

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **82870005.4**

⑤① Int. Cl.³: **C 06 B 47/14, C 06 B 21/00**

㉔ Date de dépôt: **26.01.82**

④③ Date de publication de la demande: **03.08.83**
Bulletin 83/31

⑦① Demandeur: **PRB NOBEL EXPLOSIFS, 12, Avenue de Broqueville, B-1150 Bruxelles (BE)**

⑦② Inventeur: **Waterlot, Lucien, Nieuwe Hoevenstraat, 10, B-2400 Mol (BE)**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Mandataire: **Van Malderen, Michel et al, p.a. Freylinger & Associés 22 avenue J.S. Bach (bte 43), B-1080 Bruxelles (BE)**

⑤④ **Procédé continu de production de compositions explosives sirupeuses encartouchables sur machine à découpe et produits obtenus.**

⑤⑦ Procédé continu de production de compositions sirupeuses encartouchées.

On mélange une solution oxydante préparée à chaud contenant des sels minéraux ou organiques dissous dans l'eau et un prémélange réducteur constitué de combustibles solides à base de métaux combustibles et d'un agent durcissant introduit sous forme solide, préalablement à la solidification finale de la composition. Le mélange est ensuite encartouché à l'aide d'une machine à découpe. L'agent durcissant mis en œuvre est de préférence du type carboxyméthylcellulose.

Application à la production d'explosifs sur des encartouches du type Rollex.

PROCEDE CONTINU DE PRODUCTION DE COMPOSITIONS EXPLOSIVES
SIRUPEUSES ENCARTOUCHABLES SUR MACHINE A DECOUPE ET
PRODUITS OBTENUS.

La présente invention concerne des perfectionnements apportés à la fabrication et au conditionnement en continu de compositions explosives sirupeuses, ayant la propriété de se solidifier rapidement, sans coller, de manière à être suffisamment rigides et cohérentes pour
5 permettre un conditionnement en étui papier sur une machine d'encartouchage du type à découpe.

Depuis quelques années sont apparus sur le marché des explosifs sirupeux (appelés aussi "bouillies" ou "slurry")
10 dans lesquels le support de détonation est assuré par la réaction oxydo-réductrice qui se déroule après la mise à feu, entre une solution oxydante préparée à chaud, de sels minéraux ou organiques dissous dans l'eau et un prémélange réducteur constitué de matières combustibles solides, prin-
15 cipalement de l'aluminium de différents types, à l'exclusion de toute matière explosive traditionnelle proprement dite. De tels explosifs sont notamment décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.121.036 et dans le brevet belge 575.043.

20 Dans ce genre de composition, la sensibilité est principalement due à la présence d'aluminium du type "peinture" tandis qu'une sensibilité complémentaire est assurée en fonction de la densité des microbulles de gaz issues d'une réaction chimique au sein de la masse; une texture
25 plastique plus ou moins caoutchouteuse est conférée à l'explosif par gélification, au moyen d'un agent de réticulation, des gommes de guar présentes dans la formule.

L'intérêt de ces compositions réside dans un accroissement de la sécurité au cours de la fabrication, pendant l'emmagasiner, le transport et l'emploi, tandis que
30 les méthodes de mise en oeuvre offrent une diversification plus étendue que pour les explosifs classiques.

En petits diamètres (c'est-à-dire de 20 à 40 mm), ce type de compositions présente un double défaut. D'une
35 part, au fur et à mesure que le diamètre est réduit, la

capacité de détonation et l'aptitude à la transmission d'une cartouche à l'autre exigent des sensibilisants de plus en plus fins, et ceci à des taux de plus en plus élevés; d'autre part, la consistance plastique des cartouches les rend
5 compressibles, ce qui en trous de mine, risque de conduire à l'arrêt de la détonation sous l'effet des ondes de compression qui se propagent en avant du front de détonation.

Ainsi de nombreuses modifications ont été apportées à ces formules durant ces dernières années; parmi celles-ci,
10 une modification particulièrement intéressante a consisté à améliorer la sensibilité de l'amorçage par l'introduction dans la composition d'un modificateur de cristaux. Lors du refroidissement de la bouillie, ce dernier règle la cristallisation des sels en empêchant la formation de cristaux trop
15 gros, au profit de micro-cristaux favorables à la détonation.

De cette façon, sans devoir passer à des teneurs trop élevées en aluminium sensibilisateur, la sensibilité a pu être accrue de manière à assurer déjà la détonation pour des diamètres de cartouches inférieures à 20 mm; un avantage
20 supplémentaire important est dû au fait que certains explosifs de cette espèce peuvent présenter une texture solide, au lieu d'avoir une consistance plastique, ce qui leur permet de mieux résister aux effets des ondes de compression décrits plus haut; l'efficacité est d'autant plus grande que la fabrication se fait à partir d'une solution riche en nitrate
25 d'ammonium, c'est-à-dire à point de cristallisation plus élevé.

L'inconvénient que présentent d'une manière générale les bouillies explosives ainsi améliorées réside dans une
30 grande difficulté de conditionnement : la viscosité de certaines d'entre elles est telle que les moyens habituels (les machines du type chub-pack ou les canons d'extrusion) ne conviennent pas. D'autre part, un encartouchage classique du produit refroidi en cuve tel qu'il est réalisé pour les
35 explosifs traditionnels (dynamites par exemple) à partir d'une vis d'extrusion ou d'une machine à découpe du type Rollex, offre le double désavantage d'être un procédé discontinu et de désensibiliser complètement l'explosif. A ce

moment d'ailleurs, le produit refroidi se présente sous forme d'une masse solide mais cependant poudreuse et friable, trop peu cohérente pour être encartouchée facilement. C'est le cas notamment de la composition décrite dans le brevet américain
5 4,033,264 qui décrit le produit obtenu comme une composition explosive gélifiée friable.

La présente invention vise par conséquent à améliorer des compositions explosives sirupeuses et à offrir un procédé pour leur préparation qui permette d'obtenir des ex-
10 plosifs à texture solide finale permettant une solidification qui rend le produit rigide mais cependant suffisamment cohérent pour qu'un conditionnement en étui papier sur une machine d'encartouchage du type à découpe soit facilité.

Selon un aspect complémentaire de l'invention, on
15 vise à obtenir un produit qui se solidifie rapidement sans cependant coller.

Par le procédé de l'invention, il devient possible d'obtenir des cartouches du type de celles utilisées pour la dynamite, au départ d'un explosif sirupeux sans difficulté
20 de conditionnement due à la friabilité du produit.

En conséquence, l'invention porte sur un procédé continu de production de compositions sirupeuses encartouchées caractérisé en ce qu'on mélange une solution oxydante préparée à chaud, connue en soi, contenant des sels minéraux
25 ou organiques dissous dans l'eau, et un prémélange réducteur constitué de combustibles solides à base de métaux combustibles et d'un agent durcissant introduit sous forme solide, préalablement à la solidification finale de la composition, le mélange étant ensuite encartouché à l'aide d'une machine à découpe, de préférence une encartoucheuse de type Rollex.
30

Avantageusement, ledit mélange subit un refroidissement rapide et immédiat à la sortie du dispositif de mélange de la solution oxydante et du prémélange réducteur.

Il est apparu que cette addition de l'agent durcissant permet d'obtenir par refroidissement, la composition
35 explosive sous forme durcie et liée, c'est-à-dire cohérente et ne présentant aucun caractère de friabilité.

Des cartouches préparées à l'aide de cette composition et selon le procédé ci-avant se caractérisent de manière surprenante par des caractéristiques d'aptitude de 6 cm dans l'air dans le cas de l'invention.

5 De plus, du fait que la composition de l'invention n'est plus compressible, on n'observe pas de "channel effect" comme c'est le cas pour la composition décrite dans le brevet belge 698.434 dans laquelle une prise ou durcissement de la composition est assuré par des sels métalliques.

10 L'agent durcissant nécessaire à la boudinabilité est du type carboxyméthylcellulose; sa teneur selon l'invention, exprimée en pourcentage en poids par rapport à la formule finale de la composition explosive est avantageusement comprise entre 1 et 3 %, de préférence entre 1,5 et 2,5 % et
15 tout particulièrement avantageusement est de l'ordre de 2 %.

La carboxyméthylcellulose est un produit bien connu de l'industrie des explosifs en bouillies; elle est citée souvent comme combustible et épaississant; c'est le cas dans les brevets DE-A 1.813.173; 2.826.589 et 2.643.499, dans les
20 brevets FR-A 1.550.925 et 1.244.201 ou encore dans le brevets US-E 26.115, US-A 3.235.425 et 3.524.777; certaines propriétés particulières lui ont été trouvées et revendiquées, comme par exemple pour obtenir une meilleure réticulation (brevets US-A 3.344.004 et 3.251.781) ou une meilleure résistance à
25 l'eau ainsi qu'un plus long stockage (brevet GB-A 1.238.818) ou encore une stabilité améliorée (brevet FR-A 2.006.804); dans tous ces cas, elle fait partie intégrante de la solution oxydante : elle est associée à la phase aqueuse soit directement, soit en prémélange avec du glycol (brevet GB-A 2 013 173).

30 La présente invention met en évidence un autre aspect particulier du produit : il a été trouvé que le carboxyméthylcellulose agit comme agent durcissant, indispensable à la boudinabilité sur une machine à encartoucher du type à découpe, pour autant qu'elle soit incorporée, obligatoirement,
35 à la partie solide de la composition (c'est-à-dire au prémélange réducteur); il ne s'agit donc pas comme dans les documents précités d'un simple épaississement (qui n'aurait d'effets que sur la plus ou moins grande viscosité du produit),

ni d'une action de réticulation (qui rendrait la pâte trop plastique pour le but recherché), ni d'une action de résistance à l'eau améliorée ou sur la stabilité.

5 A cet égard, il est apparu au contraire que la rigidité et la cohésion au moment de l'encartouchage étaient maximales lorsque la solution ne contenait pas les gommes de guar que l'on utilise habituellement, celles-ci de par leur nature assurant en effet toujours une certaine plasticité au produit final au détriment de sa rigidité. Les gommes de guar ne sont donc à utiliser dans les compositions de l'invention que lorsqu'un compromis entre plasticité et rigidité est recherché; dans le cas normal où l'on veut obtenir une rigidité et une cohésion maximales, la gomme de guar fait partie intégrante du prémélange solide et doit être du type
10 autoréticulant.
15

Afin d'éviter que les compositions explosives obtenues ne présentent une consistance collante, il est apparu que l'addition d'un agent anti-collant du type du talc permet de faciliter la mise en oeuvre des compositions de l'invention sur les machines d'encartouchage.
20

Il est d'autre part apparu que l'action de l'agent durcissant peut être renforcée par la présence d'un agent réticulant à base de chrome ou d'antimoine qui agit sur la gomme de guar lorsque celle-ci est présente.

25 Il est apparu que des résultats particulièrement satisfaisants permettant sans difficulté la transposition à l'encartouchage sur une machine du type Rollex peuvent être obtenus par ce procédé lorsque la composition subit un refroidissement rapide et immédiat à la sortie du dispositif de mélange de la solution oxydante et du prémélange réducteur.
30

La préparation des compositions explosives sirupeuses est bien connue de l'homme de l'art et l'invention s'étend aux compositions de l'état de la technique présentant la caractéristique de l'invention de contenir un agent durcissant dans le prémélange combustible solide. Il est apparu
35 que la présence dans la solution d'un régulateur de cristaux de la famille des méthyl-naphtalène-sulfonates sodiques donne des résultats particulièrement favorables.

Egalement la présence dans la solution, en plus des sels oxydants, de 5 à 10 % d'urée confère d'excellentes caractéristiques explosives aux compositions obtenues.

Dans le cas où l'on souhaite obtenir une texture rigide-fibreuse de la composition, il est apparu intéressant d'ajouter à l'agent durcissant du type carboxyméthylcellulose, de la polyacrylamide.

L'invention sera décrite plus en détail à titre d'illustration sans caractère limitatif à l'aide des exemples qui suivent.

Exemple 1

D'une part, on prépare une solution à 80°C contenant :

	- eau	16,95 parties en poids	
	- thiourée	0,11	"
15	- biopolymère	0,11	"
	- régulateur de cristallisation	2,26	"
	- NO ₃ Na	6,78	"
	- NO ₃ NH ₄	73,79	"

20		100,00	

et d'autre part, un prémélange contenant :

	- aluminium sensibilisant	46,15 parties en poids	
	- métal combustible	19,23	"
25	- amidon	16,92	"
	- guar autoréticulante	2,30	"
	-agent durcissant du type carboxyméthylcellulose	15,40	"

		100,00	

Le mélange dans la proportion 87 parties en poids de solution et 13 parties en poids de prémélange se réalise par simple passage dans un mélangeur à bouillie d'où il est porté, soit par gravité, soit par pompage, sur la courroie transporteuse de la machine Rollex, refroidie par eau et par air, et acheminé sous le couteau de la machine, sous la forme d'un tapis prêt à la découpe, à la température d'environ 40 à 45°C,

c'est-à-dire suffisamment refroidi et cohérent pour être encartouché. Chaque découpe est moulée individuellement dans un étui en papier qui, une fois fermé, assure et maintient la forme de la cartouche ainsi obtenue.

- 5 La densité de l'explosif, conditionnant le poids des cartouches peut s'il le faut, être réglée en amenant au mélangeur en même temps que la solution et le prémélange de l'exemple 1, 0 à 0,8 parties en poids de NO_2Na en solution 75/25; l'explosif préférentiellement avec 0,4 partie en
- 10 poids de NO_2Na , encartouché en 30 mm/200 g donne, sans confinement, une aptitude dans l'air de 6 cm et une vitesse de détonation de 3800 à 4100 m/s par amorçage au détonateur à 440 mg d'hexogène, à la densité de 1,10-1,15. Si l'aluminium atomisé est remplacé par du silicium on obtient, à la densité
- 15 té 1,10 :

- vitesse Ø 30 mm - déto 330 mg : 3800 m/s
- aptitude " - déto 440 mg : 3 cm
- puissance (déto 750 mg) : 360 cc

- La puissance de l'explosif de l'exemple 1 déterminé au bloc
- 20 de plomb est de 400 cc, c'est-à-dire équivalente à celle d'une dynamite de très bonne qualité.

Le procédé reste compatible avec toutes les formules basées sur la solution de l'exemplé 1 dans laquelle la teneur en métal combustible du prémélange varie de 0 à 8 parties en poids.

- 25 Ceci sera illustré dans les deux exemples qui suivent donnant les caractéristiques des deux formules extrêmes.

Exemple 2

- Composition à 89,5 % solution et 10,5 % de prémélange ne contenant pas de métal combustible (sauf l'Al sensibilisant) :
- 30

- densité : 1,05
- vitesse Ø 30 mm - déto 440 mg : 3890 m/s
- aptitude " - " : 4 cm
- puissance (déto 750 mg) : 320 cc

Exemple 3

Composition à 81,5 % solution et 18,5 % de prémélange contenant 8 parties de métal combustible (Al), en plus de l'Al sensibilisant; à la densité 1,15 :

- 5 - vitesse Ø 30 mm - déto 440 mg : 3930 m/s
 - aptitude " - " : 6 cm
 - puissance (déto 750 mg) : 430 cc

Exemple 4

- 10 Dans des explosifs analogues à ceux des exemples précédents l'effet de la guar autoréticulante ajoutée au prémélange peut être renforcé par 0,5 partie en poids d'un agent réticulant à base de chrome ou d'antimoine.

Exemple 5

- 15 A 86 parties en poids de la solution de l'exemple 1, on ajoute 14 parties en poids d'un prémélange constitué de :
- | | | |
|-----------------------------|--------------------------|---|
| - aluminium sensibilisant | : 42,85 parties en poids | |
| - métal combustible | : 17,85 | " |
| - amidon | : 15,70 | " |
| - guar autoréticulante | : 2,15 | " |
| 20 - agent durcissant | : 14,30 | " |
| carboxyméthylcellulose | | |
| - agent anti-collant : talc | : 7,15 | " |
| | ----- | |
| | 100,00 | |

- 25 La suite des opérations se déroule comme pour les exemples 1 à 4. Le produit présente d'excellentes propriétés anti-collantes et se met en oeuvre facilement sur une machine d'encartouchage.

Exemple 6

- 30 Dans le cas où une texture rigide fibreuse est souhaitée, l'agent durcissant de type carboxyméthylcellulose peut être également associé à la polyacrylamide.
 On mélange dans ce cas 87 parties en poids de la solution de l'exemple 1 avec 13 parties en poids du prémélange suivant :

- aluminium sensibilisant : 42,30 parties en poids
- métal combustible : 15,38 "
- amidon : 15,38 "
- guar autoréticulante : 2,30 "
- 5 - agent durcissant de type CMC : 13,10 "
- polyacrylamide : 11,54 "

Les caractéristiques des produits sont les mêmes que pour l'exemple 1.

Exemple 7

- 10 On substitue à la solution de l'exemple 1, la solution suivante :

- eau : 9,77 à 13,00 parties en poids
- thiourée : 0,11 à 0,15 "
- biopolymère : 0,11 à 0,15 "
- 15 - régulateur de cristaux : 0,11 à 2,25 "
- urée : 5,75 à 8,00 "
- NO_3Na : 17,25 à 7,00 "
- NO_3NH_4 : 66,90 à 69,45 "

La suite des opérations s'effectue comme dans les exemples précédents et les résultats obtenus sont analogues.

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé continu de production de compositions sirupeuses encartouchées caractérisé en ce qu'on mélange une solution oxydante préparée à chaud connue en soi, contenant des sels minéraux ou organiques dissous dans l'eau, et un prémélange réducteur constitué de combustibles solides à base de métaux combustibles et d'un agent durcissant introduit sous forme solide, préalablement à la solidification finale de la composition, le mélange étant ensuite encartouché à l'aide d'une machine à découpe.
5
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite machine à découpe est une encartoucheuse de type Rollex.
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit mélange subit un refroidissement rapide et immédiat à la sortie du dispositif de mélange de la solution oxydante et du prémélange réducteur.
15
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent durcissant mis en oeuvre sous forme solide dans le prémélange réducteur est du type carboxyméthylcellulose.
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en agent durcissant, exprimée en pourcentage en poids par rapport à la formule finale de la composition explosive est comprise entre 1 et 3%, de préférence entre 1,5 et 2,5 % et tout particulièrement est de l'ordre de 2%.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange un agent anti-collant.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'agent anti-collant incorporé est le talc.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'action de l'agent durcissant est renforcée par l'addition d'un agent réticulant à base de chrome ou d'antimoine.
30
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que les métaux combustibles ajoutés sont l'aluminium et/ou le silicium.
35

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que dans la solution oxydante a été ajouté un régulateur de cristaux de la famille des méthyl-naphtalène-sulfonates sodiques.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que dans la solution oxydante, on a ajouté 5 à 10% d'urée.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la densité finale de l'explosif est
- 10 réglée par 0 à 0,8% en poids de NO_2Na en solution 75/25.
13. Cartouches de compositions sirupeuses explosives obtenues par le procédé d'une quelconque des revendications 1 à 12.

0084766

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 82 87 0005

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X,D	US-A-3 344 004 (DESMARAIS) * revendication 1; exemples 1-3, 5-12; colonne 1, lignes 45-53; colonne 2, lignes 22-25 *	1, 3, 4, 5, 8	C 06 B 47/14 C 06 B 21/00
X,D	GB-A-1 238 818 (AERIAN EXPLOSIVES) * revendications 1,2,8; exemples; page 2, lignes 110-117 *	1, 4, 9	
X,D	GB-A-2 013 173 (ICI AUSTRALIA) * exemples 1,12,13; page 2, ligne 45 à page 3, ligne 9 *	1, 4, 5, 8, 9, 11, 12, 13	
X,D	US-E- 26 115 (SCHWOYER) * revendications 1,2; exemples 1,9; colonne 2, ligne 45; colonne 4, lignes 9-17; colonne 5, lignes 19-31 *	1, 4, 5, 9, 10, 13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 06 B 47/14
A,D	US-A-4 033 264 (BOLZA) * colonne 5, ligne 49 *	2	
Y	EP-A-0 028 884 (ICI) * exemple 5 *	1, 4, 8, 9, 10, 12, 13	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1982	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

OH 111 rom 150.1 03 82

0084766



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 82 87 0005

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	EP-A-0 015 646 (ICI)		
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol.95, no.16, 19 octobre 1981, page 138, résumé no.135221e, Columbus, Ohio (US) E.Y. JEUNG: "Study of the slurry explosives which are described with AN-H₂O-Al" & Hanguk Saenghu al Kuahak Yonguwon Nonchong 1979, 24, 13-23 -----	1,4,5, 8,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1982	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

OE Form 1503 03 82