

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931908 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **931908**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C01C 1/18

C06B 31/28

C06B 45/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.04.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.04.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.11.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.05.1992 US 878720

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Orica Explosives Technology Pty Ltd, 1 Nicholson Street, 3000 Melbourne, AUSTRALIA, (AU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Chattopadhyay, Arun Kumar, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kovetettu huokoinen ammoniumnitraatti

Härdad porös ammoniumnitrat

Kovetettu huokoinen ammoniumnitraatti

5 Tämä keksintö koskee ammoniumnitraattipalasten ja -rakeiden kovettamista muihin tärkeisiin fysikaalisiin ominaisuuksiin vaikuttamatta.

10 Eräs ongelma ammoniumnitraattialalla on huokoisuus-tarpeen ja kovuustarpeen välinen kilpailu. Tämä pätee erityisesti paloille ja rakeille, joita käytetään räjäytys-tarkoituksiin. Ammoniumnitraattia voidaan käyttää muihin sovellutuksiin, kuten lannoitteisiin, joissa huokoisuus ei ole tärkeä ominaisuus, itse asiassa se on ei-toivottu ominaisuus. Kovuus on tärkeää lannoitteilla, koska kovuus liittyy liukoiseksitekemisnopeuteen. Sen vuoksi kovuus on tärkeää sekä räjähd- että lannoitesovellutuksissa. Ammat-
15 timiehet tietävät, että yleensä rakeiden kovettaminen varastointi- ja/tai niiden loppukäyttömääränpäihin kuljettamisen tarkoituksiin on ollut tällä alalla ongelma jonkin aikaa.

20 Ammoniumnitraattirakeiden kovuus määritellään yleensä murskauskovuutena, joka testataan pistämällä rae vakiokuormitukseen, kunnes rae murskautuu tai murtuu. Huokoisuus määritellään yleensä hiukkastiheytenä tavalla, joka voidaan mitata elohopeapyknometrialla.

25 Tämä keksintö edistää ammoniumnitraattialaa polymeerien, orgaanisten, epäorgaanisten ja/tai näiden yhdistelmien sovellutuksilla tuottaen tälle alalle tuntematonta kovetettua ammoniumnitraattia. Keksinnön mukaista ammoniumnitraattia voidaan käyttää mihin hyvänsä sovellutukseen, jossa kovuus on tärkeää. Tämä pätee erityisesti rä-
30 jähde- ja lannoitealoja rakeina käyttöä varten.

35 Kovetettu ammoniumnitraatti koostuu yhden tai usean funktionaalisesti aktiivisen polymeerin ja ammoniumnitraatin yhdistelmästä. Funktionaalisesti aktiiviset polymeerit voivat koostua orgaanisista polymeereistä, joiden keskimääräiset molekyyli-massat ovat alueella noin 200 -

700 000. Edullisesti molekyylimassa on noin 10 000 - 200 000. Edullisimmin molekyylimassa on noin 60 000 - noin 150 000. Tämän keksinnön mukaiset polymeerit voidaan yhdistää homologiseksi sarjaksi tai näiden yhdistelmäksi.

5 Tässä alla käyttökelpoisiksi ja toimintakykyisiksi polymeereiksi katsotaan kaikista orgaanisista perheistä olevat polymeerit. Polymeerit, kuten akryylipolymeerit, vinyylipolymeerit, styreenit, polykarbonaatit, metakrylaatit, polypropyleeni, allyylipolymeerit, näiden kopolymeerit, kuten

10 ten maleiinihappoanhydridi ja polystyreeni tai näiden yhdistelmät. Edullisesti akryylipolymeerit, styreenit, polystyreenit tai näiden yhdistelmät. Edullisimmin polystyreeni. Sen polymeerit voivat olla verkkoutuneita, haaroittuneita, lineaarisia, homopolymeereja tai näiden yhdistelmiä.

15

Polymeeriryhmälle aikaansaatu funktionaalinen aktiivisuus voidaan karakterisoida liittyneenä lajina. Liittynyt laji tarkoittaa mitä hyvänsä ryhmää, joka on funktionaalisesti toimintakykyinen polymeeriyksikön sisällä

20 ja/tai siihen liittyneenä, mikä sallii kalvonmuodostuksen ammoniumnitraatin kanssa tai sen päällä, ionisen liittymisen ammoniumnitraatin kanssa, sorption ammoniumnitraatin pinnalle, fysiko-kemiallisen aktiivisuuden ammoniumnitraatin kanssa, näiden yhdistelmät, ja/tai mikä hyvänsä kemiallinen tai fysikaalinen voima, joka sallii ammoniumnitraatin ja minkä hyvänsä tässä edellä mainitun polymeerin välisen yhteyden.

25

Funktionaalinen aktiivisuus on suunnattu ammoniumnitraattikiteiden kanssa liittymiseen. Liittyminen perustuu tässä edellä kuvattuihin toimintakykyisiin mekanismeihin, ja aikaansaa polymeerin ja ammoniumnitraatin välisen yhteyden. Polymeerin ja ammoniumnitraatin välisen yhteyden ei tarvitse olla jatkuva kautta koko polymeeri/ammoniumnitraatti-rajapintojen sallien siten näiden kahden aineen

30 välisen epäjatkuvuuden. On havaittu, että tässä keksinnös-

35

sä tapahtuu jatkuvia ja/tai epäjatkuvia polymeerin ja ammoniumnitraatin välisiä yhteyksiä. Edullisesti yhteys on jatkuvan ja epäjatkuvan yhdistelmä.

5 Funktionaalisesti aktiiviset ryhmät, jotka sallivat yhteyden, koostuvat epäorgaanisia ja/tai orgaanisia lajeja olevista ryhmistä. Epäorgaaninen laji voi koostua yhdistelmästä, jossa on hapestä peräisin olevaa lajia, kuten nitraatteja, sulfaatteja, sulfonaatteja, fosfaatteja, fosfiitteja, fosfonaatteja, ja mitä hyvänsä toimintakykyistä oksiradikaalia ja/tai jaksollisen järjestelmän ensimmäisestä, toisesta ja/tai kolmannesta siirtymämetalliryhmästä peräisin olevaa hapestä johdettua lajia. Edullisesti sulfaatteja, sulfonaatteja, fosfaatteja ja/tai fosfonaatteja. Edullisimmin sulfaatteja ja/tai fosfonaatteja. Orgaaninen 15 laji voi koostua karboksylaateista, amiineista, hydroksyyleistä, kvaternaarisista ammoniumlajeista, ja/tai näiden di- ja/tai tri-yhdistelmistä. Edullisesti karboksylaateista, amiineista ja/tai kvaternaarisista ammoniumlajeista. Edullisimmin amiineista ja/tai kvaternaarisista ammoniumlajeista. Näiden ryhmien edullisia yhdistelmiä ovat sulfo- 20 naatit ja amiinit, sulfonaatit ja karboksylaatit, fosfonaatit ja amiinit, fosfonaatit ja karboksylaatit, sulfaatit ja karboksylaatit, ja näiden yhdistelmät.

Funktionaalisesti aktiivinen ryhmä voidaan lisätä 25 polymeeriin radikaalina tai se voidaan muodostaa sen jälkeen, tai se voidaan lisätä jonain ionilajina, kuten ryhmänä, sen prekursoreina ja/tai näiden kaikkina yhdistelminä. Edullisesti funktionaalisesti aktiivinen ryhmä lisätään polymeeriin radikaalina. Funktionaalisesti aktiivista ryhmää lisätään noin 0,0001 - noin 10,0 paino-% ammonium- 30 nitraatista liuotettuna ennen kiteytyksen aloitusta. Edullisesti funktionaalisesti aktiivista ryhmää lisätään noin 0,0005 - 5,0 paino-%. Edullisimmin funktionaalisesti aktiivista ryhmää lisätään noin 0,01 - noin 1,0 paino-%.

Funktionaalisesti aktiivisten ryhmien suolat, kuten sulfaatti- ja sulfonaattisuolat, voidaan tehdä polymeerin ja funktionaalisesti aktiivisen ryhmän yhdistelmäksi. Edullisia esimerkkejä näistä suoloista ovat yhdenarvoiset suolat, polystyreenisulfonaatti, polyvinyylisulfonaatti, polystyreenisulfonaatti kopolymeroituna maleiinihappoan-

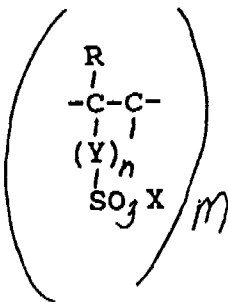
hydridin kanssa.

Polymeerin ja funktionaalisesti aktiivisen ryhmän väliin voidaan mahdollisesti sijoittaa kytkentäryhmä. Kytkentäryhmä voi olla hiilivety, jossa on enintään 8 hiiltä. Vaikka tämä keksintö ottaa huomioon ylärajan 8 hiiltä, voivat edullisesti samoin olla toimintakykyisiä suoraketjuiset, suuremmat kytkentäryhmät. Kytkentäryhmä on tapa pidentää polymeerin ja funktionaalisesti aktiivisen ryhmän etäisyyttä. Tästä pidennyksestä voidaan havaita etuja lisäämällä muuntyyppisiä kytkentäryhmiä, mutta funktionaalisesti ryhmät aikaansaavat samanlaisen toimivuuden.

Eräs tämän keksinnön edullisemmista suoritusmuodoista voidaan esittää seuraavalla kaavalla:

20

25



jossa

Y = kytkentäryhmä

30 R = vety tai metyyliiryhmä

n = 0 - 8

m = kokonaisluku 3 - 3 000

X = alkalimetalli, ammonium, vety

35 Toinen tämän keksinnön etu on sen kalvonmuodostus-
kapasiteetti. Ammoniumnitraattirunkoihin, jotka on muodos-

tettu tekniikan tason mukaisesti, voidaan muodostaa kalvo tämän keksinnön mukaisesti muodostamaan AN-rae-ydin/kuoren, joka on pallomainen tai muun muotoinen, ja jolla on lisääntynyt kovuus. Ydin voi koostua pääasiassa AN:stä tai jostain AN:n ja ammattimiehen tunteman jonkin muun tavallisen räjähteen ja/tai lannoitteen yhdistelmästä. Edullisesti polymeerista peräisin olevan kuoren ominaisuudet voivat vaihdella tuottamaan kuoren, jolla on joustava tiheys ja/tai kovuus. Joustava tiheys tarkoittaa, että etukäteen olemassa olevalle tai muodostuvalle rakeelle voidaan päällystää erilaisia tiheyksiä, joko yhtä ainoaa ja/tai näiden joukkoa. Kuoren tiheys voidaan tehdä joko sopimaan ytimen tiheyteen ja/tai lisäämään tai pienentämään kuoren tiheyttä suhteessa ytimeen. AN-rakeen tiheys on tärkeä ominaisuus tuotteen lopullisessa käytössä räjähteenä. Kuoren tiheysalue voi olla noin 0,5 - noin 1,7. Kuoren tiheyttä voidaan lisäksi muutella päällystämällä AN-rakeen kalvolla useita kertoja aikaansaamaan kuoren, jossa on joko useita saman tiheyden omaavia kalvoja, tai kuoren, jossa on vaihtelevat tiheydet omaavia kalvoja.

Kuoren paksuus voi olla luokkaa 0,1 - useita millimetrejä. Kuorikoostumus voi olla joko funktionaalisesti aktiivista polymeeria tai funktionaalisesti aktiivisen polymeerin ja AN:n yhdistelmää. Kuorikoostumus voidaan yhdistää joko rakeiden tai/tai palasten kanssa. Lisäksi ei vaadita, että polymeerikuoren pitäisi olla jatkuva. Kuten edellä mainittiin, on edullista, että kuori on jatkuvan ja epäjatkuvan kalvon yhdistelmää. Etuja polymeerikuoren lisäämisestä ennalta olemassa olevaan AN-ytimeen havaitaan käsittelemällä uudelleen AN-tuotetta niin, että se voi kestää määrättyjä ympäristötekijöitä, jotka tähän asti olisivat tehneet AN-rungon kaupallisesti käyttökelvottomaksi. Määrätyt ympäristötekijät lyhentävät AN-rakeen käyttöikää, kuten kosteus ja mekaaniset hankaukset, jotka liittyvät varastointi- ja/tai kuljetusympäristöön. Tämä

keksintö aikaansaa lisääntyneen kovuuden käyttöiän pidentämiseksi.

Tätä keksintöä voidaan käyttää myös ydinraerungon valmistukseen. Kuten ammattimiehet tietävät, AN-raerunko valmistetaan AN:n sisäisellä kiteytyksellä rakeen muodostuksen aikana. Funktionaalisesti aktiivista polymeeria lisäämällä rakeen pitäisi pystyä säilyttämään huokoisuutensa ja lisäämään kovuuttaan koko raerungossa. Tämän parannuksen pitäisi aikaansaada samat edellä kuvatut käyttöikäedut, ja lisäksi sen pitäisi aikaansaada tiheysmuuntelun joustavuuden, jonka polymeeri antaa raerungolle.

Edelleen on keksitty edulliseksi sekoittaa keksinnön mukainen tuote dieselöljyn kanssa emulsion muodostamiseksi. AN-rakeet voidaan sekoittaa eri suhteiden, kuten 30, 45, 60 ja 75 %:n, kanssa emulsiokoostumuksia, jotka sisältävät 80 paino-% vesipohjaista AN-nestettä, 0,7 paino-% PIBSA:ta - dietanolijohdannaista, 0,7 paino-% sorbitaanimonoo-oleaattia ja 4,6 paino-% dieselöljyä. Emulsiot voidaan valmistaa alhaisen leikkauksen olosuhteissa ja valmistaa keskimääräiseen kokoon noin 5 µm.

Yleensä tapa yhdistää tämä keksintö on lisätä polymeerisuolaa ja ammoniumnitraattia ("AN") väliaineliuotteeseen, kuten veteen, seoksen tekemiseksi, kuumentaa seosta liukoiseksi tekemiseksi muodostamaan yhdistelmän, dispergoida yhdistelmä jollain tavalla ja jäähdyttää hitaasti ajan myötä huoneenlämpötilaan palojen ja/tai rakeiden muodostamiseksi.

Seuraavaksi keksintöä kuvataan edelleen. Tämän kuvauksen tarkoitus on kuvata keksintöä, eikä sitä ole tarkoitettu keksinnön suoja-alaa rajoittavaksi.

Esimerkki 1

950 g kaupallisesti saatavaa AN:ää (ammoniumnitraattia) lisättiin 40 g:aan vettä, ja 10 g vesiliuosta, jossa on natriumpolystyreenisulfonaattia (SPSS) (noin 0,2 paino-%, molekyylimassa noin 75 000) (saatu yhtiöstä

Aldrich Chemicals, Milwaukee WI), lisätään seuraavaksi vaipalliseen astiaan ja sulatetaan 130 °C:ssa, jolloin muodostuu liuos. Liuos suihkutetaan 1 kg:aan juuri valmistettuja kuumia (50 - 70 °C) AN-rakeita 10 - 15 minuutin aikana lämpövaipallisessa pyörivässä astiassa. Suihkutuksen loppuun saattamisen jälkeen astiaa kuumennettiin 30 - 40 minuutin ajan höyryllä kosteuden poistamiseksi rakeista. Lämpötila alennettiin huoneenlämpötilaan 30 - 40 minuutin aikana. Tällä menetelmällä valmistetuilla AN-rakeilla havaittiin sekä huokoisuutta, lisääntynyt kovuus että vähäinen hauraus.

Esimerkki 2

Käytettiin samaa menetelmää kuin esimerkissä 1, paitsi että AN-liuokseen lisättiin 0,3 paino-% SPSS:ää. Tulokseksi saaduilla AN-rakeilla nähdään samat parannukset.

Esimerkki 3

Käytettiin samaa menetelmää kuin esimerkissä 1, paitsi että vaipalliseen astiaan lisättiin 1187,5 g AN:ää, 50 g vettä ja 12,5 g SPSS:ää, jonka molekyylimassa on noin 130 000 (saatu yhtiöstä National Starch Chemical, New Jersey).

Esimerkki 4

Käytettiin samaa menetelmää kuin esimerkissä 1, paitsi että seokseen lisättiin 15 g 20-%:ista vesiliuosta, jossa oli polyvinyylisulfonaattia (saatu yhtiöstä Air Products, PA), jonka molekyylimassa oli noin 70 000.

Esimerkki 5

Tämä on esimerkki tämän keksinnön käytöstä rakeiden valmistuksessa. Kuumaa liuosta, joka sisälsi 95 paino-% AN:ää, 1 paino-% SPSS:ää (20-%:inen vesiliuos) ja 4 paino-% vettä, valmistettiin tankissa, jonka vetoisuus oli 200 kg 140 °C:ssa. Kuuma liuos voidaan pumpata 8 metrin korkuisen rakeistustornin päällä olevaan tankkiin ja suihkuttaa sitten tärytetyn seulalevyn kautta tuottamaan suih-

kun pisaroista, joiden keskimääräinen halkaisija on 1,7 mm. Näin muodostuneet pisarat putoavat liikkuvan ilmavirran läpi ja kiinteytyvät lennon aikana. Kiinteytynyt pisara on rae.

5 Tämän keksinnön ominaisuuksien tutkimiseen käytettiin seuraavia menetelmiä.

Rakeiden/kappaleen hiukkastiheys mitattiin elohopeapyknometrillä, joka mitattiin yksikössä g/cm^3 . Tämä tekniikka antaa läsnä olevista aukoista puolikvantitatiiviset tulokset. Se on hyvä tekniikka tehtäessä vertailuja näyte/näyte-pohjalta. Näytteet lisätään pidikkeeseen, ja näytteen sisältävään pidikkeeseen pumpataan elohopeaa. Tulokseksi saatua tilavuuseroa, joka saadaan elohopealla näytteen kanssa ja ilman, käytetään näytteen tiheyden määrittämiseen.

15 Murskauskovuus, joka on kovuuden mitta, määritetään sijoittamalla käyttämällä rakeella vakiokuormitusta, kunnes rae murskautuu tai murtuu, ja mitataan yksikössä kg. Tiedot otetaan TSDC Chatilon -laitteella, joka on saatu yhtiöstä Digital Measurement Metrology Inc., Kanada.

20 Hauraus mitataan ammoniumnitraattirungon hankauksenkestolla, joka riippuu kiderakenteen tiiviyydestä rungon pinnalla. Hauraus määritetään hienojakoisen aineksen (rungosta tulevan jauheen) osuudella, joka hienojakoinen aine on muodostunut sen jälkeen kun runko on alistettu ilmasyklonille. Tämä on ammattimiesten tuntema vakio menetelmä ja antaa mitan pinnan kovuudesta.

25 Taulukossa esitetään tulokset tällä keksinnöllä suoritetuista testeistä.

Esimerkki	Murskaus- lujuus	Hauraus	Hiukkas- tiheys
1	5,7 - 6,8	0,5 - 3,5	1,17
3	6 - 6,72	0,5 - 3,5	1,18
4	3,8	5 - 8	

5 Vertailu-
esimerkki

1A	2,1	18	1,23
3A	2 - 3	--	1,46
4A	2 - 3	--	1,46

10

Taulukosta ilmenee, että kovuus tai murskauskovuus kasvaa näytteillä, jotka on käsitelty funktionaalisesti aktiivisilla polymeereillä, koska näytteet pystyivät vastustamaan suurempaa murskauspainoa. Kovuuden lisäys on 2 - 3-kertainen vertailuesimerkkien kovuuteen verrattuna. Huomaa, että keksinnön mukaisten näytteiden tiheys on merkittävästi pienempi kuin vertailunäytteiden, ilmaisten että keksinnön mukaisten näytteiden kovuus ei johdu tiheysseikoista.

15

Patenttivaatimukset:

1. Kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää ammoniumnitraatin ja vähintään yhden funktionaalisesti aktiivisen polymeerin yhdistelmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kovetettu huokoinen ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu funktionaalisesti aktiivinen polymeeri käsittää orgaanisen polymeerin, jonka keskimääräinen molekyylimassa on noin 200 - noin 700 000.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että polymeerin funktionaalinen aktiivisuus johtuu siitä, että se sisältää (a) ainakin yhden epäorgaanisen ryhmän, joka on nitraatti, sulfaatti, sulfonaatti, fosfaatti, fosfiitti tai fosfonaatti; tai (b) ainakin yhden orgaanisen ryhmän, joka on karboksylaatti, amiini, hydroksyyli tai kvaternaarinen ammoniumryhmä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymeeri käsittää akryylejä, vinyylipolymeerejä, styrenejä, polykarbonaatteja, metakrylaatteja, polypropyleeniä, allyylipolymeereja, näiden kopolymeereja, kuten maleiinihappoanhydridiä, ja polystyreeniä tai näiden yhdistelmiä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu yhdistelmä on ydin ja kuori.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuori käsittää polymeerisuolan, joka on polystyreenisulfonaattia, polyvinyylisulfonaattia tai polystyreenisulfonaattia kopolymeroituna maleiinihappoanhydridin kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu ydin

käsittää räjähdde- ja/tai lannoitelaatua olevaa ammonium-nitraattia.

5 8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuori on etukäteen olemassa olevaa ammoniumnitraattirunkoa, esimerkiksi rakeen muodossa, jota konditionoidaan lisäämällä mainittu kuori.

10 9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettu ammoniumnitraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuori on kerroksista koostuva kalvopäällyste, jolla on selektiivisesti ennalta määrätty tiheys ja joka käsittää jatkuvan ja/tai ei-jatkuvan kalvon muodostavia polymeereja.

15 10. Emulsio, t u n n e t t u siitä, että se käsittää jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaista kovetettua ammoniumnitraattia ja dieselmoottoriöljyä.