

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 83870026.8

51 Int. Cl.³: **C 06 B 47/14**

22 Date de dépôt: 18.03.83

43 Date de publication de la demande:
31.10.84 Bulletin 84/44

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

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

72 Inventeur: Libouton, Jean-Claude
27, rue Trémouroux
B-5923 Orbais-Perwez(BE)

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

72 Inventeur: Van Roy, Georges
rue Victor Hugo 223
B-1040 Bruxelles(BE)

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

54 Compositions du type "émulsion explosive" procédé pour leur fabrication et application de ces compositions.

57 Composition explosive du type émulsion eau dans l'huile comprenant au moins un gel émulsifié, constitué d'une solution oxydante obtenue au départ d'au moins un sel minéral dissous dans l'eau et d'une phase combustible contenant au moins un hydrocarbure liquide et un émulsifiant, associé à un constituant d'allègement inerte ou réactif et, éventuellement, à un ou plusieurs sels oxydants ou combustibles métalliques.

Selon l'invention la composition contient de 4 à 55% de matières solides inertes ou semi-inertes.

Application notamment aux explosifs présentant, soit un caractère de sûreté à l'égard des atmosphères dangereuses rencontrées dans les mines de houille, soit la faculté d'être encartouchables sur une machine classique (à découpe, à vis ou à bourroirs), soit ces deux propriétés à la fois, tout en conservant à l'explosif même en petit diamètre des caractéristiques normales de détonation.

EP 0 123 008 A1

Compositions du type "émulsion explosive", procédé pour leur fabrication et application de ces compositions.

La présente invention concerne des compositions explosives du type émulsion eau dans l'huile, leur procédé de fabrication et leur application.

Les défauts inhérents aux mélanges simples de nitrate ammonique et d'huile appelés ANFO, à savoir leur basse puissance, leur faible détonabilité et leur mauvais comportement, en présence d'eau, ont amené, depuis longtemps déjà, les chercheurs à perfectionner ce type de compositions.

Une amélioration majeure a été apportée notamment en les fabriquant sous la forme de bouillies explosives dont de nombreuses formules sont maintenant commercialisées dans lesquelles, en présence de divers nitrates en solution concentrée, l'huile initiale a été remplacée progressivement par d'autres types de combustibles.

Un autre moyen, d'origine plus récente a consisté à réaliser un mélange beaucoup plus intime entre la solution de nitrates comburants et l'huile combustible en les associant sous la forme d'une émulsion.

Dans celle-ci, une solution aqueuse du comburant est émulsifiée sous forme d'une phase dispersée à l'intérieur d'une phase continue carbonée combustible; un constituant d'allègement introduit sous forme d'air inclus mécaniquement, soit sous forme d'un gaz obtenu par voie chimique, ou encore sous la forme de microbulles soit sphériques de type "microballons", soit de forme quelconque telles que les perlites, le polyuréthane, le chlorure de polyvinylidène ou le polystyrène expansé, est nécessaire pour régler la densité et assurer la sensibilisation dans des diamètres qui peuvent être fort réduits (de l'ordre de 30 mm et moins).

Les brevets US-A-3 447 978, 4 008 108,
4 110 134, 4 138 281 et 4 141 767, EP-A-0019458,
DE-A-235005 et BE-A-881 116 et 880 736 décrivent ce
genre de compositions; de nombreux brevets précisent
5 la nature du (ou des) comburant(s) utilisé(s), celle
de la phase huileuse combustible, ainsi que celle des
émulsifiants et des constituants gazeux employés.

Ainsi, il est connu que d'une façon générale,
une émulsion explosive est constituée d'environ 93 à
10 97 % d'un gel émulsifié (où entrent 5 à 15 parts d'eau,
70 à 80 parts d'un ou plusieurs sels minéraux comburants,
3 à 6 parts d'huile combustible et éventuellement de
cire et 1 à 2 parts d'émulsifiant), auquel on ajoute
environ 3 à 7 % de matériau d'allègement.

15 Si de cette manière, la sensibilité et la
résistance à l'eau comparativement à ce qu'elles sont
pour l'ANFO, sont effectivement améliorées, il n'en
demeure pas moins que la puissance n'est pas changée
et que la consistance molle, poisseuse et collante du
20 produit obtenu rend son conditionnement difficile.

Jusqu'à présent, les modifications et perfec-
tionnements connus qui ont été apportés à ce qui précède
ont porté sur un renforcement de l'effet de puissance.

C'est dans ce but qu'on a été amené à introduire
25 dans la composition jusqu'à 12 % de combustibles auxi-
liaires (c'est-à-dire autres que les huile et cire déjà
citées), constitués principalement de métaux - dont le
plus utilisé est l'aluminium - dans ce cas, la formule
ne contient plus que 88 % du gel émulsifié allégé, à
30 côté des 12 % de métal; le conditionnement, surtout
s'il s'agit d'un encartouchage en diamètre réduit,
reste malaisé comme il est dit plus avant.

L'étude des ANFO aluminisés ayant montré
par ailleurs qu'au-delà de cette teneur, le gain
35 d'énergie n'est plus économiquement justifiable et ce

gain seul ayant été recherché jusqu'ici, il n'a pas paru intéressant de pousser plus loin l'étude des mélanges de gel avec d'autres matières, si ce n'est avec l'ANFO lui-même mais alors dans le but d'améliorer ce dernier.

La Demanderesse a découvert que dans le gel émulsifié contenant ou non les combustibles auxiliaires métalliques évoqués ci-dessus, l'introduction de matières solides inertes, non combustibles, ou semi-inertes, c'est-à-dire ne réagissant qu'en aval de l'onde de détonation, n'arrêtait pas le processus de détonation d'une cartouche, ou de plusieurs cartouches jointives, lors d'un amorçage au moyen d'un détonateur normalisé, à la seule condition que l'aération du mélange final soit similaire à celle des compositions du type émulsion eau dans l'huile ne comprenant pas de matières inertes ou semi-inertes.

La présente invention porte donc en premier lieu sur une composition explosive du type émulsion eau dans l'huile, comprenant au moins un gel émulsifié, constitué d'une solution oxydante obtenue au départ d'au moins un sel minéral dissous dans l'eau et d'une phase combustible contenant au moins un hydrocarbure liquide et un émulsifiant, associé à un constituant d'allégement, inerte ou réactif et, éventuellement, à un ou plusieurs sels oxydants ou combustibles métalliques, caractérisée en ce qu'elle contient de 4 à 55 % de matières solides inertes ou semi-inertes.

Les termes "inertes" et "semi-inertes" doivent s'entendre dans leur acceptation de la technique des explosifs. Les mélanges de gel émulsifié avec des matières inertes ou semi-inertes, dans des proportions allant de 96/4 à 45/55, constituent toujours de véritables explosifs dont la détonation est complète et normale pour autant qu'ils contiennent le constituant

d'allègement habituel pour les émulsions du type eau dans l'huile réglant leur densité et leur sensibilisation. Il a été trouvé que cette propriété remarquable pouvait servir de base à la réalisation d'explosifs nouveaux dont l'originalité consiste à faire en sorte qu'ils procèdent toujours d'un gel émulsifié mais auquel l'addition desdites matières assure en finale : soit certaines propriétés de sûreté aux atmosphères dangereuses des mines de charbon, soit une texture nouvelle non collante, plastique à semi-plastique, qui permet un encartouchage facile en étui de papier sur une encartoucheuse classique (à découpe, à vis ou à bourroirs), soit encore une combinaison de ces deux propriétés.

En particulier, le caractère de sûreté s'obtient par le fait que l'intervention des matières inertes ou semi-inertes au sein du gel émulsifié et aéré se marque par une réduction de sa vitesse de détonation (celle-ci pouvant être ajustée à des valeurs inférieures à 2000 m/s), et de son potentiel énergétique, qui sont justement autant de facteurs fondamentaux du réglage de la sûreté d'un explosif.

Cette sûreté se traduit notamment par l'établissement de compositions des types appelés P1, P3 et surtout P5 dans les pays anglo-saxons, et se détermine dans ce cas par des tirs au mortier rond en atmosphère grisouteuse et poussiéreuse selon des normes bien connues dans la profession.

Selon une forme d'exécution de l'invention, les compositions comportent des additions de matières inertes de la famille des chlorures ou des bicarbonates alcalins à concurrence de 10 jusqu'à 45 %, ce qui permet d'obtenir des sûretés telles que celles définies plus haut, les sels à prendre en considération étant entre autres le NaCl ou le NaHCO_3 .

Cette matière inerte peut en particulier être, dans le cas où on souhaite assurer une sûreté du type P5, du NaCl, de granulométrie 250 à 500 microns et préférentiellement à une teneur de 10 à 45 %.

5 Le même effet relatif à la sûreté est obtenu par l'emploi de matières semi-inertes qui ont l'avantage de réduire moins la puissance que les matières inertes, car elles se comportent davantage comme ces dernières dans des tirs à l'air libre, tandis que, par contre, elles
10 agissent comme des matières actives, à effet énergétique retardé, lors des tirs sous confinement; parmi celles-ci, les couples salins $\text{NO}_3\text{Na}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ou $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ en proportions proches de la stoechiométrie ont la préférence.

15 Il a été trouvé que pour assurer un encartou- chage aisé, en étui papier, sur une machine classique de l'explosif contenant les sels comme dit ci-avant, il faut associer à ceux-ci des matières inertes complémen- taires qui sont des silicates ou des terres de diatomées ou un mélange des deux à raison de 1 à 4 parts des
20 premiers et 0 à 7 parts des seconds dans la formule selon le degré de plasticité qu'on veut obtenir, compatible avec les possibilités de la machine; à cet égard, il faut signaler que la machine Rollex, qui est le type le plus connu des encartoucheuses à découpe, permet la
25 boudinabilité d'une gamme assez large de textures allant du plastique au semi-pulvérulent à condition qu'elles soient cohérentes et non collantes. Ainsi, il est parfaitement possible de combiner les matières inertes ou semi-inertes à introduire dans le gel de
30 façon à ce que la même émulsion explosive jouisse à la fois des deux propriétés conférées à la formule par l'emploi de ces matières, à savoir la sûreté lors de l'emploi dans les mines de houille et la boudinabilité.

Dans de telles compositions, la matière inerte
35 peut être un prémélange de NaCl à la granulométrie de

250 à 500 microns, de silicate de calcium et de terre diatomée, à la teneur préférentielle de 17 à 45 %, comprenant 15 à 38 parts de NaCl, 1 à 4 parts de silicate de calcium et 0 à 7 parts de terre de diatomée, ce qui assure à la fois la sécurité de type P5 et l'encartouchage en papier sur une machine classique.

Selon la variante, on utilise une matière semi-inerte qui est un prémélange de NO_3Na ou NO_3K , dont 80 à 90 % des grains sont compris entre 53 et 125 microns, et de NH_4Cl dont 50 % des grains sont plus gros que 200 microns, de silicate de calcium et de terre de diatomée, à une teneur avantageusement comprise entre 25 et 43 %, comprenant 11 à 24 parts de NO_3Na ou NO_3K , 7 à 15 parts de NH_4Cl , 1 à 2 parts de silicate et 4 à 5 parts de terre de diatomée, assurant à la fois la sécurité de type P5 et l'encartouchage sur une machine classique.

Avantageusement, une partie des matières inertes est du silicate de calcium, préférentiellement des types silène ou Calflo et la terre de diatomée est du type hyflosupersel.

Dans une deuxième étape et pour satisfaire aux règlements en vigueur notamment en France, en Belgique et en R.F.A. concernant les explosifs de haute sécurité, il s'est avéré nécessaire de mettre au point des compositions dont la vitesse de détonation est nettement inférieure à 2000 m/s. Pour atteindre ce résultat, la Demanderesse a introduit dans les gels émulsifiés, outre les sels inertes déjà cités, un agent d'allègement organique conduisant à une augmentation importante de la porosité de l'explosif (sa densité à l'encartouchage est de l'ordre de 0,8 g/cc).

L'agent d'allègement doit avoir une densité apparente inférieure à 30 g/litre; celui qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est le

polystyrène expansé à 18 g/litre. Pour équilibrer la réaction chimique de l'explosif, un apport supplémentaire en oxygène doit être fourni à la composition par adjonction d'un ou plusieurs oxydants inorganiques.

5 Cet oxydant peut être un nitrate inorganique, de préférence à poids moléculaire élevé, associé éventuellement à un perchlorate inorganique. Ces matériaux sont ajoutés au gel de base et réagissent probablement au niveau de l'onde de détonation. Quant aux matériaux inertes, dont
10 la teneur reste comprise entre les limites déjà définies (de 4 à 55 %), ils sont constitués essentiellement de sels extincteurs (NaCl par ex.) et de sable. La détonabilité de la composition et son encartouchabilité sont améliorées par la présence de sable de granulométrie
15 appropriée. Dans certains cas, la teneur en gel de base peut être limitée à 25 - 30 % de la composition finale.

Accessoirement, il a été trouvé que l'émulsion contenant l'agent d'allègement pouvait être rendue boudinable sur la machine à découpe, sans pour autant jouir d'un
20 quelconque caractère de sûreté en présence d'atmosphère gazeuse explosive. Dans ce cas, il est toujours vrai que l'on peut introduire dans le gel émulsifié 4 à 55 % de matières inertes ou semi-inertes, comme dit plus haut, en conservant des propriétés explosives; comme
25 parmi celles-ci, la sûreté n'entre pas en considération, on n'utilise pas les sels tels que le NaCl, le NaHCO_3 , ni les couples NO_3Na ou $\text{NO}_3\text{K}/\text{NH}_4\text{Cl}$, mais uniquement les matières complémentaires comme les silicates ou les terres de diatomées ou un mélange des deux dans la
30 proportion préférentielle de 1 à 4 parts des premiers et 0 à 7 parts des seconds, de façon à constituer 10 à 20 % de la formule, le solde éventuel étant une matière de charge solide, inerte comme du simple sable ou participant à la réaction comme des poudres métalliques ou des produits combustibles.
35

Ainsi dans le cas où on utilisera 10 % de matières inertes, il s'agira d'un prémélange comprenant 2,5 à 3 % de silicate de calcium et 7,5 à 7 % de terre de diatomées; dans le cas où on veut employer par exemple
5 45 % de matières inertes, il s'agira d'un prémélange constitué de 2,5 à 6 % de silicate, 7,5 à 14 % de terre de diatomées et 25 à 35 % de sable.

Enfin, il a été remarqué que, pour assurer la boudinabilité, les terres de diatomées pouvaient
10 être remplacées par des matières hydrophobes, non inertes, comme le stéarate de calcium; il faut à cet effet associer préférentiellement 1 à 3 parts de ce dernier à 3 à 7 parts de silicate; contrairement aux autres matières additives prises en considération jusqu'à
15 présent, il faut tenir compte dans le calcul du bilan thermodynamique de l'explosif du fait que les stéarates ont un potentiel énergétique qui participe à la réaction primaire de détonation.

Le procédé de fabrication permet l'emploi d'une
20 technique continue ou discontinue. Les matières inertes ou semi-inertes, utilisées tant pour la boudinabilité que pour la sûreté en atmosphère explosive sont, sous forme d'un prémélange, amenées au moyen d'un appareil doseur dans un mélangeur continu ou discontinu, où
25 elles rencontrent soit le gel chaud sortant de l'appareil émulseur et le constituant d'allègement (procédé continu) soit un gel froid ayant déjà subi un certain stockage auquel vient s'ajouter également le constituant d'allègement.

30 Le produit fini est déversé ou pompé sur la bande transporteuse de la machine à encartoucher; dans le cas d'emploi d'un gel chaud, cette bande doit être refroidie de manière à ce que la température n'excède pas 40°C environ au moment de la découpe.

L'invention s'étend à l'application des compositions explosives de l'invention présentant soit un caractère de sûreté à l'égard des atmosphères rencontrées dans les mines de houille, soit la faculté d'être
 5 encartouchables en papier sur une machine du type classique, soit ces deux propriétés à la fois, tout en conservant à l'explosif, même en petit diamètre des caractéristiques normales de détonation.

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

Dans les exemples 1 à 9, le gel préparé à 75°C est constitué de :

- la solution de nitrates :

15	. eau :	5 parties en poids,
	. NaNO_3 :	5 " " "
	. $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ technique:	40 " " "
	. NH_4NO_3 :	:42,75 " " "
	- la phase huileuse	: 5,5 " " "
20	- l'émulsifiant	: 1,75 " " "
		<hr/> 100,--

Dans les exemples 10 à 12, le gel est constitué de :

- la solution de nitrates :

25	. eau :	6,5 parties en poids
	. NaNO_3 :	5 " " "
	. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ technique:	30 " " "
	. NH_4NO_3 :	51,1 " " "
	- la phase huileuse	: 5,6 " " "
30	- l'émulsifiant	: 1,8 " " "
		<hr/> 100,-

Exemple 1

On prépare à chaud, selon l'un ou l'autre des procédés décrits dans la littérature, un gel émulsifié,

finement divisé, comprenant dans des proportions connues des règles de l'art :

- une solution de nitrates (\approx 92,7 %)
- une phase combustible (\approx 5,5 %)
- 5 - un émulsifiant (\approx 1,8 %)

50 % du gel émulsifié (chaud ou refroidi) sont mélangés à 45 % de NaCl et 5 % de microbilles de type C15-250; le NaCl est d'un type dont la granulométrie est comprise entre 250 et 500 microns.

10 L'émulsion explosive résultante détone en diamètre 30 mm au détonateur n° 8, à la densité de 1,15 avec une vitesse de 2825 m/s; après 6 mois de stockage, cette vitesse est encore de 2630 m/s. Sa sûreté est du type P5, elle n'est pas destinée à un
15 boudinage sur une machine Rollex, mais elle peut être encartouchée en gaine plastique sur une machine Chub-Pack.

Exemple 2

20 50 % du gel émulsifié de l'exemple 1 sont mélangés avec 45 % d'un prémélange constitué de 38 parts de NaCl et 7 parts de guhr et avec 5 % de microbilles C15-250.

Dans ce cas, l'émulsion explosive est telle qu'elle présente à la fois les caractéristiques de
25 sûreté d'un explosif de type P5 et la propriété d'être encartouchable en papier sur la machine à découpe; en 30 mm, la densité est de 1,15 et la vitesse au détonateur n° 8 est de 2870 m/s pour l'explosif frais; après 3 mois, la vitesse est de 2700 m/s.

30 Le diamètre critique d'une telle composition est compris entre 10 et 15 mm; en diamètre 15 mm, la vitesse est de 2300 m/s. Au mortier balistique, la puissance relative est de 20,8 % de celle de la blasting-gélatine.

Exemple 3

35 Les caractéristiques de l'émulsion explosive

de l'exemple 2 ne changent pas, mais la boudinabilité est encore meilleure si les 7 % de guhr sont remplacés par un mélange comprenant 2 % de silicate de calcium, de type Silène ou Calflo et 5 % de terre diatomée de type Hyflosupersel.

Exemple 4.

Les émulsions explosives basées sur le gel de l'exemple 1 gardent les propriétés de sûreté d'un P5 lorsque, pour 5 à 8 % de microbillés, la quantité de gel augmente de 50 à 70 % tandis que le NaCl diminue de 45 à 20 %, tel est le cas par exemple de la composition comprenant 70 % de gel émulsifié, 25 % NaCl et 5 % de microbilles; cette formule ne présente pas les caractéristiques d'être boudinable sur une machine à découpe; par rapport à la composition de l'exemple 1, la vitesse de détonation en 30 mm est augmentée d'environ 400 m/s et est supérieure à 3000 m/s.

Par contre, la composition comprenant 69 % de gel émulsifié, 26 % d'un prémélange constitué de 19 parties de NaCl, 2 parties de Silène ou Calflo et 5 parties d'Hyflosupersel, ainsi que 5 % de microbilles C15-250 est de sûreté P5, a une densité de 1,1, une vitesse en 30 mm de 2400 m/s, une puissance de 145 cc au bloc de Trauzl et est encartouchable sur une machine à découpe.

Exemple 5.

En accord avec l'invention, on peut aussi concevoir que l'émulsion explosive ait uniquement la faculté d'être encartouchable sur la machine classique, sans pour autant présenter un caractère de sûreté aux atmosphères dangereuses des mines de charbon; c'est le cas de la composition comprenant 50 % de gel émulsifié, 5 % de microbilles, 4 % de silicate de calcium, 9 % de terre de diatomée et 32 % de sable du Rhin. Au déto n° 8, les cartouches de diamètre 30 mm détonent

parfaitement avec une distance de transmission de l'ordre de 2 cm à l'air libre et une vitesse de l'ordre de 2600 m/s.

Exemple 6.

5 On prépare le gel comme dans l'exemple 1.

Une émulsion explosive qui contient 50 % de ce gel auquel on associe 43 % d'un prémélange comprenant 24 parts de NO_3Na , 14 parts de NH_4Cl , 1 part de silicate et 4 parts de terre de diatomée, ainsi que 7 % de
10 microbilles C15-250, a une sûreté de type P5 et est encartouchable en étui papier sur une machine classique, sa vitesse de détonation est de 2100 m/s.

Exemple 7.

Une composition du même type que dans l'exemple
15 6, contenant 70 % du gel émulsifié, 25 % d'un prémélange constitué de 11 parts de NO_3Na , 7 parts de NH_4Cl , 2 parts de silicate, 5 parts de terre de diatomée, ainsi que 5 % de microballons C15-250 a les propriétés d'un explosif de sûreté de type P5 et est encartouchable
20 en étui papier; sa vitesse de détonation en diamètre 30 mm à l'air libre est de 2750 m/s; sa puissance au bloc de Trauzl est de 175 cc, sa densité de 1,0.

Les granulométries préférentielles pour les sels utilisés dans les exemples 6 et 7 sont : 80 à
25 90 % entre 53 et 125 microns pour le NO_3Na et 50 % plus gros que 200 microns pour le NH_4Cl .

Exemple 8.

Une solution du même type que dans l'exemple 6, allégée par l'addition de microbilles, peut avoir une
30 puissance renforcée telle, par exemple, la formule qui contient 86 % de gel émulsifié, 5 % d'aluminium en poudre, 5 % de microbilles et 4 % de silicate de calcium; en diamètre 30 mm et au détonateur n° 8, la distance de transmission (aptitude) est toujours de
35 l'ordre de 2 cm à l'air libre, mais la vitesse atteint

3500 m/s, tandis que la puissance qui n'est que de 270 cc, au bloc de plomb, dans le même cas, sans aluminium (90 % gel) passe ici à 340 cc.

Exemple 9.

5 Les exemples suivants sont destinés à montrer les avantages qui peuvent résulter de l'emploi du polystyrène expansé comme matériau d'allègement.

Une composition comprenant de 40 à 50 % de gel émulsifié (gel de base) tel que décrit à l'exemple 1,
10 de 2 à 2,5 % de polystyrène expansé à 18 g/l, de 14 à 15 % de NaCl, de 11 à 16 % de NaNO_3 et 27,5 % de sable de granulométrie moyenne de 0,4 mm, présente après boudinage sur machine Rollex, une densité de 0,8 g/cc, une vitesse de détonation en diamètre 30 mm variant de
15 1600 à 1800 m/s et une aptitude à l'air libre de 1 cm, pouvant atteindre 5 cm lorsque l'essai est effectué sous confinement.

La puissance au bloc de Trauzl est équivalente à celle des explosifs en couches améliorés français
20 (170 cc) dont la composition citée présente également les caractéristiques de sûreté vis-à-vis du grisou (non inflammation du grisou par charges suspendues atteignant 1500 g).

Exemple 10.

25 L'aptitude à l'air libre ainsi que la conservation de formules similaires ont été améliorées dans les compositions suivantes :

40 % de gel de base auquel on incorpore 14 % de NaCl, 10 % de perchlorate d'ammonium ou de potassium, 8 % de
30 nitrate de sodium ou de baryum, 26 % de sable de granulométrie comprise entre 0,25 et 1 mm et 2 % de polystyrène expansé à 18 g/l. Dans ce cas, l'aptitude atteint 2 cm à l'air libre. Elle atteint 3 cm avec une composition contenant 60 % de gel de base, 15 % de
35 KClO_4 , 10 % de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 13 % de sable et 2 % de

polystyrène expansé à 18 g/l. Ces formules ne présentent toutefois pas la sécurité au grisou définie à l'exemple 9.

Exemple 11.

5 La sécurité au grisou est encore améliorée avec
une composition contenant de 25 à 30 % de gel de base,
auquel on incorpore de 5 à 10 % de perchlorate de
potassium ou d'ammonium, de 8 à 10 % de nitrate de
sodium ou de baryum, de 20 à 25 % de chlorure de sodium
10 comme agent extincteur et de 27 à 30 % de sable dont
la granulométrie est comprise entre 1 mm et 0,25 mm,
ainsi que 2 % de polystyrène expansé à 18 g/l.

 Cette composition présente une vitesse de
détonation comprise entre 1300 et 1600 m/s, une densité
15 de 0,8 g/cc et une aptitude à l'air libre pouvant
atteindre 2 cm.

 Elle satisfait, pour autant que la vitesse de
détonation soit inférieure à 1500 m/s, à l'essai de
sécurité en galerie de grisou selon la méthode belge
20 d'agrément du type 3 (1500 g en cylindre rainuré -
plaque de choc à 60 cm).

Exemple 12.

 Une composition contenant de 90 à 93 % de
gel de base, auquel on incorpore 6,5 % d'aluminium
25 de type "atomisé" et de 1 à 1,5 % de polystyrène
expansé à 18 g/l présente une densité de 0,9 g/cc
et une vitesse de détonation à l'air libre de 2500 m/s.

Revendications

1. Composition explosive du type émulsion eau dans l'huile comprenant au moins un gel émulsifié, constitué d'une solution oxydante obtenue au départ d'au moins un sel minéral dissous dans l'eau et d'une
5 phase combustible contenant au moins un hydrocarbure liquide et un émulsifiant, associé à un constituant d'allègement inerte ou réactif et, éventuellement, à un ou plusieurs sels oxydants ou combustibles métalliques, caractérisée en ce qu'elle contient de 4 à 55 %
10 de matières solides inertes ou semi-inertes.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comporte des additions de matières inertes de la famille des chlorures ou des bicarbonates alcalins à concurrence de 10 jusqu'à 45 %, afin d'obtenir des explosifs de sécurité pour les mines
15 de houille.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que lesdits sels sont le NaCl ou le NaHCO_3 .

20 4. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que ledit sel est du NaCl, de granulométrie 250 à 500 microns.

5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'on utilise dans un but de sécurité
25 des couples salins $\text{NO}_3\text{Na}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ou $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ en proportions proches de la stoechiométrie à concurrence de 10 à 45 %.

6. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'une partie des matières inertes
30 est utilisée pour obtenir une consistance convenant à l'encartouchage en étui papier sur une machine classique (à découpe, à vis ou à bourroirs).

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que ces matières inertes sont des silicates éventuellement associés à des terres de diatomées à raison de 1 à 4 parts des premiers et 0 à 7 parts des seconds selon le degré de plasticité à obtenir.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le silicate est le silicate de calcium, préférentiellement des types Silène ou Calflo et la terre de diatomée du type Hyflosupersel.

9. Composition selon la revendication 6 ou 7 caractérisée en ce que ces matières constituent 4 à 15 % de la composition.

10. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matière inerte est constituée par un pré-mélange de NaCl à la granulométrie de 250 à 500 microns, de silicate de calcium et de terre de diatomée, à la teneur préférentielle de 17 à 45 %, comprenant 15 à 38 parts de NaCl, 1 à 4 parts de silicate de calcium et 0 à 7 parts de terre de diatomée.

11. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'on utilise une matière semi-inerte qui est un pré-mélange de NO_3Na ou NO_3K , dont 80 à 90 % des grains sont compris entre 53 et 125 microns, et de NH_4Cl dont 50 % des grains sont plus gros que 200 microns, de silicate de calcium et de terre de diatomée, à une teneur avantageusement comprise entre 25 et 43 %, comprenant 11 à 24 parts de NO_3Na ou NO_3K , 7 à 15 parts de NH_4Cl , 1 à 2 parts de silicate et 4 à 5 parts de terre de diatomée.

12. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend de 20 à 60 % de gel émulsifié, de 1,5 à 3 % de polystyrène expansé, de 5 à 25 % de NaCl, de 5 à 20 % de nitrate de sodium ou de baryum, de 0 à 20 % de perchlorate de potassium ou

d'ammonium et de 10 à 30 % de sable.

13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la teneur des différents constituants est limitée entre 40 et 45 % pour le gel de base, entre 2 et 2,5 % pour le polystyrène expansé, entre 14 et 15 % pour le NaCl, entre 11 et 16 % pour le NaNO_3 , en l'absence de perchlorate et à 27-30 % de sable.

14. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la teneur des différents constituants, afin de conférer à l'explosif terminé, une sécurité au grisou telle que définie par la réglementation belge des explosifs du type III, est limitée à

- 15 - 25 à 30 % de gel de base
- 20 à 25 % de NaCl
- 5 à 10 % de KClO_4 ou $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$
- 8 à 10 % de NaNO_3 ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et
- 25 à 30 % de sable.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisée en ce que la granulométrie du sable est comprise entre 0,25 et 1,0 mm.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisée en ce que le polystyrène est expansé de préférence à la densité de 18 g/l afin de donner à l'explosif terminé une densité voisine de 0,8 g/cc.

17. Procédé de fabrication de compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que les matières inertes ou semi-inertes sont, sous forme d'un prémélange, amenées au moyen d'un appareil doseur dans un mélangeur continu ou discontinu, où elles rencontrent soit le gel chaud sortant de l'appareil émulseur, le constituant d'allègement ainsi que les combustibles éventuels, soit un

gel froid ayant déjà subi un certain stockage auquel viennent s'ajouter également le constituant d'allègement et les combustibles métalliques éventuels.

18. Procédé selon la revendication 17

5 caractérisé en ce que le produit fini est déversé ou pompé, sur la bande transporteuse de la machine à encartoucher, dans le cas d'emploi d'un gel chaud, cette bande étant refroidie de manière à ce que la
10 température n'excède pas 40°C au moment de l'encartouchage.

19. Application des compositions selon l'une

quelconque des revendications 1 à 16 des explosifs
présentant, soit un caractère de sûreté à l'égard
des atmosphères dangereuses rencontrées dans les mines
15 de houille, soit la faculté d'être encartouchables sur une machine classique (à découpe, à vis ou à bourroirs), soit ces deux propriétés à la fois, tout en conservant à l'explosif même en petit diamètre des caractéristiques
nomales de détonation.



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	EP-A-0 018 085 (C.I.L.) * Exemple 44; revendications 1-10 *	1-3, 6, 17	C 06 B 47/14
X,D	US-A-4 141 767 (W.B. SUDWEEKS et al.) * Revendications 1,4,5,6,7,8; colonne 3, lignes 12-23; colonne 3, ligne 59 - colonne 4, ligne 9; colonne 4, lignes 51-61; colonne 4, ligne 64 - colonne 5, ligne 22 *	1,6,17	
X,D	US-A-4 110 134 (C.G. WADE) * Revendications 1-3,9,14; colonne 6, lignes 39-65 *	1,6,17	
X,D	EP-A-0 019 458 (IRECO) * Revendications 1-3,7,9,10; page 19, tableau III *	1,6,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 06 B 47/14 C 06 B 45/00
X	DE-A-2 350 605 (INDIAN DETONATORS) * Revendications 1-5; page 2; page 3, alinéa 2; exemples 1,2 *	1-4, 6, 17	
X	GB-A-2 086 363 (ATLAS POWDER CO.) * En entier *	1-3, 6, 17	
--- -/-			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-07-1984	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			



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)
X	GB-A-2 083 805 (IRECO) * En entier *	1-3, 6, 17	
A	GB-A-1 315 197 (EXPLOSIVES AND CHEMICAL PRODUCTS LTD.) -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-07-1984	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			