



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133194

(51) Int. Cl.² C 06 B 45/00

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 1491/70
(22) Inngitt 20.04.70
(23) Løpedag 20.04.70

(41) Alment tilgjengelig fra 26.10.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.12.75

(30) Prioritet begjært 23.04.69, Canada, nr. 049596

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av en stabil, vandig, gelert sprengstoffblanding.

(71)(73) Søker/Patenthaver CANADIAN INDUSTRIES LIMITED,
P.O. Box 10, Montreal 101,
Quebec, Canada.

(72) Oppfinner FALCONER, Errol Linton,
Mont-Saint-Hilaire,
Quebec, Canada.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Fransk patent nr. 1537625, 1557520

133194

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en stabil, vandig, gelert sprengstoffblanding som består av vann, en oksyderende komponent, en brenn- eller sensibilisator komponent og et kolloidalt fortykningsmiddel for dannelsen av en viskøs, pumbbar sprengstoffblanding, idet det kolloidale fortykningsmiddel er en hydroksylert polymer som inneholder vicinale cis-hydroksylgrupper. Mer spesifisert behandler oppfinnelsen en fremgangsmåte for gelering av galaktomannanløsninger og da spesielt galaktomannanfortykket vannbærende sprengstoffblandinger.

Anvendelsen av fortykningsmidler eller geleringsmidler i den hensikt å forhøye viskositeten av vandige blandinger eller vannløsninger har vært kjent i mange år. Vanlig stivelse er et eksempel på et fortykningsmiddel som er meget brukt både til forbruks- og industrielle anvendelser, og det finnes en rekke andre naturlige og syntetiske

133194

produkter til bruk som fortykningsmaterialer. Blant de mest anvendte fortykningsmidler er en gruppe stoffer som generelt er karakterisert som hydroksylerte polymerer inneholdende vicinale cis-hydroksylgrupper. De lettest tilgjengelige polymerer av denne art er de naturlige og syntetiske polymerer som er basert på mannose og galaktose. Således er de i industrien mest anvendte galaktomannaner, guar gummi og lokustbønnegummi. Av passende syntetiske polymerer, karakterisert som hydroksylerte polymerer inneholdende vicinale cis-hydroksylgrupper, har man f.eks. polymeriserte vinyl- og akrylderivater av mannose og galaktose såsom akrylatesteren av galaktose og polyvinylesteren av galakturonsyre.

Samtlige av disse polymerer har den felles egenskap at de gir viskøse oppløsninger i vann. Mengde og type polymergummi som anvendes, vil bestemme tykkelsesgraden og dermed viskositeten av vannet eller den vannholdige blanding som polymerene blir blandet i. Man kan på denne måte tilveiebringe en rekke egenskaper til oppløsningen ved å velge spesielle gummiarter og ved å justere den anvendte mengde samt temperaturen av blandingen. Således har disse gummityper funnet bred anvendelse i tekstil-, næringsmiddel og farmasøytisk industri, og i det siste også i sprengstoffindustrien.

Sprengstoffindustrien har spesielt vært aktiv i å utnytte guarpolysakkaridet som fortykningsmiddel til å øke viskositeten av væsken i de typer vannbærende sprengstoffblandinger som er kjent som sprengstoffslurries. Disse vannbærende eller vandige slurries består hovedsakelig av et oksydasjonsmiddel av det uorganiske oksygenproduserende salt sammen med sensibiliseringsmateriale og/eller brennstoffpartikler suspendert i en viskøs matrise av en mett vandig oppløsning av det organiske saltet. I tillegg kan disse vandige sprengstoffslurries også inneholde andre, ikke-essensielle komponenter for forbedring av de fysikalske egenskaper eller til hjelp i blandingen eller ved forpakningen av sprengstoff. På grunn av den relative sikkerhet i blanding, behandling og transport av disse sprengstoffslurries har man oppnådd økonomiske fordeler både hos produsenten av sprengstoffet og hos forbrukeren. Den fysikalske beskaffenhet av sprengstoffslurriene gjør dem også vel egnet til bulk-transport eller til fabrikasjon i blande- og pumpeapparater montert på lastebil eller traktor. Et mobilt pumpeapparat kan eksempelvis transportere en forblandet slurry direkte til sprengningsstedet hvor slurrien da kan bli levert, vanligvis ved hjelp av pumping, direkte ned i borehullet ved å bruke en tilførselsslange. En kombinert mobil enhet med blanding og pumping gjør samme funksjon med unntakelse av at den aktuelle blandingen av

slurrien fra råmaterialene kan foregå på den mobile enhet.

For å kunne holde slurriens faste partikler i suspensjon og på samme tid beholde passende pumpeegenskaper, er det generelt nødvendig å holde en viskositet i området fra 20,000 til 50,000 centipoise. En slik slurry kan bli tilfredsstillende håndtert ved hjelp av en mekanisk pumpe og vil strøkke gjennom slanger uten nevneverdige vanskeligheter. Imidlertid har en slik sprengstoffslurry den store mangelen at den med letthet kan bli angrepet av vann som måtte være tilstede i borehullet. Vann kan således skade slurrien ved at det fortynner slurrien og bryter den ned som igjen resulterer i en segregering av bestanddelene som kan ødelegge detoneringsprosessen. Det har derfor vært vanlig å tilsette materialer som en ingrediens i en vandig slurry, hvor disse er i stand til å kryssbinde det gummiaktige, polymere fortykningsmiddel til å fremstille en forholdsvis stiv vannresistent gel i borehullet. Fremstillingen av en slik gel gir en rimelig sikkerhet mot angrep fra vann i borehullet, beskytter mot segregering av bestanddelene og bevarer sprengstoffeffektiviteten av slurrien. Det anvendte kryssbindingsmiddel har en utsettende virkning, hvorved slurrien kan pumpes uten vanskeligheter, og kryssbindingen eller geleringsprosessen kan finne sted etter at slurrien har blitt tilført borehullet eller alternativt, til forpakningen i sprengstoffabrikken.

De mest anvendte tilsetningsstoffer for å frembringe kryssbindingen er det hydrogenbundne, hydroksylerte derivat av firverdig bor, femverdig antimon og seksverdig krom. I praksis velger en guargummien som fortykningsmiddel, og de mest anvendte herdemidler i vandige guargummi-systemer er boraks, kaliumpyroantimonat og de løselige kromater og dikromater. Disse kjemiske kryssbindingsmidler reagerer med hydrogenbinding til cis-hydroksylgruppene som finnes i polysakkaridets mannose- og galaktose-enheter, men en trenger generelt en eller flere timer til å fullføre overføringen av den guarfortykkede løsningen til en vannresistent gel. Da det ofte er nødvendig å oppnå en vannresistent gel i en sprengstoffslurry like etter fremføringen av slurrien gjennom en slange til borehullet, har en forsøkt flere metoder for å påskynde geleringsprosessen. Blant disse har vært anvendelse av høyere temperaturer eller ved å tilsette en ekstra mengde av fortykningsmiddel til slurrien like før slurrien pumpes til borehullet eller forpakningen. En forholdsvis ny teknikk som er funnet fordelaktig, består i å inkludere løselige antimon-derivater i slurrien under blande-

prosessen samt til slutt å tilføre kjemiske materialer som kan oksydere treverdig antimon til femverdig antimon. Således kan en oppløse antimontrioksyd eller kaliumantimontartrat i en guarfortykket sprengstoffslurry, hvoretter en kan tilsette ved slutten av blandeprosessen eller ved pumpingen til borehullet eller forpakkingsmaterialet, en tilsvarende ekvivalent vekt med kaliumdikromat i vandig løsning. Denne metode for anvendelse av antimonderivater i en for-blandet slurry er imidlertid ikke uten mangler, og da spesielt i multiprodukt-operasjoner. Dessuten, dersom en på slutten tilsetter et antimonderivat og et oksydasjonsmiddel til slurrien, har en funnet en sen og nedsatt fart på kryssbindingsprosessen, noe lignende det en har erfart med f.eks. når en anvender fint pulverisert kaliumpyroantimonat som kryssbindingsmiddel. I tillegg bør kanskje nevnes mangelen en har i bruken av kaliumpyroantimonat i en vandig sprengstoffslurry ved at de førstnevnte er vanskelige å oppløse i væsker som "passer" med sprengstoffslurrien.

En serie med fortyknings- og geleringsmetoder finnes beskrevet, f.eks. de av Joseph D. Chrisp i U.S. patent nr. 3,202,556, utstedt 24. august 1956, nr. 3,301,723 utstedt 31. januar 1967 og nr. 3,372,072 utstedt 5. mars 1968; av Wesley A. Jordan i U.S. patent nr. 3,251,781 utstedt 17. mai 1966 og av William M. Lyrby i U.S. patent nr. 3,355,336 utstedt 28. november 1967.

Foreliggende oppfinnelse gir muligheter for fjerning av alle fornetningskomponenter fra den fortykkede vandige galaktomannanoppløsning og tillater fornetning av det fortykkede systemet ved hjelp av kun én tilsetning tilslutt av fornetningsmidler uten kompensasjon for fornetningshastigheten som tidligere ble oppnådd med to eller flere atskilte tilførsler. Oppfinnelsen tillater spesielt snarlig fornetning av oppløsninger med cis-hydroksylerte polymerer ved etter-tilsetning av kun én løsning av løselige antimon- og kromatkomponenter.

Således dekker oppfinnelsen en prosess for gelatinering av galaktomannan-gummier som består av å kombinere vann og galaktomannangummi inntil en oppnår likevekt av viskositeten av oppløsningen og deretter gelere den gitte oppløsning ved å tilsette løselige antimon- og kromatstoffer oppløst i en polar væske inneholdende minst 10 vekt-% med et glykolisk materiale utvalgt fra gruppen som består av monomere og oligomere glykoler, sukkeralkoholer og monosakkarider som inneholder frie cis-hydroksylgrupper, og blandinger av disse.

For å kunne gi en bedre forståelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen bringes nedenfor en del eksempler og tabeller hvor sammenligning kan gjøres mellom hittil kjente og anvendte fornetningsmetoder og fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen dekker. For demonstrasjonshensyn refererer de anvendte eksempler seg til vandige uorganiske saltslurries for bruk i sprengstoffprodukter fortykket med galaktomannaner, men det er ikke dermed ment at den viste fremgangsmåte ikke er like anvendelig til hvilket som helst industrielt formål hvor fornetning av cis-hydroksylerte polymerer er av interesse.

EKSEMPEL 1

En vanlig guar-fortykket vandig oppløsning av uorganiske, surstoffinneholdende salter ble fremstilt på følgende måte: 1 vektdel umodifisert guargummi med høy viskositet ble oppslemmet med $1\frac{1}{2}$ vektdeler etylenglykol og deretter godt blandet med 100 vektdeler av en oppløsning inneholdende 50 vektdeler ammoniumnitrat, 20 vektdeler natriumnitrat, 0,3 vektdeler sinknitratheksahydrat, 14,7 vektdeler vann og noen få dråper 2-etylheksanol som skumhindrende middel. Den sist tilsatte oppløsning var først frigjort for luft. Etter en utjevning av viskositeten til blandingen hadde denne en pH på 4,4 og en Brookfield-viskositet på omtrent 30,000 centipoise (spindel nr. 6, 10 o.p.m.) ved 24°C. Deretter ble 100 vektdeler av denne viskøse oppløsning blandet med fornetningsmidler som er vist i tabell I og II. Resultatene er angitt for å demonstrere økningen av viskositeten med tiden som et resultat av anvendelsen av forskjellige kjemiske fornetningsmidler.

TABELL I

Tilsetningsstoff	Kaliumpyroantimonat (fint pulver)			
% tilsatt: (på basis av vekten av den fortykkede guarløsning)	0,005	0,05	0,1	0,4
Viskositet etter				
30 min.	26.000	30.000	32.000	92.000
1 time	--	34.000	44.000	gel
2 timer	28.000	56.000	gel	gel
24 timer	gel	gel	gel	gel

TABELL II

Tilsetningsstoff	$\text{Na}_2\text{CR}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (i vandig oppløsning)				
% tilsatt (på basis av vekten av den fortykkede guaroppløsning)	0,003	0,02	0,15	0,5	0,75
Viskositet etter					
5 min.	--	--	28.000	34.000	38.000
10 min.	--	--	30.000	40.000	64.000
15 min.	26.000	35.000	32.000	58.000	100.000
30 min.	--	38.500	156.000	gel	gel
2 timer	26.000	58.000	gel	gel	gel
24 timer	29.000	124.000	gel	gel	---

En har oppgitt resultatene vist i tabell I og II med den hensikt å vise at ved å tilsette kjente fornetningskjemikalier til guarfortykkede oppløsninger av uorganiske salter, vil det dannes en gel av disse oppløsningene dersom en gir systemet tilstrekkelig tid eller tilstrekkelig med fornetningsmiddel eller begge deler. Det beste resultatet en oppnådde ved å anvende kaliumpyroantimonat, var ved tilsetning av 0,4 vekt-% av tilsetningsstoffet da en gel ble dannet innen 1 time. Med 0,5 vekt-% natriumdikromat ble en gel dannet etter 30 minutter.

EKSEMPEL 2

Til samme slag guarfortykket oppløsning som beskrevet i eks. 1, ble tilsatt to kjente fornetningsmidler, natriumdikromat og kaliumantimontartrat (KAT). Forskjellige mengder av hvert middel ble tilsatt i oppløsningen i flere polare væsker. I ett tilfelle ble midlene tilsatt etter hverandre mens i de andre tilfellene ble midlene tilsatt som en kombinasjon. Resultatene av hver tilsetning på økning av viskositeten er fremstillet i tabell III.

TABELL III

Tilsetningsstoff:		(a) Natriumdikromat (b) Kaliumantimonatrat (KAT)					
% tilsatt: (på basis av vekten av den fortykkede guaroppløsning)		(a) 0,005 (b) 0,005	(a) 0,005 (b) 0,005	(a) 0,1 (b) 0,1	(a) 0,005 (b) 0,005	(a) 0,005 (b) 0,005	(a) 0,005 (b) 0,005
Løsningsvæske:	vann	vann	vann	vann	formamid	DMSO	etylen- glykol
Tilsetnings- metode:	etter hverandre	kombinert	kombinert	kombinert	kombinert	kombi- nert	kombinert
Viskositet etter							
1 min	30.000	26.000	26.000	26.000	26.000	28.000	44.000
3 min.	108.000	--	--	--	--	--	83.000
5 min.	160.000	26.000	26.000	26.000	26.000	31.000	118.000
15 min.	gel	26.000	26.000	26.000	26.000	35.000	gel
24 timer	gel	46.000	gel	60.000	60.000	46.000	gel

133194

Eksamineringen av resultatene vist i tabell III demonstrerer følgende punkter:

- a. Ved å tilsette natriumdikromat og et løselig antimon-salt (KAT) etter hverandre, oppnås en effektiv metode for snarlig fornetning;
- b. Den kombinerte tilsetning av natriumdikromat og KAT i vann, formamid eller dimetylsulfoksyd-oppløsninger viste seg å være ineffektive i å frembringe en rask fornetning;
- c. Den kombinerte tilsetning av natriumdikromat og KAT i glykoloppløsning var meget effektiv i å frembringe en snarlig fornetning.

EKSEMPEL 3

Det har lenge vært kjent at en rekke oksyderingsmidler, såsom kaliumpermanganat eller kalsiumhypokloritt med fordel kan anvendes i tillegg til systemet som et fornetningsfremmende middel. For å demonstrere at en rekke oksydasjonsmidler har liten eller ingen effekt når de brukes i forbindelse med kaliumantimon-tartrat (KAT), ble en væskeblanding fremstilt ved å oppløse i glykol en løsning inneholdende 2,5 vektdeler KAT. Til porsjoner av denne oppløsning ble tilsatt oksydasjonsmidler hvorefter en 0,2 vekt-% av den kombinerte tilleggsblanding ble tilsatt den guarfortykkede oppløsning beskrevet i eks. 1. Resultatene er vist i tabell IV.

TABELL IV

Tilsetningsstoff: 2,5 deler KAT oppløst i etylenglykol med følgende oksydasjonsmidler				
	2,2 Ca(OCl) ₂	1,2 30% H ₂ O ₂	2,5 NaClO ₂	2,5 KMnO ₄
% tilsatt: (på basis av vekten av den fortykkede guaroppløsning)	0,2	0,2	0,2	0,2
Viskositet etter				
1 time	26,000	24,000	26,000	26,000
24 timer	30,000	30,000	50,000	64,000

En eksaminering av resultatene vist i tabell IV demonstrerer at tilsetningen av kjente oksydasjonsmidler til KAT oppløst i glykol kan bli brukt for å øke viskositeten av guarløsning-

en. Geler ble oppnådd med tillegg av 1% av blandingene, men for-
netningsreaksjonen var i samtlige tilfeller forholdsvis sen og
tidkrene.

EKSEMPEL 4

For å demonstrere effekten ved å erstatte noe eller all
glykol med andre polare væsker, ble det oppløst 2,5 vektdeler KAT
og 2,5 vektdeler natriumdikromat i oppløsningssystemer bestående
av en eller flere glykol-, formamid- og dimetylsulfoksyd. Deretter
ble 0,2 vekt-% av tilleggsløsningen kombinert med den typisk
guarfortykkede oppløsning beskrevet i eks. 1. Resultatene er vist
i tabell V nedenfor.

TABELL V

Z										
Tilsetningsstoff: 2,5 KAT og 2,5 natriumdikromat ved vekt oppløst i nedenfor nevnte oppløsningsvæsker										
0,2% totalt tillegg i samtlige tester										
% tilsatt: (på basis av vekten av den fortykkede guaroppløsning)										
vekt-%										
etylen-glykøl	95	70	47,5	25	15	--	47,5	--	--	--
formamid	--	25	47,5	70	80	95	--	--	--	--
DMSO	--	---	--	--	--	--	47,5	47,5	95	95
Viskositet etter										
1 min.	48.000	48.000	40.000	38.000	40.000	28.000	36.000	28.000	28.000	28.000
5 min.	100.000	116.000	104.000	104.000	104.000	28.000	96.000	28.000	31.000	31.000
15 min.	gel	gel	gel	gel	gel	28.000	gel	28.000	gel	35.000

En eksaminering av resultatene vist i tabell V demonstrerer at betydelige deler og opp til 80% eller mer, av etylen-glykol kan erstattes med polare væsker såsom formamid og dimetyl-sulfoksyd. Der hvor glykolen ble totalt erstattet, fikk en kun sen gelatinering når fornetningsmaterialet ble tilsatt. Således er det nødvendig med minst 10 vekt-% glykolisk væske for å oppnå snarlig reaksjon av KAT/natriumdikromat-fornetningsmaterialet.

Det er vist i de foregående eksempler og tabeller at en fornetningskomposisjon bestående av en glykolisk løsning av KAT og natriumdikromat kan anvendes som et enslig terminaltilleggsmateriale til å frembringe snarlig gelatinering av vandige oppløsninger som er blitt gjort tykkere ved hjelp av cis-hydroksylerte polymerer. Relativt snare gelatineringer har hittil kun vært mulig ved påfølgende tilsetning av KAT og natriumdikromat i separate, vandige oppløsninger. Slike tilsetninger av fornetningsstoffer etter hverandre krever betraktelig lengre blandingstid, da to separate operasjoner er nødvendig for å kunne inkorporere de separate ingredienser. I tillegg passer ikke så lett den etter hverandre tilsatte fornetningsmetode til f.eks. blanding og levering av slurrysprengstoffer på stedet. Det gjør derimot metoden med kun én terminal-tilsetning. Det har også vært vist at en større del av den essensielle glykolløsning til fornetningskomposisjonen kan erstattes av andre polare væsker. Fagfolk på området vil sette pris på at et effektivt fornetningsmiddel som beskrevet i denne oppfinnelse, ikke er begrenset til den spesielle foretrukne sammensetning av KAT og natriumdikromat som vist i eksempelene. Tilsvarende effektive fornetningsmidler kan bli fremstilt fra en blanding av hvilket som helst løselig antimonstoff og hvilket som helst løselig kromatmateriale såsom f.eks. kromater eller dikromater av alkalimetaller og ammoniakk og blandinger av disse, i en polar væske bestående av minst 10 vekt-% av et glykolisk materiale. Følgende eksempler og tabeller vil ytterligere demonstrere de spesielle fordeler som tilbys ved oppfinnelse fornetningsmetode samt peke ut spesielle egenskaper av fornetningskomposisjonen.

EKSEMPEL 5

Oppløsninger inneholdende 2,5 vektdeler KAT og natriumdikromat ble fremstilt i (a) 95 vektdeler etylenglykol og (b) et blandet oppløsningsmiddel bestående av 70 vektdeler etylenglykol og 25 vektdeler formamid. Begge oppløsninger ble avkjølt til -40°C . Glykoloppløsningen var helt frossen ved denne temperatur, mens

glykol/formamid-oppløsningen fortsatt var i væskeform. Av dette kan en slutte at for anvendelser ved lave temperaturer, f.eks. blanding på stedet og fylling av borehull om vinteren, vil det være særdeles fordelaktig med en fornetningskomposisjon i en glykol/formamidoppløsning.

EKSEMPEL 6

Oppløsninger inneholdende 2,5 vektdeler KAT oppløst i glykol eller formamid blandet med 2,5 vektdeler natriumdikromat i vann, ble tillaget i forskjellige blandingsforhold som vist i tabell VI nedenfor. Til en typisk guarfortykket oppløsning, som beskrevet i eksempel 1, ble tilsatt 0,2 vekt-% av blandingen. Resultatene er vist i følgende tabell VI.

TABELL VI

(Effekt av vann på oppløsningssystemet)

% tilsatt (på basis av vekten av den for- tykkede gu- aroppløs- ning)		0,2% 2,5 vektdeler KAT, 2,5 vektdeler natriumdikromat-tilsetninger i neden- stående oppløsninger.				
% etylen- glykol	90	70	50	50 ⁺		
Formamid	-	-	-	-	60	
Vann	5	25	45	45	35	
Viskositet etter						
1 min.	48,000	38,000	26,000	36,000	28,000	
5 min.	112,000	86,000	30,000	98,000	28,000	
15 min.	gel	gel	34,000	gel	28,000	
1 time	-	-	40,000	-	28,000	

+ 1% tilsetningsstoff anvendt i stedet for 0,2%

Fra resultatene vist i tabell VI kan en observere at væskefornetningssystemet var mer effektivt i å øke viskositeten når den ble fremstilt i oppløsningssystemer inneholdende lite eller intet vann. En ser også at jo mer vann det er til stede, jo mindre er aktiviteten til fornetningsmaterialet.

EKSEMPEL 7

Tre fornetningsoppløsninger ble laget inneholdende 2,5 vektdeler KAT og 2,5 vektdeler natriumdikromat. Følgende løsnings-systemer ble brukt:

- Løsning A - 95 deler glykol
- Løsning B - 70 deler glykol + 25 deler formamid
- Løsning C - 70 deler glykol + 25 deler vann

Etter lagring i 4 uker ved 24°C ble løsningene testet som fornetningsmidler for den beskrevne guarfortykkede oppløsning fra eks. 1. Løsningene A og B viste seg å være meget aktive, mens løsningen C, som inneholdt en vesentlig andel vann, bare var svakt aktiv.

EKSEMPEL 8

En kan anvende flere erstatningsmaterialer for etylen-glykol ved fornetningsmetoden i henhold til denne oppfinnelse så lenge materialene inneholder cis-hydroksylgrupper i likhet med etylenglykol. Fornetningsløsninger ble tilberedt ved å kombinere 2,5 vektdeler KAT, 2,5 vektdeler natriumdikromat, 50 vektdeler formamid og 20 vektdeler vann. Til denne blanding ble tilsatt 25 vektdeler av komponentene vist i tabell VII, hvorved en i hvert tilfelle fikk summen av de individuelle tilsetninger lik 100del-er. Deretter ble 0,2 vekt-% av hver oppløsning tilsatt den guarfortykkede oppløsning som beskrevet i eks. 1. Resultatene er vist i følgende tabell VII.

TABELL VII

(Erstatningsstoffer for etylenglykol)

% tilsatt: på basis av vekten av den fortykkede guar- oppløsning)		0,2% av tilleggsstoffet inneholdende 2,5 vektdeler KAT, 2,5 vektdeler natriumdikromat				
Sist tilsatte ingrediens	Mannitol	Sorbitol	Laktose	Sukrose	Glyserin	15 Mannitol 10 Sukrose
Viskositet etter						
1 min	26.000	26.000	28.000	26.000	34.000	27.000
5 min.	78.000	78.000	gel	26.000	88.000	104.000
15 min.	gel	gel	gel	28.000	gel	gel

En kan se fra tabell VII at det foregikk en snarlig fornetning og gelering ved alle forsøkene, med unntakelse av når sukrose ble anvendt. Samtlige anvendte komponenter, med unntakelse av sukrose, er monomere eller oligomere glykoler, sukkeralkoholer og monosakkarider inneholdende frie cis-hydroksylgrupper. Dette viser den nødvendige tilstedeværelse av cis-hydroksylgrupper i fornetningsoppløsningene i henhold til oppfinnelsen.

EKSEMPEL 9

I henhold til oppfinnelsen ble en rekke fornetningsoppløsninger tilberedt som vist i tabell VIII nedenfor. Forskjellige mengder av fornetningsoppløsningen ble tilsatt den guarfortykkede løsningen beskrevet i eks. 1, hvorefter viskositetsøkningene ble observert og nedskrevet. Resultatene er vist i følgende tabell VIII.

TABELL VIII

(Anvendelse av økende mengder med hurtige fornetningsmidler)						
Fornetnings- ingredienser vekt - %	Blanding 1	Blanding 2	Blanding 3	Blanding 4	Blanding 5	Blanding 6
KAT	2,5	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	2,5	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Formamid	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Etylenglykol	70,0	70,0	70,0	70,0	65,0	65,0
% tilsatt: (på basis av vekten av den for- tykkede guaroppløsning	0,2	0,4	0,4	0,6	0,2	0,4
Fortykket guaropp- løsning - temperatur						
Opprinnelig viskositet	34.000	34.000	26.000	34.000	34.000	34.000
Viskositet etter						
1 min.	56.000	66.000	60.000	60.000	52.000	56.000
3 min.	100.000	150.000	106.000	120.000	90.000	108.000
5 min.	120.000	gel	132.000	152.000	116.000	134.000
15 min.	+S.gel	gel	gel	gel	gel	gel
24 timer	+R.gel	R. gel	R.gel	R.gel	R.gel	R.gel

⁺S.gel = Bløt gel, ⁺R.gel = Fast gel.

En eksaminering av resultatene vist i tabell VIII viser at kun en moderat økning i viskositeten finner sted ved tilsetning av økende mengder fornetningsoppløsning. En tilleggsobservasjon av blandingen beskrevet i eks. 9 var en kvalitativ eksaminering av blandeeffektiviteten til fornetningsoppløsningen med den guarfortykkede oppløsning. Den dypgrønne fargen til fornetningsoppløsningene viste seg som farvestriper og indikerte hurtigheten av lokal gelatinering. Der hvor større mengder fornetningsstoffer ble anvendt, hadde den lokale gelatinering en tendens til å hindre en effektiv dispergering av fornetningsmidlet i guaroppløsningen.

EKSEMPEL 10

Tilberedelsen av det hurtige fornetningsmiddel i henhold til denne oppfinnelse krever litt mer enn enkel kombinerings og oppløsning av ingrediensene. En enkel tilberedelsesmetode for et kvantum på 45,4 kg besto av følgende trinn. Det ble oppløst 1,1 kg kaliumantimontartrat i 11,3 kg formamid ved hjelp av passende røring og svak oppvarming til under 43°C. Deretter ble 31,8 kg etylenglykol tilsatt uten mer oppvarming. Så ble det tilsatt 1,1 kg natriumdikromat, og blandingen omrørt inntil alt var oppløst, d.v.s. ca. 15 minutter ved 27°C. En fikk en dyp grønn, ugjennomsiktig løsning som ble oppbevart i lukkede glassbeholdere.

I eksemplene 11-14 er demonstrert flere systemer på basis av det hurtige fornetningsmidlet i henhold til oppfinnelsen og hvor en rekke gel-konsistenser er ønsket.

EKSEMPEL 11

En lastebil utstyrt for bulk-transport og pumping av sprengstoffslurries ble pålastet en sprengstoffslurry bestående av 0,6 vekt-% guar gummi og 15,5 vekt-% vann. Sensibiliserende komponenter var 20 vekt-% TNT og 10 vekt-% aluminiumpulver. Lastebilen var utstyrt for koordinert innsprøyting av fornetningsoppløsningen til eks. 10 inn i den pumpede slurry, på basis av 0,4 % av det endelige produkt.

Pumpingen ble utført ved en hastighet av 182 kg sprengstoffslurry pr. minutt, og sprengstoffet ble levert til borehullene gjennom 15,60 m gummislange med en innvendig diameter på 3,8 cm. Slurrien som forlot enden på slangen, var ensartet og herdet til en bløt, utdragbar, delvis vaskeaktig gel. En merket ingen økning i reverstrykket som kunne ha vært forårsaket av fornetningen. Prøver av den pumpede slurry, som den ble levert til borehullet, ble samlet i plastrør hvor de innen få minutter ble

forvandlet til mer faste, elastiske geler. De forpakkede prøvene ble detonert i en diameter på 8,9 cm med en minimumsprimer på 80 gram pentolitt ved 5,6°C.

EKSEMPEL 12

En viskøs oppløsning ble tilberedt ved å blande 485 g vann med en jevn slurry bestående av 5 g meget viskøst guarmel og 0,05 g pentaklorfenol (mikrobiocid) i 10 g etylenglykol. Etter ca. 30 minutter ble det oppnådd en viskositet på 30.000 centipoise. 2 g av fornetningsoppløsningen fra eks. 10, ble tilsatt under heftig røring i 30 sekunder, og den resulterende oppløsning ble hurtig hellet ut på et flatt bord og utjevnet. En herdet filmfolie ble dannet på ca. 5 minutter og kunne avrives fra den glatte overflate. Eksperimentet demonstrerte anvendelsen av oppfinnelsen i området av midlertidig beskyttende bedekningsmaterialer og for impregnering av materialer med ugunstig vann- og gasspermeabilitet.

EKSEMPEL 13

Et luftinneholdende slurrysprengstoff med lav spesifikk vekt, ble tilberedt i laboratoriet. Denne besto av 10 vekt-% aluminiumpulver, 14 vekt-% vann og 0,25 vekt-% meget viskøst guarmel. Etter å ha stått natten over, var den spesifikke vekt 1,22 g/cm³, og viskositeten omtrent 20.000 centipoise. En hurtig herding til en bløt, elastisk gel fant sted etter å ha blandet 100 deler av denne slurry med 0,5 deler av det hurtige fornetningsmiddel, beskrevet i eks. 10.

EKSEMPEL 14

En hellbar slurry ble tillaget ved å blande sammen nitratsalter med 30,0 vekt-%tablettisert TNT, 18 vekt-% vann og 0,8 vekt-% pulverisert psyllium-frøskall og 0,3 vekt-% lett paraffin-olje. En sammensatt blanding av 0,16 vekt-% meget viskøs guarmel med 0,32 vekt-% etylenglykol ble rørt i 15 minutter ved en temperatur på ca. 27°C. Endelig ble det tilsatt en mengde tilsvarende 0,02 % av en 2,5 deler KAT/2,5 deler natriumdikromat som et hurtig fornetningsmiddel og blandet sammen i løpet av 5 minutter. Den ferdige slurry var ensartet av utseende og kunne helles ut ren fra polyetylen-poser.

Selv om den eksakte mekanismen ved herdeprosessen av det hurtige fornetningsmidlet tilhørende denne oppfinnelse ikke er gjort klar, kan en postulere fra de hittil gitte eksempler og tabeller at et kompleks er blitt dannet, hvor 2 molekyler av glykol-

isk materiale er forbundet gjennom en hydroksylert antimonkrombro. Glykolmolekylene kan vedlikeholde den korrekte, steriske konfigurering av nære hydroksyl-terminalgrupper i hydroksometallbroen, og herding av polymeren skjer da som en kombinert prosess med resulterende eliminering av glykolmolekylet.

Selv om en rekke løselige antimon-forbindelser effektivt kan anvendes i fornetningsmidlet i henhold til oppfinnelsen, er mange av disse uoppløselige i den hovedsakelig ikke-vandige væske til fornetningsmidlet. Et eksempel på dette er kaliumpyroantimonat. Det i væskedelen av fornetningsmidlet lettløselige kaliumantimontartrat (KAT) gjør dette materialet den mest riktig valgte løselige antimonforbindelse.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en stabil, vandig, gelert sprengstoffblanding, som består av vann, en oksyderende komponent, en brenn- eller sensibilisator komponent og et kolloidalt fortykningsmiddel for dannelselse av en viskøs, pumpbar sprengstoffblanding, idet det kolloidale fortykningsmiddel er en hydroksylert polymer som inneholder vicinale cis-hydroksylgrupper, k a r a k t e r i s e r t ved at den viskøse sprengstoffblanding tilsettes et tverrbindingsmiddel som omfatter produktet som oppnås ved sammenblanding av en løselig antimonforbindelse og en løselig kromatforbindelse i en polar væske som omfatter minst 10 vekt% av en glykolisk substans utvalgt fra gruppen som består av monomere og oligomere glykoler, sukkeralkoholer og monosakkarider som inneholder frie cis-hydroksylgrupper, og blandinger av disse.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som løselig antimonforbindelse anvendes kaliumantimontartrat.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som løselig kromatforbindelse anvendes et kromat eller dikromat av et alkalimetall eller ammoniakk eller blandinger av disse.