



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200151**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Explosief materiaal alsmede werkwijze voor het stabiliseren daarvan.**

⑤1 Int.Cl³: C06B 31/28.

⑦1 Aanvrager: E.I. du Pont de Nemours and Company te Wilmington, Delaware,
Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8200151.

②2 Ingediend 15 januari 1982.

③2 Voorrang vanaf 16 januari 1981.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 225725 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 augustus 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Explosief materiaal alsmede werkwijze voor
het stabiliseren daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op waterhoudende
explosieve materialen van het waterige suspensietype, omvattende
een verdikte of gegeleerde continue waterige fase welke anor-
ganisch oxyderend zout-, brandstof- en sensibiliseercomponent
5 bevat.

Springmiddelen en explosieve materialen van het gel-
of suspensie-type omvatten anorganische oxyderende zouten,
brandstoffen en sensibiliseermiddelen (een of meer van elk van
deze) opgelost of gedispergeerd in een continue vloeibare,
10 gewoonlijk waterige, fase. Het gehele systeem wordt verdikt en
waterbestendig gemaakt door toevoeging van verdikkingsmiddelen
of geleermiddelen, zoals galactomannanen, welke opzwellen in
water of andere waterige media onder vorming van viskeuze
colloïdale oplossingen of dispersies, gewoonlijk aangeduid als
15 "solen". Verknoping van het galactomannan met een middel zoals
borax, kaliumdichromaat of een antimoon- of bismuth-verbinding
zet het sol om in een stevigere gelvorm doorheen welke de andere
fasen worden gedispergeerd.

Waterhoudende explosieven van het hierboven beschre-
20 ven type zijn bij langdurige opslag, in het bijzonder bij bloot-
stelling aan verhoogde temperaturen, onderhevig aan verslechtering
of degradatie van variërende graad, zoals blijkt uit een ver-
mindering in de viscositeit van solen en een verweking of ver-
mindering in de stevigheid van gelen, of, in uiterste gevallen,
25 uit een nagenoeg verdwijnen van de sol- of gel-struktuur met als
gevolg daarvan scheiding van vaste en vloeibare fasen. De bruik-
baarheid van een gegeven produkt op een willekeurig gegeven tijd-

stip zal afhangen van de mate van de degradatie welke het heeft ondergaan. De afremming van aanmerkelijke verslechtering over langdurige perioden is hoogst gewenst omdat een materiaal dat dunner of weker wordt tijdens bewaring, ofschoon het mogelijk
5 nog bruikbaar is in de verdunde of verweekte toestand als springmiddel of explosief materiaal, van twijfelachtige waarde is op grond van het feit dat een dergelijke toestand een voorbode kan zijn van een meer catastrofale degradatie, zoals vloeistof-scheiding, welke elk moment kan plaatsvinden. De volledige ver-
10 dwijning van de sol- of gelstructuur resulteert in een produkt waarin de andere fasen niet langer gelijkmatig gedispergeerd zijn en waarvoor de weerstand tegen verdunning door water in het boorgat is verloren gegaan. Het resulterend produkt kan moeilijk mossig te hanteren zijn en is mogelijk niet meer betrouwbaar in
15 zijn gedrag. Slappe kunststoffoeliepatronen zijn moeilijk in boorgaten aan te brengen en blijven vaak hangen of vastzitten in het gat. Ook kan het niet mogelijk zijn een slaghoedje aan te brengen in patronen die vloeiend of soepachtig geworden zijn, en het explosieve materiaal kan verloren gaan naar de omgevende
20 formatie wanneer de patronen worden opengescheurd.

De stabiliteit van een explosief materiaal van het suspensietype onder een gegeven stel omstandigheden van tijd en temperatuur hangt af van vele factoren, waaronder het type en de hoeveelheid van het daarin aanwezige verdikkingsmiddel, de
25 verhouding zout/water, de aard van de brandstof of brandstoffen en sensibiliseermiddel of sensibiliseermiddelen die aanwezig zijn, en van de vraag of het verdikkingsmiddel al dan niet verknoot is. Grotere stabiliteit treft men in het algemeen aan bijvoorbeeld bij materialen met een verdikkingsmiddel dat aanwezig
30 is in grotere hoeveelheden en/of in een verknoopte vorm. In sommige gevallen kan het mogelijk zijn de bewaringsstabiliteit of "shelf life" van een gegeven produkt te verbeteren, bijvoorbeeld door wijziging van de aard van de materialen daarin of door verhoging van de hoeveelheid verdikkingsmiddel, maar het
35 kan niet altijd doenbaar zijn zulke veranderingen door te voeren uit een oogpunt van functioneren en/of economie.

Instabiliteit in springstoffen van het suspensietype is tot op heden vaak toegeschreven aan de aanwezigheid van deeltjesvormig aluminium dat gebruikt kan worden als brandstof en/of sensibiliseermiddel. Zo vermeldt het Amerikaanse octrooi-
5 schrift 3.113.059 dat aluminium exotherm reageert met het water in de springstof onder vorming van waterstof, dat een explosie-risico vormt in de oxyderende omgeving en in ieder geval het produkt degradeert als gevolg van de verdamping van water daaruit. De toevoeging van alkalimetaal- of ammoniumfosfaat, bij voorkeur
10 diammoniumwaterstoffosfaat, inhibiteert naar gezegd wordt de vergassing resulterend uit de reactie van aluminium en water. Het Amerikaanse octrooi-schrift 3.367.805 stelt dat inhibitoren, zoals die beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.113.059, synerese kunnen voorkomen of kunnen helpen voorkomen en derhalve
15 het aluminiumbevattende materiaal fysisch stabiliseren. Een stabiliseermiddel van het fosfaattype wordt ook gebruikt in de aluminiumhoudende suspensies van het Amerikaanse octrooi-schrift 3.453.158.

Mannitol en ammonium- en alkalimetaal-fosfaten worden
20 beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 4.207.125 als corrosie inhibitoren welke kunnen worden opgenomen in een verdikt vloeibaar voormengsel voor een explosief materiaal in suspensievorm dat deeltjesvormig metaal moet bevatten.

Het Amerikaanse octrooi-schrift 3.297.502, dat ver-
25 meldt dat de gewenste consistentie en stabiliteit in verdikte waterige explosieven vaak niet worden bereikt in aanwezigheid van reaktieve metalen, stelt voor metallische brandstofdeeltjes te beschermen met een continue voorgevormde deklaag van een olie en een alifatisch monocarbonzuur.

In het Amerikaanse octrooi-schrift 3.445.305 wordt de
30 waterige oplossing van anorganisch oxyderend zout gerapporteerd als wenselijkerwijs een alkaliniteit behoudend ten einde corrosie van apparatuur uit te sluiten en de verontreiniging van springstof te voorkomen, in het bijzonder met betrekking
35 tot ionen zoals die van ijzer, koper, zink en aluminium, welke naar wordt gesteld een geleersysteem zouden inhibiteren of ver-

nietigen.

Ureum wordt in het Amerikaanse octrooischrift 3.713.918 vermeld als gasontwikkeling uit met metaal gesensibiliseerde, verknoopte gegeleerde suspensie-explosieven vertragend, en een fosfaatbuffer is, naar gezegd wordt, belangrijk om tenietdoening van het stabiliserende effect op lange termijn van het ureum te vermijden.

In het Amerikaanse octrooischrift 4.198.253 wordt gezegd dat met guar verdikte suspensies van explosief materiaal die calciumnitraat bevatten, waarvan gezegd wordt dat ze bij verhoogde temperaturen sneller tot degradatie neigen dan die welke vrij zijn van dit zout, stabielere gemaakt kunnen worden door het gebruik van een gesulfoneerd guargomderivaat als verdikkingsmiddel.

De onderhavige uitvinding verschaft een methode voor het stabiliseren van de verdikte of gegeleerde structuur van een waterhoudend explosief materiaal, dat oxydeermiddel-, brandstof- en sensibiliseermiddel-componenten omvat in een verdikte of gegeleerde continue waterige fase, welke methode inhoudt dat men in het explosieve materiaal een stabiliserende hoeveelheid jodide-ion, jodaat-ion of een combinatie van jodide- en jodaat-ionen opneemt. Jodide-ion verdient de voorkeur. Volgens de onderhavige methode worden de stabiliserende jodide- en/of jodaat-ionen opgenomen in het explosieve materiaal door oplossen van een jodidezout, een jodaatzout, waterstofjodide of joodzuur, of willekeurig elke combinatie van de genoemde zouten en zuren, in de waterige fase van het explosieve materiaal, hetzij door toevoeging van het zout of het zuur of de waterige oplossing daarvan aan een waterige vloeistof die de oxydeermiddelcomponent bevat, hetzij aan een sol dat de verdikte waterige vloeistof bevat.

De uitvinding verschaft tevens een verbeterd waterhoudend explosief materiaal verkregen door de methode volgens de uitvinding, welk explosief materiaal omvat (1) oxydeermiddel-, (2) brandstof- en (3) sensibiliseermiddelcomponenten in een continue waterige fase met een verdikte of gegeleerde structuur,

en (4) jodide-ion, jodaat-ion of een combinatie van jodide- en jodaat-ionen als stabiliseermiddel voor de verdikte of gegeleerde structuur, waarbij de sensibiliseermiddelcomponent vrij is van sensibiliserende gasbellen gevormd (a) door de ontleding van waterstofperoxyde wanneer de stabilisator jodide-ion bevat en (b) door de ontleding van hydrazine wanneer de stabilisator jodaat-ion bevat.

De oxydeermiddelcomponent bestaat in wezen uit één of meer "anorganische oxyderende zouten", welke term, zoals hier gebruikt voor het omschrijven van de oxydeermiddelcomponent, zouten van anorganische oxyderende zuren met uitsluiting van joodzuur aangeeft. Eventueel jodaat dat in het explosieve materiaal aanwezig is is slechts in kleine hoeveelheid, vereist om de verdikte of gegeleerde structuur te stabiliseren, aanwezig, zoals hierna zal worden uitgelegd, en maakt geen deel uit van het anorganische oxyderende zout of de anorganische oxyderende zouten, in grotere hoeveelheid gebruikt in de oxydeermiddelcomponent.

De onderhavige uitvinding is gebaseerd op de bevinding dat kleine hoeveelheden jodide- of jodaat-ion de degradatie van verdikte of gegeleerde waterhoudende explosieve materialen inhibiteren, dat wil zeggen die aangeduid als "solen" (viskeuze colloïdale oplossingen, zoals in niet verknoopte systemen) als ook die aangeduid als "gelen" (verknoopte systemen). De verdikte structuur van waterige solexplosieven en de gegeleerde structuur van waterige gelexplosieven hebben een verbeterde stabiliteit of bewaringsduur (in termen van de tijdsduur bij een gegeven temperatuur voordat de structuur tekenen van verslechtering vertoont) wanneer het explosieve materiaal een kleine hoeveelheid jodide- en/of jodaat-ion bevat. Deze verbeterde stabiliteit treft men aan in solen en gelen van variërende samenstelling en is van bijzonder belang in materialen die bijzonder gevoelig zijn voor degradatie, bijvoorbeeld die waarin een polysaccharide verdikkingsmiddel, zoals een galactomannangom, aanwezig is tezamen met fijn verdeeld aluminium, in het bijzonder aluminium van pigmentkwaliteit, of materialen die meerwaardige metaalion-

verontreinigingen bevatten.

De jodide- en/of jodaat-ionen worden in het explosieve materiaal opgenomen door toevoeging van een jodide-zout, een jodaatzout, waterstofjodide, joodzuur of willekeurig elke combinatie van deze zouten en zuren, welke wordt opgelost in de waterige fase van het explosieve materiaal. Deze ver-
bindingen, of een waterige oplossing daarvan, kan worden toegevoegd aan de waterige vloeistof gevormd door oplossen van de oxydeermiddelcomponent in water; of aan het sol dat zich vormt wanneer de waterige vloeistof wordt verdikt. Bij voorkeur worden zij toegevoegd voordat gelering heeft plaats gevonden.

De specifieke bron van jodide- of jodaat-ion die wordt toegevoegd is niet kritisch, mits (a) zij voldoende oplosbaar is in de waterige fase van het explosieve materiaal om de gewenste concentratie van jodide- of jodaat-ion te verschaffen, en (b) zij niet kationen in zodanige concentratie introduceert dat degradatie van het sol of het gel zou worden bevorderd of dat het functioneren van de diverse componenten van het explosieve materiaal zou worden gestoord. Alkalimetaal- en aard-alkalimetaal-jodiden en -jodaten, alsmede ammonium- en alkyl-gesubstitueerd ammonium-jodide en -jodaat kunnen worden toegevoegd en hiervan verdienen de alkalimetaalzouten, in het bijzonder de natrium- en kalium-zouten, om economische redenen de voorkeur.

Zoals wordt getoond in het onderstaande voorbeeld 5 heeft jodide-ion een stabiliserend effect op de verdikte structuur van waterhoudende explosieven indien aanwezig in concentraties benedenwaarts tot 4 ppm, gebaseerd op het gewicht van het explosieve materiaal. Het stabiliserende effect is echter sterker bij hogere jodideconcentraties en derhalve zou bij voorkeur tenminste ongeveer 30 en liefst tenminste ongeveer 60 ppm jodide-ion worden gebruikt. Jodideconcentraties van ongeveer 2% of meer kunnen worden gebruikt, maar er lijkt geen voordeel te zijn verbonden aan percentages boven ongeveer 1%. Derhalve verdient, op grond van economische overwegingen alsmede de bewerkstelligde mate van stabilisatie een jodide-ionconcen-

tratie van ongeveer 0,006 tot 1%, betrokken op het gewicht van het explosieve materiaal, de voorkeur.

Jodaat-ion heeft een stabiliserende werking in concentraties benedenwaarts tot ongeveer 100 ppm (zoals blijkt uit het onderstaande voorbeeld 4), ofschoon bij voorkeur tenminste ongeveer 200 ppm zal worden gebruikt om een grotere stabiliteit te bewerkstelligen. Ofschoon jodaatconcentraties opwaarts tot ongeveer 0,6% kunnen worden gebruikt (voorbeeld 6), zijn er tekenen dat bij hogere concentraties zwaardere omstandigheden van tijd en temperatuur (langere tijd en/of hogere temperatuur) kunnen veroorzaken dat het jodaat wordt gereduceerd tot jood en dat de sol- of gel-struktuur verzwakt worden. Om stabiliteit te verschaffen onder de zwaardere omstandigheden is de jodaatconcentratie bij voorkeur niet hoger dan ongeveer 0,3%, betrokken op het totale gewicht van het explosieve materiaal.

Indien de verdikte of gegeleerde struktuur wordt gestabiliseerd door een combinatie van jodide- en jodaat-ionen kan de totale concentratie daarvan opwaarts tot 2% of meer zijn, zoals hierboven werd aangegeven voor de jodideconcentratie, maar de jodaatconcentratie dient niet meer dan ongeveer 0,6% en bij voorkeur niet meer dan 0,3% te zijn, zoals hierboven werd aangegeven voor de jodaatconcentratie. De totale jodide/jodaatconcentratie is bij voorkeur niet hoger dan ongeveer 1%.

Het is duidelijk dat binnen de hierboven omschreven stabiliseermiddelconcentratietrajekten verschillende concentraties vereist kunnen zijn bij verschillende explosieve materialen van het suspensietype om een gegeven stabiliteitsniveau te verwezenlijken. De reden hiervoor is dat de stabiliteit van de niet geïnhibiteerde verdikte of gegeleerde struktuur varieert met de samenstelling. Bijvoorbeeld, hoe minder verdikkingsmiddel of hoe meer fijnverdeeld aluminium een materiaal bevat hoe meer stabiliseermiddel nodig kan zijn om een geselecteerd stabiliteitsniveau te verwezenlijken. Ook kan de aanwezigheid van meerwaardige metaalionen, zoals het aluminium-ion, of geprecipiteerde aluminiumverbindingen, in het materiaal hogere stabiliseermiddelconcentraties aanbevelingswaard maken.

De onderhavige uitvinding is van toepassing op elk waterhoudend explosief materiaal dat oxydeermiddel-, brandstof- en sensibiliseermiddel-componenten bevat in een verdikte of gegeleerde continue waterige fase. De oxydeermiddelcomponent, welke gewoonlijk tenminste ongeveer 20% van het gewicht van het explosieve materiaal vormt bestaat uit een of meer van de anorganische oxyderende zouten die gewoonlijk worden gebruikt in zulke explosieve materialen, bijvoorbeeld ammonium-, alkali-metaal- en aardalkalimetaal-nitraten en -perchloraten. Specifieke voorbeelden van zulke zouten zijn ammoniumnitraat, ammoniumperchloraat, natriumnitraat, natriumperchloraat, kaliumnitraat, kaliumperchloraat, magnesiumnitraat, magnesiumperchloraat en calciumnitraat. Een voorkeur verdienende oxydeermiddelcomponent bestaat uit ammoniumnitraat, liefst in combinatie met ten hoogste ongeveer 50% natriumnitraat (gebaseerd op het totale gewicht van de anorganische oxyderende zouten), hetgeen een meer geconcentreerde waterige vloeistof oplevert. Bij voorkeur is de concentratie van het oxyderende zout of de oxyderende zouten in de waterige vloeistof zo hoog mogelijk, bijvoorbeeld ongeveer 40 tot 70 gew.% bij kamertemperatuur. Daarnaast kan een deel van de oxydeermiddelcomponent aanwezig zijn in de vorm van een gedispergeerde vaste stof, dat wil zeggen welke aan de vloeistof is toegevoegd en/of welke uit een onverzadigde vloeistof is neergeslagen.

Brandstofcomponenten voor waterhoudende explosieve materialen die een anorganische oxyderende zoutcomponent bevatten zijn algemeen bekend en elk van deze kan worden gebruikt in het explosieve materiaal volgens de uitvinding. Niet-explosieve brandstoffen omvatten zwavel en koolstofhoudende brandstoffen, zoals fijnverdeelde steenkool, gilsoniet en andere vormen van fijnverdeelde koolstof; vaste koolstofhoudende plantaardige produkten, zoals maiszetmeel, houtpulp, suiker, ivoorpalmnootmeel en ampas; en koolwaterstoffen, zoals stookolie, paraffinewas en rubber. In het algemeen kunnen koolstofhoudende brandstoffen opwaarts tot ongeveer 25 en bij voorkeur ongeveer 1 tot 20 gew.% van het explosieve materiaal vormen.

Metallische brandstoffen die aanwezig kunnen zijn
omvatten fijnverdeeld aluminium, ijzer en legeringen van zulke
metalen, bijvoorbeeld aluminium-magnesium-legeringen, ferro-
silicium en ferrofosfor, alsmede mengsels van zulke metalen en
5 legeringen. De hoeveelheid metallische brandstoffen varieert
aanmerkelijk afhankelijk van de betrokken brandstof die gebruikt
wordt en kan opwaarts tot ongeveer 50% van het totale gewicht
van het explosieve materiaal vormen. Bij fijnverdeeld aluminium
bijvoorbeeld wordt gewoonlijk ongeveer 1 tot 20 gew.% gebruikt;
10 ofschoon in bijzondere gevallen opwaarts tot ongeveer 40% kan
worden gebruikt. Bij zwaardere metallische brandstoffen, zoals
ferrofosfor en ferrosilicium wordt gewoonlijk ongeveer 10 tot
30% gebruikt.

In water onoplosbare zelf-explosieve deeltjes, zoals
15 dinitrotolueen, pentaerythritoltetranitraat, cyclotrimethyleen-
trinitramine en mengsels daarvan, kunnen worden gebruikt als
brandstoffen welke tevens als sensibiliseermiddelen werken. Het
verdient echter de voorkeur dat de brandstof- en/of sensibiliseer-
middel-componenten van het explosieve materiaal volgens de
20 uitvinding in plaats van in water onoplosbare explosieve ma-
terialen in water oplosbare explosieve materialen bevatten en
bij voorkeur zouten van salpeterzuur of perchloorzuur afgeleid
van aminen, waaronder de nitraten en perchloraten van alifa-
tische aminen, liefst lager-alkyl-, dat wil zeggen met 1 tot 3
25 koolstofatomen, aminen, zoals methylamine, ethylamine en
ethyleendiamine; alkanolaminen, zoals ethanolamine en propanol-
amine; aromatische aminen, zoals aniline; en heterocyclische
aminen, zoals hexamethyleentetramine. Op basis van beschikbaar-
heid en kosten verdienen de salpeterzuurzouten van lagere alkyl-
30 aminen en alkanolaminen de meeste voorkeur.

Aluminium in vlokform of van pigmentkwaliteit kan
ook aanwezig zijn in de sensibiliserende component.

Bij voorkeur wordt de hoeveelheid brandstofcomponent
zodanig ingesteld dat de totale samenstelling van het explo-
35 sieve materiaal een zuurstofbalans van ongeveer -25 tot +10%
heeft en, met uitzondering van die materialen welke de zwaardere

metallische brandstoffen zoals ferrofosfor en ferrosilicium bevatten, is de zuurstofbalans bij voorkeur tussen ongeveer -10 en +10%. In bijzondere gevallen kan de zuurstofbalans • benedenwaarts tot -40% zijn.

5 In aanvulling op de hierboven vermelde brandstoffen welke in sommige gevallen fungeren als sensibiliseermiddelen kan het explosieve materiaal gedispergeerde gasbellen of holten bevatten welke deel uitmaken van de sensibiliseermiddelcomponent, bijvoorbeeld in een hoeveelheid van tenminste ongeveer 5% van
10 het volume van het waterhoudende explosieve materiaal. Gasbellen kunnen worden opgenomen in het produkt door gas daarin te dispergeren door rechtstreekse injectie, zoals door injectie van lucht of stikstof, of het gas kan worden opgenomen door mechanische roering en het inkloppen van lucht daarin. Een
15 voorkeursmethode voor het opnemen van gas in het produkt is door toevoeging van deeltjes van het materiaal, zoals luchtdragend vast materiaal, bijvoorbeeld microballons van fenolformaldehyde of van glas, perliet of vliegass. Geëvacueerde gesloten
20 schelpen kunnen eveneens worden gebruikt. Ofschoon het gas- of holte-volume dat gebruikt moet worden in een gegeven produkt afhangt van de hoeveelheid en de aard van de andere sensibiliseermaterialen die aanwezig zijn en van de mate van sensitiviteit die in het produkt vereist is zijn voorkeur verdienende gas- of holte-volumes in het algemeen in het traject van ongeveer 3
25 tot 35%. Meer dan ongeveer 50 vol.% gasbellen of holten is gewoonlijk ongewenst voor de gebruikelijke toepassingen waarbij een brisante explosie gewenst is. De gasbellen of holten zijn bij voorkeur niet groter dan ongeveer 300 μ m.

De gasbellen kunnen ook worden opgenomen in het
30 explosieve materiaal door het in situ genereren van gas in de verdikte waterige fase door de ontleding van een chemische verbinding erin. Het gebruik van chemische schuimvorming door middel van waterstofperoxyde en een katalysator voor de ontleding daarvan of door middel van waterstofperoxyde of andere
35 oxydeermiddelen in combinatie met hydrazine kan echter de doeltreffendheid van gewoonlijk gebruikte verdikkingsmiddelen of

geleermiddelen verminderen en dient te worden vermeden. Bij-
voorbeeld beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 3.617.401
het gebruik van waterstofperoxyde en kaliumjodidekatalysator om
gas te produceren in een explosief materiaal in suspensievorm
5 in diepe boorgaten. Voorts beschrijft het Amerikaanse octrooi-
schrift 3.706.607 het gebruik van hydrazine en een oxydeer-
middel zoals waterstofperoxyde dat hydrazine helpt ontleden om
chemisch water houdende explosieve materialen die niet-oxydeer-
bare verdikkingsmiddelen bevatten te verschuimen. Jodaten worden
10 genoemd onder de representatieve oxydeermiddelen die als bruik-
baar worden vermeld in de laatstgenoemde werkwijze. Geen van
deze verschuimingssystemen wordt gebruikt bij het bereiden van
het explosieve produkt volgens de uitvinding.

Zoals hierboven is besproken kan de jodaat-ionconcen-
15 tratie die gebruikt kan worden bij gebruikelijke verdikkings-
middelen zoals guargom in het produkt volgens de uitvinding
zeer laag zijn. Wanneer het explosieve produkt volgens de uit-
vinding zowel hydrazine als een jodaat bevat of zowel waterstof-
peroxyde als een jodide zijn de concentraties van hydrazine,
20 jodaat, waterstofperoxyde of jodide die gebruikt zijn onvol-
doende om een sensibiliserende hoeveelheid gasbellen te produ-
ceren door reactie van jodaat met hydrazine of door de jodide-
gekatalyseerde ontleding van waterstofperoxyde, en derhalve is
het onderhavige produkt vrij van sensibiliserende gasbellen
25 gevormd door deze reacties.

Het verdikkingsmiddel of geleermiddel voor de
continue waterige fase is een polysaccharide, gewoonlijk een
gom of zetmeel. Galactomannanen vormen een van de industrieel
belangrijke klassen van gommen die kunnen worden gebruikt en
30 cassia-gom en guargom zijn de belangrijkste leden van deze
klasse. Guargom verdient de voorkeur. Verknopingsmiddelen
worden bij voorkeur gebruikt bij galactomannangommen om de gel-
vorming te versnellen en om gelvorming mogelijk te maken bij
betrekkelijk lage gomconcentraties. Zulke verknopingsmiddelen
35 zijn algemeen bekend en omvatten borax (Amerikaans octrooi-
schrift 3.072.509), antimoon- en bismuthverbindingen (Amerikaans

octrooischrift 3.202.556) en chromaten (Amerikaans octrooi-
schrift 3.445.305). Zetmeel kan ook als verdikkingsmiddel worden
gebruikt, ofschoon tenminste ongeveer drie maal zoveel zetmeel
als guargom gewoonlijk nodig is. Combinaties van verdikkings-
5 middelen kunnen ook worden toegepast. Gewoonlijk wordt ongeveer
0,1 tot 5% galactomannan, gebaseerd op het totale gewicht van het
materiaal, toegepast.

Zoals gebruikelijk in water houdende explosieve
materialen bevatten de explosieve materialen volgens de uit-
10 vinding tenminste ongeveer 5 en in het algemeen niet meer dan
ongeveer 30 gew.% water. Bij voorkeur is het watergehalte in een
traject van ongeveer 8 tot 20 gew.% betrokken op het totale
materiaal.

In de volgende toelichtende voorbeelden zijn delen en
15 percentages naar gewicht.

Voorbeeld 1

Vier verschillende watergeleexplosieven volgens de
uitvinding werden bereid, waarvan twee jodide-ion bevatten,
terwijl de andere twee jodaat-ion bevatten.

20 Kaliumjodide of -jodaat werd opgelost in een waterige
oplossing (vloeistof) van ongeveer 73 gew.% monomethylamine-
nitraat (MMAN), die op een temperatuur van 79 - 82°C was; en
deze vloeistof werd gecombineerd in een mengvat met een waterige
oplossing (vloeistof) van ongeveer 75 gew.% ammoniumnitraat,
25 eveneens op 79 - 82°C. De pH van de gecombineerde hete vloe-
stoffen werd bijgesteld tot ongeveer 4,0.

De volgende vaste stoffen werden in de vloe-
stoffen gemengd: stearinezuur, ammoniumnitraatprillen,
gilsoniet, perliet en gehakt aluminiumfoelie met een zodanige
30 grootte dat 100 gew.% van de deeltjes door een 30 mesh zeef
gingen en 92% werden tegengehouden door een 100 mesh zeef
(Tyler-zeef). Een mengsel van natriumnitraat en hydroxypropyl-
gesubstitueerde guargom werd toegevoegd en het mengen werd
3 tot 5 minuten voortgezet tot verdikking werd waargenomen.
35 Aluminium van pigmentkwaliteit werd toegevoegd aan het verdikte
mengsel (sol) en de menging voortgezet tot het aluminium goed

gemengd was. Dit aluminium was ontstoft vlokvormig aluminium bekleed met stearinezuur en met een typisch specifiek oppervlak van 3 tot 4 m²/g. Een waterige suspensie van kaliumpyroantimonaat (een verknopingsmiddel) werd toegevoegd 6,5 tot 7 minuten na de
 5 toevoeging van de guargom, de menging werd gedurende nog een minuut voortgezet en het produkt werd afgevoerd in polyetheenpatronen. De uiteindelijke pH was 5,0 tot 5,3.

100 Delen van het resulterende gel bevatten:

	<u>Bestanddeel</u>	<u>Dln</u>
10	Ammoniumnitraat	51,6 (47,9 toegevoegd als prillen)
	Natriumnitraat	10,0
	MMAN	23,7
	Water	10,0
15	Aluminium van pigment-kwaliteit	2,0
	Aluminiumfoelie	1,0
	Gilsoniet	1,7

De gelen bevatten tevens 1 deel guargom, 0,04 delen stearinezuur en 0,0074 delen kaliumpyroantimonaat per 100 delen
 20 van de bovenstaande "basessamenstelling", en voldoende perliet om een dichtheid van 1,20 - 1,23 g/cm³ te verschaffen. Gel 1-A bevatte 0,040 delen en gel 1-B 0,160 delen kaliumjodide (respectievelijk 0,031 en 0,122 delen jodide-ion) op dezelfde basis. Gel 1-C bevatte 0,052 delen en gel 1-D 0,207 delen
 25 kaliumjodaat respectievelijk 0,043 en 0,169 delen jodaat-ion) op dezelfde basis.

Naast de gelen 1-A t/m 1-D werd een controlegel bereid als hierboven beschreven maar zonder toevoeging van kaliumjodide of -jodaat.

30 Alle vijf de gelen werden 13 weken bewaard bij 49°C. Alle gelen in een diameter van 5 cm detoneerden voor en na bewaring bij 3400 - 3600 m/sec. bij ontsteking bij -12°C door een nr. 6 elektrische ontstekingsinrichting.

35 De gelsterkte werd met de hand geëvalueerd door op dezelfde wijze gedimensioneerde gelsneden te controleren op

stevigheid en weerstand tegen scheuren en samendrukken. Alle gelen waren sterk en stevig voorafgaande aan de bewaring.

Na de bewaring hadden de gelen 1-A, 1-B, 1-C en 1-D nog een significante graad van gelstructuur, terwijl het
5 controlegel nagenoeg geen gelstructuur meer had en in wezen een dikke soep was. De jodide- en jodaat-houdende gelen hadden meer body, veerkracht en stevigheid dan het controlegel. De gelsterkte was, in afnemende volgorde, als volgt:

$$1-A = 1-B > 1-C > 1-D > \text{controle}$$

10 Ofschoon jodide-ion en jodaat-ion beide geldegradatie inhibiteerden gaf jodide-ion een grotere mate van gelstabiliteit dan jodaat-ion bij de gebruikte inhibitorniveau's.

Voorbeeld 2

De in voorbeeld 1 beschreven procedure werd herhaald,
15 uitgezonderd dat de ammoniumnitraatvloeistof, het aluminium, het gilsoniet en het stearinezuur werden weggelaten. Adipinezuur werd toegevoegd tezamen met de ammoniumnitraatprillen en het perliet.

De gelen hadden de volgende basissamenstelling per
20 100 delen gel:

Ammoniumnitraat (toegevoegd als prillen)	32,7
Natriumnitraat	14,8
MMAN	38,3
Water	14,2

25 Daarnaast bevatten de gelen 1 deel guargom, 0,015 delen adipinezuur en 0,0091 delen kaliumpyroantimonaat per 100 delen van de bovengenoemde "basissamenstelling" en voldoende perliet om een dichtheid van 1,02 tot 1,05 g/cm³ te verschaffen. Gel 2-A bevatte 0,023 delen, gel 2-B 0,057 delen en gel 2-C
30 0,113 delen kaliumjodide (respectievelijk 0,018, 0,044 en 0,086 delen jodide-ion), op dezelfde basis. Gel 2-D bevatte 0,073 delen en gel 2-E 0,146 delen kaliumjodaat (respectievelijk 0,060 en 0,119 delen jodaat-ion), op dezelfde basis.

De gelen 2-A t/m 2-E en twee controlegelen (die
35 hetzelfde waren als deze, uitgezonderd dat ze geen jodide of jodaat bevatten) werden geëvalueerd als beschreven voor de gelen

van voorbeeld 1. Alle verse gelen in 3,8 cm diameter detoneerden bij ongeveer 3600 - 3700 m/sec. bij ontsteking bij -7°C met behulp van een nr. 6 elektrische onstekingsinrichting.

Na 5,5 weken bij 49°C waren alle KI- en KIO_3 bevattende gelen sterker dan de beide controlegelen. De gelen hadden de volgende sterkterangorde:

$2\text{-C} > 2\text{-B} > 2\text{-A} > 2\text{-E} = 2\text{-D} > \text{controle 1} > \text{controle 2}$

Na 10,5 weken bij 49°C hadden de gelen dezelfde rangorde, ofschoon enige verweking werd opgemerkt. Gel 2-E vertoonde tekenen van joodontwikkeling en gepaard daarmee gaande verlies aan sterkte.

Ofschoon jodide-ion en jodaat-ion beide de gel-degradatie inhibiteerden verschaftte opnieuw het jodide-ion een grotere mate van gelstabiliteit dan het jodaat-ion bij de gebruikte inhibitorniveau's.

Voorbeeld 3

De in voorbeeld 1 beschreven procedure werd herhaald ter bereiding van twee verschillende gelen (3-A en 3-B) met de uitzondering dat kaliumjodide werd opgelost in de ammonium-nitraatvloeistof, welke werd verwarmd tot 60°C , en dat de MMAN-vloeistof en het aluminiumfoelie werden weggelaten. Twee controlegelen werden eveneens bereid. Deze waren hetzelfde als de gelen 3-A en 3-B, uitgezonderd dat ze geen kaliumjodide bevatten.

100 Delen van elk gel bevatten:

<u>Bestanddeel</u>	<u>Delen</u>
Ammoniumnitraat	65,7 (20,2 toegevoegd als pillen)
Natriumnitraat	11,1
Water	15,2
Aluminium van pigment-kwaliteit	4,0
Gilsoniet	4,0

De gelen bevatten tevens 0,50 delen guargom (niet-gederivateerd), 0,08 delen stearinezuur en 0,0038 delen kaliumpyroantimonaat per 100 delen van de bovengenoemde "basis-samenstelling", en voldoende perliet om een dichtheid van

1,18 - 1,21 g/cm³ te verschaffen. Gel 3-A bevatte 0,057 delen en gel 3-B 0,114 delen kaliumjodide (respectievelijk 0,044 delen en 0,087 delen jodide-ion), op dezelfde basis. Alle gelen in een diameter van 5 cm detoneerden bij ongeveer 3300 m/sec. bij
5 ontsteking bij 10°C met een nr. 8 elektrische ontstekings-inrichting.

Na een week op 49°C waren de gelen 3-A en 3-B beide stevig, droog en sterk, terwijl de twee controles volledig waren gedegradieerd tot een soep, met vloeistofafscheiding.

10 De volgende voorbeelden, 4 tot 8, laten het effect zien van jodide- en jodaat-ion in niet-verknoopte verdikte waterhoudende explosieve materialen volgens de uitvinding (solen). De stabiliteit van de solen werd instrumenteel ge-evalueerd door meting van de viscositeit ervan met een Brookfield
15 RVF viscometer werkend bij 20 omwentelingen per minuut.

Voorbeeld 4

Kaliumjodaat werd toegevoegd aan 400g van een verzadigde vloeistof bestaande uit 35,8% ammoniumnitraat, 10,5% natriumnitraat, 39,2% MMAN en 14,5% water in een 600 milliliter
20 roestvrij stalen houder. De vloeistof werd verwarmd tot 40 tot 60°C onder roeren om het jodaat op te lossen, daarna afgekoeld tot 26 - 27°C, overgebracht in een 800 ml kunststofhouder en de pH bijgesteld tot 5,0.

4g Hydroxypropyl-gesubstitueerde guar gom werd lang-
25 zaam toegevoegd aan de vloeistof, welke werd geroerd op ongeveer 1000 omwentelingen per minuut met een driebladige propeller met steel. Het roeren met deze snelheid werd voortgezet gedurende 15 seconden nadat alle guar gom was toegevoegd en daarna werd het mengsel geroerd op 500 omwentelingen per minuut gedurende
30 3,75 minuten. Het mengsel werd daarna overgebracht in een 400 ml kunststofhouder en geplaatst in een waterbad op 49°C gedurende 12 minuten om hydrateren van de guar gom en vorming van een verdikte sol toe te laten, na welke tijd het sol snel werd geroerd gedurende 30 seconden met een dubbele propeller-
35 steel. 8g Van het aluminium van pigmentkwaliteit, beschreven in voorbeeld 1, werd daarna toegevoegd aan het geroerde sol en

het roeren werd voortgezet gedurende 1,5 minuten bij een snelheid voldoende om een vortex te handhaven in het verdikte sol.

Vijf verschillende solen werden gemaakt, elk met een andere kaliumjodaatconcentratie. Twee controlesolen werden eveneens gemaakt, welke beide geen jodaat bevatten, en een waarvan (controle-sol 2) geen aluminium bevatte. De solen werden bedekt met kunststoffoelie en geplaatst in een waterbad op 49°C gedurende 2 weken. De soldegradatie werd bepaald door de vermindering in viscositeit gemeten na 312 uren. De resultaten waren als volgt:

				Viscositeit (cP) van sol na	
Sol nr.		KIO ₃ (g)	IO ₃ ⁻ (%)	1 h	312 h
15	4-A	0,062	0,012	12890	5015
	4-B	0,123	0,024	13465	5615
	4-C	0,308	0,061	13545	5455
	4-D	0,62	0,123	13110	6145
	4-E	1,23	0,244	13000	7265
20	Controle - sol 1	-	-	14195	4415
	controle - sol 2*	-	-	13400	6315

* Al - vrij

De resultaten laten zien dat, terwijl alle verse solen viscositeiten van ongeveer 13000 tot 14000 cP hadden, na 312 uren controlemengsel 1, dat aluminium maar geen jodaat-ion bevatte, een viscositeit van slechts 4415 cP had, in contrast met de jodaathoudende gealuminiseerde solen, die viscositeiten van 5015 - 7265 cP hadden, hetgeen wijst op de stabiliserende werking van het jodaat-ion op het gealuminiseerde materiaal, waarbij een toenemende viscositeit (en stabiliteit) resulteerde bij toenemende jodaatconcentratie in het traject van 0,012 tot 0,244%.

De resultaten laten ook zien dat een niet-gealumineerd guar-verdikt sol (controle-sol 2) eveneens degradeert bij

bewaring op 49°C gedurende 312 uren, maar niet zo sterk als een geälmuniseerd sol. Jodaat-ion in concentraties van 0,123 en 0,244% (de solen 4-D en 4-E) verbeterde de stabiliteit van het geälmuniseerde sol zodanig dat het gelijk aan of beter dan het niet-geälmuniseerde sol was.

Voorbeeld 5

De bereidings- en test-procedure beschreven in voorbeeld 4 werd herhaald, uitgezonderd dat kaliumjodide werd gebruikt in plaats van kaliumjodaat. Ook werd een meer reaktieve vorm van aluminium van pigmentkwaliteit gebruikt. Twee verschillende series solen werden gemaakt. In de ene serie, serie II, werd het roeren gedurende 15 seconden nadat de guar gom was toegevoegd uitgevoerd bij 800 omwentelingen per minuut in plaats van 1000 omwentelingen per minuut, en de hydrateringstijd was 11 minuten in plaats van 12. Het aluminium gebruikt in de beide series werd genomen uit verschillende fabriekspartijen. De resultaten waren als volgt:

Serie I

	Sol. nr.	KI (g)	I ⁻ (%)	Viscositeit (cP) van het sol na	
				1 h	335 h
20	5-A	0,024	0,004	12965	2558
	5-B	0,048	0,009	13610	5865
	5-C	0,096	0,018	13270	5030
	5-D	0,239	0,044	13640	8260
	5-E	0,48	0,089	13925	9810
	5-F	0,96	0,178	12795	9815
30	Controle- sol 1	-		12895	414
	Controle- sol 2*	-		12640	6555

*Al-vrij

Serie II

				Viscositeit (cP) van het sol na	
	Sol nr.	KI (g)	I ⁻	1 h	308 h
5	5-G	0,0005	1 ppm	12930	4288
	5-H	0,0024	4 ppm	13215	5780
	5-I	0,0048	9 ppm	12945	5480
	5-J	0,0096	18 ppm	13360	6115
	5-K	1,0	0,18%	13635	12525*
10	5-L	2,0	0,37%	13205	12015*
	5-M	4,0	0,74%	12700	11950*
	5-N	8,0	1,48%	11330	10950*
	Controle sol	-	-	13085	4265

*Gemeten na 306 h

Wat betreft serie I, alle verse solen, evenals in
 20 voorbeeld 4, hadden viscositeiten van ongeveer 13000 tot
 14000 cP. In dit geval echter had controle-sol 1, dat aluminium
 bevatte maar geen jodide-ion, een viscositeit na 335 uur van
 slechts 414 cP (in tegenstelling tot controle-sol 1 van
 25 voorbeeld 4), duidend op nagenoeg volledige degradatie, na
 aangenomen wordt veroorzaakt door het meer reactieve aluminium
 dat gebruikt was. Het stabiliserende effect van het jodide-ion
 bij concentratieniveau's van 0,004 - 0,178% op het gealuminiseerde
 sol van serie I ziet men door de solen 5-A t/m 5-F, welke
 viscositeiten na 335 uren van 2558 tot 9815 cP hadden (toenemend
 30 met toenemende jodideconcentratie), te vergelijken met controle-
 sol 1 (414 cP). Bovendien verbeterde jodide-ion in concentraties
 van 0,044, 0,089 en 0,178% (de solen 5-D, 5-E en 5-F) de
 stabiliteit van dit gealuminiseerde sol zodanig dat deze die
 van het niet-gealuminiseerde sol (controle-sol 2) overtrof.
 35 In serie II was het controle-sol hetzelfde als de
 solen 5-G t/m 5-N met uitzondering dat het geen jodide bevatte

(dat wil zeggen het was een geälmuniseerd sol). Mogelijk als gevolg van een verschil in de zuiverheden van de aluminiums uit de twee verschillende partijen degradeerde het controle-sol van serie II minder tijdens de bewaring op 49°C dan controle-sol 1 van serie I, maar niettemin vertoonde het een aanmerkelijke mate van degradatie. De resultaten van de test van serie II laten zien dat jodide-ion in concentraties benedenwaarts tot 4 ppm een degradatie-inhibiterend effect uitoefent in geälmuniseerde solen en dat jodide-ionconcentraties van ongeveer 0,2 tot 1,5% resulteren in weinig of geen degradatie over een periode van 306 uren bij 49°C.

Voorbeeld 6

Twee solen (6-A en 6-B) werden bereid door de procedure beschreven in voorbeeld 4, met de uitzondering dat geen aluminium werd toegevoegd aan beide solen en dat kaliumjodide werd gebruikt in plaats van kaliumjodaat in sol 6-B. Na de hydratatieperiode van 12 minuten werden de solen 2 minuten geroerd voorafgaand aan bewaring bij 49°C. De resultaten waren als volgt:

Sol nr.	Inhibitor (g)	Viscositeit (cP) van het sol na	
		1 h	356 h
6-A	KIO ₃ (308) (0,623% IO ₃ ⁻)	12675	8790
6-B	KI (0,48) (0,091% I ⁻)	12150	9125
Controlesol		12985	6700

Het controle-sol was hetzelfde als de solen 6-A en 6-B, uitgezonderd dat het noch jodaat noch jodide bevatte. De resultaten laten zien dat guar-bevattende solen die geen aluminium bevatten eveneens worden gestabiliseerd tegen degradatie door het jodide- en het jodaat-ion. De resultaten laten ook zien dat jodide-ion effectief is als degradatie-inhibitor bij een lager concentratieniveau dan jodaat-ion.

Voorbeeld 7

De in voorbeeld 4 beschreven procedure werd herhaald, uitgezonderd dat calciumjodide werd gebruikt in plaats van kaliumjodaat. Drie solen (7-A, 7-B en 7-C) werden bereid die
5 verschillende calciumjodide-concentraties bevatten. Een controle-sol, gelijk aan de solen 7-A tot 7-C, met uitzondering dat het geen jodide bevatte, werd eveneens bereid. De resultaten waren als volgt:

Sol nr.	CaI ₂ (g)	I ⁻ (%)	Viscositeit (cP) van het sol na	
			1 h	218 h
7-A	0,21	0,044	13365	12755
7-B	0,53	0,111	12470	12040
15 7-C	1,05	0,220	11575	11570
Controle sol	-	-	12915	8210

De solen die calciumjodide bevatten vertoonden weinig tekenen van degradatie (vermindering in viscositeit) na 218 uren
20 op 49°C, terwijl deze omstandigheden een aanzienlijke vermindering in viscositeit, duidend op aanzienlijke degradatie, teweegbrachten in het sol dat geen jodide bevatte.

Voorbeeld 8

De procedure van voorbeeld 4 werd herhaald met de
25 uitzondering dat de 4g guar gom werden vervangen door 16g bij kamertemperatuur dispergeerbaar zetmeel. De hydratatielijd in het waterbad op 49°C was 11 minuten. De resultaten waren als volgt:

Sol. nr.	Inhibitor (g)	Viscositeit (cP) van het sol na	
		1 h	384 h
8-A	KI (0,239) (0,043% I ⁻)	12385	5880
8-B	KIO ₃ (1,23) (0,237% IO ₃ ⁻)	11510	5290
35 Controle-sol 1	-	12105	4420
Controle-sol 2*	-	12620	6085

* Al-vrij

De geälmuniseerde met zetmeel verdikte solen die jodide- of jodaat-ion bevatten waren na 384 uren op 49°C minder gedegradieerd (als afgeleid uit de vermindering in de viscositeit ervan) dan het geälmuniseerde controle-sol. Bij het gebruikte
5 niveau van inhibitorconcentratie vertoonde het jodide-houdende sol ongeveer dezelfde stabiliteit als een jodide-vrij sol dat geen aluminium bevatte.

Voorbeeld 9

De in voorbeeld 4 beschreven procedure werd als volgt
10 gemodificeerd.

Nadat het aluminium van pigmentkwaliteit was toegevoegd werd het roeren gedurende 30 seconden voortgezet en daarna werd 1 ml van een 1,07% ige waterige kaliumpyroantimonaatoplossing druppelsgewijs in het sol geïnjecteerd. Het roeren werd
15 nog een minuut voortgezet. Het mengsel werd bedekt met kunststof-foelie en opzij gezet gedurende de nacht bij kamertemperatuur om verknoping te laten plaatsvinden. Daarna werd het geplaatst in een waterbad op 49°C en gevolg op degradatie of verzwakking door schatting van de relatieve gelsterkte door metingen gemaakt
20 met een kegel penetrometer geproduceerd door de Precision Scientific Company. Het instrument was voorzien van een 60° Delrin-kegel en een aluminiumdoorn (26,1g bewegende massa). De penetratiediepte van de kegel in het gel werd gemeten 10 seconden nadat de kegel was losgelaten. Een lagere penetrometeraflezing
25 (minder kegelpenetratie) duidde op een sterker gel.

Zes verschillende gelen werden gemaakt, drie waarvan jodide-ion bevatten, en de drie overige jodaat-ion. Twee controlegelen werden ook gemaakt, beide waarvan noch jodide noch jodaat bevatten, en een waarvan (controle-gel 2) geen
30 aluminium bevatte. De resultaten van de penetrometertest waren als volgt:

Gel nr.	Inhibitor (g)	Penetrometer-aflezingen (x 0,1 = mm) op het gel na	
		~ 45 h	~ 240 h
5	9-A KIO_3 (0,062) (0,012% IO_3^-)	235,8	305,0
	9-B KIO_3 (0,308) (0,061% IO_3^-)	234,8	296
	9-C KIO_3 (1,23) (0,244% IO_3^-)	231,2	289
10	9-D KI (0,048) (0,009% I^-)	224,8; 235,6**	284,7; 283**
	9-E KI (0,239) (0,044% I^-)	231,4	278
	9-F KI (0,96) (0,178% I^-)	235,0	277
15	Controle-gel 1	232,8	315,2
	Controle-gel 2*	236,0	288,6

* Al-vrij

20 ** Duplicaat-gelen

De penetrometerresultaten laten zien dat ofschoon de sterkte van het inhibitor-vrije geälmuniseerde gel (controle-gel 1) op een vroeg tijdstip ongeveer gelijk was aan die van gelen die jodide- of jodaat-ion bevatten, dit controle-gel zwakker was dan de geïnhibiteerde gelen na 240 uren. Zoals werd gevonden in het geval van solen (voorbeelden 4 en 5) nam de stabiliteit toe (de penetrometeraflezing nam af) naarmate de inhibitorconcentratie toenam. De stabiliteit van de jodidehoudende geälmuniseerde gelen was gelijk aan of groter dan die van de niet-geälmuniseerde controle.

Voorbeeld 10

De in voorbeeld 9 beschreven procedure werd herhaald met de volgende uitzonderingen:

35 De nitraatvloei stof werd bereid door toevoeging van ammoniumnitraatprillen aan een hete afvalvloei stof welke in hoofdzaak bestond uit 29,7% ammoniumnitraat, 8,7% natriumnitraat,

17,1% MMAN en 44,5% water en welke sporen hoeveelheden van andere metaalionen bevatte, hoofdzakelijk aluminium-ion in een concentratie van 2955 delen per miljoen, als bepaald door plasma emissie spectroscopie. De prillen werden toegevoegd in een
5 hoeveelheid van 78g per 100g hete afvaloplossing. Dit verhoogde het totale nitraatzoutgehalte van de afvalvloeistof tot 75%. Tien delen van deze vloeistof met 75% nitraat werd vervolgens toegevoegd aan 90 delen van de in voorbeeld 4 beschreven verzadigde nitraatvloeistof. De samenstelling van de gecombineerde
10 vloeistoffen was als volgt:

	Ammoniumnitraat	38,3%
	Natriumnitraat	9,9%
	MMAN	36,2%
	Water	15,6%
15	Aluminium (als ionen of in geprecipiteerde vorm)	~ 166 ppm

Deze vloeistof werd omgezet in een gel door haar eerst om te zetten in een sol als beschreven in voorbeeld 4, uitgezonderd dat kaliumjodide werd gebruikt in plaats van
20 kaliumjodaat. Het sol, dat aluminium van pigmentkwaliteit bevatte, werd omgezet in een gel, bewaard en getest als beschreven in voorbeeld 9. In dit geval echter was de bewegende massa van de penetrometerkegel en -doorn 36,5g.

Twee gelen werden bereid die jodide-ion bevatten.
25 Twee controlegelen werden eveneens bereid, welke beide geen jodide-ion bevatten. Controle-gel 1 werd bereid met de afvalvloeistof als hierboven beschreven; controle-gel 2 werd bereid op dezelfde wijze, uitgezonderd dat de vloeistof volledig nieuwe vloeistof was als beschreven in voorbeeld 4. De resultaten
30 van de penetrometerproeven waren als volgt:

				Penetrometer-aflezingen (x 0,1 = mm) op het gel na	
				26 h	240 h
Gel nr.	KI (g)	I ⁻ (%)			
5	10-A	0,24	0,045	267,6*	345,8*
				265,8*	349,2*
	10-B	0,96	0,178	271,0	339,0
	Controle- gel 1	-	-	268,6	372,4
10	Controle- gel 2**	-	-	262,8	353,0

* Duplicaat-mengsels

** Alleen nieuwe vloeistof

15 De penetrometeraflezingen voor de jodide-houdende
gelen en controle-gel 1, dat evenals de gelen 10-A en 10-B
bereid was met afvalvloeistof en ongeveer 166 ppm aluminium
bevatte (ion of geprecipiteerd), laten zien dat ofschoon de
gelsterkte ongeveer gelijk was op een vroeg tijdstip de jodide-
20 houdende gelen stabiel bleven (lagere aflezingen gaven) over
een periode van 240 uren. Vergelijking van de resultaten ver-
kregen met de twee controle-gelen laat zien dat aluminium-ion
of geprecipiteerde aluminiumverbindingen in de nitraatvloeistof
een nadelige uitwerking hebben op de stabiliteit van het gel.
25 Deze uitwerking kan echter worden tenietgedaan door middel van
de onderhavige uitvinding. Vergelijking van de resultaten ver-
kregen met de gelen 10-A/10-B en controle-gel 2 laat zien dat
een jodide-houdend gel bereid met afvalvloeistof stabiel is
na 240 uren dan een niet-geïnhibiteerd gel bereid met volledig
30 nieuwe vloeistof.

Het jodide of jodaat dat wordt toegevoegd aan de
waterige vloeistof of sol ter vorming van het produkt volgens
de uitvinding wordt daarin opgelost en is derhalve in de
geïoniseerde vorm tijdens de bereiding. Het produkt kan daarna
35 echter worden onderworpen aan zodanige omstandigheden dat een
deel van het jodide of jodaat uitkristalliseert uit de oplossing,

maar gemeend wordt dat tenminste een deel van het jodide of jodaat aanwezig is in het produkt in de gefoniseerde vorm. Derhalve hebben de termen "jodide-ion" en "jodaat-ion", als hier gebruikt om het stabiliseermiddel aan te geven, betrekking op jodide en jodaat in opgeloste zowel als gekristalliseerde vorm.

5

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het stabiliseren van de verdikte of gegeleerde structuur van een waterhoudend explosief materiaal dat oxydeermiddel-, brandstof- en sensibiliseermiddel-componenten
5 omvat in een verdikte of gegeleerde continue waterige fase, met het kenmerk, dat men in het explosieve materiaal een stabiliserende hoeveelheid jodide-ion, jodaat-ion of een combinatie van jodide- en jodaat-ionen opneemt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
10 dat een jodidezout, een jodaatzout, waterstofjodide, joodzuur of willekeurig welke combinatie van de genoemde zouten en zuren wordt opgelost in een waterige vloeistof of sol waarin de oxydeermiddelcomponent aanwezig is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk,
15 dat het jodidezout ammoniumjodide of een alkalimetaaljodide is en het jodaatzout ammoniumjodaat of een alkalimetaaljodaat is.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk,
dat het jodidezout kalium- of natrium-jodide is, en het jodaatzout kalium- of natrium-jodaat is.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een stabiliserende hoeveelheid jodide-ion wordt opgenomen in het explosieve materiaal.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat een stabiliserende hoeveelheid jodaat-ion wordt opgenomen
25 in het explosieve materiaal.
7. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk,
dat de hoeveelheid jodide-ion tenminste 4 delen per miljoen delen explosief materiaal (naar gewicht) is.
8. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk,
30 dat de hoeveelheid jodaat-ion van 0,010 tot 0,6% van het gewicht van het explosieve materiaal is.
9. Waterhoudend explosief materiaal dat oxydeermiddel-, brandstof- en sensibiliseermiddel-componenten omvat in een continue waterige fase met een verdikte of gegeleerde
35 structuur, met het kenmerk, dat jodide-ion, jodaat-ion of een combinatie van jodide- en jodaat-ionen aanwezig is als

stabiliseermiddel voor de verdikte of gegeleerde structuur,
dat de sensibiliseermiddelcomponent vrij is van een sensibili-
serende hoeveelheid gasbellen gevormd uit (a) door ontleding
van waterstofperoxyde wanneer het stabiliseermiddel jodide-ion
5 bevat en (b) door ontleding van hydrazine wanneer het stabili-
seermiddel jodaat-ion bevat.

10 10. Explosief materiaal volgens conclusie 9,
met het kenmerk, dat het stabiliseermiddel jodide-ion is in
een hoeveelheid van tenminste 4 delen per miljoen gewichtsdel
explosief materiaal (naar gewicht).

11. Explosief materiaal volgens conclusie 9,
met het kenmerk, dat het stabiliseermiddel jodaat-ion is
in een hoeveelheid van 0,010 tot 0,6% van het explosieve
materiaal (naar gewicht).

15 12. Explosief materiaal volgens conclusie 9,
met het kenmerk, dat het fijnverdeeld aluminium als brandstof
en/of als deel van de sensibiliseermiddelcomponent bevat.

13. Explosief materiaal volgens conclusie 12,
met het kenmerk, dat het vlokvormig aluminium bevat.

20 14. Explosief materiaal volgens conclusie 9,
met het kenmerk, dat de waterige fase wordt verdikt met een
galactomannangom of zetmeel.

15. Explosief materiaal volgens conclusie 14,
met het kenmerk, dat de waterige fase wordt gegeleerd met een
25 verknoopte galactomannangom.

16. Waterhoudend explosief materiaal dat oxydeer-
middel-, brandstof- en sensibiliseermiddelcomponenten omvat
in een continue waterige fase verdikt met een galactomannangom
of zetmeel, welk explosief materiaal aluminium in ionvorm of
30 in vaste elementaire of gecombineerde vorm bevat, met het ken-
merk, dat het jodide-ion omvat in een hoeveelheid van tenminste
0,003% en/of jodaat-ion in een hoeveelheid van 0,020 tot 0,3%
van het explosieve materiaal (naar gewicht) als stabiliseer-
middel voor de verdikte of gegeleerde structuur, en dat de
35 sensibiliseermiddelcomponent vrij is van een sensibiliserende
hoeveelheid gasbellen gevormd (a) door ontleding van waterstof-

peroxyde wanneer het stabiliseermiddel jodide-ion bevat en
(b) door ontleding van hydrazine wanneer het stabiliseermiddel
jodaat-ion bevat.

- 5 17. Explosief materiaal volgens conclusie 16,
 met het kenmerk, dat het als deel van de sensibiliseermiddel-
 component tenminste een zout van een alkylamine of alkanolamine
 met salpeterzuur of perchloorzuur bevat.

- 10 18. Explosief materiaal volgens conclusie 16,
 met het kenmerk, dat het gegeleerd is met ongeveer 0,1 tot
 5 gew.% verknoopte guargom.

19. Explosief materiaal volgens een van de conclu-
sies 16 - 18, met het kenmerk, dat het vlokvormig aluminium
bevat als deel van de sensibiliseermiddelcomponent.

- 15 20. Werkwijzen en voortbrengselen in hoofdzaak
 als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.