

(19)



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

(11)

Numéro de publication:

**0 123 008**  
**B1**

(12)

## **FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:  
**02.08.89**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 06 B 47/14**

(21)

Numéro de dépôt: **83870026.8**

(22)

Date de dépôt: **18.03.83**

(54)

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

(43)

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

(45)

Mention de la délivrance du brevet:  
**02.08.89 Bulletin 89/31**

(84)

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

(56)

Documents cités:  
**EP-A-0 018 085**  
**EP-A-0 019 458**  
**DE-A-2 350 605**  
**GB-A-1 315 197**  
**GB-A-2 063 805**  
**GB-A-2 068 363**  
**US-A-4 110 134**  
**US-A-4 141 767**

(73)

Titulaire: **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)**  
Inventeur: **Waterlot, Lucien, Nieuwe Hovenstraat 10, B-2400 Mol (BE)**  
Inventeur: **Van Roy, Georges, rue Victor Hugo 223, B-1040 Bruxelles (BE)**

(74)

Mandataire: **Van Malderen, Michel, p.s. Freylinger & Associés 22 avenue J.S. Bach (bte 43), B-1060 Bruxelles (BE)**

**EP 0 123 008 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

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  $\mu$ m et moins).

Les brevets US-A-3 447 978, 4 008 108, 4 110 134, 4 138 281 et 4 141 767, EP-A-0 019 458, DE-A-235 005 et BE-A-881 116 et 880 736 décrivent ce genre de compositions; de nombreux brevets précisent 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 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.

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 produit obtenu rend son conditionnement difficile.

Jusqu'à présent, les modifications et perfectionnements 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 dans la composition jusqu'à 12 % de combustibles auxiliaires (c'est-à-dire autres que les huiles et cires 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 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 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.

On 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 réagissent qu'en aval de l'onde de détonation, n'arrêterait 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.

Par le document EP-A-18 085, on connaît une composition explosive du type émulsion eau dans l'huile comprenant un gel émulsifié, un constituant d'allègement inerte et du NaCl en quantité de 25 %. Le gel émulsifié est constitué d'une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dans l'eau, d'une phase huileuse et d'un émulsifiant.

Dans le document GB-A-2 086 363 est décrit une composition similaire comprenant des matières solides inertes, comme le NaCl en quantité de 3 à 5 %.

Le document EP-A-19 485 déjà mentionné ci-dessus d'écrit une composition du type susmentionné comprenant la perlite comme matière inerte en une quantité de 1 à 8 %.

La présente invention porte 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'allègement, inerte ou réactif et, éventuellement, à un ou plusieurs sels oxydants ou combustibles métalliques et/ou à des matières inertes, caractérisée en ce qu'elle contient de 4 à 55 % de matières solides inertes ou semi-inertes qui sont des silicates ou des terres de diatomées ou un mélange des deux à raison de 1 à 4 parts de premiers et 0 à 7 parts des seconds, selon le degré de plasticité qu'on veut obtenir.

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  $\text{NaHCO}_3$ .

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 %.

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 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.

Il a été trouvé que pour assurer un encartouchage 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 complémentaires qui sont des silicates ou des terres de diatomées ou un mélange des deux à raison de 1 à 4 parts des 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 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 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 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 PS et l'encartouchage en papier sur une machine classique.

Selon la variante, on utilise une matière semi-inerte qui est un prémélange de  $\text{NO}_3\text{Na}$  ou  $\text{NO}_3\text{K}$ , dont 80 à 90 % des grains sont compris entre 53 et 125 microns, et de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NO}_3\text{Na}$  ou  $\text{NO}_3\text{K}$ , 7 à 15 parts de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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. 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 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 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 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 parmi celles-ci, la sûreté n'entre pas en considération, on n'utilise pas les sels tels que le NaCl, le NaHCO<sub>3</sub>, ni les couples NO<sub>3</sub>Na ou NO<sub>3</sub>K/NH<sub>4</sub>Cl, mais uniquement les matières complémentaires comme les silicates ou les terres de diatomées ou un mélange des deux dans la 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.

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 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 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 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 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, ou 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.

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 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 titre d'illustration sans caractère limitatif à l'aide des exemples qui suivent.

Dans les exemples 1 à 3, le gel préparé à 75° C est constitué de:

- la solution de nitrates:				
. eau:	5	parties en poids,		
. NaNO <sub>3</sub> :	5	"	"	"
. (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca technique:	40	"	"	"
. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> :	42,75	"	"	"
- la phase huileuse	: 5,5	"	"	"
- l'émulsifiant	: 1,75	"	"	"
	100,-			

#### Exemple 1 de référence

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 (≈ 92,7 %)
- une phase combustible (≈ 5,5 %)
- un émulsifiant (≈ 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.

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 boudinage sur une machine Rollex, mais elle peut être encartouchée en gaine plastique sur une machine Chub-Pack.

**Exemple 2 de reference**

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.

5 Dans ce cas, l'émulsion explosive est telle qu'elle présente à la fois les caractéristiques de 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.

10 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 (selon l'invention)**

15 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.

**Revendications**

25 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 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, et/ou à des matières inertes caractérisées en ce qu'elle contient de 4 à 55 % de matières solides inertes ou semi-inertes qui sont des silicates ou des terres de diatomées ou un mélange des deux à raison de 1 à 4 parts des premiers et 0 à 7 parts des seconds selon de degré de consistance à obtenir.

30 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le silicate est le silicate de calcium.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les silicates et terres de diatomées constituent 4 à 15 % de la composition.

35 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle comporte des additions de matières inertes de la famille des chlorures ou des bicarbonates alcalins, de préférence du NaCl ou de  $\text{NaHCO}_3$ , à concurrence de 10 jusqu'à 45 %, afin d'obtenir des explosifs de sécurité pour les mines de houille.

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

40 6. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce qu'on utilise dans un but de sécurité 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 %.

7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matière inerte est constituée par un prémélange de NaCl à la granulométrie de 250 à 500 microns, de silicate de calcium et de terres de diatomées, 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 terres de diatomées.

45 8. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'on utilise une matière semi-inerte qui est un pré-mélange de  $\text{NO}_3\text{Na}$  ou  $\text{NO}_3\text{K}$ , dont 80 à 90 % des grains sont compris entre 53 et 125 microns, et de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dont 50 % des grains sont plus gros que 200 microns, de silicate de calcium et de terres de diatomées, à une teneur avantageusement comprise entre 25 et 43 %, comprenant 11 à 24 parts de  $\text{NO}_3\text{Na}$  ou  $\text{NO}_3\text{K}$ , 7 à 15 parts de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 à 2 parts de silicate et 4 à 5 parts de terres de diatomées.

50 9. Procédé de fabrication de compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 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.

10. Procédé selon la revendication 9 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 température n'excède pas 40°C au moment de l'encartouchage.

60 11. Application des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 à des 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.

## Patentansprüche

1. Explosive Mischung vom Typ Wasser/Öl-Emulsion, mit mindestens einem emulgierten Gel aus einer oxydierenden Lösung, die aus mindestens einem in Wasser aufgelösten Salz und einer brennbaren Phase mit mindestens einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem Emulgator erhalten wurde, sowie mit einem inerten oder reaktiven Auflockerungsbestandteil und eventuell mit einen oder mehreren oxydierenden Salzen oder metallischen Brennstoffen, und/oder mit inerten Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 4 bis 55 % inerte oder halbinerte Feststoffe enthält, aus Silikaten oder Diatomeenerden, oder aus einem Gemisch der beiden, mit 1 bis 4 Teilen Silikate und 0 bis 7 Teilen Diatomeenerden, je nach dem gewünschten Konsistenzgrad.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikat Calciumsilikat ist.

3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikate und Diatomeenerden 4 bis 15 % der Mischung ausmachen.

4. Mischung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zusätze aus inerten Stoffen aus der Gruppe der Chloride oder der alkalischen Bikarbonate, vorzugsweise NaCl oder NaHCO<sub>3</sub>, und zwar 10 bis 45 %, enthält, um Sicherheitssprengstoffe für die Steinkohlengruben zu erhalten.

5. Mischung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Salz NaCl mit einer Körnung von 250 bis 500 Mikron ist.

6. Mischung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Ziel der Sicherheit Salzkombinationen aus NO<sub>3</sub>Na/NH<sub>4</sub>Cl oder KNO<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl in nahe bei der stöchiometrischen Zusammensetzung liegenden Proportionen von 10 bis 45 % verwendet werden.

7. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Stoff aus einem Vorgemisch aus NaCl mit einer Körnung von 250 bis 500 Mikron, sowie Calciumsilikat, und Diatomeenerden mit einem bevorzugten Gehalt von 17 bis 45 % besteht, wobei dieses Vorgemisch 15 bis 38 Teile NaCl, 1 bis 4 Teile Calciumsilikat und 0 bis 7 Teile Diatomeenerden enthält.

8. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein halbinerter Stoff verwendet wird aus einem Vorgemisch aus NO<sub>3</sub>Na oder NO<sub>3</sub>K, bei dem 80 bis 90 % der Körner zwischen 53 und 125 Mikron liegen, und aus NH<sub>4</sub>Cl, bei dem 50 % der Körner größer als 200 Mikron sind, sowie aus Calciumsilikat, und Diatomeenerden mit einem Gehalt, der vorzugsweise zwischen 25 und 43 % liegt, wobei dieses Vorgemisch 11 bis 24 Teile NO<sub>3</sub>Na oder NO<sub>3</sub>K, 7 bis 15 Teile NH<sub>4</sub>Cl, 1 bis 2 Teile Silikat und 4 bis 5 Teile Diatomeenerden enthält.

9. Verfahren zum Herstellen von Mischungen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die inerten oder halbinerten Stoffe in Form eines Vorgemischs mittels einer Dosiervorrichtung in einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Mischer eingebracht werden, wo sie entweder mit dem aus dem Emulgator kommenden heißen Gel, dem Auflockerungsbestandteil, sowie den eventuellen Brennstoffen, oder mit einem kalten Gel, das bereits eine gewisse Zeit gelagert wurde, zusammentreffen, wobei zu diesem kalten Gel ebenfalls der Auflockerungsbestandteil und die eventuellen metallischen Brennstoffe hinzugegeben werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Endprodukt auf das Förderband der Patronenfüllmaschine gegossen oder gepumpt wird, wobei dieses Förderband im Falle der Verwendung eines heißen Gels so abgekühlt wird, daß die Temperatur beim Einfüllen in die Patronen nicht höher als 40°C ist.

11. Anwendung der Mischungen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 für Sprengstoffe, die entweder eine besondere Sicherheit gegenüber den gefährlichen Atmosphären in den Steinkohlengruben, oder die Möglichkeit des Einfüllens mit einer herkömmlichen Maschine (Schneide-, Schnecken- oder Ladestockmaschine) bieten, oder die diese zwei Eigenschaften gleichzeitig aufweisen, während bei dem Sprengstoff, und zwar selbst bei kleinen Durchmessern, normale Detonationseigenschaften erhalten bleiben.

## Claims

1. Explosive composition of the water-in-oil emulsion type, comprising at least one emulsified gel consisting of an oxidising solution obtained from at least one inorganic salt dissolved in water and of a fuel phase containing at least one liquid hydrocarbon and an emulsifier, in combination with an inert or reactive lightening constituent and, if appropriate, with one or more oxidising salts or metal fuels and/or with inert materials, characterized in that it contains from 4 to 55 % of inert or semi-inert solids, which are silicates or diatomaceous earths or a mixture of both in a proportion of 1 to 4 parts of the first one and 0 to 7 parts of the second one, depending on the degree of plasticity to be obtained.

2. Composition according to claim 1 characterized in that the silicate is calcium silicate.

3. Composition according to claim 1 or 2 characterized in that the silicates and the diatomaceous earths comprise 4 to 15 % of the composition.

4. Composition according to any one of claims 1 to 3 characterized in that it contains added inert materials from the family of the alkali metal chlorides or bicarbonates, preferably NaCl or NaHCO<sub>3</sub>, to the extend of 10 to 45 %, in order to obtain safety explosives for coal mines.

5. Composition according to claim 4, characterized in that the said salt is NaCl having a particle size of 250 to 500 microns.

6. Composition according to claim 4, characterized in that, for safety purposes, the pairs of salts  $\text{NaNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ , in proportions close to stoichiometry, are used to the extent of 10 to 45 %.

7. Composition according to claim 1, characterized in that the inert material consists of a premix of NaCl having a particle size of 250 to 500 microns, calcium silicate and diatomaceous earth, in a preferred proportion of 17 to 45 %, the said premix comprising 15 to 38 parts of NaCl, 1 to 4 parts of calcium silicate and 0 to 7 parts of diatomaceous earth.

8. Composition according to claim 1, characterized in that a semi-inert material is used which is a premix of  $\text{NaNO}_3$  or  $\text{KNO}_3$ , in which 80 to 90 % of the particles are between 53 and 125 microns,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in which 50 % of the particles are larger than 200 microns, calcium silicate and diatomaceous earth, in a proportion advantageously of between 25 and 43 %, the premix comprising 11 to 24 parts of  $\text{NaNO}_3$ , or  $\text{KNO}_3$ , 7 to 15 parts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 to 2 parts of silicate and 4 to 5 parts of diatomaceous earth.

9. Process for the manufacture of compositions according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the inert or semi-inert materials are fed, in the form of a premix, by means of a metering apparatus, into a continuous or batch mixer, where they meet either the hot gel leaving the emulsifying apparatus, the lightening constituent and, if appropriate, the fuels, or a cold gel which has already been stored for a certain time and to which the lightening constituent and, if appropriate, the metal fuels are also added.

10. Process according to claim 9, characterized in that the final product is poured or pumped onto the conveyor belt of the cartridging machine, this belt being cooled, in the case where a hot gel is used, so that the temperature does not exceed 40°C when cartridging takes place.

11. Application of the explosive compositions according to any one of claims 1 to 8 which have either a safety property in respect of the dangerous atmospheres encountered in coal mines, or the ability to be cartridged on a conventional machine (of the cutting type, screw type or tamping-bar type), or both these properties simultaneously, while the explosive retains normal detonation characteristics, even in a small diameter.