012/166046 A2 (ECAPS AB [SE]; THORMAEHLEN PETER [SE]; ANFLO KJELL [SE]) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) * Seite 3, Zeile 3 - Zeile 19 *	1-15	
A,D	US 6 254 705 B1 (ANFLO KJELL [SE] ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) * Tabelle 1 *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C06B C06D
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. März 2016</b>	Prüfer <b>Kappen, Sascha</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



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

EP 15 00 3111

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

23-03-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
RU 2012144167 A	27-04-2014	KEINE	
US 5714714 A	03-02-1998	KEINE	
EP 2662350 A2	13-11-2013	DE 102012104087 A1 EP 2662350 A2	14-11-2013 13-11-2013
WO 2012166046 A2	06-12-2012	KEINE	
US 6254705 B1	03-07-2001	AT 243177 T AU 3468000 A BR 0008548 A CN 1341086 A DE 60003429 D1 DE 60003429 T2 EP 1192115 A1 IL 144743 A JP 4536262 B2 JP 2002537218 A NO 20014152 A US 6254705 B1 WO 0050363 A1	15-07-2003 14-09-2000 06-11-2001 20-03-2002 24-07-2003 06-05-2004 03-04-2002 20-06-2004 01-09-2010 05-11-2002 27-09-2001 03-07-2001 31-08-2000

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 60003428 T2 [0003]
- WO 2012166046 A1 [0004]
- WO 0050363 A1 [0005]
- DE 19919482 A1 [0022]
- DE 10241853 A1 [0022]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **S. LI ; Y. WANG ; C. QI ; X. ZHAO ; J. ZHANG ; S.ZHANG ; S. PANG.** 3D Energetic metal-organic frameworks: Synthesis and properties of high energy materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, vol. 52 (52), 14031-14035 [0030]
- **Y. GARCIA ; O. KAHN ; L. RABARDEL ; B. CHANSOU ; L. SALMON ; J. P. TUCHAGUES.** Two-step spin conversion for the three-dimensional compound tris(4,4'-bis-1,2,4-triazole)iron(II)diperoxochlorate. *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, 4663 [0030]