



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
Division de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

- PCT Entrada en Fase Nacional -

21 **EXPEDIENTE No** 04-66834

54 **TITULO** UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION EXPLOSIVA SENSIBILIZADA

51 **CLASIFICACION INTERNACIONAL** C06B 47/14

71 **SOLICITANTE** DYNO NOBEL ASA

DOMICILIO Postboks 664 Skoyen - 0214 Oslo - NORUEGA

74 **APODERADO** DRA MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

22 **BOGOTA, D C ,** BOGOTA



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 84066834 80009000

Folios: 64

Fecha (M/D): 2004-07-14 14:51:44

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I☒ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: DYNO NOBEL ASA

Dirección: Postboks 884, Skoyen - 0214 Oslo - NORUEGA

Nacionalidad o Domicilio: Oslo, NORUEGA

Lugar de Constitución: NORUEGA

Teléfono: Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CARRERA 9 No. 83-08

Teléfono: 010 74 80 Fax: 010 07 08

E-mail: acastell@impest.net.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐Número 38778.884 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: JAN VESTRE

Dirección: Ovregrenda 12, 3425 Reistad, NORUEGA

Nacionalidad o Domicilio NORUEGO

⑤

PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/NO02/00484Fecha 20/12/2002Publicación Internacional No. WO 03/055830Fecha 10/07/2003

⑥

Título (54)

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION EXPLOSIVA SENSIBILIZADA"

⑦

Clasificación Internacional (51)

C06B 47/14

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐NO27/12/20012001 8374

⑨

Comprobante de pago No.

04-45.400

Fecha

Junio 4 de 2004

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo hecha a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.C. No. 39.779.854 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

14 JUL. 2005

INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04066834 00000000 Folios: 64
Fecha (AMD): 2004-07-14 14:51:44
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 45,400
FECHA : JUNIO 4 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
HILDA MARIN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	21262276	04/06/2004	4,266,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 July 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/055830 A1

- (51) International Patent Classification: **C06B 47/14** ✓
- (21) International Application Number: **PCT/NO02/00494** ✓
- (22) International Filing Date:
20 December 2002 (20.12.2002) ✓
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
2001 6374 27 December 2001 (27.12.2001) NO ✓
- (71) Applicant (for all designated States except US): **DYNO NOBEL ASA** [NO/NO]; P.O.Box 664 Skøyen, N-0214 Oslo (NO). ✓
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventor, and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **VESTRE, Jan** [NO/NO]; Øvregrund 12, N-3425 Reistad (NO). ✓
- (74) Agent: **BRYN AARFLOT AS**; P.O.Box 449 Sentrum, N-0104 Oslo (NO).
- Published:
✓ with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **A METHOD FOR PREPARING A SENSITISED EMULSION EXPLOSIVE** ✓

(57) Abstract: This invention relates to a method for rapid chemical gassing of an emulsion explosive without having toxic nitrogen oxides in the finished emulsion explosive product, when nitrite is used as the gassing component. Urea acts as a gassing accelerator and urea are added in the water lubrication solution or in both the water lubrication solution and in the gassing component. To achieve rapid gassing of an emulsion explosive, the emulsion is prepared at a pH in the range of 0-3, by using an organic acid having at least 3 carbon atoms.

WO 03/055830 A1

A method for preparing a sensitised emulsion explosive.

Description:

5 The present invention relates to a method for preparing a sensitised water-in-oil emulsion explosive. (Hereafter referred to as "emulsion explosive"). More particularly, the invention relates to a method of reducing the formation of toxic nitrogen oxides (NO_x) in the finished emulsion explosive product that is sensitised quickly, or gassed with nitrite at low pH values.

10

Background of the invention:

Emulsion explosives are well known in the art. They are fluid when formed (and can be designed to remain fluid at temperatures of use) and are used in both packaged and bulk forms. They can be used as straight emulsions or be mixed
15 with ammonium nitrate prills and/or ANFO to form a heavy ANFO product, having higher energy and, depending on the ratios of components, better water resistance than ANFO. Such emulsions can be reduced in density by the addition of voids in the form of hollow microspheres, other solid air entraining agents or gas bubbles, which materially sensitise the emulsion to detonation. A uniform, stable dispersion
20 of air entraining agent or gas bubbles is important to detonation properties of the emulsion. Gas bubbles, if present, normally are produced by the reaction of chemical gassing agents.

When blast-holes are loaded with a chemically gassed or sensitised emulsion explosive, it is important to have the correct part of the blast-hole
25 unloaded to prevent fly-rocks and possible damage to man and properties. If the gassing process is slow, it is difficult to know when to stop the loading process and how much the emulsion will expand upwards in the blast-hole, in order to have the correct unloading part of the blast hole.

On the other hand if the gassing process is quick, and of the same order as,
30 or lower than the time it takes to load a blast-hole, it is easy to find the correct loading-height, and the stemming of the blast-hole can be accomplished at once. Also in tunnel blasting, is it important to have a gassing and expansion process that is as quick as possible, especially when loading upright blast-holes.

A common sensitising agent is nitrite, which generates nitrogen bubbles in the emulsion when nitrite reacts with ammonium, preferably in the presence of an accelerator.

The reaction between these components may be illustrated as follows:



However, when an emulsion explosive gasses rapidly, using nitrite as the gassing component and at low pH, there will often be formation of some toxic nitrogen oxide beside the nitrogen gas as the main gas-product.

Gassed emulsion explosives can under certain conditions fall or slide out of a blasthole and thereby loose some of the sensitising gas. In bench loading, some sensitised emulsion may collapse and loose gas, especially when stemming is applied to a blast-hole with a low-density emulsion explosive. Under poor ventilation conditions, people can be exposed to dangerous NO_2 levels, when working close to a sensitised emulsion explosive loosing its sensitising gas, both in the field and at laboratory work. NO_2 is very toxic gas and has a threshold limit in Europe as low as 2 ppm.

The present invention provides a new method for quickly sensitising an emulsion explosive where the toxic NO_x -gas will be reduced or eliminated during the gassing process.

Prior art technology:

A process and apparatus for the manufacture of emulsion explosive components is disclosed in US Patent No. 6,165,297. This patent also refers to different accelerators, e.g. in claim 12, where thiourea, thiocyanate, iodide, cyanate, acetate and combinations thereof are mentioned.

In accordance therewith the present invention provides a method for preparing a sensitised emulsion explosive in a blast hole or a package, wherein

- a) a fuel phase and
- b) an oxidizer solution containing ammonium species and oxidizer salt, and having a pH in the range 0-3,

are emulsified to form an emulsion, which is subjected to gassing by mixing it with

c) a gassing solution containing inorganic nitrite,
in the presence of urea as gassing accelerator,

5 and wherein the emulsion explosive is delivered to a blast hole or a package by means of a loading tube or hose, allowing the gassing to take place at the end of said tube or hose.

The pH should be adjusted to a value in the range of 0-3, preferably by means of an organic acid having at least 3 carbon atoms, such as citric and/or
10 tartaric acid. A preferred pH is in the range of 0,4-2,0 in particular about 1.

This means that the oxidizer solution of the emulsion normally should contain the organic acid such as citric acid in a concentration of from 0,2 to 5 % preferably from 1,5 to 3%.

When urea is used as a gassing accelerator there is practically no
15 generation of nitrous gasses (NO_x), or any other toxic gases that might be produced using other gassing accelerators.

Urea has been used or suggested for use in water-bearing blasting agents of the emulsion or water-gel type and in ANFO blasting agents. For example, U.S. Pat. No. 5,159,153 discloses the use of urea in the oxidizer salt solution phase of
20 an emulsion blasting-agent for purposes of stabilizing the blasting agent against thermal degradation in the presence of reactive sulfide and pyrite ores. U.S. Pat. No. 4,338,146 discloses the use of urea as an additive in a cap-sensitive emulsion explosive in an amount of less than 5% by weight. U.S. Pat. No. 4,500,369 discloses the use of urea in an emulsion blasting-agent to lower its crystallization
25 temperature. U.S. Pat. No. 3,708,356 discloses the use of urea to stabilize ANFO against reaction with pyrite ores.

U.S. Pat. No. 5,608,185 discloses a method of reducing the formation of toxic nitrogen oxides ($\text{NO}_{\text{sub.x}}$) in after-blast fumes by using an emulsion blasting agent that has an appreciable amount of urea in its discontinuous oxidizer salt
30 solution phase. Thus, the urea in said patent is used for reducing the amount of nitrogen oxides formed in after-blast fumes, while according to the present invention the urea is used together with the gassing agent in connection with the

sensitising of the emulsion explosive, to avoid the formation of NO_x in the sensitised emulsion before it is detonated.

USP 5,972,137 relates to the gassing of an emulsion explosive, but the purpose is not to reduce the amount of NO_x in the sensitised emulsion, but to use an organic solvent for the gassing agent in order to minimize the total amount of water in the explosive composition, and thereby increasing the energy of the explosive. A relative high pH is used, and the gassing agent is a combined hose lubricant and gassing agent. The gassing accelerator is added to the fuel phase and will extract over to the oxidizer solution as the emulsion is formed. Rapid gassing using a low oxidizer pH is not possible with this patent as urea (gassing accelerator) will decompose under these conditions.

In USP 3,711,678 a gassing technique is also described, but in this case the gassing takes place at very early stage, namely at the stage where the initial emulsion is formed. The process of this patent cannot be used for rapid gassing, as the emulsion has to be formed at an elevated temperature of about 60°C, and under these conditions trying to use a low pH will cause the emulsion to gas within seconds, as shown in the present invention, see example 14 below. Rapid gassing of an emulsion can only be done by using an end of hose mixing device, otherwise the emulsion will loose its sensitising gas in the emulsion pump and in the loading hose.

The sensitised emulsion explosive prepared according to the present invention is delivered to a blast hole or a package (cartridge) by means of a loading tube or hose, which may suitably be lubricated by lubricating water to reduce the friction of the emulsion explosive through the tube or hose. Suitably, urea may be added to said lubricating water. It is also possible to add further desired substances to the lubricating water, and examples of such other substances are organic acids to reduce the pH value to the necessary level and also energy and flame reducing agents.

In the gassing solution the concentration of urea should preferably be from 10 to 45%, in particular from 20 to 30% by weight. In the lubricating water the concentration of urea should preferably be from 5 to 50%, preferably from 20 to 40% by weight.

In the state of the art, such as USP 6,165,297 mentioned above, urea is added in small quantities in the gas forming composition. In the referred USP 6,165,297 it is necessary to mix two different gassing ingredients just prior to the gassing process, as the gassing ingredients in said patent otherwise will self gas. USP 6,165,297 (see col.12; line 8-31) describes the gassing process in Example 3 as follows: "An aqueous solution sodium nitrite (SNI) and urea was stored in one container of the apparatus of the current invention, while an aqueous solution of the ammonium nitrate (AN) and urea was stored in a separate container. The SNI solution and AN/urea solution were pumped from their containers through separate conduits into a small tank and were mixed together using a rapidly turning propeller. The premix so formed was then injected into the water-in oil emulsion just prior to the water-in-oil emulsion passing through a series of static mixing elements, which evenly distributed the components suitable for gas formation throughout the water-in-oil emulsion. The water-in-oil emulsion incorporating the components passed through the remaining length of stainless steel conduit into a flexible loading hose, the other end of which was loaded in a blasthole.

The blasthole was filled with the combinations of water-in-oil emulsions and mixed components. The mixed components started to react after about 30 seconds and it took about 30 minutes for the gassing reaction to be completed. The density of the gassed water-in-oil emulsion was 1,00 g/cc compared with 1,38 g/cc for the ungassed water-in-oil emulsion. The blasthole was detonated successfully. USP 6,165,297 describes a gassing process very different from that of the present invention. Although USP 6,165,297 and the present invention both comprises the use of urea, these two patents are very different:

- USP 6,165,297 gasses slowly (typical 30 min. to reach a density of 1,05 g/cc), and is not concerned about the NOx that might be formed in the gassing process itself.
- The goal with the present invention is rapid gassing, and at the same time to eliminate or minimize the NOx formed in the gassing process. This is achieved by using an organic acid in the oxidizer solution, where citric acid and/or tartaric acid are the preferred organic acid.

- USP 6,165,297 mixes two gassing ingredients just prior to injection to the emulsion. This premix is self-gassing, and the water-in-oil emulsion itself has a relatively high pH of 4,2 (See col.10, line 45), and the ammonium species in the oxidizer solution do not (or very slowly) react directly with the nitrite in the gassing solution.
- In the present method, a urea solution is used as a loading hose lubricant, and is mixed with the emulsion in a spray nozzle at the end of the loading hose. The pH of the water-on-oil emulsion is very low (less than 3). The gassing component can alternatively be added as a string in the centre of the emulsion (See PCT/NO98/00275) or be blended with a static mixer or in a mechanical mixer just before the emulsion enters the loading hose.

USP 5,608,185 uses urea as a component in the discontinuous oxidizer salt phase to reduce the formation of nitrogen oxide in the after-blast fumes. This patent is also very different from the present invention for the following reasons:

- USP 5,608,185 uses urea to reduce after-blast fumes.
- The present invention uses urea to eliminate pre-detonation nitrogen oxides that can generate during rapid gassing.
- USP 5,608,185 uses from 5 to 30% urea. Preferably the urea is dissolved in oxidizer salt solution.
- The present invention uses urea as an additive to the water lubrication solution, which is necessary to use, in order to pump the emulsion through a long and thin loading hose. At the end of the loading hose (or conduit) the emulsion and the lubrication solution are mixed in a mixing nozzle.
- According to the present invention the goal is to sensitise the emulsion rapidly, and therefore gas rapidly. In order to gas rapidly the emulsion should have a low pH in the oxidizer solution, and in this case is it impossible to have urea as a component in the oxidizer solution, as urea will decompose slowly in acid solution. Under these conditions urea will decompose to carbon dioxide and ammonia, which raises the pH and slows down the gassing rate.

USP 5,159,153 also describes the use of urea in water-in-oil emulsion explosives, but said patent is also very different from the present invention for the following reasons:

- In USP 5,159,153 urea is added with the purpose of stabilizing the emulsion against thermal degradation with reactive sulfide/pyrite ores. So the purpose with this patent is completely different than in USP 5,08,185 and the current patent application where the purpose is to reduce after blast fumes and to eliminate NOx during the gassing-process (or sensitivitation) of the emulsion respectively.
- In USP 5,159,153 urea is added from 5–20% preferably dissolved in the oxidizer phase, but may also be added as a powdered or solid phase.
- In the present method, urea is dissolved in the water-lubrication solution, and mixed with the emulsion at the end of the conduit, where urea acts as a gassing accelerator and minimizes or reduces the NOx normally formed during a rapid gassing process, or alternatively urea is used in the gassing solution or in both the gassing solution and the water lubrication solution.

Several patents describe the use of gassing accelerators to accelerate the rate of gas generation by the chemical gassing agent. USP 4,960,475; USP 5,017,251; USP 5,076,867; USP 5,346,564 and USP 6,165,297 all mention the use of gassing accelerators, but none of them mentions urea as a gassing accelerator.

USP 6,165,297 is mentioning gassing accelerators such as thiocyanate salts, iodides, sulphanic acid and its salts or thiourea. (See column 3, line 11-12) In these patents it is most common to add the gassing accelerator to the oxidizer solution of the water-in-oil emulsion, or add the gassing accelerator in the gassing solution.

In the present method urea is used as a gassing accelerator, and is added to the water lubrication solution or to the gassing solution. Alternatively urea can be added both to the water lubrication solution and to the chemical gassing solution.

USP 4,273,147 and USP 4,259,977 describe a method of reducing the pumping pressure in conduits using a lubricant fluid that moves in an annular

stream around the emulsion. The lubricating fluid comprises a solution of ammonium nitrate, or an aqueous salt solution wherein the salt of the said lubricating fluid corresponds to the major salt present in the explosive emulsion. The main purpose with these two patents is to lower the pumping pressure of an emulsion in a conduit, and to prevent the conduit to plug up during interruption of the pumping.

In the present invention lubricating fluid does not contain a salt present in explosive emulsion, and the main presence of urea in the lubricating fluid is not to lower the pumping pressure, but to eliminate or reduce the amount of NOx created during the gassing process with nitrite.

Conclusion:

The purpose with this patent is to be able to chemically gas an emulsion explosive rapidly both at low and high temperatures without creating NOx during the gassing process. To accomplish this it is necessary to have an emulsion with a low pH and to use a gassing accelerator. It has surprisingly been found that by lowering the pH by using an organic acid such as citric acid practically eliminates the production of NOx during the gassing process, when urea is used as a gassing accelerator.

The invention comprises the addition of urea as a gassing accelerator in the gassing solution, and/or using urea as a gassing accelerator in the lubrication fluid. It is also surprisingly found that by lowering the pH of the oxidizer solution in the emulsion by using citric acid (CA), completely eliminate NOx during the gassing process. As can be seen from the given examples an increased amount of CA gives a decreasing pH, but also reduced NOx as the amount of CA is increased. CA is found to be particularly advantageous and at a level of 2% CA, where the NOx from the gassing process is completely eliminated. The gassing rate is also increased as the amount of CA is increased. Also tartaric acid (TA) was found to have a positive effect on the reduction of NOx in the gassed emulsion.

On the other and hand, if CA is replaced by acetic acid (HAc), this also gives increased gassing rate, but it is also gives more NOx. And as the amount HAc is increased, more NOx are produced, so HAc does not have the same advantageous effect as CA and TA.

It was also surprisingly found that the gassing rate at these low pH emulsions also increased by replacing some ammonium nitrate (AN) in a straight AN emulsion (see example 16), by other inorganic nitrates like sodium nitrate (see examples 6-8 and 10-15) and calcium nitrate. (See example 17). The NOx produced during the gassing process was still kept at a very low level.

To illustrate that urea acts as a gassing accelerator as claimed in this current invention, the gassing rate using different gassing accelerators in the gassing composition were tested. The NOx level in the finished sensitised emulsion explosives were also measured.

All different gassing compositions had the same level of 15% sodium nitrite and were tested at a 1% level in the given standard emulsion.

EXAMPLE 1 (not according to the invention)

A standard water-in-oil emulsion of the following composition was prepared for use in the following examples:

Oxidiser solution:

94 wt % comprising:

Ammonium nitrate	72,5 wt %
Sodium nitrate	9,8 wt %
Water	15,7 wt %
Citric acid	2,0 wt %

pH of the oxidiser was measured to 0,98

Fuel Phase :

6 wt % comprising:

A hydrocarbon oil and emulsifier mix.

The emulsifier was of a polymeric type.

The emulsion was prepared by slowly adding a stream of oxidiser solution to the fuel phase, with rapid stirring to form a homogeneous water-in-oil emulsion.

Both phases kept at an elevated temperature of 80 °C during the preparation of the emulsion. The resulting standard emulsion was left for a day to cool down to room temperature.

The following components in aqueous solution were combined to provide the following gas forming composition:

	Sodium nitrite	15,0 %
5	Water	85,0 %

1,0 % of this gas forming composition was added to the water-in-oil emulsion. The blend was mixed for 40 seconds, and transferred to a 160 cc plastic cup. The emulsion was filled to the top of the cup, and levelled off using a stiff,
10 plane blade. As the emulsion in the cup gassed, the emulsion expanded beyond the top of the cup, and was scraped off to an even level. The levelled off cup was weighted every minute and the weight of the emulsion explosive was recorded. The density of gassing emulsion explosive was found by dividing its weight by the cup volume of 160 cc. When the emulsion explosive had reached its final density,
15 the cup with the sensitised emulsion explosive was transferred to self-made glove-box. The glove-box contained a volume of 100 litres, and was equipped with a small 12-volt fan for mixing the air in the box, and a Multi-gas monitor (pm-7400) from Metrosonics Inc. The box had a removable Plexiglas top, and the mounted gloves enabled one to use a spatula to stir out the sensitising gas from the
20 emulsion explosive. The fan efficiently mixed the sensitising gas with the total of 100 litres of air in the box, and the Multi-gas monitor measured the NOx concentration. For this particular blend, no accelerator was used in the gas forming composition, and the gassing rate was found to be more than 3 hours, and a concentration of 10 ppm NOx was measured in the glove-box.

25

EXAMPLE 2 (not according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

	Sodium Nitrite	15 %
30	Sodium thiocyanate	30 %
	Water	55 %

1% of this gassing component was added to the standard emulsion, and mixed for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc in 6 minutes, and the final cup density ended at 0,68 g/cc. When the gas was stirred out of the emulsion in the glove-box, the Multi-gas monitor from Metrosonics showed a NOx concentration of 130ppm.

EXAMPLE 3 (not according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

10	Sodium Nitrite	15 %
	Thiourea	5 %
	Water	80 %

1% of this gassing component was added to the standard emulsion, and mixed for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 55 minutes, and ended up with a final cup density of 0,75 g/cc. after 2 hours. When the gas was wiped out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics, showed a NOx level of 300ppm.

20

EXAMPLE 4 (not according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

	Sodium Nitrite	15 %
	Potassium iodine	30 %
25	Water	55 %

1% of this gassing component was added to the standard emulsion, and mixed for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 70 minutes, and ended up with a final cup density of 0,75 g/cc. after 2,5 hours. When the gas was wiped out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics, showed a NOx level of 22ppm.

30

EXAMPLE 5 (not according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Ammonium sulphate	30 %
5 Water	55 %

1% of this gassing component was added to the standard emulsion, and mixed for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 160 minutes. When the
10 gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics, showed a NOx concentration of 33ppm.

EXAMPLE 6 (according to the invention)

The same emulsion and the same type and amount of gassing component
15 as in EXAMPLE 1 were added. In addition 2% of lubricating solution, containing 50% urea and 50% water, was also added. This was done by first blending in the gassing component for 10 seconds, and then mixing in 2% of the lubricating water in 40 seconds. The gassing rate was measured. It was found that this emulsion composition gassed to density of 0,80 g/cc in 9 min., and reached a final density of
20 0,68 g/cc. When the sensitising gas was stirred out of the emulsion in the glove box, no NOx could be detected. This example shows that urea both acts as an accelerator and eliminates the NOx formation during the gassing process.

EXAMPLE 7 (according to the invention)

25 The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	42 %
Water	43 %

30 1% of this gassing component was added to the standard emulsion and mixed for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 9 min., reaching a final

cup density of 0,68 g/cc. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics could not detect any NOx .

EXAMPLE 8 (according to the invention)

5 The standard emulsion and the same type and amount of gassing component as in EXAMPLE 7 were added. In addition 2% of lubricating water containing 50% urea, was also added. This was done by, first blending in the gassing component for 10 seconds, and then mixing in 2% of the lubrication water for 40 seconds. The gassing rate was measured. It was found that this emulsion
10 composition gassed to density of 0,80 g/cc in 9 min., and reached a final cup density of 0,68 g/cc. When the gas was stirred out of the emulsion in the glove box, no NOx could be detected.

EXAMPLE 9 (not according to the invention)

15 The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	42 %
Water	43 %

20 1% of this gassing component was added to an emulsion where the 2% of citric acid was replaced by 2% of Acetic acid (60%). The gassing component and this emulsion was blended for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 40 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas
25 monitor from Metrosonics detected a NOx-concentration of 45 ppm.

EXAMPLE 10 (according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
30 Water	85 %

And the following water lubrication solution was made:

Water	60 %
Urea	40%

1% of this gassing component was added to the standard emulsion together with 2% of the water lubrication solution, and mixed for 40 seconds, at temperature of 50 °C. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 1 min., and reaching a final cup density of 0,68 g/cc. after 3 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics could not detect any NOx .

EXAMPLE 11 (according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	42 %
Water	43 %

1% of this gassing component was added to a standard emulsion containing 0,3% citric acid in the oxidizer solution, and was mixed for 40 seconds, at room temperature. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 180 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics detected a NOx-concentration of 2,5 ppm.

EXAMPLE 12 (according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	20 %
Water	65 %

And the following water lubrication solution was made:

Water	50 %
Urea	50%

1% of this gassing component was added to a modified standard emulsion together with 2% of the water lubrication solution, and mixed for 40 seconds, at temperature of 23 °C. The modified standard emulsion had 3% of citric acid in the oxidizer solution, instead of 2% as described in example 1. The pH-value on this

oxidizer solution was 0,65. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 9 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics detected a NOx -concentration of 2,9 ppm.

5

EXAMPLE 13 (according to the invention)

The following gassing component was made for this experiment:

Sodium Nitrite 15 %

Urea 42 %

10 Water 43 %

And the following water lubrication solution was made:

Urea 42 %

Citric acid 14 %

Water 44 %

15

1% of this gassing component was added to a standard emulsion containing 0,8% citric acid in the oxidizer solution, and was mixed for 10 seconds. Then 2% of the water lubrication solution was added, and mixed for 40 seconds, at room temperature. The gassing rate was recorded, and it was found that this
20 emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 15 min., with a final cup density of 0,76 g/cc. after 20 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics detected a NOx-concentration of 0,2 ppm .

25 **EXAMPLE 14 (according to the invention)**

The following gassing component was prepared for this experiment:

Sodium Nitrite 15 %

Urea 20 %

Water 65 %

30 And the following water lubrication solution was made:

Water 70 %

Urea 30%

These solutions were filled into the containers of Dyno's SME (Site Mixes Emulsion) truck. The SME-truck produced an emulsion equal to the one given in EXAMPLE 1, except that the fuel-phase contains sorbitan mono-oleate (SMO) as an emulsifier rather than a polymeric type. The emulsion is produced at a
5 temperature of about 80 °C, pumped through an 80 meter long loading hose, into the borehole.

0,8% of the gassing component was added to centre of the emulsion as described in PCT/NO/00275, and 2% of the water lubrication solution was used for lubricating the loading hose. A mixing nozzle was mounted at the end of the
10 loading hose. 100 kg/min was pumped through the loading hose into the boreholes, and the gassing component and the water lubrication solution were mixed with the emulsion at the end of the loading hose. This blend was loaded into 40 blastholes off a diameter of 102mm. The whole round was successfully shot. During the loading process the gassing rate was recorded in a small density cup,
15 and it was found that this emulsion gassed completely within 10 seconds, reaching a final cup density of 0,80 g/cc. When the gas was stirred out of the emulsion in the glove-box, the Multi-gas monitor from Metrosonics could not detect any NOx .

EXAMPLE 15 (according to the invention)
20 The following gassing component was prepared for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	20 %
Water	65 %
25 And the following water lubrication solution was made:	
Water	50 %
Urea	50%

1% of this gassing component and 2% of the water lubrication component
30 was added to a standard emulsion where the 2% of citric acid was replaced by 2% of Tartaric Acid. The oxidizer solution had a pH of 0,55 before the emulsion was made. The gassing solution plus the water lubrication solution were added to the emulsion was blended for 40 seconds. The gassing rate was recorded, and it was

found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 6 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics detected a NOx-concentration of 2,1 ppm.

5

EXAMPLE 16 (according to the invention)

The following gassing component was prepared for this experiment:

	Sodium Nitrite	15 %
	Urea	20 %
10	Water	65 %

And the following water lubrication solution was made:

	Water	50 %
	Urea	50%

1% of this gassing component and 2% of the water lubrication component
15 were added to an emulsion prepared as described in EXAMPLE 1 using an oxidizer solution of the following composition:

	Ammonium nitrate	55 %
	Calcium nitrate (Hydro TQ)	30 %
	Water	13 %
20	Citric acid	2 %

and 6,5 % of the polymeric fuel phase. The pH of oxidizer solution was measured to 0,0 before the emulsion was made. The gassing solution plus the water lubrication solution were added to the emulsion, and blended for 40 seconds. The
25 gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion composition reached a density of 0,80 g/cc after 4 min. When the gas was stirred out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics detected a NOx-concentration of 0,0 ppm.

30

EXAMPLE 17 (according to the invention)

The following gassing component was prepared for this experiment:

Sodium Nitrite	15 %
Urea	20 %
5 Water	65 %

And the following water lubrication solution was made:

Water	50 %
Urea	50%

1% of this gassing component and 2% of the water lubrication component was
10 added to an emulsion prepared as described in EXAMPLE 1 using an oxidizer
solution:

Ammonium nitrate	82 %
Water	16 %
Citric acid	2 %

15

and 5,6 % of the polymeric fuel phase. The pH of the oxidizer solution was
measured to 0,75 before the emulsion was made. The gassing solution plus the
water lubrication solution were added to the emulsion, and blended for 40
seconds. The gassing rate was recorded, and it was found that this emulsion
20 composition reached a density of 0,80 g/cc after 18 min. When the gas was stirred
out of the emulsion in the glovebox, the Multi-gas monitor from Metrosonics
detected a NOx-concentration of 1,7 ppm.

25

The examples are summarized in the following table

Example no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Oxidiser solution:																	
Ammonium nitrate	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	73.7	71.8	73.4	72.5	72.5	55.0	62.0
Sodium nitrate	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	10.0	9.7	9.9	9.8	9.8		
Calcium nitrate (Hydro, TQ)																30.0	
Water	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	16.0	15.5	15.9	15.7	15.7	13.0	16.0
Citric acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.3	3.0	0.8	2.0		2.0	2.0
Tartaric acid															2.0		
Acetic acid (60%ig)										2.0							
pH of oxidiser solution	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.00	0.98	1.00	0.65	1.10	0.98	0.55	0.00
Fuel phase:																	
Amount of polymeric sensitizer (% of total emulsion)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		6.0	6.5	5.6
Amount of oxidiser (mmole/kg (% of total emulsion))																	
Gassing solution:																	
Sodium nitrite	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Sodium thiosulfate		30.0															
Thiourea			5.0														
Potassium iodine				30.0													
Ammonium sulphate					30.0												
Urea							42.0	42.0	42.0		42.0	20.0	42.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Water	85.0	85.0	80.0	85.0	85.0	85.0	43.0	43.0	43.0	85.0	43.0	65.0	43.0	65.0	65.0	65.0	65.0
Amount in % of emulsion	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Water lubrication solution:																	
Urea						30.0		30.0		40.0		30.0	42.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Citric acid													14.0				
Water						30.0		30.0		60.0		30.0	44.0	70.0	30.0	30.0	30.0
Amount in % of emulsion	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Gassing temperature (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	20	20
Gassing rate ¹⁾	210 ml	6 ml	25 ml	70 ml	160 ml	9 ml	9 ml	9 ml	41 ml	1 ml	180 ml	9.0 ml	15 ml	10 sec	6 ml	4 ml	18 ml
NOx (ppm) in sensitized emulsion ²⁾	10	130	300	22	33	0.0	0.0	0.0	45	0.0	2.5	2.0	0.2	0.0	2.1	0.0	1.7
According to invention	no	no	no	no	no	yes	yes	yes	no	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes

¹⁾ Gassing rate is measured as time to reach a cap density of 0.80 g/cc
²⁾ NOx is measured as the concentration when the sensitizing gas is stirred out of 160 cm³ gassed emulsion and diluted to 100 litres.

PATENT CLAIMS

1. A method for preparing a sensitised emulsion explosive in a blast hole or a package, wherein
- 5 d) a fuel phase and
- e) an oxidizer solution containing ammonium species and oxidizer salt, and having a pH in the range 0-3,
- are emulsified to form an emulsion, which is subjected to gassing by mixing it with
- 10 f) a gassing solution containing inorganic nitrite,
- in the presence of urea as gassing accelerator,
- and wherein the emulsion explosive is delivered to a blast hole or a package by means of a loading tube or hose, allowing the gassing to take place at the end of said tube or hose.
- 15
2. The method of claim 1 wherein the tube or hose is lubricated by a lubricating solution containing urea to reduce the friction of the emulsion through the tube or hose.
- 20 3. The method of claim 2 wherein both urea and one or several organic acid(s) are added to said lubricating solution.
4. The method of any of claims 1-3 wherein urea is present in the gassing solution.
- 25
5. The method of any of claims 1-4 wherein the pH of the oxidizer solution is in range of 0,4 – 2.
6. The method of claim 5 wherein the pH of the oxidizer solution is about 1.
- 30
7. The method of any of claims 1-6 wherein one or more organic acid(s) having at least three carbon atoms is/are present in the oxidizer solution.

8. The method of claim 7 wherein the organic acid in the oxidizer solution is citric acid.

9. The method of claim 7 wherein the organic acid in the oxidizer solution is
5 tartaric acid.

10. The use of urea as a gassing accelerator in the sensitising of an emulsion explosive by means of a gassing reaction between an inorganic nitrite and ammonium species at a pH of 0-3.

UN MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA EMULSIÓN EXPLOSIVA SENSIBILIZADA

Descripción

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada de agua en aceite. (De aquí en adelante referida como "emulsión explosiva"). De manera más particular, la invención se refiere a un método para reducir la formación de óxidos tóxicos de nitrógeno (NOx) en el producto de emulsión explosiva final que es sensibilizada
10 rápidamente o gasificada con nitrito a valores de pH bajos.

Antecedentes de la invención

 Las emulsiones explosivas son bien conocidas en la técnica, éstas son fluidas cuando se forman y pueden ser diseñadas para mantenerse fluidas a
15 temperaturas de uso; son utilizadas tanto en formas de empaquetado y de volumen. Las emulsiones explosivas se pueden utilizar como emulsiones directas o ser mezcladas con nódulos (prills) de nitrato de amonio y/o ANFO para formar un producto de ANFO pesado, que posee una energía más alta y al depender de las proporciones de los componentes, de mejor resistencia al
20 agua que el ANFO. A tales emulsiones se les puede reducir la densidad mediante la adición de intersticios en la forma de microesferas huecas, otros agentes sólidos arrastradores de aire o burbujas de gas, los cuales materialmente sensibilizan la emulsión a detonar. Es importante una dispersión uniforme y estable del agente arrastrador de aire o de burbujas de gas para las
25 propiedades de detonación de la emulsión. Las burbujas de gas en la

actualidad normalmente son producidas mediante la reacción de agentes químicos de gasificación.

Cuando los agujeros de aspiración son cargados con una emulsión explosiva sensibilizada químicamente o gasificada, es importante tener la parte correcta del agujero de aspiración sin cargar para prevenir voladura de rocas (fly-rocks) y daños posibles en el personal y las propiedades. Si el proceso de gasificación es lento, se dificulta saber cuando detener el proceso de carga y qué tanto de la emulsión se expandirá hacia arriba en el agujero de aspiración con el fin de tener la parte correcta del agujero de aspiración sin cargar.

De otra parte, si el proceso de gasificación es rápido y del mismo orden o inferior al tiempo que toma la carga al agujero de aspiración, es fácil encontrar la correcta altura de carga y el retacado (stemming) del agujero de aspiración se puede realizar al instante. Además, en el estallido de túnel es importante tener un proceso de gasificación y expansión tan rápido como sea posible, en especial cuando se cargan los agujeros de aspiración de manera vertical.

Un agente de sensibilización común es el nitrito, el cual genera burbujas de nitrógeno en la emulsión cuando el nitrito reacciona con amonio, preferiblemente en presencia de un acelerador.

La reacción entre estos componentes se puede ilustrar como sigue:



Sin embargo, cuando una emulsión explosiva se gasifica rápidamente, mediante el uso de nitrito como componente de gasificación y a un pH bajo, con frecuencia habrá la formación lateral de algunos óxidos tóxicos de nitrógeno con el gas nitrógeno como producto gaseoso principal.

5

Las emulsiones explosivas gasificadas bajo ciertas condiciones pueden caer o deslizarse fuera del agujero de aspiración y de este modo perder algo del gas de sensibilización. En un tramo de carga, puede colapsar algo de la emulsión sensibilizada y perder gas, en especial cuando el retacado se aplica al agujero
10 de aspiración con una emulsión explosiva de baja densidad. Bajo condiciones pobres de ventilación, las personas pueden estar expuestas a niveles peligrosos de NO_2 , cuando se trabaja cerca de emulsiones explosivas sensibilizadas que pierden su gas de sensibilización tanto en el trabajo de campo como en el laboratorio. El NO_2 es un gas muy tóxico y posee un límite
15 umbral en Europa tan bajo como 2 ppm.

La presente invención proporciona un método novedoso para sensibilizar rápidamente una emulsión explosiva donde se reducirán o eliminarán los gases tóxicos de NO_x durante el proceso de gasificación.

20

Tecnología de la técnica anterior:

Se reveló un proceso y un dispositivo para la elaboración de componentes de emulsión explosiva en la patente U.S. No. 6,165,297. Esta patente también se refiere a diferentes aceleradores, por ejemplo en la
25 reivindicación 12, donde se mencionan tiourea, tiocianato, yoduro de cianato, acetato y combinaciones de los mismos.

De conformidad con esto, la presente invención proporciona un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada en un agujero de aspiración o un empaquetado, donde

a) una fase combustible y

5 b) una solución oxidante que contiene especies de amonio y sal oxidante y que posee un pH en el rango de 0 - 3,

son emulsificadas para formar una emulsión, la cual se somete a gasificación mediante la mezcla con

c) una solución de gasificación que contiene nitrito inorgánico

10 en presencia de úrea como acelerador de gasificación,

y donde la emulsión explosiva se suministra a un agujero de aspiración o un empaquetado por medio de un tubo o manguera de carga, que permite la gasificación que tiene lugar en el extremo de dicho tubo o manguera.

15 El pH debe ser ajustado a un valor en el rango de 0-3, preferiblemente por medio de un ácido orgánico que posea al menos 3 átomos de carbono, tal como ácido cítrico y/o tartárico. Un pH preferido está en el rango de 0,4 - 2,0 en particular aproximadamente 1.

20 Esto significa que la solución oxidante de la emulsión, normalmente debe contener el ácido orgánico tal como ácido cítrico en una concentración desde 0,2 a 5%, preferiblemente desde 1,5 a 3%.

25 Cuando se utiliza úrea como un acelerador de gasificación, no hay prácticamente generación de gases nitrosos (NOx) o cualquier otro de los gases tóxicos que se puedan producir mediante el uso de otros aceleradores de gasificación.

La úrea se ha utilizado o sugerido para el uso en agentes de estallido de soporte de agua de la emulsión o tipo gel-agua y en agentes de estallido de ANFO, por ejemplo, la patente U.S. No. 5,159,153 revela el uso de úrea en la fase de solución de sal oxidante de un agente de estallido de emulsión para propósitos de estabilización del agente de estallido contra la degradación térmica en presencia de sulfuro reactivo y minerales de pirita. La patente U.S. No. 4,338,146 divulga el uso de úrea como un aditivo en una emulsión explosiva sensible a taponarse en una cantidad de menos del 5% en peso. La patente U.S. No. 4,500,369 revela el uso de úrea en un agente de estallido de emulsión para reducir su temperatura de cristalización. La patente U.S. No. 3,708,356 divulga el uso de úrea para la estabilización del ANFO contra la reacción con minerales de pirita.

La patente U.S No. 5,608,185 revela un método para reducir la formación de óxidos tóxicos de nitrógeno (NO.sub.x) en gases después del estallido mediante el uso de un agente de estallido de emulsión que posee una cantidad apreciable de úrea en su fase discontinua de la solución de sal oxidante. Por lo tanto, en dicha patente la úrea se utiliza para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno formados en gases después del estallido, mientras que de acuerdo con la presente invención, la úrea se utiliza junto con el agente de gasificación en relación con el sensibilizador de la emulsión explosiva, para evitar la formación de NOx en la emulsión sensibilizada antes de ser detonada.

La Patente US 5,972,137 se refiere a la gasificación de una emulsión explosiva, pero el propósito no es el de reducir la cantidad de NOx en la emulsión

sensibilizada, sino el uso de un solvente orgánico para el agente de gasificación con el fin de minimizar la cantidad total de agua en la composición explosiva y de tal modo incrementar la energía de explosión. Se utiliza un pH relativamente alto y el agente de gasificación es un lubricante de manguera
5 combinado con el agente de gasificación. El acelerador de gasificación se agrega a la fase combustible y se extrae sobre la solución oxidante cuando se forma la emulsión. No es posible con esta patente la gasificación rápida mediante el uso de un oxidante de pH bajo, puesto que la úrea (acelerador de gasificación) se descompondría bajo estas condiciones.

10

En la patente US 3,711,678 se describe también una técnica de gasificación, pero en este caso, la gasificación tiene lugar en una etapa muy temprana, específicamente en la etapa donde se forma la emulsión inicial. El proceso de esta patente no puede ser utilizado para la gasificación rápida, ya
15 que la emulsión ha de ser formada a una temperatura elevada de aproximadamente 60°C y bajo estas condiciones difíciles utilizar a pH bajo, causa que la emulsión se gasifique en segundos, como se muestra en la presente invención, ver el ejemplo 14 más abajo. La gasificación rápida de una emulsión únicamente se puede llevar a cabo mediante el uso del extremo del
20 dispositivo de mezcla, de lo contrario la emulsión perderá su gas de sensibilización en la bomba de emulsión y en la manguera de carga.

La emulsión explosiva sensibilizada preparada de acuerdo con la presente invención, se suministra a un agujero de aspiración o un
25 empaquetado (cartucho) por medio de un tubo o manguera de carga, la cual puede ser lubricada adecuadamente mediante agua lubricante para reducir la

fricción de la emulsión explosiva a través del tubo o manguera. Se puede
adicionar úrea adecuadamente a dicha agua lubricante, además, es posible
agregar sustancias deseadas adicionales al agua lubricante y ejemplos de
otras sustancias son ácidos orgánicos para reducir el valor de pH hasta el nivel
5 necesario y también la energía y agentes reductores de llama.

La concentración de úrea en la solución de gasificación debe ser
preferiblemente de 10 a 45%, en particular de 20 a 30% en peso, en el agua
lubricante, la concentración de úrea debe ser de manera preferible de 5 a 50%,
10 preferiblemente de 20 a 40% en peso.

En el estado de la técnica, tal como en la patente US 6,165,297
mencionada anteriormente, la úrea se agrega en pequeñas cantidades en la
composición formadora del gas. En la patente referida US 6,165,297 es
15 necesario mezclar dos ingredientes de gasificación diferentes justo antes del
proceso de gasificación, ya que de lo contrario, los ingredientes de gasificación
dicha patente se auto gasificaran. La patente US 6,165,297 (ver la colum.12;
líneas 8-31) describe el proceso de gasificación en el Ejemplo 3 como
sigue: "Una solución acuosa de nitrito de sodio (SNI) y úrea se almacena en un
20 contenedor del aparato de la actual invención, mientras que una solución
acuosa de nitrato de amonio (AN) y úrea se almacena en un contenedor
separado. La solución de SIN/solución de úrea se bombea desde sus
contenedores a través de conductos separados a un tanque pequeño y se
mezclan juntos mediante el uso de un impulsador de giro rápido. Así entonces,
25 la premezcla formada se inyecta en una emulsión de agua en aceite justo antes
de que la emulsión de agua en aceite pase a través de una serie de elementos

de estáticos mezcla, lo cual distribuye de modo uniforme los componentes adecuados para la formación del gaseado por toda la emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite que incorpora los componentes pasa a través de la longitud restante del conducto de acero inoxidable a una manguera flexible de carga, el otro extremo del cual se cargó en el agujero de aspiración.

El agujero de aspiración se llena con las combinaciones de emulsiones de agua en aceite y los componentes mezclados. Los componentes mezclados comienzan a reaccionar aproximadamente después de 30 segundos y toma aproximadamente 30 minutos para completar la reacción de gasificación. La densidad de la emulsión de agua en aceite gasificada es de 1,00 g/cc (1,00 Kg/L) comparada con 1,38 g/cc (1,38 Kg/L) para la emulsión de agua en aceite sin gasificar. El agujero de aspiración se detona exitosamente. La patente US 6,165,297 describe un proceso de gasificación muy diferente del descrito en la presente invención. Aunque la patente US 6,165,297 y la presente invención, comprenden el uso de úrea, estas dos patentes son muy diferentes.

- La patente US 6,165,297 gasifica lentamente (típicamente 30 minutos, para alcanzar una densidad de 1,05 g/cc) y no trata en sí acerca del NOx que se puede formar en el proceso de gasificación.
- El objetivo de la presente invención es la gasificación rápida y al mismo tiempo eliminar o minimizar el NOx formado en el proceso de gasificación. Esto se logra mediante el uso de un ácido orgánico en la solución oxidante, donde los ácidos orgánicos preferidos son el ácido cítrico y/o ácido tartárico.
- La patente US 6,165,297 mezcla dos ingredientes justo antes de la inyección a la emulsión. Esta premezcla se auto-gasifica y la emulsión

de agua en aceite en sí misma posee un pH relativamente alto de 4,2 (ver column.10, línea 45) y las especies de amonio en la solución oxidante no reaccionan o lo hacen de manera muy lenta directamente con el nitrito en la solución de gasificación.

- 5 • En el presente método, se utiliza una solución de úrea como lubricante de manguera de carga y se mezcla con la emulsión en una boquilla de pulverización en el extremo de la manguera de carga. El pH de la emulsión de agua en aceite es muy bajo (menos de 3). El componente de gasificación se puede adicionar alternativamente como una serie
- 10 (string) en el centro de la emulsión (ver PCT/NO98/00275) o ser combinado con un mezclador estático o en un mezclador mecánico, justo antes que la emulsión entre a la manguera de carga.

La patente US 5,608,185 utiliza úrea como un componente en la fase

15 discontinua de la sal oxidante para reducir la formación de óxido de nitrógeno en los gases después del estallido. Esta patente es también muy diferente de la presente invención por las siguientes razones:

- La patente US 5,608,185 utiliza úrea para reducir los gases después del estallido.
- 20 • La presente invención utiliza úrea para eliminar los óxidos de nitrógeno de la pre-detonación que puedan generarse durante la gasificación rápida.
- La patente 5,608,185 utiliza de 5 a 30% de úrea. Preferiblemente la úrea se disuelve en la solución de sal oxidante.
- 25 • La presente invención utiliza úrea como un aditivo para la solución lubricante en agua, la que es necesaria usar con el fin de bombear la

emulsión a través de la manguera larga y delgada. Al final del extremo de la manguera de carga (o conducto), la emulsión y la solución de lubricación se combinan en la boquilla de mezcla.

- De acuerdo con la presente invención, el objetivo es sensibilizar la emulsión rápidamente y por consiguiente gasificarla rápidamente, con el fin de gasificar rápidamente la emulsión debe tener un pH bajo en la solución oxidante y en este caso es imposible tener la úrea como un componente en la solución oxidante, ya que la úrea se descompondría lentamente en la solución ácida. Bajo estas condiciones la úrea se descompone hasta dióxido de carbono y amoníaco, lo cual aumenta el pH y disminuye la velocidad de gasificación.

La patente US 5,159,153 describe el uso de úrea en emulsiones explosivas de agua en aceite, pero dicha patente también es muy diferente de la presente invención por las siguientes razones:

- En la patente US 5,159,153, la úrea se adiciona con el propósito de estabilizar la emulsión contra la degradación térmica con sulfuro reactivo/minerales de pirita. Luego, el propósito con esta patente es completamente distinto al de la patente US 5,608,185 y la actual solicitud de patente donde el propósito es reducir los gases después del estallido y el eliminar NOx durante el proceso de gasificación (o sensibilización) de la emulsión, respectivamente.
- En la patente US 5,159,153, se adiciona úrea del 5-20%, preferiblemente disuelta en la fase oxidante, pero puede ser también agregada como una fase sólida o en polvo.

- En el presente método, la urea se disuelve en la solución lubricante en agua y se mezcla con la emulsión en el extremo del conducto, donde la urea actúa como un acelerador de gasificación y minimiza o reduce el NOx normalmente formado durante un proceso rápido de gasificación o
5 alternativamente la urea se utiliza en la solución de gasificación o en la solución de gasificación y en la solución lubricante en agua.

Varias patentes describen el uso de aceleradores de gasificación para acelerar la velocidad de generación de gas mediante agentes químicos de
10 gasificación. Las patentes US 4,960,475; US 5,017,251; US 5,076,867; US 5,346,564 y US 6,165,297, todas mencionan el uso de aceleradores de gasificación, pero ninguna de ellas, menciona la urea como un acelerador de gasificación.

15 En la patente US 6,165,297 se mencionan aceleradores de gasificación tales como sales de tiocianato, yoduros, ácido sulfánico y sus sales o tioúrea, (Ver column.3, líneas 11-12), en estas patentes es más común adicionar el acelerador de gasificación a la solución oxidante de la emulsión de agua en aceite o adicionar el acelerador de gasificación a la solución de gasificación

20

En el presente método, la urea se utiliza como un acelerador de gasificación y se adiciona a la solución lubricante en agua o a la solución de gasificación. Alternativamente se puede agregar la urea a la solución de lubricante en agua y a la solución química de gasificación.

25

Las patentes US 4,273,147 y US 4,259,977 describe un método para reducir la presión de bombeo en conductos mediante el uso de un fluido lubricante que se mueve en una corriente anular alrededor de la emulsión, el fluido lubricante comprende una solución de nitrato de amonio o una solución salina acuosa, donde la sal de dicho fluido lubricante corresponde a la sal principal presente en la emulsión explosiva. El propósito primordial con estas dos patentes es reducir la presión de bombeo de una emulsión en un conducto y prevenir que el conducto se tapone durante la interrupción del bombeo.

En la presente invención el fluido lubricante no contiene una sal presente en la emulsión explosiva y la principal presencia de la urea en el fluido lubricante no es para reducir la presión de bombeo, sino eliminar o reducir la cantidad de NOx producido durante el proceso de gasificación con nitrito.

Conclusión

El propósito de esta patente es poder gasificar químicamente una emulsión explosiva rápidamente, a bajas y altas temperaturas sin crear NOx durante el proceso de gasificación. A fin de alcanzar esto, es necesario tener una emulsión con un pH bajo y usar un acelerador de gasificación, se ha encontrado sorprendentemente que mediante la reducción del pH por medio del uso de un ácido orgánico tal como ácido cítrico, prácticamente se elimina la producción de NOx durante el proceso de gasificación, cuando se utiliza urea como un acelerador de gasificación.

La invención comprende la adición de urea como un acelerador de gasificación en la solución de gasificación y/o mediante el uso de urea como un

acelerador de gasificación en el fluido de lubricación, también se ha encontrado sorprendentemente que mediante la reducción del pH de la solución oxidante en la emulsión por el uso de ácido cítrico (CA), se elimina completamente NOx durante el proceso de gasificación. Como se puede observar a partir de los
5 ejemplos dados, una cantidad incrementada de CA proporciona una disminución en el pH, pero también reduce el NOx mientras que se incrementa la cantidad de CA. Se ha encontrado que CA es particularmente ventajoso y a un nivel de 2% de CA, donde se elimina completamente el NOx del proceso de gasificación. También se incrementa la velocidad de gasificación mientras que
10 se aumenta la cantidad de CA. Se encontró también que el ácido tartárico (TA) posee un efecto positivo sobre la reducción del NOx en la emulsión gasificada.

Por otra parte, si se reemplaza CA por ácido acético (HAc), esto también proporciona un incremento en la velocidad de gasificación, pero también
15 proporciona más NOx y mientras la cantidad de HAc se incrementa, se produce más NOx ya que el HAc no posee el mismo efecto ventajoso como el CA y el TA.

También se encontró sorprendentemente que la velocidad de
20 gasificación a estos pH bajos, las emulsiones también incrementan por el reemplazo de algo de nitrato de amonio (AN) en una emulsión de AN directa (ver ejemplo 16), por otros nitratos inorgánicos como nitrato de sodio (ver ejemplos 6-8 y 10-15) y nitrato de calcio (Ver ejemplo 17). El NOx producido durante el proceso de gasificación se mantuvo aún un nivel muy bajo.

A fin de ilustrar que la úrea actúa como un acelerador de gasificación como se reivindica en esta actual invención, se probó la velocidad de gasificación mediante el uso de diferentes aceleradores de gasificación en la composición de gasificación. También se midió el nivel de NOx en las emulsiones explosivas sensibilizadas terminadas.

Todas las composiciones de gasificación diferentes tuvieron el mismo nivel del 15% de nitrito de sodio y se probaron a un nivel de 1% en la emulsión estándar dada.

10

EJEMPLO 1 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó una emulsión de agua en aceite estándar de la siguiente composición para uso en los siguientes ejemplos:

15 Solución Oxidante:

94% en peso, que comprende:

Nitrato de amonio 72.5% en peso

Nitrato de sodio 9.8% en peso

Agua 15.7% en peso

20 Ácido cítrico 2.0% en peso

El pH del oxidante se midió a 0.98

Fase combustible:

6% en peso que comprende:

Un aceite hidrocarburo y mezcla emulsificante

25 El emulsificante fue de tipo polimérico.

La emulsión se preparó mediante la adición lenta de una corriente de solución oxidante a la fase de combustible con una agitación rápida para formar una emulsión de agua en aceite homogénea. Ambas fases se mantuvieron a una temperatura elevada de 80°C durante la preparación de la emulsión. La emulsión estándar resultante se dejó enfriar por un día hasta temperatura ambiente.

Se combinaron los siguientes componentes en solución acuosa para proporcionar la siguiente composición formadora de gas:

10	Nitrito de sodio	15.0%
	Agua	85.0%

Se adicionó 1.0% de esta composición formadora de gas a la emulsión de agua en aceite. La mezcla se combinó por 40 segundos y se transfirió a un recipiente plástico de 160 cc. La emulsión se llenó hasta la parte superior del recipiente y se niveló mediante el uso de una pala plana rígida, como la emulsión en el recipiente se gasifica, la emulsión se expande más allá de la parte superior del recipiente y se remueve raspando hasta un nivel uniforme. La nivelación del recipiente se pesó cada minuto y se registró el peso de la emulsión explosiva. Se halló la densidad de la emulsión explosiva gasificada mediante la división de su peso sobre el volumen del recipiente (160 cc.) Cuando la emulsión explosiva alcanzó su densidad final, el recipiente con la emulsión explosiva sensibilizada se transfirió a una caja de manipulación con guantes hecha por nosotros mismos. La caja de manipulación con guantes contenía un volumen de 100 litros y fue equipada con un pequeño ventilador de 12 voltios para mezclar el aire en la caja y un monitor de multi-gas (pm-7400)

de Metrosonics Inc. La caja tenía una parte superior de Plexiglas removible y guantes montados que permitían el uso de una espátula para agitar fuera el gas de sensibilización de la emulsión explosiva. El abanico mezclaba eficientemente el gas de sensibilización con el total de los 100 litros de aire en la caja y el monitor de Multi-gas medía la concentración de NOx, para esta mezcla particular, no se utilizó acelerador en la composición formadora de gas y se encontró la velocidad de gasificación que fue de más de 3 horas y se midió una concentración de 10 ppm de NOx en la caja de manipulación con guantes.

10 EJEMPLO 2 (no de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
Tiocianato de sodio	30%
Agua	55%

15

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la solución estándar y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) en 6 minutos y la densidad final en el recipiente terminó en 0,68 g/cc (0,68 Kg/L). Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NOx de 130 ppm.

20

EJEMPLO 3 (no de acuerdo con la invención)

25 Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
------------------	-----

Tiourea	5%
Agua	80%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la solución estándar y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 55 minutos y terminó con una densidad final en el recipiente de 0,75 g/cc (0,75 Kg/L) después de 2 horas. Cuando el gas se sacó de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics mostró un nivel de NOx de 300 ppm.

EJEMPLO 4 (no de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
Yoduro de potasio	30%
Agua	55%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la solución estándar y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 70 minutos y terminó con una densidad final en el recipiente de 0,75 g/cc (0,75 Kg/L) después de 2,5 horas. Cuando el gas se sacó de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics mostró un nivel de NOx de 22 ppm.

EJEMPLO 5 (no de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
	Sulfato de amonio	30%
5	Agua	55%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la solución estándar y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 160 minutos. Cuando el gas se agitó de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics mostró una concentración de NOx de 33 ppm.

EJEMPLO 6 (de acuerdo con la invención)

Se adicionó la misma emulsión y el mismo tipo y cantidad de componente de gasificación como en el EJEMPLO 1. Además, también se adicionó 2% de solución lubricante que contenía 50% de urea y 50% de agua. Esto se realizó primero mediante la mezcla en el componente de gasificación por 10 segundos y entonces se mezcló en 2% del agua lubricante en 40 segundos. La velocidad de gasificación se midió y se encontró que esta composición de emulsión se gasificó a densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) en 9 minutos y alcanzó una densidad final de 0,68 g/cc (0,68 Kg/L). Cuando el gas de sensibilización se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, no se pudo detectar ningún NOx. Este ejemplo muestra que la urea actúa como un acelerador y elimina la formación de NOx durante el proceso de gasificación.

EJEMPLO 7 (de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
5	Úrea	42%
	Agua	43%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la solución estándar y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 9 minutos y alcanzó una densidad final en el recipiente de 0,68 g/cc (0,68 Kg/L). Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics no pudo detectar ningún NOx.

15

EJEMPLO 8 (de acuerdo con la invención)

Se adicionó la emulsión estándar y el mismo tipo y cantidad de componente de gasificación como en el EJEMPLO 7. Además también se adicionó 2% de solución lubricante que contenía 50% de úrea. Esto se realizó primero mediante la combinación en el componente de gasificación por 10 segundos y entonces se mezcló en 2% del agua lubricante por 40 segundos. La velocidad de gasificación se midió y se encontró que esta composición de emulsión se gasificó a densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) en 9 minutos y alcanzó una densidad final en el recipiente de 0,68 g/cc (0,68 Kg/L). Cuando el gas de sensibilización se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, no se pudo detectar ningún NOx.

25

EJEMPLO 9 (no de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
5	Úrea	42%
	Agua	43%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la emulsión donde el 2% de ácido cítrico se reemplazó por 2% de ácido acético (60%). Se mezcló el componente de gasificación y esta emulsión por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) luego de 40 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 45 ppm.

EJEMPLO 10 (de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
20	Agua	85%

y se realizó la siguiente solución de agua lubricante:

	Agua	60%
	Úrea	40%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a la emulsión estándar junto con 2% de solución de agua lubricante y se mezcló por 40

segundos a temperatura de 50°C. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 1 minuto y alcanzó una densidad final en el recipiente de 0,68 g/cc (0,68 Kg/L) después de 3 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics no pudo detectar ningún NOx.

EJEMPLO 11 (de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
Úrea	42%
Agua	43%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a una emulsión estándar que contenía 0,3% de ácido cítrico en la solución oxidante y se mezcló por 40 segundos a temperatura ambiente. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 180 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 2,5 ppm.

EJEMPLO 12 (de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
------------------	-----

Úrea 20%

Agua 65%

y se realizó la siguiente solución de agua lubricante:

Agua 50%

5 Úrea 50%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a una emulsión estándar modificada junto con 2% de solución de agua lubricante a y se mezcló por 40 segundos a temperatura de 23°C. La emulsión estándar modificada
10 tenía 3% de ácido cítrico en la solución oxidante, en lugar del 2% como se describe en el ejemplo 1. El valor de pH en esta solución oxidante fue de 0,65. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 9 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con
15 guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 2,9 ppm.

EJEMPLO 13 (de acuerdo con la invención)

Se realizó el siguiente componente de gasificación para este
20 experimento:

Nitrito de sodio 15%

Úrea 42%

Agua 43%

y se realizó la siguiente solución de lubricación de agua:

25 Úrea 42%

Ácido cítrico 14%

Agua 44%

Se adicionó 1% de este componente de gasificación a una emulsión estándar que contenía 0,8% de ácido cítrico en la solución oxidante y se
5 mezcló por 10 segundos. Entonces se agregó 2% de la solución de lubricación de agua y se mezcló por 40 segundos a temperatura ambiente. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 15 minutos, con una densidad final en el recipiente de 0,76 g/cc (0,76 Kg/L), luego de 20 minutos.
10 Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 0,2 ppm.

EJEMPLO 14 (de acuerdo con la invención)

15 Se preparó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
Úrea	20%
Agua	65%

20 y se realizó la siguiente solución de lubricación de agua:

Agua	70%
Úrea	30%

Estas soluciones se llenaron en recipiente de camión Dyno SME (Sitio
25 de Mezcla de Emulsión). El camión de SME produjo una emulsión igual a una dada en el EJEMPLO 1, excepto que la fase combustible contenía sorbitan

mono-oleato (SMO) como emulsificante en vez de un tipo polimérico. La emulsión se produjo a una temperatura de aproximadamente 80°C, se bombeó a través de una manguera de carga de longitud de 80 metros en una perforación (borehole).

5

Se agregó 0,8% del componente de gasificación en el centro de la emulsión como se describe en la PCT/NO/00275 y se utilizó 2% de la solución de agua lubricante para lubricar la manguera de carga. Se montó una boquilla de mezcla en el extremo de la manguera de carga. Se bombeó 100 kg/min a través de la manguera de carga en los barrenos y se mezcló el componente de gasificación y la solución de agua lubricante con la emulsión en el extremo de la manguera de carga. Esta mezcla se cargó en 40 agujeros de aspiración de un diámetro de 102 mm. La totalidad de las perforaciones fue volada (shot) exitosamente. Durante el proceso de carga se registró la velocidad de gasificación en un recipiente de densidad pequeña y se encontró que esta emulsión gasificó completamente en 10 segundos, y alcanzó una densidad final en el recipiente de 0,80 g/cc (0.80 kg/L). Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas no pudo detectar ningún NOx.

20

EJEMPLO 15 (de acuerdo con la invención)

Se preparó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
25	Úrea	20%
	Agua	65%

y se realizó la siguiente solución de agua lubricante:

Agua	50%
Úrea	50%

- 5 Se adicionó 1% de este componente de gasificación y 2% del componente de agua lubricante a una emulsión estándar, donde el 2% de ácido cítrico se reemplazó por 2% de ácido tartárico. La solución oxidante tuvo un pH de 0,55 antes de realizar la emulsión. Se agregó la solución de gasificación más la solución de agua lubricante a la emulsión y se mezcló por 40 segundos.
- 10 La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 6 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 2,1 ppm.

15

EJEMPLO 16 (de acuerdo con la invención)

Se preparó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

	Nitrito de sodio	15%
20	Úrea	20%
	Agua	65%

y se realizó la siguiente solución de lubricación de agua:

	Agua	50%
	Úrea	50%

- 25 Se adicionó 1% de este componente de gasificación y 2% del componente de lubricación de agua a una emulsión preparada como se

describe en el EJEMPLO 1, mediante el uso de una solución oxidante de la siguiente composición:

Nitrato de amonio	50%
Nitrato de calcio (Hydro TQ)	30%
5 Agua	13%
Ácido cítrico	2%

y 6,5% de la fase de combustible polimérica. El pH de la solución oxidante se midió a 0,0 antes de realizar la emulsión. Se agregó la solución de gasificación más la solución de agua lubricante a la emulsión y se mezcló por 40 segundos.

10 La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 4 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 0,0 ppm.

15

EJEMPLO 17 (de acuerdo con la invención)

Se preparó el siguiente componente de gasificación para este experimento:

Nitrito de sodio	15%
20 Úrea	20%
Agua	65%

y se realizó la siguiente solución de agua lubricante:

Agua	50%
Úrea	50%

25

Se adicionó 1% de este componente de gasificación y 2% del componente de agua lubricante a una emulsión preparada como se describe en el EJEMPLO 1, mediante el uso de una solución oxidante de la siguiente composición:

Nitrato de amonio	82%
5 Agua	16%
Ácido cítrico	2%

y 5,6% de la fase de combustible polimérica. El pH de la solución oxidante se midió a 0,75 antes de realizar la emulsión. Se agregó la solución de gasificación más la solución de lubricación de agua a la emulsión y se mezcló por 40 segundos. La velocidad de gasificación se registró y se encontró que esta composición de emulsión alcanzó una densidad de 0,80 g/cc (0,80 Kg/L) después de 18 minutos. Cuando el gas se agitó fuera de la emulsión en la caja de manipulación con guantes, el monitor de Multi-gas de Metrosonics detectó una concentración de NOx de 1,7 ppm.

Los ejemplos se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Solución oxidante																	
Nitrato de amonio	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	73.7	71.8	73.4	72.5	72.5	55.0	52.0
Nitrato de sodio	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	10.0	9.7	9.9	9.8	9.8		
Nitrato de calcio (Hydro, TO)																30.0	
Agua	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	16.0	15.5	15.9	15.7	15.7	13.0	16.0
Acido cítrico	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	0.3	3.0	0.8	2.0		2.0	2.0
Acido tartárico															2.0		
Acido ascórbico (80% lg)									2.0								
pH de la solución oxidante	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.90	0.98	1.60	0.65	1.10	0.98	0.55	0.00	0.75
Fase combustible																	
Aceto metil-emulsificador polimérico (Vida emulón total)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		6.0	6.5	5.6
Aceto metil-emulón nanoceloso (Vida emulón total)														6.0			
Solución de gasificación																	
Nitrato de sodio	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Tiocianato de sodio		30.0															
Tiocúrea			5.0														
Yoduro de potasio				30.0													
Sulfato de amonio					30.0												
Urea							42.0	42.0	42.0		42.0	20.0	42.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Agua	55.0	55.0	60.0	55.0	55.0	55.0	43.0	43.0	43.0	55.0	43.0	66.0	43.0	65.0	65.0	65.0	65.0
Cantidad en % de emulsión	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Solución de agua lubricante																	
Urea						50.0		50.0		40.0		50.0	42.0	30.0	50.0	50.0	50.0
Acido cítrico													14.0				
Agua						50.0		50.0		60.0		50.0	44.0	70.0	50.0	50.0	50.0
Cantidad en % de emulsión	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Temperatura (°C) de gasificación	23	23	23	23	23	23	23	23	23	50	23	23	23	74	23	20	20
Velocidad de gasificación ¹	210 min	6 min	55 min	70 min	180 min	9 min	9 min	9 min	41 min	1 min	180 min	9.0 min	15 min	10 seg	6 min	4 min	18 min
NOx (ppm) en la emulsión sensibilizade ²	19	130	300	23	33	0.0	0.0	0.0	45	0.0	2.5	2.9	0.2	0.0	2.1	0.0	1.7
De acuerdo con la invención	no	no	no	no	no	si	si	si	no	si	si	si	si	si	si	si	si

¹ Se midió la velocidad de gasificación como el tiempo para alcanzar una densidad en el recipiente de 0.80 g/cc (0.80 Kg/L).

² Se midió NOx como la concentración cuando el gas de sensibilización se agita fuera de 180 cm³ de emulsión gasificada y diluida a 100 litros

REVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada en un agujero de aspiración o empaquetado, donde

5 a) una fase combustible y

b) una solución oxidante que contiene especies de amonio y sal oxidante y que posee un pH en el rango de 0-3,

es emulsificada para formar una emulsión, la cual se somete a gasificación mediante la mezcla con

10 c) una solución de gasificación que contiene nitrito inorgánico en presencia de úrea como acelerador de gasificación,

y donde la emulsión explosiva se suministra un agujero de aspiración o un empaquetado por medio de un tubo o manguera de carga, que permite la gasificación que tiene lugar en el extremo de dicho tubo o manguera.

15

2. El método de la reivindicación 1 donde el tubo o manguera se lubrica mediante una solución lubricante que contiene úrea para reducir la fricción de la emulsión a través del tubo o manguera.

20 3. El método de la reivindicación 2 donde la úrea y uno o varios ácidos orgánicos se adicionan a dicha solución de lubricación.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde la úrea está presente en la solución de gasificación.

25

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4 donde el pH de la solución oxidante está en el rango de 0,4 - 2.

6. El método de la reivindicación 5 donde el pH de la solución oxidante es
5 aproximadamente 1.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 donde en la solución oxidante está presente uno o más ácidos orgánicos que poseen al menos tres átomos de carbono

10

8. El método de la reivindicación 7 donde el ácido orgánico en la solución oxidante es ácido cítrico.

9. El método de la reivindicación 7 donde el ácido orgánico en la solución
15 oxidante es ácido tartárico.

10. El uso de urea como un acelerador de gasificación en la sensibilización de una emulsión explosiva por medio de una reacción de gasificación entre un nitrito orgánico y especies de amonio a un pH de 0 - 3.

RESUMEN

Esta invención se refiere a un método para la gasificación química rápida de una emulsión explosiva sin que tenga óxidos tóxicos de nitrógeno en el producto de emulsión explosiva terminado, cuando se utiliza nitrito como
5 componente de gasificación. La urea actúa como un acelerador de gasificación y se agrega en la solución de lubricación de agua o en la solución de lubricación e agua y en el componente de gasificación. A fin de alcanzar la rápida gasificación de una emulsión explosiva, la emulsión se prepara a un pH en el rango de 0-9, mediante el uso de un ácido orgánico que posee al menos 3
10 átomos de carbono.

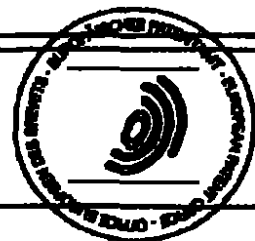
PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To: BRYN AARFLOT AS P.O. Box 449 Sentrum N-0104 Oslo NORVEGE		20 FEB. 2002 NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (PCT Rule 71.1)	
Applicant's or agent's file reference 107112/ENK		Date of mailing (day/month/year) 18.02.02	
International application No. PCT/NO02/00494	International filing date (day/month/year) 20/12/2002	Priority date (day/month/year) 27/12/2001	
Applicant DYNO NOBEL ASA et al.			
- The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application. - A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices. - Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices. REMINDER The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301). Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned. For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide. The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.			
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80293 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 opmu d Fax: (+49-89) 2399-4465		Authorized officer VELEZ M Tel. (+49-89) 2399-2615	

Form PCT/IPEA/416 (August 2002) P20473



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

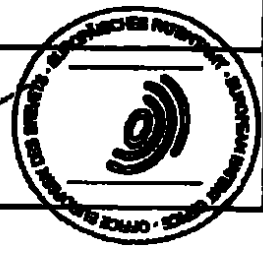
(Rationalized Report according to the Notice of the President of the EPO published in the OJ11/2001)

Applicant's or agent's file reference 107112/EBK	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/NO02/00494	International filing date (day/month/year) 20/12/2002	Priority date (day/month/year) 27/12/2001
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C06B47/14		
Applicant DYNO NOBEL ASA et al.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consists of a total of 1 sheets.

- This report contains indications relating to the following items:
 - ☒ Basis of the report
 - ☐ Priority
 - ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - ☐ Lack of unity of invention
 - ☒ Reasoned statement under Article 39(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - ☐ Certain documents cited
 - ☐ Certain defects in the international application
 - ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16/06/2003	Date of completion of this report
Name and mailing address of the [PBA]  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 eptru d Fax: (+49-89) 2399-4463	Authorized officer Bernard Louis Petit 

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/NO02/00484

I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

☒ the international application as originally filed

☐ the description, pages , as originally filed
 pages , filed with the demand
 pages , filed with the letter of

☐ the claims, Nos. , as originally filed
 Nos. , as amended under Article 19
 Nos. , filed with the demand
 Nos. , filed with the letter of

☐ the drawings, sheets / fig. , as originally filed
 sheets / fig. , filed with the demand
 sheets / fig. , filed with the letter of

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets / fig.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2 (c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/NO02/00494

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty	Claims	4 - 6, 9	YES
	Claims	1 - 3, 7, 8, 10	NO
Inventive Step	Claims		YES
	Claims	4 - 6, 9	NO
Industrial Applicability	Claims	1 - 10	YES
	Claims		NO

2. Citations and Explanations

The prior art illustrated by (1) US-A-5 972 137 and (2) GB-A-2 187 490 confirms that the concept of preparing a sensitised emulsion explosive in a blast hole or a package by using an emulsified composition as defined in Claim 1 which is submitted to gassing with a nitrite in the presence of urea as an accelerator, the gassing taking place at the end of the loading tube or hose, is known in the related technique. Therefore, Claim 1 lacks novelty. (See in particular (1), column 2 and especially lines 1-2, lines 10-16 and lines 45-50; or (2), page 2 and page 3).

Regarding Claims 2 and 3, it is considered that the wording used therein does not exclude the way of introducing the urea as disclosed in documents (1) and (2), and the way of introducing the organic acids as disclosed in document (2). The additional features of Claims 7 and 8 are clearly disclosed in document (2). Finally, the use of Claim 10 is also known from the cited prior art for the reasons indicated in connection with Claim 1.

The embodiment of Claim 4 is not regarded as involving an inventive step. Document (1) clearly suggests adding urea as a catalyst for the gassing reaction. The selection of the most advantageous pH values from among conventional ranges is not considered as being inventive, and document (2) indicates that the pH may be adjusted by adding a buffer.

Finally, the use of tartaric acid as an alternative solution to citric acid is not regarded as involving an inventive step.

The comments of the Applicant are not convincing. First of all it must be pointed out that the claimed invention does not specify the exact method used for adding urea or the exact point of addition. Claim 1 only refers to the presence of urea in the process. Therefore, no difference is seen in this respect as compared to documents (1) and (2).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/NO02/00494

Regarding the pH values, nothing in the cited documents may lead to the conclusion that a pH value greater than 3 must be used in the cited documents. The Applicant only alleges that the pH value presumably is in the range 4-6 in the Examples, even if no acetic acid is required in the general description and its embodiments. It is also unclear why the use of limited amounts of acetic acid (instead of higher amounts of citric acid in the Examples of the application) would drive the pH value from 0.98 to over 3.0.

Urea is also clearly identified as a gassing accelerator and no difference can be seen with respect to the claimed invention in the way it is used in the process.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
INFORME DEL EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Archivo de referencia del solicitante o del agente 107112/EBK	PARA ACCION POSTERIOR Ver Notificación de Transmisión del Informe del Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/1PEA/416)	
Solicitud Internacional No. PCT/NO02/00494	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 20 de Diciembre de 2002 (20.12.2002)	Fecha de prioridad (día/mes/año) 27 de Diciembre de 2001 (27.12.2001)
Clasificación Internacional de Patente (CIP) o Clasificación Nacional y CIP C06B47/14		
Solicitante: DYN0 NOBEL ASA et al.		
1 Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de acuerdo con el Artículo 36. 2 Este INFORME consiste en un total de <u>4</u> hojas, incluyendo esta carátula. ☐ Este informe también se acompaña de los ANEXOS, esto es, hojas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o hojas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas según el PCT Estos anexos consisten en un total de <u>1</u> hojas.		
3 Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: I ☒ Base del informe II ☐ Prioridad III ☐ No establecimiento de opinión con respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial IV ☐ Carencia de unidad de la invención V ☒ Declaración razonada según artículo 35(2) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citas y explicaciones que apoyan tal declaración VI ☐ Ciertos documentos citados VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional		
Fecha de presentación de la solicitud de examen 16 de Junio de 2003 (16.06.2003)	Fecha de completamiento de este Informe	
Nombre y dirección de correo del IPEA/US Oficina Europea de Patentes D-80298 Munich Tel.: (+49-89) 2399-0, Tx: 623666 epmu d Fax.: (+49-89) 2399-4485	Funcionario autorizado (firmado legible) Bernard Louis Petit	

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
PCT/NO02/00494

I. Base del Informe

1 Con relación a los elementos de la solicitud internacional: (las hojas de reemplazo que se han suministrado a la Oficina de Recepción en respuesta a una invitación según el artículo 14, se denominan en este Informe como "presentadas originalmente" y no se anexan a este Informe, ya que ellas no contienen reformas)

☒ la solicitud internacional como se presentó originalmente

☐ la descripción:

páginas

como se presentaron originalmente

páginas

presentadas con la demanda

páginas

presentadas con la carta de

☐ las reivindicaciones:

Nos.

como se presentaron originalmente

Nos.

modificadas bajo el Artículo 19

Nos.

presentadas con la demanda

Nos.

presentadas con la carta de

☐ los dibujos:

hojas/figuras

como se presentaron originalmente

hojas/figuras

presentadas con la demanda

hojas/figuras

presentadas con la carta de

2 Las modificaciones han dado como resultado la cancelación de:

☐ La descripción, páginas:

☐ Las reivindicaciones, Nos.:

☐ Los dibujos, hojas/figuras:

3 ☐ Este Informe ha sido establecida como si (parte de) las modificaciones no han sido hechas, ya que se consideramos que han ido más allá de lo revelado (Regla 70.2B)

4 Observaciones adicionales, si fuera necesario:

V. Declaración razonada bajo el Artículo 35(2) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial:
citas y explicaciones que apoyan tal declaración.

1 Declaración

Novedad (N)	Reivindicaciones	1-60	SI
	Reivindicaciones	ninguna	No
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	1-60	SI
	Reivindicaciones	ninguna	No
Aplicación industrial (IA)	Reivindicaciones	1-60	SI
	Reivindicaciones	ninguna	No

2 Citaciones y Explicaciones

La técnica anterior presentada en (1) US-A-5 972 137 y (2) GB-A-2 187 490 confirma que el concepto de preparar una emulsión explosiva sensibilizada en un agujero de aspiración o empaquetado utilizando una composición emulsificada como se definió e la reivindicación 1, la cual se somete a gasificación con un nitrato en presencia de urea como un acelerador, la gasificación tiene lugar en el extremo del tubo o manguera de carga, es conocido en la técnica relacionada. Por lo tanto, la reivindicación 1 carece de novedad. (Ver particularmente (1), columna 2 y especialmente líneas 1-2, líneas 10-16 y líneas 45-50; o (2) página 2 y página 3).

Con respecto a las reivindicaciones 2 y 3, se considera que la redacción que se utilizó no excluye la forma de introducir la urea como se ha revelado en los documentos (1) y (2), y la forma de introducir los ácidos orgánicos como se reveló en el documento (2). Las características adicionales de las reivindicaciones 7 y 8 se revelan claramente en el documento (2). Finalmente, el uso de la reivindicación 10 se conoce también de la técnica anterior citada, por las razones indicadas en conexión con la reivindicación 1.

La esencia de la reivindicación 4 no se considera que posea nivel inventivo. El documento (1) claramente sugiere adicionar urea como un catalizador para la reacción de gasificación. No se considera que sea inventivo la selección de los valores más convenientes de pH de los rangos convencionales, y el documento (2) indica que el pH puede ajustarse adicionando un buffer.

Finalmente, el uso del ácido tartárico como una alternativa del ácido cítrico no se considera que involucre nivel inventivo.

Los comentarios del solicitante no son convincentes. Primero que todo, se debe señalar que la invención reivindicada no especifica el método exacto utilizado para agregar urea o el punto exacto de adición. La reivindicación 1 solamente se refiere a la presencia de urea en el proceso. Por lo tanto, no se presenta ninguna diferencia en este respecto, comparando con los documentos (1) y (2).

Con respecto a los valores de pH, en los citados documentos nada puede conducir a la conclusión de que los valores de pH mayores a 3 deben utilizarse en los mencionados documentos. El solicitante solamente argumenta que el valor de pH parecería estar en el rango 4-6 en los ejemplos, aún si no se requiere ningún ácido acético en la descripción general y en sus ejemplos. Tampoco es claro porqué el uso de cantidades limitadas del ácido acético (en cambio de cantidades mayores del ácido cítrico en los ejemplos de la solicitud) llevaría el valor de pH de 0.98 hasta más de 3.0.

La urea también es claramente identificada como un acelerador de gasificación y no puede verse ninguna diferencia con respecto a la invención reivindicada en la forma que es usada en el proceso.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención.	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL	()	()
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()

ESQUEMA DE TRAZADO	()	()
Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable

Fecha

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO.
Apoderado(a)

Oficio N°

67142

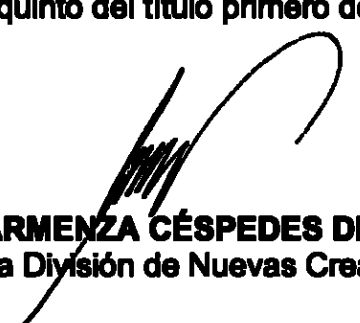
ASUNTO:	Radicación N°	04-66834
	Solicitud internacional	PCT/NO02/00494
	Fecha inicio fase nacional	27/07/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando éste fuere una persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.



ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

30 JUL 2004

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, _____
202051