



ESPAÑA

(10) ES	(11) 44/678	(12) A2
(13)	FECHA DE PRESENTACION	

CERTIFICADO DE ADICION

(14) NUMERACION (15) NUMERO	(16) FECHA	(17) PAIS
19381/75	8 de mayo de 1.975	Inglaterra

(18) FECHA DE FUNDACION	(19) CLASES DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL	(20) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C06B	434.954

(21) TITULO DE LA INVENCIÓN

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº434.954, presentada el 21 de febrero de 1.975, por PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES EXPLOSIVAS PORTADORAS DE AGUA, ESPUMADAS, ESPESADAS Y RETICULADAS.

(22) REPRESENTANTE (23)

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED., entidad canadiense, residente en 630 Dorchester Boulevard West, Montreal, H3C 2R3, Province of Quebec, Canadá.

(24) INVENTOR (25)

JEAN PAUL RICHARD.

(26) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

En la solicitud española copendiente No. 434.954, presentada el 21 de febrero de 1.975, se describe una composición explosiva a base de agua-gel, aireada o espumada, que comprende agua, una sal de oxígeno inorgánica, un espesante, un reticulador del espesante, un sensibilizador de nitrato orgánico soluble en agua, burbujas gaseosas atrapadas y un estabilizador de burbujas gaseosas, cuyo estabilizador comprende una mezcla de un surfactante espumante y un surfactante estabilizante. La composición descrita, que utiliza el hecho bien conocido de que las burbujas gaseosas en mezclas explosivas gelificadas, de base líquida, incrementan la sensibilidad explosiva, se traduce en una composición sensible a la iniciación a la explosión con detonante durante largos periodos de tiempo, en cartuchos de pequeño diámetro, es decir en cartuchos de 5,1 cm de diámetro o menos.

Se ha encontrado ahora que se puede fabricar una composición explosiva de agua-gel, similar a la descrita en la solicitud española No. 434.954, pero libre de cualquier sensibilizador de nitrato orgánico soluble en agua o de cualquier otro sensibilizador explosivo, cuya composición es sensible a la detonación en diámetros superiores a 5,1 cm. La composición explosiva de la presente invención comprende agua, al menos una sal inorgánica suministradora de oxígeno, un espesante, un reticulador del espesante, burbujas gaseosas atrapadas y un estabilizador de las burbujas gaseosas, cuyo estabilizador comprende una combinación de un surfactante espumante y un surfactante estabilizante. La presencia del estabilizador de las burbujas gaseosas retiene a estas últimas atrapadas dentro de la composición, evita su migración, aglomeración o disipación e imparte de este modo útiles propiedades de sensibilidad a la

mezcla explosiva en ausencia completa de cualquier sensibilizador auto-explosivo o de cualquier otro sensibilizador conocido.

5 La composición de la invención puede envasarse en cartuchos envueltos con película o con papel de un diámetro superior a 5,1 cm o puede cargarse en masa, por ejemplo por medio de una bomba y manguera, en taladros de barrenos de un diámetro superior a 5,1 cm.

10 Ejemplos de combinaciones de surfactante espumante/surfactante estabilizante, útiles en la presente invención, son los siguientes:

A. Surfactantes estabilizantes elegidos del grupo consistente en alcoholes alifáticos de cadena larga ($C_{12} - C_{22}$) combinados con surfactantes espumantes compatibles con los mismos, elegidos del grupo consistente en alquilsulfatos metálicos, sales de alcoholes sulfatados y sus derivados etoxilados, tales como laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio etoxilado y similares, ácidos aminosulfónicos N-acilados y sus sales, tales como taurato ácido de N-metil-N-coco de sodio, N-metil-N-palmitoiltaurato de sodio y similares, derivados de imidazolina tales como 2-coco-1-(ácido etil- β -oxipropanoico)-imidazolina y sales de betainas de ácidos alquilsulfónicos tales como betaina de ácido laurilamonio sulfónico y similares.

25 B. Surfactantes estabilizantes elegidos del grupo consistente en aminas alifáticas de cadena larga ($C_{12} - C_{22}$) y sus sales, combinados con surfactantes espumantes compatibles con los mismos, elegidos del grupo consistente en alquilsulfatos metálicos, sales de alcoholes sulfatados etoxilados tales como laurilsulfato sódico, laurilsulfato de amonio etoxilado

30

5 y similares, ácidos aminosulfónicos N-acilados y sus sales, tales como taurato ácido de N-metil-N-coco de sodio, N-metil-N-palmitoiltaurato de sodio y similares, y sales de betainas de ácidos alquilsulfónicos, tales como betaina de ácido lauril amonio sulfónico y similares.

C. Surfactantes estabilizantes de monoésteres de glicerilo, combinados con surfactantes espumantes de laurilsulfato amónico etoxilado.

10 El papel principal del surfactante espumante reside en el hecho de que es capaz de espumar la solución acuosa de sal de la composición. El surfactante estabilizante no puede espumar esta solución de sal y su actividad superficial cuando se utiliza por sí solo es normalmente insignificante debido a su pobre solubilidad en esta solución. Se cree que
15 cuando se mezcla con el surfactante espumante, la función del surfactante estabilizante llega a concentrarse en la superficie de la burbuja de la película complejándose con el surfactante espumante para formar una película estable. La combinación preferida de surfactante estabilizante y surfactante espumante
20 comprende laurilsulfato de amonio etoxilado con alcohol esteárico, estearil, behenil o aralquidil-aminas o mezclas de los anteriores. La mezcla de surfactantes puede contener de 0,4 partes en peso de surfactante espumante a 1 parte en peso de surfactante estabilizante hasta 6,5 partes en peso de surfactante espumante a 1 parte en peso de surfactante estabilizante,
25 como ingredientes activos. Con preferencia, se utilizan unas 4 partes del ingrediente activo de surfactante espumante por cada parte de surfactante estabilizante activo. Por cada 100 partes de mezcla explosiva se utiliza de 0,1 a 10 partes
30 en peso aproximadamente de combinación de surfactante espu-

5 mante/surfactante estabilizante. Las composiciones explosivas, espumadas o aireadas, de la invención, se caracterizan por una dispersión en las mismas de burbujas gaseosas de pequeño tamaño que resisten la migración, coalescencia, disgregación o disipación incluso después de periodos prolongados de almacenamiento.

10 Por otra parte, se ha observado que se presenta una estabilidad mayor de las burbujas de aire o gaseosas cuando la longitud de la cadena hidrófoba del surfactante estabilizante es igual o superior a la longitud de la cadena hidrófoba del surfactante espumante. Igualmente, se ha observado que en el ambiente de una solución acuosa de sales inorgánicas suministradoras de oxígeno, la capacidad espumante del componente surfactante espumante de la mezcla disminuye al
15 aumentar la longitud de la cadena hidrófoba. Por consiguiente, y con preferencia, se elegirán longitudes de cadena del surfactante espumante próximas a 12 átomos de carbono mezclándose con el mismo un surfactante estabilizante adecuado cuya longitud de cadena sea igual o supere los 12 átomos de carbono
20 o cuya composición consista en una mezcla de longitudes de cadena de 12 o más átomos de carbono.

25 Una sal inorgánica suministradora de oxígeno, adecuada, de la composición de la invención es con preferencia nitrato amónico. En ciertos casos, es ventajoso sustituir parte, adecuadamente hasta un 50 % e incluso hasta una cantidad tan elevada como el 90 % del nitrato amónico, por otros nitratos metálicos tales como nitrato de sodio, bario, potasio y calcio. El tamaño de partícula de la sal suministradora de oxígeno no es un factor crítico y pueden usarse formas granu-
30 ladas o de perlas, pudiéndose predisolver una parte de las sa-

les en la totalidad o parte del agua.

Componentes espesantes adecuados de las composiciones explosivas de la invención incluyen aquellos compuestos capaces de espesar las soluciones de sales inorgánicas suministradoras de oxígeno, cuyos compuestos son conocidos ya en la técnica. Particularmente preferidas son las gomas de guar modificadas tales como guar hidroxietil-modificado, por ejemplo, "Gengel" E-9 (marca registrada) y guar hidroxipropil-modificado, por ejemplo "Jaguar" HP-1 (marca registrada). En las composiciones se puede emplear cualquier sistema reticulante convencional, siendo un sistema preferido el constituido por una mezcla de cromato de zinc y piroantimonato de potasio.

En las composiciones explosivas de la invención se pueden incorporar otros materiales adicionales y en particular materiales que tengan un efecto beneficioso a la hora de mejorar adicionalmente su densidad, estabilidad o resistencia de las composiciones y, en el caso de productos encartuchados, modificadores reológicos y auxiliares de la extrusión. Materiales típicos que pueden tener tales efectos comprenden, por ejemplo, perclorato de amonio, sodio y potasio, combustibles metálicos particulados tales como aluminio, silicio y similares, metales más pesados conocidos en la técnica como densificadores, tales como ferrosilicio, ferrofósforo, sulfuro ferroso y similares, modificadores del habitat cristalino, tales como ácidos alquilarilsulfónicos y similares, y absorbentes o materiales secantes y voluminosos tales como pulpa de madera y similares. Estos materiales adicionales y opcionales pueden ocupar hasta un 20 % en peso de la composición.

En la preparación de las composiciones explosi-

vas de la invención se puede utilizar cualquier proceso que asegure la dispersión de la combinación de surfactante espumante y surfactante estabilizante sobre un nivel molecular. Puesto que el éxito de la invención reside en conseguir una

5 dispersión íntima del surfactante espumante y surfactante estabilizante, el proceso preferido comprende precalentar el surfactante espumante y surfactante estabilizante conjuntamente para formar una pasta e incorporar esta última como ingrediente en la mezcla explosiva, cuya mezcla comprende sales inorgánicas oxidantes en cantidades, en peso, de hasta 75 %, agua en

10 cantidades de hasta 20 %, espesantes en cantidades de 0,4 a 2%, reticulantes en cantidades de 0,02 a 2 % y aditivos opcionales en cantidades de 0 a 20 %. El aire queda atrapado en la mezcla explosiva mediante agitación mecánica hasta alcanzar una densidad deseada. Igualmente, el aire puede quedar atrapado por

15 adición de ciertos ingredientes secantes en una etapa posterior del proceso de mezclado o mediante una gasificación química convencional bien conocida en la técnica. El explosivo puede envasarse entonces por extrusión en cartuchos de película plástica o de papel o pueden ser cargados en masa directamente

20 en el interior de agujeros de barrenos.

La siguiente Tabla muestra las composiciones (como partes en peso) de 6 composiciones explosivas de agua-gel libres de sensibilizador explosivo. Las mezclas 1-4 contienen

25 las combinaciones de surfactante/surfactante estabilizante. Las mezclas 5 y 6 contienen un surfactante espumante pero están libres de surfactante estabilizante. Se observará a partir de la Tablas que las mezclas 5 y 6 no detonan bajo las condiciones de ensayo.

T A B L A

Mezcla No.	1	2	3	4	5	6
Nitrato amónico	58,3	79,6	72,1	66,7	72,4	71,6
Nitrato sódico	15,0	-	8,0	-	8,0	8,0
Nitrato de zinc	0,2	0,2	0,2	0,22	0,2	0,2
Nitrato cálcico	-	-	-	10,0	-	-
Etilenglicol	-	-	5,0	5,0	5,0	5,0
Aluminio (combustible)	5,0	3,0	-	5,0	-	-
Gilsonita	-	3,5	2,98	1,71	3,0	3,0
Goma guar	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Piroantimonato potásico	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
An CrO ₄	0,5	0,5	0,05	-	-	-
Azufre	7,81	-	-	-	-	-
Agua	12,0	12,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Surfactante espumante*	0,47 (1)	0,47 (1)	0,77 (1)	0,54 (1)	0,77 (1)	1,5 (3)
Surfactante estabilizante*	0,05 (2)	0,05 (2)	0,23 (2)	0,16 (2)	- -	- -
Acido fumárico	-	-	-	-	0,02	0,02
Diámetro de cartucho, cm	12,7	10,16	7,62	5,1	7,62	7,62
Densidad - recién preparado	1,00	1,20	1,06	1,12	1,07	1,10
- después del almacenamiento	-	-	1,07 (1 día)	-	-	-
Sensibilidad - GR Pentolita	20 GR 7,82C Detona	160 GR 4,42C Detona	20 GR 21,12C Detona	40 GR 21,12C Detona	80 GR 15,62C Falla	160 GR 15,62C Falla

* % en peso de producto comercial

(1) Laurilsulfato de amonio etoxilado (60% ingrediente activo)

(2) 50/50 p/p de estearil- y behenil-aminas mezcladas

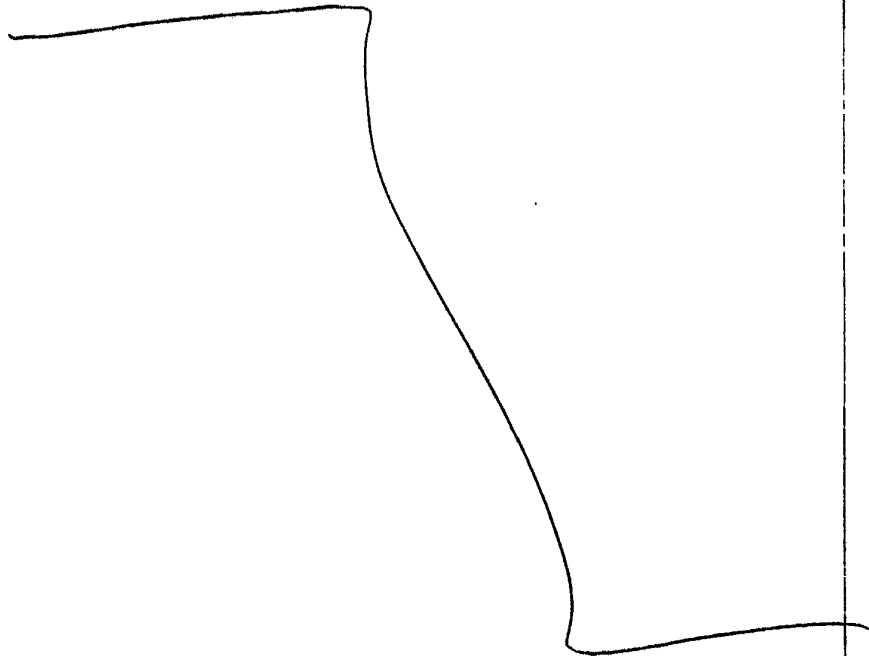
(3) Laurilsulfato de amonio (28% ingrediente activo)

5

Por consiguiente, la composición de la invención proporciona una mezcla explosiva detonable en diámetros superiores a 5,1 cm, siendo particularmente seguras de fabricar y utilizar debido a la ausencia de cualquier ingrediente sensibilizante explosivo, peligroso.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 434.954, presentada el 21 de febrero de 1.975, por: Procedimiento para preparar composiciones explosivas portadoras de agua, espumadas, espesadas y reticuladas, libres de cualquier sensibilizador auto-explosivo y detonables en diámetros superiores a 5,1 cm, caracterizadas porque un estabilizante de las burbujas gaseosas, que comprende una combinación de un surfactante espumante y un surfactante estabilizante, se mezcla con una composición que comprende esencialmente agua, al menos una sal inorgánica suministradora de oxígeno, un espesante, un reticulador del espesante y burbujas gaseosas atrapadas, para formar una composición explosiva en donde el estabilizador de las burbujas gaseosas está presente en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso con respecto a la composición explosiva total.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque las combinaciones de surfactante espumante/surfactante estabilizante, se eligen entre:

A. Surfactantes estabilizantes elegidos del grupo consistente en alcoholes alifáticos de cadena larga ($C_{12} - C_{22}$) combinados con surfactantes espumantes compatibles con los mismos, elegidos del grupo consistente en alquilsulfatos metálicos, sales de alcoholes sulfatados y sus derivados etoxilados, tales como laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio etoxilado y similares, ácidos aminosulfónicos N-acilados y sus sales, tales como taurato ácido de N-metil-N-coco de sodio, N-metil-N-palmitoiltaurato de sodio y similares, derivados de imidazolina tales como 2-coco-1-(ácido etil- β -oxipropanóico)-imidazolina y sales de betainas de ácidos alquilsulfónicos tales como

betaina de ácido laurilamonio sulfónico y similares.

5 B. Surfactantes estabilizantes elegidos del grupo consistente en aminas alifáticas de cadena larga ($C_{12} - C_{22}$) y sus sales, combinados con surfactantes espumantes compatibles con los mismos, elegidos del grupo consistente en alquilsulfatos metálicos, sales de alcoholes sulfatados etoxilados tales como laurilsulfato sódico, laurilsulfato de amonio etoxilado y similares, ácidos aminosulfónicos N-acilados y sus sales, tales como taurato ácido de N-metil-N-coco
10 de sodio, N-metil-N-palmitoiltaurato de sodio y similares, y sales de betainas de ácidos alquilsulfónicos, tales como betaina de ácido laurilamonio sulfónico y similares.

15 C. Surfactantes estabilizantes de monoésteres de glicerilo, combinados con surfactantes espumantes de lauril sulfato amónico etoxilado.

3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque la longitud de la cadena hidrófoba del surfactante estabilizante es igual o superior a la longitud de la cadena hidrófoba del surfactante espumante.

20 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la longitud de cadena del surfactante espumante es de 12 átomos de carbono y la longitud de cadena del surfactante estabilizante es de 12 o más átomos de carbono.

25 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se mezclan entre sí hasta 75 % en peso de sal inorgánica suministradora de oxígeno, hasta 20 % en peso de agua, de 0,4 a 2 % en peso de espesante, de 0,02 a 2 % en peso de reticulante, burbujas gaseosas atrapadas y de 0,1 a 10 % en peso de combinación de surfactante
30 te espumante/surfactante estabilizante en una relación de

5 0,4 partes en peso de ingrediente activo de surfactante espumante a 1 parte en peso de ingrediente activo de surfactante estabilizante hasta 6,5 partes en peso de ingrediente activo de surfactante espumante a 1 parte en peso de ingrediente activo de surfactante estabilizante.

10 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque se mezcla también, en la composición explosiva, hasta 20 % en peso de aditivos opcionales elegidos entre ingredientes combustibles que comprenden aluminio, gilsonita y silicio, ingredientes sensibilizantes que comprenden percloratos inorgánicos, ingredientes controladores de la densidad que comprenden ferrosilicio, ferrofósforo y sulfuro ferroso, modificadores del habitat cristalino que comprenden ácidos alquilarilsulfónicos, y absorbentes, secantes y materiales voluminosos.

15 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el espesante comprende guar hidroxietil-modificado o guar hidroxipropil-modificado.

20 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el reticulante comprende una mezcla de cromato de zinc y piroantimonato de potasio.

25 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en una primera etapa se combina conjuntamente, bajo la influencia del calor, un surfactante estabilizante y un surfactante espumante, para formar un producto de combinación similar a una pasta y a continuación, en una segunda etapa, se añade de 0,1 a 10 % en peso de dicho producto de combinación de tipo pasta a una composi-

30

ción explosiva que comprende agua, sal inorgánica suministradora de oxígeno, espesante y reticulador del espesante.

5 10.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 434.954, presentada el 21 de febrero de 1.975, por: Procedimiento para preparar composiciones explosivas portadoras de agua, espumadas, espesadas y reticuladas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 MAYO 1976
CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

IGNACIO AGUIRRE Y MUÑOZ
D.º Firmado L. Gasta Firmado

