

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 624 112**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 15761**

⑤1 Int Cl^a : C 06 B 21/00, 31/02, 43/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 1^{er} décembre 1988.

③0 Priorité : AU, 2 décembre 1987, n° PI.5702.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 9 juin 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : ICI AUSTRALIA OPERA-
TIONS PROPRIETARY LIMITED. — AU.*

⑦2 Inventeur(s) : Michael Yabsley ; Flavio Xantidis.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

⑤4 Procédé de préparation d'une composition explosive en émulsion eau-dans-huile sensibilisée avec des bulles de gaz.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition explosive sensibilisée avec des bulles de gaz. Il consiste à préparer une composition explosive comprenant une émulsion eau-dans-huile et à entraîner mécaniquement des bulles de gaz dans la composition explosive. L'émulsion est de préférence dépourvue de cire et il est possible d'utiliser des explosifs en émulsion comprenant des particules de nitrate d'ammonium.

Application : sensibilisation sur le terrain des compositions explosives au moyen de dispositifs de mélange aisément disponibles.

FR 2 624 112 - A1

D

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un explosif en émulsion eau-dans-huile comprenant une phase gazeuse dispersée.

Les compositions explosives en émulsions sont couramment utilisées dans l'industrie des explosifs en raison de leurs propriétés explosives excellentes et de leur facilité de manipulation. Les compositions explosives en émulsions couramment utilisées actuellement dans l'industrie ont été tout d'abord décrites par Bluhm dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 447 978 et comprennent comme constituants : (a) une phase aqueuse discontinue comprenant des gouttelettes discrètes d'une solution aqueuse de sels inorganiques libérant de l'oxygène ; (b) une phase organique continue non miscible à l'eau dans la totalité de laquelle sont dispersées les gouttelettes ; (c) un émulsionnant qui forme une émulsion des gouttelettes de solution de sels comburants dans la totalité de la phase organique continue ; et (d) une phase gazeuse discontinue.

Les compositions explosives qui comprennent un mélange d'un explosif en émulsion eau-dans-huile et des particules solides de nitrate d'ammonium (NA), telles que des pastilles de nitrate d'ammonium, qui peuvent être revêtues avec un fuel-oil (NAFO), sont devenues d'utilisation très courante en raison de leurs performances excellentes et de leur coût réduit dû à l'incorporation

d'une proportion importante, par exemple de 5 à 50%, de NA (ou de NAFO).

Des compositions comprenant des mélanges d'une émulsion eau-dans-huile et de NA (ou de NAFO) sont décrites dans la demande de brevet australien n° 29408/71 (Butterworth) et les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 161 551 (Egly et Collaborateurs), 4 111 727 (Clay), 4 181 546 (Clay) et 4 357 184 (Binet et Collaborateurs).

L'utilisation d'une phase gazeuse pour la sensibilisation d'explosifs en émulsion et de mélanges émulsion/NA (NAFO) est bien connue dans la pratique. Dans la préparation de produits sensibilisés avec un gaz, il est important de parvenir à une distribution uniforme de bulles de gaz d'un diamètre ajusté.

Les procédés couramment utilisés pour incorporer une phase gazeuse à des mélanges comprennent le dégagement gazeux in situ au moyen d'agents chimiques tels que des nitrites et l'incorporation d'une matière poreuse, à alvéoles fermées, connue couramment sous le nom de microballons. Le dégagement gazeux par des moyens chimiques est extrêmement dépendant de la température et est souvent difficile à ajuster de manière précise. Des microballons peuvent être utilisés pour ajuster de manière précise la densité ; cependant, ils sont généralement plus coûteux et difficiles à utiliser sur le terrain.

Bien qu'un mélange mécanique ait été proposé comme procédé d'incorporation d'une phase gazeuse à des explosifs en émulsions, son utilisation dans des mélanges destinés à un dégagement gazeux n'a pas été largement acceptée industriellement en raison de la difficulté à parvenir à une dispersion efficace du gaz et du problème de la mauvaise stabilité de la phase gazeuse en résultat d'une coalescence et d'une perte de bulles de gaz.

En outre, les procédés de l'art antérieur pour l'entraînement d'un gaz par mélange mécanique nécessitaient

généralement l'utilisation d'une proportion importante de cire dans la phase de combustible, rendant l'émulsion moins appropriée au déversement et au pompage à température ambiante. Par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 447 978 (Bluhm) et 4 149 917 (Wade) décrivent un explosif en émulsion eau-dans-huile sensibilisé avec de l'air occlus. Afin d'entraîner le gaz par un procédé mécanique, ces brevets indiquent qu'il est essentiel que la composition comprenne au moins 2% en poids de cire.

10 Il a été mis au point à présent un procédé d'entraînement de bulles de gaz pour produire une phase gazeuse stable dans des explosifs en émulsions, même dans des explosifs en émulsions de faible viscosité qui sont pratiquement dépourvus de cire.

15 Conformément à la présente invention, il est proposé un procédé de préparation d'un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz, consistant à préparer une composition explosive comprenant un explosif en émulsion eau-dans-huile et à mélanger mécaniquement ledit explosif en présence d'au moins un agent de stabilisation des bulles de gaz, de sorte que les bulles de gaz soient entraînées dans la composition explosive.

20 Il est préféré que ladite composition explosive comprenne un mélange d'un explosif en émulsion eau-dans-huile et de particules de nitrate d'ammonium. En conséquence, dans une forme de réalisation appréciée, le procédé de la présente invention consiste à préparer une composition explosive par mélange de particules de nitrate d'ammonium avec un explosif en émulsion eau-dans-huile et à mélanger mécaniquement la composition en présence d'un agent de stabilisation des bulles de gaz, de sorte que les bulles de gaz soient entraînées dans la composition.

25 De manière classique, la composition est mélangée en un rapport du constituant en émulsion aux 35 particules de nitrate d'ammonium compris dans l'intervalle

de 95:5 à 20:80, de préférence de 70:30 à 20:80.

L'expression "particules de nitrate d'ammonium" désigne du nitrate d'ammonium sous forme de pastilles ou bien de pastilles revêtues avec un fuel-oil (connues couramment sous le nom de "NAFO"), par exemple de particules de nitrate d'ammonium revêtues avec un fuel-oil en une quantité comprise dans l'intervalle de 2 à 15% en poids/poids de pastilles.

L'expression "explosif en émulsion eau-dans-huile" est bien connue dans la pratique et désigne une composition comprenant une phase aqueuse discontinue renfermant au moins un sel libérant de l'oxygène, une phase organique continue non miscible à l'eau et un agent émulsionnant eau-dans-huile.

Il est particulièrement apprécié que la composition explosive en émulsion soit pratiquement dépourvue de cire.

Divers dispositifs de mélange mécaniques peuvent être utilisés pour entraîner les bulles de gaz conformément à la présente invention. Des exemples de dispositifs de mélange mécaniques comprennent les mélangeurs à courroie, les mélangeurs à mèche et les tambours-mélangeurs à rotation axiale. Un dispositif de mélange mécanique particulièrement apprécié est le mélangeur du type tambour à rotation axiale, par exemple le type couramment utilisé dans le mélange du béton. Un exemple d'un tel tambour est décrit dans le brevet Australien n° 557 660. Les mélangeurs à mèche constituent également un dispositif de mélange apprécié.

Dans le procédé de la présente invention, l'efficacité de l'entraînement des bulles de gaz est déterminée par un certain nombre de paramètres interdépendants. L'efficacité de l'entraînement des bulles de gaz est influencée par la température de la composition explosive au cours du mélange, la viscosité de la composition

explosive au cours du mélange, la nature de la phase organique non miscible à l'eau et la nature de l'agent de stabilisation des bulles de gaz.

Le choix du meilleur procédé pour la mise en oeuvre de la présente invention dépend de contraintes locales telles que les conditions climatiques et la disponibilité et le coût des matériaux. Les descriptions ci-après permettent à l'homme de l'art de choisir le meilleur procédé pour la mise en oeuvre de la présente invention, eu égard aux contraintes imposées par les conditions locales, sans une expérimentation excessive.

La température de la composition explosive au cours de la mise en oeuvre du procédé de mélange mécanique est de préférence comprise dans l'intervalle de 0 à 70°C et notamment de 15 à 40°C. Il est classiquement convenable d'entraîner l'air par mélange à température du local (ou à température ambiante).

La viscosité de la composition explosive est décrite en termes de viscosité apparente. Lorsqu'elle est utilisée dans la présente invention, l'expression "viscosité apparente" désigne une mesure de viscosité effectuée au moyen d'un viscosimètre Brookfield RVT, avec une broche n° 7 à 50 tr/min. Dans le procédé de la présente invention, il est apprécié que la composition explosive des particules explosives en émulsion eau-dans-huile possède une viscosité apparente supérieure à 10 000 mPa.s avant l'entraînement des bulles de gaz. La viscosité apparente est de préférence comprise dans l'intervalle de 10 000 à 50 000 mPa.s. Un intervalle de viscosité préféré pour l'entraînement des bulles de gaz par mélange mécanique va de 10 000 à 35 000 mPa.s. L'intervalle de 10 000 à 25 000 mPa.s permet l'entraînement le plus efficace des bulles de gaz par mélange mécanique.

La viscosité apparente est influencée par la température de la composition explosive et par la formula-

tion de la composition proprement dite. En particulier, la phase organique non miscible à l'eau de la composition explosive possède un effet important sur la rhéologie de la composition explosive. Des exemples de combustibles organiques destinés à être utilisés dans ladite phase organique non miscible à l'eau sont décrits ci-après.

Un autre effet de la température sur le procédé de l'invention concerne l'efficacité de l'agent de stabilisation des bulles de gaz. Il peut être nécessaire d'accroître la quantité d'agent de stabilisation des bulles de gaz pour tenir compte d'une élévation des températures opératoires.

Des exemples d'agents de stabilisation des bulles de gaz destinés à être utilisés dans la présente invention comprennent ceux décrits dans la demande de brevet Australien n° 40959/85.

De préférence, l'agent de stabilisation des bulles de gaz possède des propriétés qui confèrent un effet de stabilisation convenable, propriétés qui sont déterminées au moyen d'un essai de stabilisation de mousse, tel qu'il est décrit ci-après.

Dans ledit essai de stabilisation de mousse, 0,2 partie en poids d'ingrédient actif de l'agent ou du mélange d'agents à l'essai est ajoutée et mélangée à 100 parties en poids de combustible Diesel. 5 ml du mélange sont introduits dans un récipient cylindrique gradué ayant un diamètre intérieur de 15 mm. Le mélange est agité par secousses pendant 15 secondes. Une mousse se forme sur la surface du mélange. Le volume (V_5) de la mousse est mesuré 5 minutes après avoir cessé d'agiter par secousses le mélange, en utilisant les graduations figurant sur le récipient. Le volume de mousse (V_{60}) est mesuré de nouveau 60 minutes après avoir cessé d'agiter par secousses le mélange, le récipient et le mélange étant maintenus à une température de 18° à 22°C pendant ce temps. Un paramètre de

stabilité de mousse $\phi^{60/5}$ est calculé d'après les volumes de mousse au moyen de la formule

$$\phi^{60/5} = V_{60}/V_5$$

A titre d'illustration de l'application de l'essai de stabilisation de mousse, le tableau 1 mentionne les résultats pour un certain nombre d'agents et de mélanges d'agents.

TABLEAU 1

Stabilisation de mousse

10	<u>Propriétés de la mousse</u>			
15	Agent A	Agent B (si B est présent, le rapport en poids/poids de A à B est égal à 5:1)	V ₅ (Volume exprimé en cm ³)	$\phi^{60/5}$
	<u>Fluorocarbones</u>			
20	"Fluorad" FC 430		5,2	1,0
	"Fluorad" FC 740		4,6	0,76
	<u>Acides simples et amines</u>			
	Acide stéarique*		0	0
	Acide laurique*		0	0
25	Octadécylamine*		0	0
	<u>Esters de sorbitanne</u>			
	Trioléate de sorbitanne		0	0
	("Span" 85)*			
	Monostéarate de sorbitanne		0,5	1,0
30	("Span" 60)*			
	Monopalmitate de sorbitanne		0,7	0,71
	("Span" 40)*			
	<u>Alkoxylates de sorbitanne</u>			
35	Monopalmitate de sorbitanne-			
	poly(oxyéthylène) (20)		0	0
	("Tween" 40)*			

TABLEAU 1 (suite)

Stabilisation de mousse

5	Agent A	Agent B (si B est présent, le rapport en poids/poids de A à B est égal à 5:1)	<u>Propriétés de la mousse</u>	
			V ₅ (Volume exprimé en cm ³)	$\phi^{60/5}$
10	<u>Alkoxyates gras</u> Dérivés d'oxyde d'éthylène et d'amines du suif ("Teric" 17M2)*		0	0
15	Ether stéarylique de poly(oxypropylène) (15) ("Arlamol" E)*		0	0
	Ether oléylique de poly(oxyéthylène) (2) ("Brij" 93)*		0	0
20	<u>Divers</u> Heptadécényl-oxazoline ("Alkaterge" T)*		0,5	0
25	Ester phosphorique d'un agent tensio-actif non ionique ("Teric" 305)*		0	0
	"Fluorad" FC740	"Fluorad" FC430	9,5	0,75
	"Fluorad" FC740	"Fluorad" FC431	4,7	0,85
	"Fluorad" FC740	"Span" 40	4,3	0,91
30	* Agents ne convenant pas pour l'utilisation dans la présente invention. Les désignations "Fluorad", "Alkaterge", "Arlamol", "Brij", "Span", "Teric" et "Tween" sont des noms commerciaux.			
35	Il a été trouvé que les agents ou mélanges d'agents dans lesquels la valeur V ₅ était égale ou supérieure à 1 centimètre cube et qui possédaient un paramètre $\phi^{60/5}$ égal ou supérieur à 0,3 conféraient l'effet			

désiré de stabilisation des bulles de gaz. En conséquence, les agents de stabilisation des bulles de gaz dont l'utilisation conformément à la présente invention est préférée sont ceux ayant une valeur V_5 égale ou supérieure à 1 centimètre cube et un paramètre $\phi^{60/5}$ égal ou supérieur à 0,3, tel que déterminé par l'essai de stabilisation de mousse décrit précédemment.

De la manière précitée, l'agent qui est capable de stabiliser les bulles de gaz comprend parfois un groupement organique renfermant un hétéroatome tel que, par exemple, un atome d'azote, de silicium, de soufre ou un halogène, dans la portion gazophile de l'agent.

Ledit agent comprend de préférence un groupement organique renfermant au moins un hétéroatome dans la portion gazophile de l'agent.

Le terme "gazophile" désigne la partie de l'agent qui est capable de faciliter la production de bulles de gaz dans la composition. Ainsi, certaines portions gazophiles de l'agent peuvent être aptes à activer la formation de bulles de gaz dans la phase organique non miscible à l'eau, tandis que d'autres portions gazophiles peuvent être plus appropriées à former et maintenir des bulles, ayant un diamètre compris dans un certain intervalle, dans la phase organique non miscible à l'eau.

Les agents de stabilisation des bulles de gaz utilisés conformément au procédé de la présente invention peuvent varier largement. Parmi les agents, il a été trouvé que certains composés non ioniques choisis entre les esters alkyliques halogénés conviennent, notamment lorsque l'atome d'halogène est un atome de fluor. De manière à faciliter la compréhension de la nature de ces esters alkyliques halogénés, ceux-ci peuvent, aux fins de la présente invention, être considérés comme comprenant trois parties, une partie lipophile qui est reliée à une partie de jonction qui est à son tour reliée à une partie gazophile.

La partie lipophile est convenablement un hydrocarbure dont la nature peut varier largement. Ainsi, l'hydrocarbure peut être sous forme d'une chaîne carbonée courte ou longue qui peut être droite ou ramifiée ;
5 d'autres hydrocarbures peuvent être sous forme de noyaux, par exemple de noyaux aromatiques ou hétérocycliques ; l'hydrocarbure peut comprendre également, par exemple, un polyéther dérivé d'au moins un oxyde d'alkylène, par exemple l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde
10 de butylène.

La partie de jonction peut varier considérablement et il a été trouvé que, dans des agents convenables, le groupe de jonction peut comprendre, par exemple, un ou plusieurs groupes choisis entre un amide, une amine, un
15 ester, un éther ou un sulfonamide.

La partie gazophile peut comprendre, par exemple, des chaînes droites ou ramifiées, des composés aromatiques ou des dérivés d'alkylèneglycols. Ainsi, par
20 exemple, les esters fluoralkyliques non ioniques du commerce disponibles auprès de 3M Australia Pty Ltd de Melbourne, Australie, sous les désignations de "Fluorad" FC430 et "Fluorad" FC740, sont considérés comme comprenant un radical alkyle tel qu'une chaîne carbonée perfluorée.

Comme exemples d'autres radicaux halogénés
25 présents dans des agents convenables, on peut mentionner des parties gazophiles comprenant des radicaux du type $(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y$ ou mieux du type $(\text{CFH})_z$ dans lequel x , y et z sont des nombres entiers compris dans un intervalle pouvant être aussi large que celui allant de 1 à 1000 ou
30 bien dans un intervalle étroit tel que, par exemple, un intervalle de 1 à 20. Certains agents peuvent être sous forme de polymères et, à cet égard, des parties gazophiles convenables peuvent être trouvées dans les polymères appelés polymères "en peigne" qui comprennent des groupes
35 latéraux fixés à un squelette polymérique.

Des agents comprenant des parties gazophiles convenables pour l'utilisation conformément à la présente invention sont représentés, mais à titre non limitatif, par les agents mentionnés sur le tableau 1. La proportion des agents présents dans les compositions de la présente invention peut être déterminée par une expérience simple et dépend dans une certaine mesure de la nature de la phase aqueuse, de la phase organique non miscible à l'eau, de l'émulsifiant et du degré désiré de production de bulles de gaz dans les compositions. Certains des agents sont extrêmement efficaces dans la production de bulles conformément au procédé de l'invention et sont utiles lorsqu'ils sont présents dans les compositions à une concentration pouvant s'abaisser à 0,0001% en poids/poids. Pour d'autres agents, il peut être nécessaire que la concentration soit bien supérieure, par exemple jusqu'à 5% en poids/poids, mais, en général, il n'est pas habituellement nécessaire d'ajouter plus de 2% en poids/poids d'un agent pour obtenir un produit satisfaisant. Il faut noter que, pour des raisons d'économie, il est souhaitable de maintenir aussi basse que possible la concentration de l'agent dans une composition, proportionnellement à l'effet qu'il est désiré d'obtenir et, ainsi, dans la plupart des cas, il est apprécié que l'agent représente 0,0005 à 1,5% en poids/poids de la composition et soit souvent compris dans l'intervalle de 0,001 à 1% en poids/poids de la composition. Bien qu'il soit courant d'utiliser un seul agent, il est possible d'utiliser deux ou plus de deux agents, au moins l'un de ces agents devant se conformer aux impératifs de l'essai de stabilisation de mousse décrit précédemment, pour former un agent mixte convenant pour l'utilisation dans la présente invention. Il a été également observé que ces agents mixtes présentent parfois un synergisme, l'aptitude de l'agent mixte à faciliter la production de bulles de gaz dans une composition de la

présente invention étant supérieure à la somme des aptitudes des différents agents.

Les sels convenables libérant l'oxygène, destinés à être utilisés dans la phase aqueuse de l'explosif en émulsion eau-dans-huile comprennent les nitrates, les chlorates et les perchlorates de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, le nitrate d'ammonium, le chlorate d'ammonium, le perchlorate d'ammonium et leurs mélanges. Les sels appréciés libérant de l'oxygène comprennent le nitrate d'ammonium. Le sel libérant de l'oxygène consiste de préférence en nitrate d'ammonium ou bien en un mélange de nitrate d'ammonium et de nitrate de sodium ou de calcium.

De manière classique, le sel libérant de l'oxygène des compositions en émulsion représente 45 à 95% et, de préférence, 60 à 90% en poids de l'émulsion eau-dans-huile. Dans des compositions dans lesquelles le sel libérant de l'oxygène consiste en un mélange de nitrate d'ammonium et de nitrate de sodium, l'intervalle préféré de composition d'un tel mélange va de 5 à 80 parties de nitrate de sodium pour 100 parties de nitrate d'ammonium. En conséquence, le sel libérant de l'oxygène comprend de préférence 45 à 90% en poids (de l'émulsion totale) de nitrate d'ammonium ou de mélanges renfermant 0 à 40% en poids (de la composition totale) de nitrate d'ammonium.

Dans l'explosif en émulsion des compositions, de préférence la totalité du sel libérant de l'oxygène est en solution aqueuse. De manière classique, la quantité d'eau utilisée dans les compositions est comprise dans l'intervalle de 1 à 30% en poids de l'émulsion. De préférence, la quantité utilisée est comprise dans l'intervalle de 5 à 25% et notamment de 6 à 20% en poids de l'émulsion.

La phase organique non miscible à l'eau de la composition en émulsion comprend la phase "huileuse"

continue de l'explosif en émulsion eau-dans-huile et joue le rôle de combustible. Les combustibles organiques convenables comprennent des composés aliphatiques, alicycliques et aromatiques et leurs mélanges qui sont à l'état liquide à la température de formulation. Des combustibles organiques convenables peuvent être choisis entre un fuel-oil, le combustible Diesel, un distillat, le kérosène, le naphta, des huiles paraffiniques, le benzène, le toluène, les xylènes, des matières asphaltiques, des huiles polymériques telles que les polymères oléfiniques de bas poids moléculaires, des huiles animales, des huiles de poisson et d'autres huiles minérales, hydrocarbonées ou grasses et leurs mélanges. Les combustibles organiques préférés sont les hydrocarbures liquides désignés généralement sous le nom de distillats de pétrole, tels que l'essence, le kérosène, les fuel-oils et les huiles paraffiniques.

Il est apprécié que la phase organique non miscible à l'eau soit pratiquement dépourvue de cire.

De manière classique, la phase organique non miscible à l'eau de l'explosif en émulsion représente 2 à 15% en poids et, de préférence, 3 à 10% en poids de l'émulsion de la composition.

L'agent émulsionnant de la composition de la phase en émulsion peut être choisi dans la large gamme d'agents émulsionnants connus dans la pratique comme convenant pour la préparation de compositions explosives en émulsion eau-dans-huile. Des exemples de ces agents émulsionnants comprennent des alkoxyates d'alcools, des alkoxyates de phénol, des poly(oxyalkylène)glycols, des esters d'acides gras de poly(oxyalkylène), des alkoxyates d'amines, des esters d'acides gras du sorbitol et du glycérol, des sels d'acides gras, des esters de sorbitanne, des esters de poly(oxyalkylène)sorbitanne, des alkoxyates d'amines grasses, des esters de poly(oxyalkylène)glycols,

des amides d'acides gras, des alkoxyates d'amides d'acides gras, des amines grasses, des amines quaternaires, des alkyloxazolines, des alcényloxazolines, des imidazolines, des sulfonates d'alkyle, des sulfonates d'alkylaryle, des sulfosuccinates d'alkyle, des phosphates d'alkyle, des phosphates d'alcényle, des esters phosphoriques, la lécithine, des copolymères de poly(oxyalkylène)glycols et de poly(acide 12-hydroxystéarique), des modificateurs de conductivité et leurs mélanges. Parmi les agents émulsionnants appréciés se trouve la 2-alkyl- et la 2-alcényl-4,4'-bis(hydroxyméthyl)oxazoline, les esters d'acides gras du sorbitol, la lécithine, des copolymères de poly(oxyalkylène)glycols et de poly(acide 12-hydroxystéarique), des modificateurs de conductivité et leurs mélanges et, en particulier, le mono-oléate de sorbitanne, le sesquioléate de sorbitanne, la 2-oléyl-4,4'-bis(hydroxyméthyl)oxazoline, un mélange de sesquioléate de sorbitanne, de lécithine et d'un copolymère de poly(oxyalkylène)glycol et de poly(acide 12-hydroxystéarique), des modificateurs de conductivité et leurs mélanges.

Les agents émulsionnants préférés sont les modificateurs de conductivité et des mélanges renfermant des modificateurs de conductivité. La demande de brevet australien n° 40006/85 (Cooper et Baker) décrit des compositions explosives en émulsion dans lesquelles l'émulsionnant est un modificateur de conductivité. Ces émulsionnants comprennent des produits de condensation d'anhydride poly[alkyl ou alcényl]succinique avec des amines telles que l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et l'éthanolamine.

De manière classique, l'agent émulsionnant de la composition représente jusqu'à 5% en poids de la composition en émulsion. Des proportions supérieures de l'agent émulsionnant peuvent être utilisées et peuvent servir de combustible supplémentaire pour la composition

mais, en général, il n'est pas nécessaire d'ajouter une quantité d'agent émulsionnant supérieure à 5% en poids pour parvenir à l'effet désiré. Des émulsions stables peuvent être formées en utilisant des teneurs relativement faibles d'agent émulsionnant et, pour des raisons d'économie, il est préférable de maintenir la quantité d'agent émulsionnant utilisée au minimum requis pour parvenir à l'effet désiré. La teneur préférée d'agent émulsionnant utilisé est comprise dans l'intervalle de 0,1 à 2,0% en poids de la composition en émulsion.

Le cas échéant, d'autres combustibles supplémentaires, désignés ci-après sous le nom de combustibles secondaires, peuvent être incorporés aux émulsions. Des exemples de ces combustibles secondaires comprennent des substances solides finement divisées et des liquides organiques miscibles à l'eau qui peuvent être utilisés pour remplacer partiellement l'eau comme solvant pour les sels libérant de l'oxygène ou pour diluer le solvant aqueux destiné aux sels libérant de l'oxygène.

Des exemples de combustibles solides secondaires comprennent des matières finement divisées telles que : le soufre ; l'aluminium ; des matières carbonées telles que la gilsonite, le coke ou le charbon finement broyé, le noir de carbone, des acides résiniques tels que l'acide abiétique, des sucres tels que le glucose ou le dextrose et d'autres produits végétaux tels que l'amidon, la farine de coques de noix, la farine de céréales et la pâte de bois ; et leurs mélanges.

Des exemples de liquides organiques miscibles à l'eau comprennent des alcools tels que le méthanol, des glycols tels que l'éthylèneglycol, des amides tels que le formamide et des amines telles que la méthylamine.

De manière classique, le combustible secondaire facultatif de l'émulsion représente 0 à 30% en poids de la composition en émulsion.

L'émulsion eau-dans-huile utilisée conformément à la présente invention peut être préparée suivant un procédé connu dans la pratique. Par exemple, l'émulsion eau-dans-huile peut être préparée :

5 en dissolvant ledit sel libérant de l'oxygène dans l'eau à une température supérieure au point de fusion commençante de la solution de sel, de préférence à une température comprise dans l'intervalle de 25 à 110°C, pour donner une solution aqueuse de sel ; en associant ladite
10 phase aqueuse et ledit agent émulsionnant eau-dans-huile à ladite phase organique non miscible à l'eau par mélange rapide pour former une émulsion eau-dans-huile.

L'agent de stabilisation des bulles de gaz peut être ajouté à un moment convenable au cours de la prépara-
15 tion de l'explosif sensibilisé avec des bulles de gaz. Par exemple, l'agent de stabilisation des bulles de gaz peut être ajouté au cours de la préparation de l'émulsion. De manière classique, l'agent de stabilisation des bulles de gaz est mélangé à la phase organique non miscible à l'eau
20 avant l'association de la phase organique non miscible à l'eau avec la phase aqueuse pour former l'émulsion eau-dans-huile.

En variante, l'émulsion eau-dans-huile peut être tout d'abord formée et l'agent de stabilisation des
25 bulles de gaz peut être mélangé à l'émulsion formée. Lorsque des particules de nitrate d'ammonium doivent être ajoutées à l'émulsion, il est possible d'ajouter lesdites particules après l'incorporation à l'émulsion de l'agent de stabilisation des bulles de gaz. Cependant, il est apprécié
30 que les particules de nitrate d'ammonium et l'agent de stabilisation des bulles de gaz soient mélangées simultanément dans l'émulsion. Il est préféré que l'agent de stabilisation des bulles de gaz soit ajouté après le mélange à l'émulsion des particules de nitrate d'ammonium.

35 Il est avantageux de transporter l'émulsion,

les particules de nitrate d'ammonium et l'agent de stabilisation des bulles de gaz séparément jusqu'au lieu de l'explosion. Suivant les conditions présentes dans un trou de forage particulier, il est possible de faire varier la composition de l'explosif sensibilisé avec des bulles de gaz par l'ajustement des proportions de l'émulsion eau-dans-huile, des particules de nitrate d'ammonium et de l'agent de stabilisation des bulles de gaz. L'explosif sensibilisé avec des bulles de gaz peut être mélangé et aéré dans un dispositif mobile de mélange mécanique, puis être introduit ou pompé dans le trou de forage.

Le processus de pompage possède un effet particulièrement néfaste sur les caractéristiques de sautage des explosifs sensibilisés avec des bulles de gaz. Les bulles de gaz tendent à présenter une coalescence au cours du pompage, qui réduit les performances de l'explosif lors de sa mise à feu. Le procédé de la présente invention produit un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz qui conserve pratiquement sa densité et ses caractéristiques de sautage après pompage.

En conséquence, la présente invention propose un procédé d'introduction d'un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz dans un trou de forage, procédé qui consiste à préparer un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz suivant la définition précitée et à introduire par pompage ledit explosif sensibilisé avec des bulles de gaz dans le trou de forage, dans lequel l'explosif sensibilisé avec des bulles de gaz conserve pratiquement sa densité et ses caractéristiques de sautage après pompage.

La présente invention est à présent illustrée, mais à titre non limitatif, par les exemples suivants.

Exemple 1 (E1)

(a) Un explosif en émulsion eau-dans-huile a été préparé de la manière suivante :

La phase aqueuse de comburant a été préparée en

formant une solution de 7980 parties de nitrate d'ammonium, 50 parties d'acétate de sodium et 150 parties d'acide acétique dans 2000 parties d'eau à 70°C.

5 La phase de comburant a été ajoutée sous agitation rapide à un mélange de 122 parties d'un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-succinique (obtenu auprès de LUBRIZOL Corp et
10 ayant un poids moléculaire nominal de 800 à 1200) et d'éthanolamine, 638 parties de fuel-oil et 7 parties de FLUORAD FC 740 (un agent disponible dans le commerce auprès de 3M
15 Australia Pty Ltd, qui est considéré comme étant un ester fluoralkylique non ionique. On a laissé refroidir l'émulsion pendant une nuit.
(b) L'explosif en émulsion eau-dans-huile a été introduit dans une petite bétonneuse et a été mélangé à des particules de nitrate d'ammonium
20 en un rapport pondéral de 7 parties d'émulsion à 3 parties de particules de nitrate d'ammonium. La viscosité du mélange était égale à environ 13 000 mPa.s. Le mélange a été poursuivi pour parvenir à une masse volumique
25 de 1,13 t/m³. Des échantillons du mélange résultant ont été pompés dans des cartouches de 90 mm et 130 mm et, après pompage, la masse volumique du produit était égale à 1,21 t/m³.
On a fait détoner les deux types de cartouches
30 dans un essai en immersion en utilisant une charge d'amorçage "K" contenant 140 g d'amorce ANZOMEX.

Exemple 2 (E2)

Un explosif en émulsion a été préparé suivant
35 l'exemple E1(a), sauf que l'agent "FLUORAD" a été omis de

l'émulsion.

740 kg de l'explosif en émulsion ont été introduits dans un mélangeur du type cuve rotative mobile couramment utilisé dans le mélange du béton (capacité de la cuve : 5 m³) et 0,55 kg d'agent "FLUORAD" FC 740 a été ajouté et le mélange a été effectué pendant 5 minutes à 12 tr/min. La viscosité apparente du mélange en émulsion s'est révélé être égale à 15 000 mPa.s. 240 kg de nitrate d'ammonium en pastilles ont été ajoutés et le mélange a été effectué pendant un temps supplémentaire de 5 minutes. La masse volumique s'est révélé être égale à 1,24 t/m³.

Deux de ces échantillons ont été préparés et l'explosif a été pompé dans cinquante six trous de mine à travers 20 mètres d'un tuyau souple de 25 mm de diamètre, à raison d'approximativement 35 kg par trou. On a fait détoner chaque charge en utilisant 140 g d'amorce "ANZOMEX".

Exemple comparatif A (EAC)

27,6 kg d'explosif en émulsion ont été préparés suivant l'exemple E1(a), sauf que l'agent "FLUORAD" a été omis. L'émulsion a été introduite dans un mélangeur en forme de cuve du type couramment utilisé dans le mélange du béton et 11,8 kg de nitrate d'ammonium en pastilles ont été ajoutés et le mélange a été effectué à 12 tr/min pendant 60 minutes. La masse volumique de la composition a été mesurée au bout de 15, 30 et 60 minutes de mélange et les résultats sont présentés sur le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	Temps (minutes)	Masse volumique (t/m ³)
5	15	1,35
	30	1,34
10	60	1,36

Exemple 3 (E3)

Le produit obtenu dans l'exemple EAC possédait
 15 une masse volumique de 1,36 t/m³ après mélange pendant 60
 minutes. 11 g de "FLUORAD" FC740 ont été ajoutés au produit
 de l'exemple EAC et, après un temps supplémentaire de 10
 minutes de mélange, la masse volumique du produit avait
 diminué à 1,17 t/m³ et la détonation du produit a été
 20 effectuée dans une cartouche de 90 mm de diamètre en
 utilisant 140 g d'amorce ANZOMEX.

Préparation de l'émulsion A (PEA)

Une émulsion eau-dans-huile a été préparée de
 la manière suivante :

25 Composition de l'émulsion

Constituant	% (en poids de l'émulsion)
Nitrate d'ammonium	73,9
Eau	18,5
Emulsionnant*	1,2
30 Fuel-oil	6,4

* L'émulsionnant est un produit de condensation dans le
 rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-
 succinique et d'éthanolamine.

Du nitrate d'ammonium a été dissous dans de
 35 l'eau pour former une solution de comburant. La solution de
 comburant, à 85°C, a été agitée lentement dans un mélange
 de l'émulsionnant et de fuel-oil. L'émulsion a été raffinée
 au moyen d'un agitateur à air à 16 pales, les pales ayant
 un diamètre de 50 mm, à 1600 tr/min.

Mode opératoire I (MI)

500 g d'émulsion ont été équilibrés à une température déterminée (température d'aération) dans une cuve chemisée d'un mélangeur planétaire Hobart N50. Du FLUORAD FC 740 a été mélangé à l'émulsion. L'émulsion a été aérée avec un fouet réglé à la vitesse n° 2.

Exemples 4-6 (E4, E5, E6)

Les exemples 4 à 6 démontrent l'effet de la quantité d'agent de stabilisation des bulles de gaz sur la masse volumique de l'émulsion aérée.

Des émulsions ont été préparées suivant la PEA et une émulsion ayant une viscosité apparente de 14 000 mPa.s et une masse volumique de 1,30 t/m³ a été formée. L'émulsion ainsi formée a été aérée suivant MI à une température de 52°C pendant 5 minutes. La quantité d'agent de stabilisation des bulles de gaz utilisé est présentée sur le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

Exemple	Quantité de FLUORAD FC 740 (g/500 g d'émulsion)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E4	0,2	1,26
E5	0,4	1,19
E6	0,6	1,09

Exemples 7-10 (E7, E8, E9, E10)

Les exemples 7 à 10 démontrent l'effet de la température d'aération sur la masse volumique de l'émulsion.

Des émulsions ont été préparées suivant PEA et des émulsions ayant une masse volumique de 1,30 t/m³ ont été formées. Les émulsions ainsi formées ont été ensuite

aérées suivant MI pendant 4 minutes. La température d'aération est indiquée sur le tableau IV ci-dessous.

TABLEAU IV

Exemple	Température d'aération (°C)	Viscosité apparente avant aération (mPa.s)	Viscosité apparente après aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E7	23	18 000	19 000	1,19
E8	31	18 000	20 000	1,22
E9	47	18 000	19 000	1,25
E10	51	18 000	19 000	1,25

Exemples 11 et 12 (E11, E12)

Les exemples 11 et 12 démontrent un autre procédé de préparation d'un explosif en émulsion sensibilisé avec des bulles de gaz.

Composition en émulsion

Constituant	%(en poids de l'émulsion)
Nitrate d'ammonium	73,841
Eau	18,485
Emulsionnant*	1,199
Fuel-oil	6,395
FLUORAD FC740	0,080

* L'émulsionnant est un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-succinique et d'éthanolamine.

Du nitrate d'ammonium a été dissous dans de l'eau pour former une solution de comburant. La solution de comburant à 85°C a été agitée lentement dans un mélange de l'émulsionnant, de FLUORAD FC 740 et de fuel-oil. L'émulsion a été raffinée au moyen d'un agitateur à air muni de 16 pales, les pales ayant un diamètre de 50 mm, à 1600

tr/min.

L'émulsion ainsi formée possédait une masse volumique de 1,31 t/m³. 500 g d'émulsion ont été aérés dans une cuve chemisée d'un mélangeur planétaire Hobart N50 avec un fouet réglé à la vitesse n° 2. La diminution de masse volumique est présentée ci-dessous sur le tableau V.

TABLEAU V

Exemple	Température d'aération (°C)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E11	18	1,06
E12	53	1,19

Exemples 13-16 (E13, E14, E15, E16)

Les exemples 13 à 16 illustrent l'utilisation d'une autre phase huileuse.

Composition en émulsion

Constituant	%(en poids de l'émulsion)
Nitrate d'ammonium	73,9
Eau	18,5
Emulsionnant	1,2
Fuel-oil	1,2
Huile paraffinique	5,2

L'émulsionnant est un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-succinique et d'éthanolamine.

Du nitrate d'ammonium a été dissous dans de l'eau pour former une solution de comburant. La solution de comburant, à 85°C, a été agitée lentement dans un mélange de l'émulsionnant, de fuel-oil et d'huile paraffinique. L'émulsion a été raffinée au moyen d'un agitateur à air à 16 pales, les pales ayant un diamètre de 50 mm, à 1600 tr/min.

500 g d'émulsion ont été équilibrés à la

température indiquée sur le tableau V ci-dessous, dans une cuve chemisée d'un mélangeur planétaire Hobart N50. 0,19 kg de FLUORAD FC 740 ont été mélangés à l'émulsion. L'émulsion a été aérée avec un fouet réglé à la vitesse n° 2 pendant 4 5 minutes.

La masse volumique de l'émulsion avant aération était égale à 1,29 t/m³.

Les exemples 13 à 16 montrent une masse volumique après aération inférieure à celle des exemples 7 à 10. La viscosité apparente de l'émulsion a augmenté notablement, comparativement à l'accroissement de viscosité apparente observée dans les exemples 7 à 10. Il est considéré que l'accroissement de viscosité au cours de l'aération est dû au raffinage de l'émulsion.

15

TABLEAU VI

Exemple	Température d'aération (°C)	Viscosité apparente avant aération (mPa.s)	Viscosité apparente après aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E13	21	24 000	36 000	1,22
E14	31	19 000	27 000	1,17
E15	46	20 000	24 000	1,19
E16	51	20 000	23 000	1,21

Exemples 17-19 (E17, E18, E19)

Les exemples 17 à 19 illustrent un procédé à plus grande échelle pour la préparation d'explosifs en émulsions stabilisés avec des bulles de gaz et l'incorporation de nitrate d'ammonium en pastilles.

41,6 kg de nitrate d'ammonium ont été dissous dans 10,4 kg d'eau pour former une solution de comburant.

40

Cette solution de comburant a été chauffée à 85°C et a été ajoutée, sous agitation, à un mélange de 0,7 kg d'un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylènesuccinique et d'éthanolamine, et de 3,6 kg de fuel-oil. L'émulsion a été raffinée à une viscosité apparente de 13 200 mPa.s à 65°C.

L'émulsion a été introduite dans une bétonneuse de 75 kg de capacité du type tambour à rotation axiale. L'émulsion a été refroidie à 55°C, puis a été mélangée à 19,75 kg de nitrate d'ammonium en pastilles et 45 g de FLJORAD FC 740. Une fois la composition explosive refroidie à 45°C, la viscosité apparente s'est révélée être égale à 20 000 mPa.s et la masse volumique à 1,30 t/m³. La composition explosive a été mélangée à 27 tr/min pendant les temps suivants (voir tableau VI) et la viscosité et la masse volumique ont été déterminées.

TABLEAU VII

Exemple	Température d'aération (°C)	Temps de mélange (minutes)	Viscosité apparente après aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E17	45	5	21 000	1,25
E18	44	10	21 000	1,21
E19	41	25	23 000	1,21

Préparation d'émulsion B (PEB)

Une émulsion eau-dans-huile a été préparée de la manière suivante :

Composition de l'émulsion

Constituant	%(en poids de l'émulsion)
Nitrate d'ammonium	73,9
Eau	18,5
5 Emulsionnant*	1,3
Huile paraffinique	6,3

* L'émulsionnant est un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-succinique et d'éthanolamine.

10 1478 g de nitrate d'ammonium ont été dissous dans 370 g d'eau pour former une solution de comburant. La solution de comburant a été ajoutée à 26 g d'émulsionnant, mélangée à 126 g d'huile paraffinique dans une cuve chemisée d'un mélangeur planétaire Hobart N50. L'émulsion a
15 été formée en utilisant un fouet à la vitesse n° 2, puis a été raffinée à la vitesse n° 3.

Exemples 20-22 (E20, E21, E22)

Les exemples 20 à 22 illustrent l'effet de la viscosité apparente de l'émulsion.

20 Des émulsions ont été préparées suivant la PEB et des émulsions ayant une masse volumique de 1,31 t/m³ ont été ainsi formées. Les émulsions ont été aérées suivant le MI à 53°C. 0,4 g de FLUORAD FC740 a été ajouté pour chaque quantité de 500 g d'émulsion. Les émulsions ont été aérées
25 pendant 5 minutes. Le tableau VIII présente les résultats obtenus.

TABLEAU VIII

Exemple	Viscosité apparente avant aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
30 E20	18 000	1,15
35 E21	25 000	1,20
40 E22	32 000	1,24

Exemples comparatifs B-D (ECB, ECC, ECD)

Les exemples 20 à 22 (E20, E21, E22) ont été répétés, sauf que l'agent de stabilisation des bulles de gaz a été omis de la formulation. La masse volumique de l'émulsion avant aération était égale à 1,31 t/m³. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau IX.

TABLEAU IX

Exemple	Viscosité apparente avant aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
ECB	18 000	1,30
ECC	25 000	1,29
ECD	32 000	1,30

Exemple 23 (E23)

L'exemple 23 illustre un procédé à plus grande échelle pour la préparation d'explosifs en émulsions stabilisés avec des bulles de gaz et l'incorporation de nitrate d'ammonium en pastilles.

41,6 kg de nitrate d'ammonium ont été dissous dans 10,4 kg d'eau pour former une solution de comburant. Cette solution de comburant a été chauffée à 85°C et a été ajoutée, sous agitation, à un mélange de 0,7 kg d'un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylènesuccinique et d'éthanolamine, et 3,6 kg d'huile paraffinique. L'émulsion a été raffinée à une viscosité apparente de 12 800 mPa.s à 74°C.

L'émulsion a été introduite dans une bétonneuse de 75 kg de capacité du type tambour à rotation axiale. L'émulsion a été refroidie à 55°C, puis mélangée à 19,75 kg de nitrate d'ammonium en pastilles et 45 g de FLUORAD FC740. Une fois la composition explosive refroidie à 43°C,

la viscosité apparente s'est révélée être égale à 29 000 cps et la masse volumique à 1,30 t/m³. La composition explosive a été mélangée à 27 tr/min et la viscosité et la masse volumique ont été déterminées (voir tableau X).

5

TABLEAU X

Exemple	Température d'aération (°C)	Temps de mélange (minutes)	Viscosité apparente après aération (mPa.s)	Masse volumique après aération (t/m ³)
E23	40	10	27 000	1,15

10

15

Préparation d'émulsion C (PEC)

Une émulsion eau-dans-huile a été préparée de la manière suivante :

20

Composition de l'émulsion

Constituant	%(en poids de l'émulsion)
Nitrate d'ammonium (chimiquement pur)	73,92
Eau	18,48
Emulsionnant*	1,22
Fuel-oil	6,38

* L'émulsionnant est un produit de condensation dans le rapport molaire 1:1 d'anhydride polyisobutylène-succinique et d'éthanolamine.

30

Du nitrate d'ammonium a été dissous dans de l'eau pour former une solution de comburant. La solution de comburant a été mélangée à une formulation de fuel-oil et d'émulsionnant pour former une émulsion eau-dans-huile.

Exemple 24

35

3570 kg d'émulsion eau-dans-huile ont été

préparés suivant la PEC. La viscosité apparente de l'émulsion était égale à 21 000 mPa.s. A 35°C, 1,7 kg de FLUORAD FC740 et 1190 kg de nitrate d'ammonium en pastilles ont été mélangés dans l'émulsion. Puis le mélange a été
5 aéré dans un mélangeur du type cuve rotative mobile couramment utilisée dans le mélange du béton (capacité de la cuve égale à 5 m³) pendant 15 minutes à 10 tr/min et pendant un temps supplémentaire de 15 minutes à 6 tr/min. La masse volumique du mélange aéré a été abaissée à 1,24
10 t/m³. L'émulsion a été pompée dans un tuyau souple lubrifié à l'eau (1,0-1,2% en poids/poids de la quantité pompée), ayant un diamètre intérieur de 25 mm, à une vitesse de 100-125 kg/min sous une pression de 300-400 kPa. La masse volumique du mélange, après pompage sur une distance de 50
15 m, est restée égale à 1,24 t/m³.

Exemple 25 (E25)

2740 kg d'émulsion eau-dans-huile ont été préparés suivant la PEC. La viscosité apparente de l'émulsion était égale à 21 000 mPa.s. A 35°C, 2,1 kg de
20 FLUORAD FC740 et 913 kg de nitrate d'ammonium en pastilles ont été mélangés dans l'émulsion. Puis le mélange a été aéré dans un mélangeur du type cuve rotative mobile couramment utilisé dans le mélange du béton (capacité de la cuve égale à 5 m³) pendant 15 minutes à 10 tr/min et
25 pendant un temps supplémentaire de 15 minutes à 6 tr/min. La masse volumique du mélange aéré a été abaissée à 1,22 t/m³. L'émulsion a été pompée dans un tuyau souple lubrifié à l'eau (1,0-1,2% en poids/poids de la quantité pompée), ayant un diamètre intérieur de 25 mm, à une vitesse de 100-
30 125 kg/min sous une pression de 300-400 kPa. La masse volumique du mélange, après pompage sur une distance de 50 m, est restée égale à 1,22 t/m³.

Exemples 26-29 (E26, E27, E28, E29)

Une émulsion eau-dans-huile a été préparée
35 suivant la PEC.

50 kg d'émulsion ayant une viscosité égale à 21 600 mPa.s ont été introduits dans une bétonneuse de 75 kg de capacité du type tambour à rotation axiale. La température de l'émulsion était égale à 12°C. 20 kg de nitrate d'ammonium en pastilles et 20 g de FLUORAD FC740 ont été mélangés dans l'émulsion. Le mélange a été aéré à une masse volumique de 1,15 t/m³.

Des essais de sautage sans confinement ont été effectués en introduisant la composition explosive dans des tubes en carton, en les amorçant et en les faisant détoner.

TABLEAU XI

Exemple	Diamètre de charge (mm)	Charge d'amorçage	Vitesse de détonation (km/seconde)
E26	100	ANZOMEX'D*	4,5
E27	75	ANZOMEX'D	4,1
E28	75	50g de Pentolite	4,1
E29	64	ANZOMEX'D	3,8

* ANZOMEX'D est une charge d'amorçage (45 mm de diamètre et 55 mm de longueur) comprenant 130 g de Pentolite (disponible auprès de ICI Australia Operations Pty. Ltd).

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer une composition explosive comprenant un
5 explosif en émulsion eau-dans-huile et à mélanger mécaniquement ledit explosif en présence d'au moins un agent de stabilisation des bulles de gaz, de sorte que les bulles de gaz soient entraînées dans la composition explosive.
2. Procédé suivant la revendication 1,
10 caractérisé en ce que l'explosif en émulsion eau-dans-huile possède une viscosité apparente supérieure à 10 000 mPa.s avant l'entraînement des bulles de gaz.
3. Procédé suivant la revendication 2,
15 caractérisé en ce que la viscosité apparente de l'explosif en émulsion eau-dans-huile avant l'entraînement des bulles de gaz est comprise dans l'intervalle de 10 000 à 50 000 mPa.s.
4. Procédé suivant la revendication 3,
20 caractérisé en ce que la viscosité apparente est comprise dans l'intervalle de 10 000 à 35 000 mPa.s.
5. Procédé suivant la revendication 4,
caractérisé en ce que la viscosité apparente est comprise dans l'intervalle de 10 000 à 25 000 mPa.s.
6. Procédé suivant l'une quelconque des
25 revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les bulles de gaz sont entraînées dans la composition explosive par mélange mécanique de ladite composition explosive, le mélange étant effectué au moyen d'un dispositif de mélange mécanique choisi dans le groupe comprenant les mélangeurs à
30 courroie, les mélangeurs à mèche et les mélangeurs à tambour à rotation axiale.
7. Procédé suivant la revendication 6,
caractérisé en ce que le dispositif de mélange mécanique est un mélangeur à tambour à rotation axiale.
- 35 8. Procédé suivant l'une quelconque des

revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les bulles de gaz sont entraînées dans la composition explosive par mélange mécanique de ladite composition explosive à une température de 0 à 70°C.

5 9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la température est égale à la température ambiante.

10 10. Procédé suivant la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que la température est comprise dans l'intervalle de 15 à 40°C.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition explosive comprend un mélange d'explosif en émulsion eau-dans-huile et de particules de nitrate d'ammonium.

15 12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la composition explosive comprend un mélange d'explosif en émulsion eau-dans-huile et de particules de nitrate d'ammonium présents en un rapport pondéral de l'explosif en émulsion eau-dans-huile aux
20 particules de nitrate d'ammonium compris dans l'intervalle de 95:5 à 20:80.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport pondéral est compris dans l'intervalle de 70:30 à 20:80.

25 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'explosif en émulsion eau-dans-huile comprend une phase aqueuse discontinue renfermant au moins un sel libérant de l'oxygène, une phase organique continue non miscible à
30 l'eau et un agent émulsionnant eau-dans-huile, et la phase organique non miscible à l'eau de l'explosif en émulsion eau-dans-huile renferme un combustible organique choisi dans le groupe comprenant des composés aliphatiques, alicycliques et aromatiques et leurs mélanges qui sont à
35 l'état liquide à la température d'émulsionnement.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le combustible organique est choisi dans le groupe comprenant un fuel-oil, le combustible Diesel, un distillat, le kérosène, le naphta, des huiles paraffiniques, le benzène, le toluène, le xylène, des matières asphaltiques, des huiles polymériques et leurs mélanges.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le combustible organique est choisi dans le groupe comprenant l'essence, le kérosène, des fuel-oils et des huiles paraffiniques.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la phase organique non miscible à l'eau est présente dans l'explosif en émulsion eau-dans-huile en une quantité comprise dans l'intervalle de 2 à 15% en poids d'explosif en émulsion eau-dans-huile.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que l'intervalle va de 3 à 10%.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la phase non miscible à l'eau de l'explosif en émulsion eau-dans-huile est pratiquement dépourvue de cire.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation des bulles de gaz, lorsqu'il est soumis à un essai de stabilisation de mousse, suivant la définition précitée, produit une mousse qui, après un repos pendant un temps de cinq minutes, possède un volume (V_5) non inférieur à $1,0 \text{ cm}^3$ et, après un repos pendant un temps de soixante minutes, possède un rapport ($\phi^{60/5}$) du volume de mousse après soixante minutes (V_{60}) au volume de mousse après 5 minutes non inférieur à 0,3.

21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation des bulles

de gaz donne une valeur V_5 supérieure à $4,0 \text{ cm}^3$ et un rapport $\phi^{60/5}$ supérieur à 0,5.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation des bulles de gaz est un ester halogéné-
5 alkylique non ionique.

23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation des bulles de gaz est un ester fluoralkylique non ionique.

10 24. Procédé de chargement d'un trou de forage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à préparer un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz suivant l'une quelconque des revendications 1 à 23 et à pomper ledit explosif dans le trou de forage dans lequel
15 ledit explosif conserve pratiquement après pompage sa densité et ses caractéristiques de sautage.

25. Procédé de préparation d'un explosif sensibilisé avec des bulles de gaz, caractérisé en ce qu'il répond essentiellement à la définition précitée concernant
20 les exemples 1 à 29 inclus.

26. Procédé de chargement d'un trou de forage, caractérisé en ce qu'il répond essentiellement à la définition précitée concernant les exemples 24 et 25.