

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **18.07.90**      ⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 06 B 43/00, C 06 B 21/00**
- ⑦① Numéro de dépôt: **87870072.3**
- ⑦② Date de dépôt: **21.05.87**
- ⑧① Jointe à la demande no. **87903228.2/0299979**  
(numéro de dépôt/numéro de publication de la  
demande européenne) par décision du **06.07.89**.

⑤④ **Procédé pour la fabrication de cartouches explosives et cartouches explosives obtenues par ledit procédé.**

- ③① Priorité: **30.05.86 FR 8607931**
- ④③ Date de publication de la demande:  
**02.12.87 Bulletin 87/49**
- ④⑤ Mention de la délivrance du brevet:  
**18.07.90 Bulletin 90/29**
- ④④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**
- ⑤⑥ Documents cités:  
**CH-A- 86 201**  
**DE-C- 376 160**  
**US-A-2 452 074**  
**US-A-3 047 441**  
**US-A-3 808 062**

- ⑦③ Titulaire: **INTEROX Société Anonyme**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles (BE)**
- ⑦② Inventeur: **Bouillet, Edmond**  
**Rue Van den Broeck, 5**  
**B-1810 Wemmel (BE)**  
Inventeur: **Colery, Jean-Claude**  
**Avenue du Heymbosch, 121**  
**B-1090 Bruxelles (BE)**  
Inventeur: **DeClerck, Claude**  
**Avenue des Croix de Guerre, 128**  
**B-1120 Bruxelles (BE)**  
Inventeur: **Ledoux, Pierre**  
**Avenue des Dix Arpents, 100**  
**B-1200 Bruxelles (BE)**
- ⑦④ Mandataire: **Van Malderen, Michel et al**  
**p.a. Freylinger & Associés 22 avenue J.S. Bach**  
**(bte 43)**  
**B-1080 Bruxelles (BE)**

**EP 0 247 990 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).

## EP 0 247 990 B1

### Description

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de cartouches explosives contenant, dans une douille, une composition explosive comprenant de peroxyde d'hydrogène, une matière  
5 organique oxydable et un agent gélifiant. Elle concerne plus particulièrement un procédé où l'agent gélifiant appartient à la classe des matières plastiques macromoléculaires.

L'invention concerne aussi les cartouches explosives obtenues par ledit procédé.

On connaît depuis longtemps des compositions explosives qui contiennent une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène concentré associée à un matériau combustible oxydable finement divisé et une  
10 matière de charge absorbante (brevet US—A—3 047 441 (A. W. BAKER et al) \* colonne 2, lignes 1 à 10 et colonne 6, revendication 1 \*). Parmi les matières de charge absorbantes utilisées, on cite l'emploi de produits formant des gels (\* colonne 2, lignes 60 à 72 \*), de même que de résines synthétiques thermo-  
durcissables ou thermoplastiques, telles que les résines urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde ou le polyméthacrylate de méthyle (\* colonne 2, lignes 54 à 58 \*). En variante, des matériaux combustibles  
15 susceptibles de jouer également le rôle de matière de charge peuvent être employés (\* colonne 2, lignes 26 à 31 \*).

Ces compositions explosives connues présentent généralement le désavantage de détoner difficilement ou de ne conduire qu'à de faibles vitesses de détonation, en général inférieurs à 6000 m/s, les  
20 rendant de ce fait impropres à leur utilisation en tant qu'explosifs industriels, en particulier, comme explosifs de mines et carrières et tout spécialement pour l'exploitation de roches dures telles que le basalte et le granit.

La présente invention vise à remédier à ce désavantage des explosifs connus, en fournissant un procédé pour la fabrication de cartouches explosives qui présentent des vitesses de détonation élevées, de  
l'ordre de 7000 m/s et plus.

A cette fin, l'invention concerne un procédé pour la fabrication de cartouches explosives contenant, dans une douille, une composition explosive comprenant du peroxyde d'hydrogène, au moins une matière  
25 organique oxydable et au moins un agent gélifiant appartenant à la classe des matières plastiques macromoléculaires; selon l'invention, dans une première étape, on mélange le peroxyde d'hydrogène, la matière organique oxydable et au moins un monomère précurseur de l'agent gélifiant et, dans une  
30 deuxième étape, on synthétise les macromolécules de l'agent gélifiant in situ dans la douille.

Le procédé selon l'invention est adapté à la fabrication de cartouches dont les douilles sont réalisées avec les matériaux habituellement employés pour la confection de cartouches explosives. Des exemples de  
tels matériaux sont le papier paraffiné, le carton, le métal, en particulier le cuivre, le laiton, le bronze, le zinc, l'aluminium, les aciers de qualités diverses et les matières plastiques rigides telles que, par exemple, les  
35 résines vinyliques, les polyoléfines, les résines acrylonitrile-butadiène-styrène et leurs copolymères. Les douilles composites réalisées au moyen de plusieurs de ces matériaux, telles que les métaux gainés (Cu et laiton en particulier), conviennent également bien pour le procédé selon l'invention.

Le peroxyde d'hydrogène est mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention, à l'état d'une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène dans un solvant. Par solutions concentrées, on entend des solutions  
40 où la teneur pondérale en peroxyde d'hydrogène est supérieure à 60%. Des solutions contenant au moins 65% en poids et jusqu'à 99,9% en poids de peroxyde d'hydrogène conviennent bien. De préférence, on emploie des solutions qui contiennent entre 70 et 90% en poids de peroxyde d'hydrogène. Le solvant du peroxyde d'hydrogène peut être l'eau ou un solvant organique inerte. Des exemples de solvants  
organiques adéquats sont le n-butanol, l'acétonitrile et le chloroforme. L'eau est le solvant préféré en  
45 raison de son coût négligeable et des moindres risques liés à son utilisation en présence de solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène.

Dans le procédé selon l'invention, la matière organique oxydable mise en oeuvre consiste en tout produit organique susceptible de s'oxyder rapidement en présence de peroxyde d'hydrogène en encore un  
mélange de deux ou plusieurs de ces produits. Les produits capables de dégager des volumes de gaz  
50 importants après oxydation conviennent bien. Il est avantageux, pour limiter la pollution de l'atmosphère après la détonation, de sélectionner des produits organiques ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention est d'obtenir à la fin de la première étape un mélange le plus homogène possible avant de procéder à la synthèse des macromolécules de l'agent  
55 gélifiant. A cette fin, on préfère tout particulièrement sélectionner la matière organique oxydable parmi les produits organiques appartenant à la classe des produits qui sont normalement liquides à la température à laquelle on exécute la première étape et miscibles dans de larges proportions dans la solution de peroxyde d'hydrogène et à la classe des produits solubles en proportion importante dans cette solution. Des  
exemples de telles matières organiques sont les alcools aliphatiques inférieurs tels que le méthanol et  
60 l'éthanol, les diols aliphatiques à moins de 5 atomes de carbone tel que l'éthylèneglycol et les sucres tels que les pentoses et les hexoses, en particulier le saccharose.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gélifiant est une matière plastique macromoléculaire que l'on synthétise in situ dans la douille, en présence du peroxyde d'hydrogène et de la matière organique  
oxydable à partir d'un ou de plusieurs monomères précurseurs.

65 A cet effet, on incorpore le monomère au mélange, à la première étape du procédé. On sélectionne

## EP 0 247 990 B1

avantageusement des monomères miscibles et/ou solubles dans la solution de peroxyde d'hydrogène, à la température à laquelle on exécute les deux étapes du procédé.

La synthèse de la matière plastique macromoléculaire dans les douilles peut être exécutée par toute technique connue en soi. Une première technique est la technique de polymérisation en chaîne. Une  
5 deuxième technique consiste à faire réagir par condensation des groupes fonctionnels portés par les molécules de monomère pour obtenir un polycondensat au sein du mélange contenu dans la douille.

La matière plastique ainsi obtenue peut indifféremment appartenir à la classe des thermoplastiques, à celle des thermodurcissables ou encore à celle des élastomères.

Selon l'invention, il est important que la synthèse des macromolécules se fasse dans la masse de  
10 l'ensemble du mélange introduit dans la douille. A cette fin, il est avantageux de choisir la technique de synthèse en solution. Le cas échéant, la synthèse de la matière plastique est opérée dans la solution de peroxyde d'hydrogène. Dans cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, les autres constituants du mélange explosif peuvent être dispersés à l'état solide ou liquide dans la solution de peroxyde d'hydrogène. On préfère qu'ils soient à l'état dissous dans la solution de peroxyde d'hydrogène. Des  
15 matières plastiques pouvant être obtenues par cette technique sont en général bien connues en elles-mêmes. Elles appartiennent aux classes de résines habituellement produites par polymérisation en solution. Une catégorie de résines particulièrement adéquates sont celles que l'on obtient par polymérisation en solution aqueuse, la solution de peroxyde d'hydrogène étant alors une solution aqueuse. Dans cette catégorie, sont tout particulièrement intéressantes les résines hydrosolubles.

Des exemples de telles résines qui peuvent être synthétisées dans les douilles conformément au procédé selon l'invention sont l'alcool polyvinylique; les polyacrylamides; les résines cationiques incluant les amines polymères et les polymères d'ammonium quaternaire telles que les polyéthylèneimines, les polyalkylène polyamines, les chlorures de poly(vinylbenzyltriméthylammonium), les chlorures de poly(diallyldiméthylammonium), les chlorures de poly(glycidyltriméthylammonium) et les chlorures de  
25 poly(2-hydroxypropyl-1,1-N-di-méthylammonium); les acides polyacrylique, polyméthacrylique, poly-alpha-hydroxyacrylique et leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium; les esters des acides polyacrylique, polyméthacrylique et poly-alpha-hydroxyacrylique tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle; les polyoxydes d'éthylène connus sous l'appellation de polyéthers; la poly(N-vinyl-2-pyrrolidone); les polyvinyléthers homopolymères d'éthers alkylvinyliques; les copolymères de l'anhydride maléique avec le styrène ou avec l'éthylène et les polymères tensio-actifs connus sous le nom de  
30 "polysoaps" tels que la poly(2-vinylpyridine) et la poly(4-vinylpyridine) et leurs dérivés alkylés ainsi que les polyionées.

Les résines époxy constituent une autre classe de résines utilisables dans la cadre de l'invention.

Les résines préférées sont celles qui ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

De par sa nature organique, l'agent gélifiant constitue lui aussi une matière oxydable. Dans une  
35 variante d'exécution du procédé selon l'invention, on mélange, à la première étape de peroxyde d'hydrogène avec le monomère précurseur de l'agent gélifiant à l'exclusion de toute autre matière organique oxydable.

Selon l'invention, il est avantageux pour la puissance explosive des cartouches fabriquées que  
40 l'exposif obtenue dans les douilles à la fin de la deuxième étape ait une masse volumique suffisante supérieure à 1,2 kg/dm<sup>3</sup>. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la masse volumique de cet exposif est supérieure à 1,35 kg/dm<sup>3</sup>.

Dans le procédé selon l'invention, on incorpore généralement à la première étape un proportion faible d'additifs au mélange, généralement inférieure à 5% en poids de ce mélange. Ces additifs ont  
45 principalement pour but de stabiliser les peroxyde d'hydrogène contre la décomposition lente en eau et en oxygène. A ce titre, on emploie les produits réputés depuis longtemps pour stabiliser les solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène tels que les phosphates, les stannates et les séquestrants de métaux lourds de type organique ou inorganique. D'autres additifs peuvent être ajoutés au mélange pour conférer à la matière explosive fabriquée des propriétés particulières comme une moindre sensibilité au frottement  
50 et aux chocs, une tendance réduite à l'exsudation, des propriétés mécaniques améliorées telles que la plasticité, la résistance au gel et aux basses températures en général.

Les proportions des différents constituants à mettre en oeuvre dans la mélange dépendent à la fois de la nature de la matière organique oxydable, de celle du monomère précurseur de la matière plastique  
55 constituant le gélifiant ainsi que du ou des solvants présents. Elles peuvent être déterminées de manière aisée par des essais de formulation en laboratoire. D'une manière générale la formulation du mélange doit être adaptée pour que les quantités respectives du peroxyde d'hydrogène d'une part, des matières susceptibles d'être oxydées (qui comprennent la matière oxydable, la matière plastique et le solvant organique éventuel) d'autre part, ne soient pas trop éloignées des quantités stoechiométriques correspondant aux réactions chimiques d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

L'industrie des explosifs caractérise l'écart par rapport à cette stoechiométrie par la notion de bilan d'oxygène (oxygen balance) exprimé en % O<sub>2</sub> et que l'on établit comme suit dans le cas d'un explosif ne  
60 contenant que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et éventuellement aussi de l'azote:

$$\% O_2 = \frac{-1600(2c + \frac{b}{2} - o)}{\text{masse moléculaire moyenne}}$$

65

## EP 0 247 990 B1

où c, h et o sont respectivement les proportions des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la formule chimique brute de l'explosif telle qu'elle est fournie par l'analyse élémentaire.

De bons résultats ont été obtenus en réglant la proportion des constituants du mélange pour que le bilan d'oxygène soit situé dans la gamme de valeurs s'étendant de -80 à +100%. Les meilleurs résultats sont fournis par des cartouches où le bilan d'oxygène de l'explosif est compris entre -20 et +30%.

A cette fin, le mélange réalisé à la première étape du procédé contient généralement une proportion pondérale de 50 à 95% de solution concentrée de peroxyde d'hydrogène dans l'eau ou dans un solvant organique, 2 à 40% de matière organique oxydable, 2 à 40% de monomère précurseur de la matière plastique et 0 à 5% d'additifs.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des mélanges dont les proportions pondérales comprennent 65 à 85% de solution concentrée de peroxyde d'hydrogène, 5 à 30% (de préférence, 5 à 20%) de matière organique oxydable, 5 à 30% (de préférence 5 à 20%) de monomère précurseur de la matière plastique et au maximum 1% (de préférence, 0,2%) d'additifs tels que définis plus haut.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, qui est préférée, on sélectionne la matière organique oxydable, le solvant, le monomère précurseur de la matière plastique et les proportions respectives en ces constituants et en peroxyde d'hydrogène pour que le mélange obtenu à la première étape ne comporte qu'une seule phase liquide homogène de viscosité dynamique faible, par exemple inférieure à 1.500 Pa.s, de préférence inférieure à 1.000 Pa.s.

Dans une variante du procédé selon l'invention, on exécute la première étape de mélange hors de la douille, on initie ensuite la synthèse des macromolécules de l'agent gélifiant, puis on introduit le mélange dans la douille où on effectue la gélification de la composition explosive. L'initiation de la synthèse des macromolécules se fait par toutes techniques habituelles bien connues dans l'industrie des matières plastiques, par exemple par addition d'un peroxyde initiateur de polymérisation, ou par irradiation du mélange au moyen d'un rayonnement visible ou ultra-violet de fréquence appropriée.

Dans cette variante de réalisation, la première étape de mélange peut être réalisée dans toute espèce d'appareillage de mélange apte à homogénéiser des liquides et à y dissoudre, le cas échéant, des produits solides, tels que des cuves à agitateurs rotatifs, des mélangeurs planétaires, des techniques de mélange pneumatiques ou encore des mélangeurs statiques.

L'ordre d'introduction des divers constituants dans le mélangeur doit être adapté à la nature des constituants et au type de mélangeur. Le plus souvent, on commence par mélanger la matière organique oxydable avec l'additif stabilisant éventuel. On introduit ensuite de manière progressive le peroxyde d'hydrogène dans le mélangeur suivi du monomère précurseur de la matière plastique.

On peut aussi intervertir l'ordre d'introduction du peroxyde d'hydrogène et du monomère de façon à terminer la première étape du procédé selon l'invention par l'introduction de la solution de peroxyde d'hydrogène.

L'invention concerne aussi les cartouches explosives obtenues au moyen du procédé décrit plus haut.

Les cartouches explosives selon l'invention trouvent des utilisations intéressantes comme explosifs industriels dans les atmosphères confinées, en particulier dans les mines et carrières. Lorsqu'ils ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, leur usage permet la réalisation de tirs souterrains qui ne polluent pas l'atmosphère ambiante et augmente donc la sécurité du personnel d'exploitation tout en autorisant des cadences de tir élevées et partant, une rentabilité d'exploitation améliorée.

Par ailleurs, les cartouches explosives selon l'invention présentent une tendance à l'exsudation particulièrement faible.

Des particularités de l'invention ressortiront des exemples suivants qui décrivent de manière non limitative des procédés de fabrication de cartouches explosives conformes à l'invention ainsi que des essais de comparaison avec des procédés antérieurs à l'invention.

### Exemple 1R (Essai de référence)

Dans un mélangeur planétaire de marque déposée HOBART, modèle N-50 en acier inoxydable, on a introduit 293,8 g d'éthylèneglycol et 1,3 g d'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique) (BRIQUEST 543-45 AS, marque déposée de la forme ALBRIGHT & WILSON). Après avoir démarré le malaxage des constituants, on a ensuite introduit sous forme d'un jet lent et continu 993,2 g d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 85% en poids de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que l'on a fait suivre de 13 g d'acide polyacrylique (CARBOPOL 934, marque déposée de la firme BF GOODRICH Cy). L'introduction de tous les composants du mélange a duré 15 min. environ.

On a ensuite poursuivi le malaxage pendant 1 heure, puis on a transvasé le mélange dans es douilles de cartouches en PVC de diamètre intérieur de 33 mm, d'épaisseur de paroi de 2 mm et de longueur de 310 mm. Les douilles contenaient deux détecteurs destinés à mesurer la vitesse de détonation, distants entre eux de 150 mm, un des détecteurs étant distant de 150 mm d'une extrémité de la cartouche voisine de l'amorce. Ces détecteurs étaient des capteurs de fils de cuivre torsadés de 0,2 mm de diamètre et recouverts d'une fine couche d'émail, l'ensemble du capteur étant placé dans une gaine de PVC de diamètre extérieur de 1,5 mm ayant pour but de l'isoler du mélange explosif.

Un détonateur électrique à charge de 0,6 g de PETN (tétranitrate de pentaérythritol ou penthrite) en étui

## EP 0 247 990 B1

de cuivre de 7 mm de diamètre a ensuite été plongé, à titre d'amorce, dans la cartouche qui a été ensuite soigneusement refermée.

La masse volumique de la matière explosive obtenue après gélification complète était comprise pour toutes les cartouches testées entre 1,27 et 1,28 kg/dm<sup>3</sup>.

5 On a procédé à la mesure de la vitesse de détonation par détermination du temps mis par l'onde de choc pour parcourir la distance connue de 150 mm séparant les deux détecteurs.

La mesure a été effectuée en suspendant la cartouche horizontalement à 1 m du sol. Dans cette méthode de mesure, en cas d'explosion, les fils de cuivre des détecteurs se mettent brutalement en court-circuit à l'instant précis du passage de l'onde de choc. Le court-circuit déclenche un générateur d'impulsion qui délivre une impulsion électrique à front raide d'amplitude suffisante pour déclencher un chronographe électronique. La première impulsion démarre le chronographe, la deuxième, provenant du second capteur, l'arrête.

La mise à feu d'une cartouche préparée selon la méthode décrite ci-dessus n'a pas donné à détonation: il a en effet été impossible de mesurer une quelconque vitesse de détonation, seul le premier capteur s'étant mis en court-circuit.

La répétition de l'expérience avec une autre cartouche a abouti à des résultats indéniables.

### Exemple 2R (essai de référence)

20 Dans un bécher de 1800 ml équipé d'un mélangeur rotatif constitué d'une ailette de verre, on a introduit sous agitation 262,6 g de méthanol, 1,3 g d'acide diéthylènetriaminepenta(méthylène-phosphonique) (BRIQUEST 543—45 AS). Après quelques minutes, on a introduit 1024,4 g d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 85% en poids d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un jet lent et continu. On a ensuite placé dans le fond des douilles 3,80 g de polyacrylamide réticulé (AQUASORB PR 3005, marque déposé de SNF FLOERGER).

Après avoir transvasé dans chaque douille 376,2 g du mélange liquide de méthanol et de peroxyde d'hydrogène stabilisé, on a soigneusement mélangé le contenu des douilles, on a fermé les cartouches et on les a stockées 24 heures à température ambiante durant lesquelles la gélification du mélange a été menée à son terme. On a ensuite procédé au même test de mesure de la vitesse de détonation qu'à l'exemple 1R.

La masse volumique de la composition explosive obtenue a été comprise entre 1,20 et 1,21 kg/dm<sup>3</sup>.

Sur les deux tirs réalisés, seul le premier a donné une faible vitesse de détonation mesurable de 2867 m/s, le deuxième s'étant comporté comme dans le cas de l'exemple 1R, à savoir l'absence de mise en court-circuit du deuxième capteur.

### Exemple 3R (essai de référence)

On a préparé selon le même procédé que celui de l'exemple 2R un mélange de 327,6 g de saccharose, de 0,86 g d'acide diéthylènetriaminepenta(méthylène-phosphonique) (BRIQUEST 543—45 AS), de 959,4 g de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 85% en poids de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On a ensuite introduit dans le fond des douilles 3,8 de polyacrylamide réticulé (AQUASORB PR 3005).

Après avoir transvasé dans chaque douille 376,2 g du mélange liquide de saccharose en solution dans le peroxyde d'hydrogène stabilisé, on a mélangé soigneusement le contenu des douilles, on a fermé les cartouches et on les a stockées 24 heures à température ambiante. On a ensuite soumis les cartouches au même test de mesure de la vitesse de détonation qu'aux exemples 1R et 2R.

La masse volumique de la composition explosive remplissant les cartouches a été de 1,41 kg/dm<sup>3</sup>. Aucune vitesse de détonation n'a pu être mesurée au cours de deux tirs répétés: seul le premier capteur s'est mis en court-circuit lors du premier tir, aucun des capteurs n'a déclenché au deuxième tir.

### Exemple 4 (conforme à l'invention)

50 Dans un bécher de 1800 ml, on a introduit 195 g de saccharose et 0,39 g d'acide dipicolinique. Après agitation durant quelques minutes on a ensuite introduit successivement dans le bécher, sous forme d'un jet lent et continu, 975 g de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 85% en poids de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 130 g d'acide acrylique monomère.

Après malaxage pendant 15 minutes, on a initié la polymérisation de l'acide acrylique au moyen d'un rayonnement ultra-violet pendant 1 heure 40 min.

On a ensuite transvasé le mélange dans des cartouches en PVC semblables à celles employées aux exemples 1R à 3R et on a stocké les cartouches pendant 24 heures durant lesquelles la polymérisation de l'acide acrylique s'est effectuée et a été menée à son terme.

La masse volumique de la composition explosive contenue dans les cartouches était de 1,38 kg/dm<sup>3</sup>.

On a ensuite procédé à la mesure de la vitesse de détonation.

Les deux tirs effectués ont donné lieu à une vitesse de détonation élevée et reproductible: 7042 m/s pour le premier tir et 7009 m/s pour le deuxième.

65 Les cartouches préparées suivant le procédé conforme à l'invention se caractérisent par une aptitude à la détonation stable, à haut régime et douées d'une puissance relativement forte.

## EP 0 247 990 B1

### Exemple 5

Les matières explosives obtenues aux exemples, 1R, 2R et 4 ont été testées du point de vue de l'exsudation sous pression. L'essai consiste à placer dans une cavité cylindrique percée de 20 trous de 0,5 mm de diamètre un boudin de 15 mm de diamètre de la matière à tester préalablement enroulée dans de la gaze. On exerce ensuite une pression de 1,2 bar sur le boudin par l'intermédiaire d'un piston. On note le temps minimum d'apparition de la première gouttelette d'exsudat à l'orifice d'un des trous. L'essai est répété 3 fois.

Les résultats ont été portés au tableau I qui suit:

10

15

20

25

Matière de l'exemple n°	Température ambiante, °C	Temps d'apparition de la 1ère goutte d'exsudat, s		
		Essai 1	Essai 2	Essai 3
1R	17	< 1	< 1	< 1
2R	16	< 2	< 2	< 2
4	19	660	810	640

30

Ils montrent la nette supériorité de la matière obtenue à l'exemple 4 suivant le procédé conforme à l'invention par rapport aux matières obtenues suivant les procédés connus des exemples 1R et 2R.

### Exemple 6

Dans un bécher de 2000 ml, on a introduit 186 g d'éthylène glycol, 0,6 g d'acide dipicolinique, 0,6 g d'un capteur de radicaux libres (butylhydroxytoluène de marque déposée IONOL CP de la firme SHELL) et 0,24 g d'un séquestrant (sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaméthylénephosphonique à 25% en poids de matières actives de marque déposée DEQUEST 2066 de la firme MONSANTO).

Après agitation durant quelques minutes, on a introduit successivement dans le bécher, sous forme d'un jet lent et continu, 924 g de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 85% en poids de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, puis 72 g d'acide acrylique monomère et 18 g de tripropylèneglycoldiacrylate (TPGDA).

Après malaxage pendant 10 minutes, on a initié la polymérisation de l'acide acrylique et du TPGDA au moyen d'une rayonnement ultra-violet pendant 240 min.

On a ensuite transvasé le mélange dans des cartouches en PVC semblables à celles employées aux exemples 1R à 3R et 4 et on a stocké les cartouches pendant 20 heures.

La masse volumique de la composition explosive contenue dans les cartouches était de 1,35 kg/dm<sup>3</sup>.

On a ensuite procédé à la mesure de la vitesse de détonation comme aux exemples 1R à 3R et 4.

Les deux tirs effectués ont donné lieu à une vitesse de détonation élevée et reproductible: 6760 m/s pour le premier tir et 6880 m/s pour le deuxième.

### 50 Revendications

1. Procédé de fabrication de cartouches explosives contenant, dans une douille, une composition explosive comprenant du peroxyde d'hydrogène, au moins une matière organique oxydable et au moins un agent gélifiant appartenant à la classe des matières plastiques macromoléculaires, caractérisé en ce que, dans une première étape, on mélange le peroxyde d'hydrogène, la matière organique oxydable et au moins un monomère précurseur de l'agent gélifiant et, dans une deuxième étape, on synthétise les macromolécules de l'agent gélifiant in situ dans la douille.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sélectionne, pour le monomère de la première étape, un composé qui constitue, en partie au moins, la matière organique oxydable.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on exécute la première étape hors de la douille, on initie la synthèse des macromolécules de l'agent gélifiant et on introduit ensuite le mélange dans la douille.

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on sélectionne la matière organique et le monomère de manière que la mélange obtenu à la première étape ne comporte qu'une seule phase liquide homogène de viscosité dynamique inférieure à 1000 Pa.s.

## EP 0 247 990 B1

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent gélifiant est sélectionné parmi les polymères thermoplastiques obtenus par polymérisation en chaîne.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent gélifiant est l'acide polyacrylique.
7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matière organique oxydable ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la matière organique oxydable est du saccharose.
9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la masse volumique de la composition explosive à l'issue de la deuxième étape est supérieur à 1,35 kg/dm<sup>3</sup>.
10. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange un agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on mélange, à la première étape, de 65 à 85% en poids d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 85% en poids, 5 à 20% de saccharose, 5 à 20% d'acide acrylique et 0,01 à 0,2% acide dipicolinique.
12. Cartouche explosive obtenue par le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Explosivpatronen, enthaltend in einer Hülse eine explosive Zusammensetzung, die Wasserstoffperoxid, wenigstens eine oxidierbares, organisches Material und wenigstens eine Geliermittel, das zur Klasse der makromolekularen Kunststoffe gehört, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe das Wasserstoffperoxid, das oxidierbare, organische Material und wenigstens eine Vorläufer-Monomer des Geliermittels gemischt werden und, in einer zweiten Stufe, die Makromoleküle des Geliermittels in situ un der Hülse synthetisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für das Monomer der ersten Stufe eine Verbindung wählt, die wenigstens teilweise, ds oxidierbare organische Material bildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Stufe außerhalb der Hülse durchführt, die Synthese der Makromoleküle des Geliermittels initiiert und dann die Mischung in die Hülse einführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das organische Material und das Monomer derart auswählt, daß die in der ersten Stufe erhaltene Mischung nur eine einzige homogene flüssige Phase umfaßt mit einer dynamischen Viskosität kleiner 1000 Pa.s.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Geliermittel ausgewählt ist unter den durch Kettenpolymerisation erhaltenen thermoplastischen Polymeren.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Geliermittel Polyacrylsäure ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierbare organische Material nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierbare organische Material Saccharose ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der explosiven Zusammensetzung em Ende der zweiten Stufe größer als 1,35 kg/dm<sup>3</sup> ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mischung ein Stabilisierungsmittel des Wasserstoffperoxids beimengt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe 65 bis 85 Gew.-% einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung zu 85 Gew.-% 5 bis 20% Saccharose, 5 bis 20% Acrylsäure und 0,01 bis 0,2% Dipicolinsäure mischt.
12. Explosivpatrone, erhalten nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüch 1 bis 11.

### Claims

1. Process for the manufacture of explosive cartridges containing, in a tubular casing, an explosive composition comprising hydrogen peroxide, at least one oxidizable organic material and at least one gelling agent belonging to the class of macromolecular plastic materials, characterized in that, in a first stage, the hydrogen peroxide the oxidizable organic material and at least one precursor monomer of the gelling agent are mixed and, in a second stage, the macromolecules of the gelling agent are synthesized in situ in the tubular casing.
2. Process according to Claim 1, characterized in that a compound which, at least partially, constitutes the oxidizable organic material is selected as the monomer of the first stage.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the first stage is performed outside the tubular casing, the synthesis of the macromolecules of the gelling agent is initiated, and the mixture is then introduced into the tubular casing.
4. Process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the organic material and the monomer are chosen so that the mixture obtained in the first stage comprises only a single homogeneous liquid phase with a dynamic viscosity below 1,000 Pa.s.

## EP 0 247 990 B1

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the gelling agent is chosen from thermoplastic polymers obtained by chain polymerization.

6. Process according to Claim 5, characterized in that the gelling agent is polyacrylic acid.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the oxidizable organic material  
5 contains only carbon, hydrogen and oxygen.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the oxidizable organic material is sucrose.

9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that the density of the explosive composition at the end of the second stage is higher than  $1.35 \text{ kg/dm}^3$ .

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that a stabilizing agent for hydrogen  
10 peroxide is incorporated in the mixture.

11. Process according to Claim 10, characterized in that from 65 to 85% by weight of an aqueous solution of hydrogen peroxide containing 85% by weight, 5 to 20% of sucrose, 5 to 20% of acrylic acid and 0.01 to 0.2% of dipicolinic acid are mixed in the first stage.

12. Explosive cartridge obtained using the process according to one of claims 1 to 11.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65