

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

E. S. D.

10-10-68

NO 04-055834-000005-0000

PRODOTTORE: 01/01/2014 12:35 DEL: 2020 NULGREAGIONE
 NOME: PATRIZIA YR VIA: 379 FASENACIONALI
 NO. 44 CREDITO: 01/01/2014 Foglio: 12

Solicitante: **DYNO NOBEL ASA**

Con las modificaciones presentadas se da cumplimiento al requerimiento del señor examinador, toda vez que se eliminó la reivindicación de uso (10) y, en las reivindicaciones dependientes 4 y 5 se definen los ácidos orgánicos presentes en la solución oxidante.

102

CASTELLANOS & CO.

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

Adicionalmente, siguiendo la recomendación de su Despacho, se cambio la expresión "agujero de aspiración" por "agujero de detonación".

2. Nivel Inventivo

Argumenta su Despacho que los métodos para preparar emulsiones explosivas constituidas por una fase combustible y una solución oxidante que contiene una sal oxidante; así como la inclusión de nitrito de sodio con el fin de sensibilizar la composición y el empleo de urea como catalizador de la solución gasificante, ya eran conocidos en el estado del arte.

En primero lugar, manifiesto a ese Despacho que el objetivo de la presente solicitud es totalmente diferente a los objetivos planteados por los documentos D1 (US 5.972.137) y D2 (GB 2187490 A) citados como anterioridades. Es preciso aclarar que el propósito de la presente invención es lograr la gasificación rápida, la cual depende de varios factores, en particular del uso de urea como catalizador y un bajo valor de pH. Normalmente, el uso de un producto de emulsión explosiva de bajo pH gasificado con nitrito, conlleva a la formación de óxido de nitrógeno tóxico (Pág.3 líneas 1-4) resultante de la descomposición de los nitritos. En la presente solicitud de patente el propósito es evitar la formación de NOx como subproducto en las emulsiones de bajo pH (Pág.1, líneas 5-10). Este problema se resuelve usando el método de la presente invención, el cual incluye el empleo de ciertos ácidos orgánicos en combinación con urea.

El uso de urea en emulsiones explosivas se conoce bien a partir de varias patentes anteriores, como por ejemplo US 4,711,678; US 5,972,137; US 6,165,297; US 5,159,153; US 4,338,146 y US 5,608,185. En consecuencia, el uso de urea en emulsiones no es nuevo, sin embargo, en las diferentes patentes, la urea se usa con propósitos y propiedades diferentes. En la presente invención, el propósito de utilizar urea es remover NOx como subproducto que se produciría por la gasificación rápida de emulsiones a bajo pH. Dicha aplicación de urea es nueva y no había sido descrita anteriormente.

Adicionalmente, el cómo y en dónde se adiciona urea en la línea de proceso es esencial para la invención. Tal y como se ilustra en las figuras adjuntas, en la presente solicitud de patente se alimenta urea de una forma muy diferente a la descrita en las patentes citadas (D1 y D2).

Con respecto a D1, su propósito es gasificar químicamente una emulsión usando un agente gasificante con un contenido de agua tan bajo como sea posible para evitar la reducción de sensibilidad y energía de la composición (ver columna 1, líneas 31 a 34). Adicionalmente, la gasificación se logra por el uso de una solución sensibilizada tal como un agente de

103

CASTELLANOS & CO.

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

gasificación combinado con una capa de lubricación de agua para reducir la presión de bombeo (ver columna 2, líneas 10 a 15).

La solución sensibilizada (agente de gasificación) puede típicamente contener nitrito, agua, etilenglicol y percloratos (ver columna 4, líneas 45 a 65). El catalizador (urea, tiourea o tiocianato) se adiciona a la fase continua de la emulsión base (ver columna 2, líneas 45 a 50). La emulsión y el agente de gasificación se mezclan mediante un mezclador estático al final de la manguera de carga (ver columna 2, línea 1a 2).

Normalmente, el uso de un producto de emulsión explosiva con bajo valor de pH lleva a la formación óxido de nitrógeno tóxico originado por la descomposición de nitritos y, adicionalmente el bajo pH puede resultar en una baja estabilidad de la emulsión, por ejemplo, la urea se descompondrá. Partiendo del ejemplo 1 de D1, el buffer de ácido acético y acetato de sodio tendrá un pH entre 4 y 6, en consecuencia, no es probable que en D1 se use un valor de pH bajo tal y como se reivindica en la presente solicitud.

Como se ilustra en las figuras anexas, existen varias características que diferencian a D1 de la presente invención:

- El propósito de las dos patentes es completamente diferente. En D1 el objeto es gasificar químicamente una emulsión usando un agente gasificante con un contenido de agua tan bajo como sea posible para evitar la reducción de sensibilidad y energía de la composición. El propósito de dicha invención no es gasificar rápidamente sin producción de NOx como un subproducto del proceso de gasificación.
- En D1 se usa un buffer de ácido acético y acetato de sodio, dando un pH en el rango de 4-6, mientras que en la presente invención se usa un ácido orgánico lo que conlleva a un pH en la solución oxidante en el rango de 0 a 3, cuando se usa ácido cítrico o tartárico. En la presente invención no se usa ácido acético, dado que este no reduce suficientemente el nivel de NOx (ver ejemplo 9 de la presente solicitud).
- En D1 se mencionan varios aceleradores, los cuales son alimentados en la fase combustible de la emulsión, mientras que en la presente invención urea es el único acelerador aceptable para mantener bajos los niveles de NOx. Adicionalmente, la alimentación de urea se realiza de forma totalmente diferente que en D1. En la presente solicitud, se alimenta a la solución de gasificación o en la solución de lubricación, o en ambas.
- En D1 la solución gasificante se combina con la solución de lubricación, y ésta no contiene ningún acelerador. En la presente solicitud, el acelerador se adiciona como se menciona en el anterior punto.

104

CASTELLANOS & CO.

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

En cuanto a D2, este se refiere a un método para cargar una emulsión gaseosa que se bombea a través de un orificio para originar burbujas de un tamaño particular. En este documento la solución gasificante contiene únicamente agua y nitrito, y es alimentada después del bombeo de la solución, y avanza en el mezclador justo después del bombeo (ver pagina 4, línea 20 a 21). El catalizador de gasificación o acelerador (tiourea o tiocianato) se adiciona a la solución oxidante (ver página 3, líneas 23 a 24). Se menciona urea como un aditivo a la fase oxidante (ver pagina 2, líneas 19 a 25), pero en este caso es utilizada como un sustituto de agua para crear la emulsión llamada "melt-in-fuel" emulsion.

Como se ilustra en las figuras adjuntas, existen varias características que diferencian la presente solicitud del documento D1:

- Los propósitos son completamente diferentes.
- En D2 el agente de gasificación se adiciona antes del bombeo y se mezcla justo después de este.
- En D2 no hay una solución de lubricación de agua.
- El acelerador es TU o STC y son adicionados a la solución oxidante.
- En D2 se usa un buffer de ácido acético, lo que llevaría a un pH entre 4 a y 6.

Partiendo de las comparaciones aquí presentadas entre los documentos citados y la solicitud en estudio, es claro que ninguno de dichos documentos enseña o sugiere un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada que permita reducir la formación de óxidos de nitrógeno tóxicos, mediante el empleo de ácido cítrico o tartárico en combinación con urea y, en donde el pH en la solución oxidante está el rango de 0 a 3.

En consecuencia, un técnico medio en la materia interesado en reducir la formación de óxidos de nitrógeno en la producción de emulsiones explosivas sensibilizadas no partiría de los documentos D1 ni D2, ya que los problemas planteados así como las soluciones presentadas son totalmente diferentes entre dichos documentos y no emplearía ácido acético puesto que éste no reduce suficientemente el nivel de NOx y, por ende, no contribuye al propósito de la presente invención.

Adicionalmente, un técnico medio, que tuviera acceso a la información de D1 y D2, no manejaría un rango de pH inferior a 4 puesto que esto resulta en una baja estabilidad de la emulsión.

CASTELLANOS & CO.

ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A - 09
Bogotá, D.C., COLOMBIA

Cumplido así con lo dispuesto, respetuosamente solicito a su Despacho conceder el privilegio de patente a la presente invención toda vez que las objeciones planteadas por su Despacho han sido superadas.

Anexos

- Nuevo capítulo reivindicatorio
- Formulario de Modificaciones
- Figuras comparativas
- Recibo de Pago

De la Señora Jefe,


Margarita Castellanos Abondano

C.C. No. **39.779.654** de Usaquén

T.P.A. No. **70819** del C. Sup. de la Judicatura

Calle 94 A No. 7 A - 09

Teléfonos: 610 74 20

Bogotá, D.C.,

PATENTES/49/4925/MEMORIAL FONDO



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1

SOLICITUD DE:

☐ Corrección de Error Material

☒ Modificación a una solicitud

2

SOLICITANTE

Nombre: DYNO NOBEL ASA

Dirección: Postboks 664, Skoyen - 0214 Oslo - NORUEGA

Nacionalidad o Domicilio: Oslo, NORUEGA

Teléfono: Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 610 74 20 Fax: 610 07 06

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

4

Número de Expediente:

04,066,834

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada:

Presento nuevo pliego reivindicatorio con 7 reivindicaciones al cual solicito se otorgue el privilegio de patente.

6

Comprobante de pago No.

08 - 34,126

Fecha

28/04/2008

7

Anexos:

☒ Comprobante de pago de la tasa.

☐ Poderes si fuere el caso, junto con la sustitución de los mismos a mi favor.

☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas

☒ Nuevo capítulo reivindicatorio

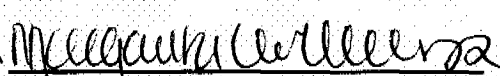
☒ Figuras comparativas

8

NOMBRE

MARGARITA CASTELLANOS A.

FIRMA


CC 39'779.654 Usaquén - TPA 70.819 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página - MCA/zca-4925

100

103-000-00 103-000-00

01430900 75101

[illegible]

672,000.00

5094 = 4

[illegible]

DEB 2020 NUCCORACIONI
LIVR 079 FASLACIONALI
Folios 12

0000-90907-75 320 30-28

100

COMERCIO

ADDED OFFICIAL DE CHARGE : 08 - 24-126

2-45097000 : LIN

DIDGERO & WINSTON LE WINEBURN, AUSTRALIA

to ~~31~~
12-8-81

REIVINDICACIONES

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

- a) se prepara una emulsión a partir de una fase combustible y una solución oxidante que contiene especies de amonio y una sal oxidante,
- b) dicha emulsión se somete a gasificación mediante la mezcla con una solución de gasificación que contiene nitrito inorgánico, en presencia de urea como acelerador de gasificación en donde la emulsión explosiva se suministra a un agujero de detonación 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.

El método caracterizado porque el pH de la solución oxidante está en el rango de 0-3 y contiene uno o más ácidos orgánicos que tienen por lo menos tres átomos de carbono y, porque la solución de gasificación y/o el fluido de lubricación que son cargados al tubo o manguera contienen urea.

- 2. El método de la reivindicaciones 1 donde el pH de la solución oxidante está en el rango de 0,4 - 2.
- 3. El método de las reivindicaciones 1 a 2 donde el pH de la solución oxidante es aproximadamente 1.
- 4. El método de de la reivindicación 1 donde el ácido orgánico en la solución oxidante es ácido cítrico.
- 5. El método de la reivindicación 1 o 4 donde el ácido orgánico en la solución oxidante es ácido tartárico.

6. El método de las reivindicaciones 1, 4 o 5 donde la solución oxidante contiene 0.2 a 5% de ácido orgánico.

7. El método de la reivindicación 6 donde la solución oxidante contiene 1,5 a 3 % de ácido orgánico.

PRESENTE SOLICITUD DE PATENTE

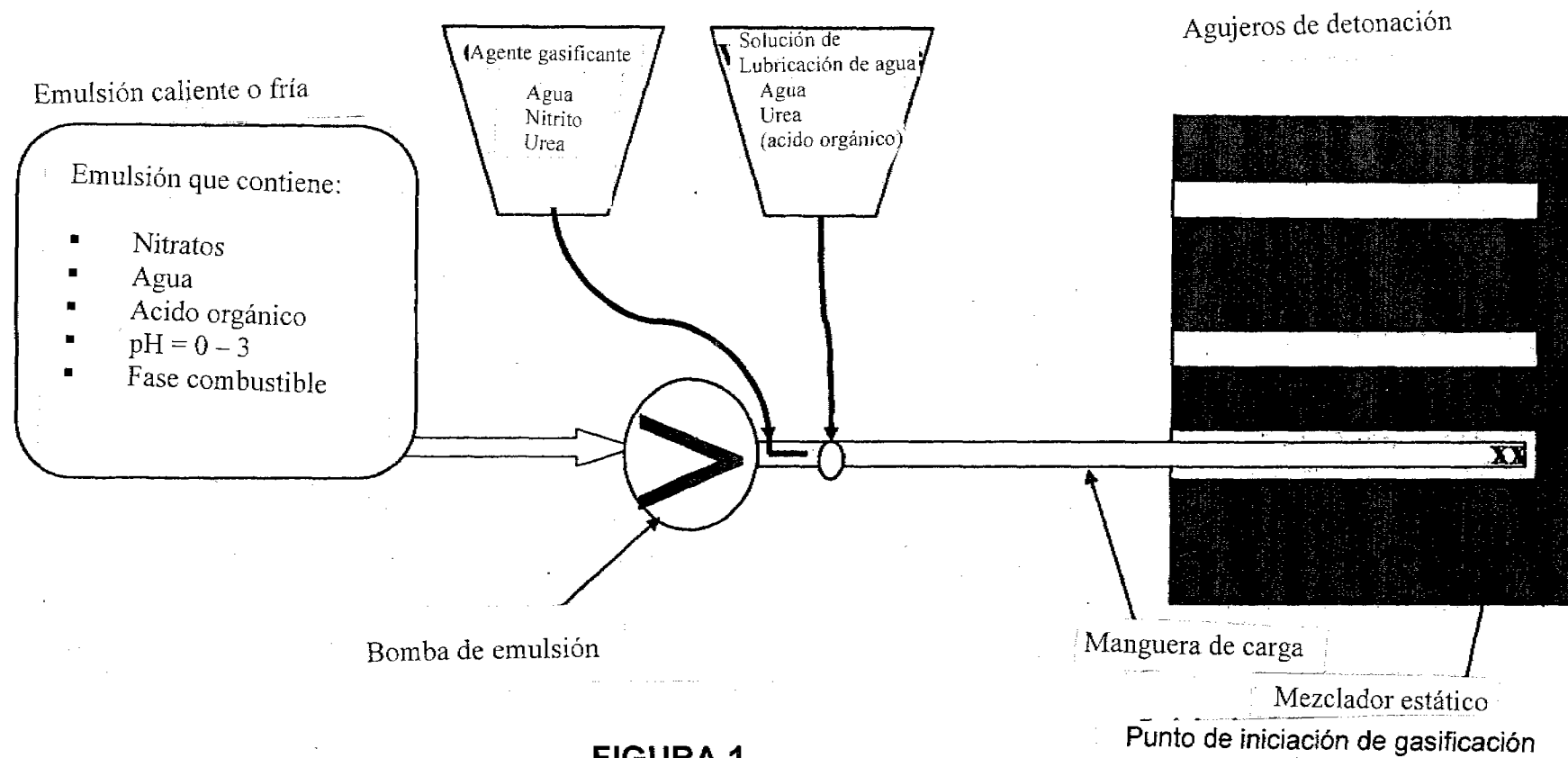


FIGURA 1

DYNO
Dyno Nobel

17
07

PATENTE US 5.972.137 (04/04/1996)

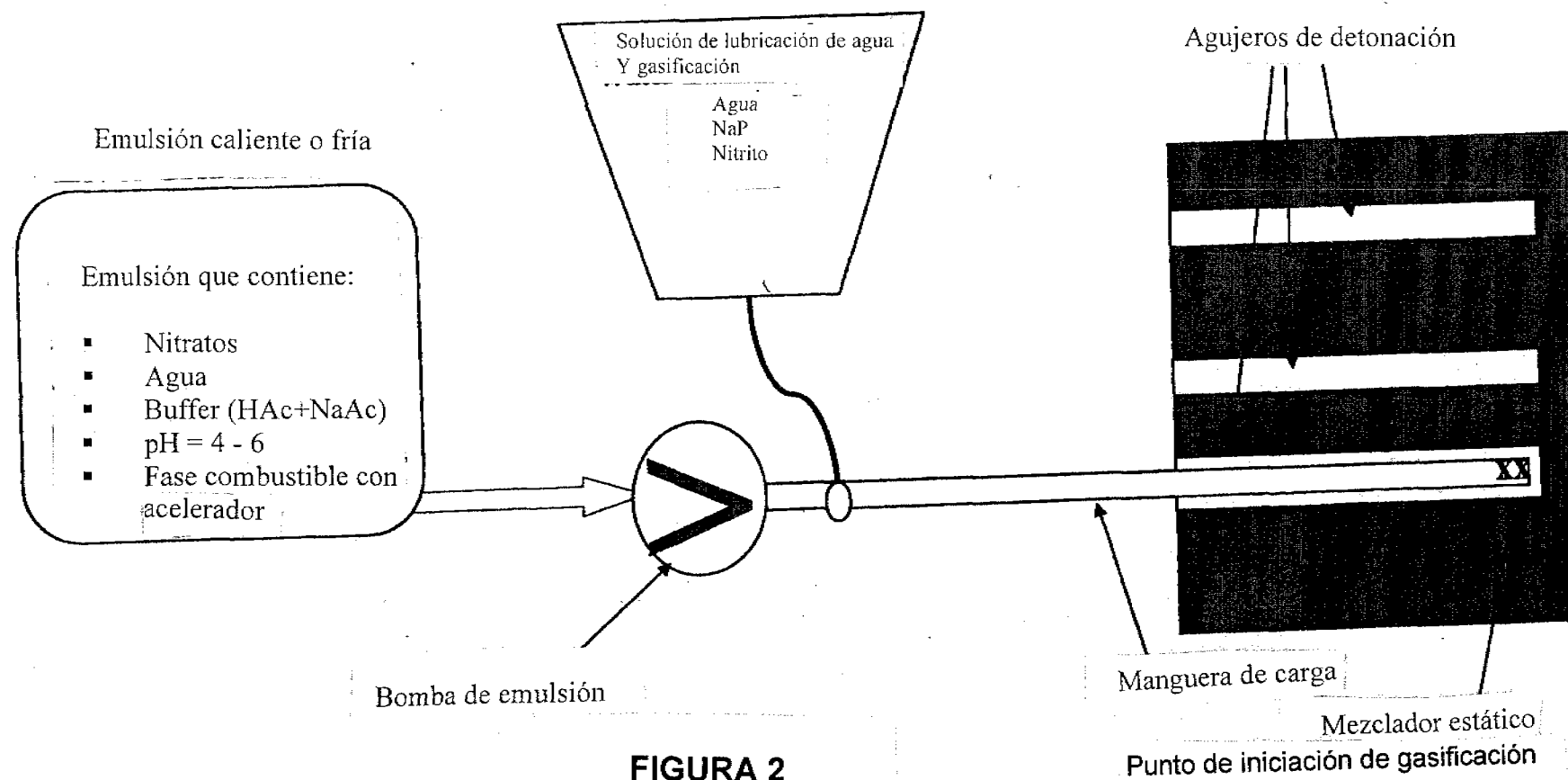


FIGURA 2

SOLICITUD DE PATENTE GB 2.187.490 A (09/01/1987)

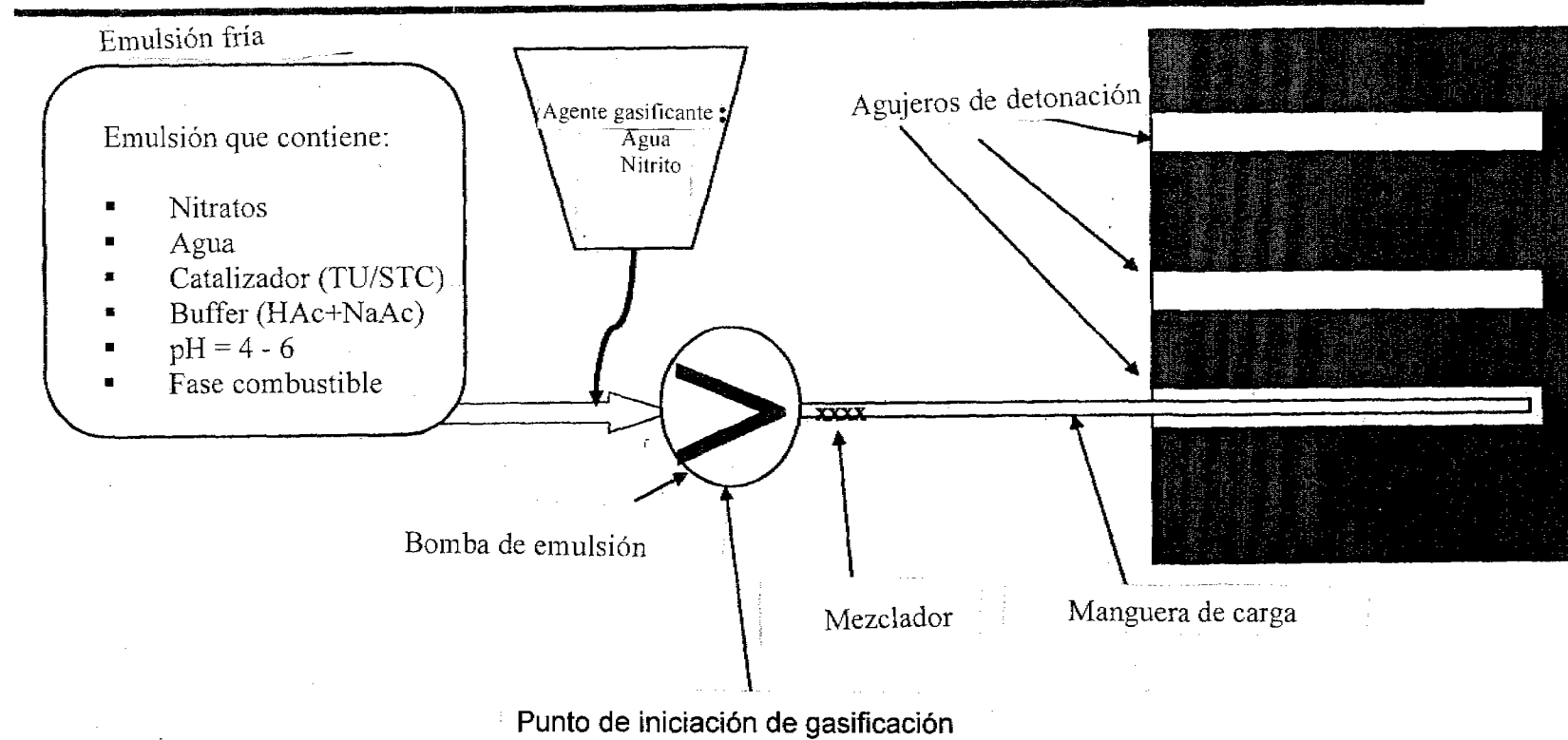


FIGURA 3

142 113



US005608185A

United States Patent [19]
Granholm et al.

[11] **Patent Number:** **5,608,185**
[45] **Date of Patent:** **Mar. 4, 1997**

[54] **METHOD OF REDUCING NITROGEN
OXIDE FUMES IN BLASTING**

[75] **Inventors:** **Richard H. Granholm; Lawrence D.
Lawrence, both of Sandy, Utah**

[73] **Assignee:** **Dyno Nobel Inc., Salt Lake City, Utah**

[21] **Appl. No.:** **381,500**

[22] **Filed:** **Jan. 31, 1995**

[51] **Int. Cl.⁶** **C06B 23/02; F42D 5/00**

[52] **U.S. Cl.** **149/108.4; 149/2; 149/46;
149/109.6; 102/332**

[58] **Field of Search** **149/2, 46, 109.6,
149/108.4; 102/332**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,500,369 2/1985 Tag et al. 149/2

4,872,929 10/1989 Mullay 149/46
4,931,110 6/1990 McKenzie et al. 149/2
4,960,475 10/1990 Cranney et al. 149/2
5,026,442 6/1991 Yabsley et al. 149/2
5,159,153 10/1992 Cranney et al. 102/313
5,271,779 12/1993 Engsbraten 149/109.6
5,484,890 10/1995 Evans et al. 149/46

Primary Examiner—Charles T. Jordan

Assistant Examiner—John R. Hardee

[57] **ABSTRACT**

This invention relates to a method of reducing the formation of toxic nitrogen oxides in after-blast fumes by using an emulsion blasting agent that has an appreciable amount of urea in its discontinuous oxidizer salt phase.

6 Claims, No Drawings

43/114

1

METHOD OF REDUCING NITROGEN OXIDE FUMES IN BLASTING

The present invention relates to an improved method of blasting with water-in-oil emulsion blasting agents (hereafter referred to as "emulsion blasting agents"). More particularly, the invention relates to a method of reducing the formation of toxic nitrogen oxides (NO_x) in after-blast fumes by using an emulsion blasting agent that has an appreciable amount of urea in its discontinuous oxidizer salt solution phase.

The emulsion blasting agent used in the method of the present invention comprises a water-immiscible organic fuel as a continuous phase, an emulsified inorganic oxidizer salt solution as a discontinuous phase, an emulsifier, gas bubbles or an air entraining agent for sensitization, and urea in an amount from about 1% to about 30% by weight of the composition for reducing the amount of nitrogen oxides formed in after-blast fumes.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Emulsion blasting agents 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 commonly are mixed 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 normally are reduced in density by the addition of air voids in the form of hollow microspheres, other solid air entraining agents or gas bubbles, which materially sensitize the emulsion to detonation. A uniform, stable dispersion of the air entraining agent or gas bubbles is important to the detonation properties of the emulsion. Gas bubbles, if present, normally are produced by the reaction of chemical gassing agents. Sensitization also can be obtained by incorporating porous AN prills.

A problem associated with the use of emulsion blasting agents in mining blasting operations is the formation of nitrogen oxides, a yellow orange-colored smoke, in the gasses produced by the detonation of the emulsion blasting agent. These gasses will be referred to herein as "after-blast fumes." Not only is the formation of nitrogen oxides a problem from the standpoint that such fumes are toxic but also these fumes are visually and aesthetically undesirable due to their yellow/orange color. Many efforts have been made to eliminate or reduce the formation of such fumes. These efforts typically have been directed at improving the quality of the emulsion blasting agent and its ingredients to enhance the reactivity of the ingredients upon initiation. Other efforts have focused on improving blast pattern designs and initiation schemes. Still other efforts have focused on improving the borehole environment by dewatering or using a more water resistant emulsion blasting agent.

It surprisingly has been found in the present invention that the formation of nitrogen oxide fumes can be reduced considerably by adding urea, in an amount from about 5% to about 30%, by weight of the composition, to the oxidizer salt solution discontinuous phase of the emulsion or in dry form or both. The urea apparently reacts chemically with any nitrogen oxides that may form as products of the detonation reaction to convert such oxides to nitrogen (N_2), water and carbon dioxide.

Additional advantages are realized by using urea to reduce nitrogen oxides in after-blast fumes. The use of urea

2

in the oxidizer salt solution has been found to increase the critical diameter of the resulting emulsion blasting agent. Consequently, the emulsion blasting agent is more compatible (less reactive) with down-hole detonating cord that otherwise can cause a pre-detonation reaction to occur when the detonating cord is initiated. (The detonating cord leads to a booster located in the bottom of the borehole or a series of boosters spaced within the explosives column.) This pre-reaction itself can contribute to the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes.

Another advantage is that the cost of using urea is considerably less than the costs of using plastic microballoons or sensitizing aluminum particles, which both have been used previously in an effort to improve the quality or reactivity of the emulsion blasting agent and its ingredients. Moreover, urea is more effective in chemically reducing nitrogen oxide after-blast fumes than these more costly alternatives.

By using urea, which is a fuel, in the oxidizer salt solution, less organic fuel can be used in the continuous organic fuel phase to achieve oxygen balance, particularly in emulsion blends containing ANFO or AN prills. This also appears to contribute to the reduction of after-blast nitrogen oxide fumes. Another advantage is that urea can extend or replace some or all of the water required in the oxidizer salt solution to result in a more energetic blasting agent.

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 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 temperature. U.S. Pat. No. 3,708,356 discloses the use of urea to stabilize ANFO against reaction with pyrite ores. These patents do not suggest, however, the use of urea for the purposes described herein.

SUMMARY OF THE INVENTION

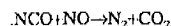
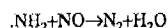
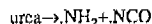
The invention comprises a method of reducing the formation of nitrogen oxides in after-blast fumes resulting from the detonation of an emulsion blasting agent. The method comprises using an emulsion blasting agent having an emulsifier; a continuous organic fuel phase; and a discontinuous oxidizer salt solution phase that comprises inorganic oxidizer salt, water or a water-miscible liquid and urea present in an amount from about 5% to about 30% by weight of the agent. This method particularly works well with blasting patterns that use detonating cord downlines in blasting areas that are susceptible to NO_x formation and also provides a way to reduce the amount of water (that does not contribute energy to the blasting agent) and organic fuel (which may increase the formation of nitrogen oxides) required in the blasting agent composition.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As indicated above the addition of urea to an emulsion blasting agent, by adding it to the oxidizer salt solution phase thereof or as a dry ingredient or both, significantly reduces the amount of nitrogen oxides formed in the deto-

3

nation reaction between the oxidizer and fuel in the blasting agent. Apparently, the urea reacts with any nitrogen oxides that formed to convert them to N_2 , H_2O , and CO_2 according to the following reaction:



Further, as mentioned, the urea-containing emulsion blasting agent also is less pre-detonation reactive to detonation cord downline, and this helps further reduce the amount of nitrogen oxides formed. Preferably the urea is dissolved in the oxidizer salt solution prior to the formation of the emulsion blasting agent, although it could be added separately to the emulsion blasting agent in a powder or prill form. As low as about 5% dissolved or dispersed urea can have a dramatic effect on nitrogen oxide reduction. In practice, larger amounts are advantageous and urea levels up to about 30% are feasible. The degree of effectiveness generally is proportional to the amount of urea employed. However, for reasons of optimizing oxygen balance, energy and effectiveness, the preferred range is from about 5 to about 20% urea.

The immiscible organic fuel forming the continuous phase of the composition is present in an amount of from about 3% to about 12% and preferably in an amount of from about 3% to less than about 7% by weight of the composition, depending upon the amount of ANFO or AN prills used, if any. The actual amount used can be varied depending upon the particular immiscible fuel(s) used, upon the presence of other fuels, if any, and the amount of urea used. The immiscible organic fuels can be aliphatic, alicyclic, and/or aromatic and can be saturated and/or unsaturated, so long as they are liquid at the formulation temperature. Preferred fuels include tall oil, mineral oil, waxes, paraffin oils, benzene, toluene, xylenes, mixtures of liquid hydrocarbons generally referred to as petroleum distillates such as gasoline, kerosene and diesel fuels, and vegetable oils such as corn oil, cotton seed oil, peanut oil, and soybean oil. Particularly preferred liquid fuels are mineral oil, No. 2 fuel oil, paraffin waxes, microcrystalline waxes, and mixtures thereof. Aliphatic and aromatic nitrocompounds and chlorinated hydrocarbons also can be used. Mixtures of any of the above can be used.

The emulsifiers for use in the present invention can be selected from those conventionally employed, and are used generally in an amount of from about 0.2% to about 5%. Typical emulsifiers include sorbitan fatty esters, glycol esters, substituted oxazolines, alkylamines or their salts, derivatives thereof and the like. More recently, certain polymeric emulsifiers, such as a bis-alkanolamine or bis-polyol derivative of a bis-carboxylated or anhydride derivatized olefinic or vinyl addition polymer, have been found to impart better stability to emulsions under certain conditions.

Optionally, and in addition to the immiscible liquid organic fuel and the urea, solid or other liquid fuels or both can be employed in selected amounts. Examples of solid fuels which can be used are finely divided aluminum particles; finely divided carbonaceous materials such as gilsonite or coal; finely divided vegetable grain such as wheat; and sulfur. Miscible liquid fuels, also functioning as liquid extenders, are listed below. These additional solid and/or liquid fuels can be added generally in amounts ranging up to about 25% by weight.

The inorganic oxidizer salt solution forming the discontinuous phase of the explosive generally comprises inor-

4

ganic oxidizer salt, in an amount from about 45% to about 95% by weight of the total composition, and water and/or water-miscible organic liquids, in an amount of from about 0% to about 30%. The oxidizer salt preferably is primarily ammonium nitrate, but other salts may be used in amounts up to about 50%. The other oxidizer salts are selected from the group consisting of ammonium, alkali and alkaline earth metal nitrates, chlorates and perchlorates. Of these, sodium nitrate (SN) and calcium nitrate (CN) are preferred. When higher levels of urea, 10-15% by weight or more, are dissolved in the oxidizer solution phase, solid oxidizer preferably should be added to the formed emulsion to obtain optimal oxygen balance and hence energy. The solid oxidizers can be selected from the group above listed. Of the nitrate salts, ammonium nitrate prills are preferred. Preferably, from about 20% to about 50% solid ammonium nitrate prills (or ANFO) are used, although as much as 80% is possible.

Water preferably is employed in amounts of from about 1% to about 30% by weight based on the total composition. It is commonly employed in emulsions in an amount of from about 9% to about 20%, although emulsions can be formulated that are essentially devoid of water. With higher levels of urea, such as 15% or more, the compositions can be made anhydrous.

Water-miscible organic liquids can at least partially replace water as a solvent for the salts, and such liquids also function as a fuel for the composition. Moreover, certain organic compounds also reduce the crystallization temperature of the oxidizer salts in solution. Miscible solid or liquid fuels in addition to urea, already described, can include alcohols such as sugars and methyl alcohol, glycols such as ethylene glycols, amides such as formamide, amines, amine nitrates, and analogous nitrogen-containing fuels. As is well known in the art, the amount and type of water-miscible liquid(s) or solid(s) used can vary according to desired physical properties. As already explained it is a particular advantage of this invention that substantial urea lowers the crystallization point of the oxidizer solution.

Chemical gassing agents preferably comprise sodium nitrite, that reacts chemically in the composition to produce gas bubbles, and a gassing accelerator such as thiourea, to accelerate the decomposition process. A sodium nitrite/thiourea combination produces gas bubbles immediately upon addition of the nitrite to the oxidizer solution containing the thiourea, which solution preferably has a pH of about 5.5. The nitrite is added as a diluted aqueous solution in an amount of from less than 0.1% to about 0.4% by weight, and the thiourea or other accelerator is added in a similar amount to the oxidizer solution. In addition to or in lieu of chemical gassing agents, hollow spheres or particles made from glass, plastic or perlite may be added to provide density reduction.

The emulsion of the present invention may be formulated in a conventional manner. Typically, the oxidizer salt(s), urea and other aqueous soluble constituents first are dissolved in the water (or aqueous solution of water and miscible liquid fuel) at an elevated temperature or from about 25° C. to about 90° C. or higher, depending upon the crystallization temperature of the salt solution. The aqueous solution, which may contain a gassing accelerator, then is added to a solution of the emulsifier and the immiscible liquid organic fuel, which solutions preferably are at the same elevated temperature, and the resulting mixture is stirred with sufficient vigor to produce an emulsion of the aqueous solution in a continuous liquid hydrocarbon fuel phase. Usually this can be accomplished essentially instantaneously with rapid stirring. (The compositions also can be

115
H4

prepared by adding the liquid organic to the aqueous solution). Stirring should be continued until the formulation is uniform. When gassing is desired, which could be immediately after the emulsion is formed or up to several months thereafter when it has cooled to ambient or lower temperatures, the gassing agent and other advantageous trace additives are added and mixed homogeneously throughout the emulsion to produce uniform gassing at the desired rate. The solid ingredients, if any, can be added along with the gassing agent and/or trace additives and stirred throughout the formulation by conventional means. Further handling should quickly follow the addition of the gassing agent, depending upon the gassing rate, to prevent loss or coalescence of gas bubbles. The formulation process also can be accomplished in a continuous manner as is known in the art.

Reference to the following tables further illustrates this invention.

It has been found to be advantageous to pre-dissolve the emulsifier in the liquid organic fuel prior to adding the organic fuel to the aqueous solution. This method allows the emulsion to form quickly and with minimum agitation. However, the emulsifier may be added separately as a third component if desired.

Table I contains a comparison of two emulsion blasting agent compositions. Example A contains no urea and Example B is similar to Example A except that Example B contains 6.59% urea by weight. The urea-containing composition, Example B, had a much higher minimum booster (MB) but also a higher detonation velocity (D). Example A also contained an additional 1.3% fuel oil since no urea was present. The total water content in Example A is 12.86%, compared to 9.86% in Example B.

Table II compares theoretical energy and gas volume calculations of the examples in Table I. This table shows that urea has sufficient fuel value to eliminate part of the fuel oil in Example A.

Table III compares the detonation and fume results of Examples A & B from Table I, both with and without the presence of detonating cord downline. In all instances, the examples were tested underwater in 150 mm PVC pipe. The fume production from both examples without detonating cord was good, with Example A producing a wisp of yellow/orange smoke indicating the presence of nitrogen oxides. Example B produced no observable nitrogen oxide fumes. The differences were more dramatic when the examples were initiated with 25 grain detonating cord downline that led to a primer in the bottom of the PVC pipe. Example B, which contained urea, demonstrated a significant reduction in after-blast nitrogen oxide (yellow/orange) fumes. The qualitative smoke rating ranges from 0 (no observable fumes) to 5 (heavy, pronounced yellow/orange smoke).

Table IV provides further comparative examples. Table V shows a composition having a higher level of urea, and this composition shot well in a field application, producing good energy with no observed post-blast nitrogen oxide fumes.

While the present invention has been described with reference to certain illustrative examples and preferred embodiments, various modifications will be apparent to those skilled in the art and any such modifications are intended to be within the scope of the invention as set forth in the appended claims.

TABLE I

		A	B
5	Oxidizer Solution 1	63.8	—
	Oxidizer Solution 2	—	65.9
	Fuel Solution	4.8	4.0
	AN Prills	30.0	30.0
	Fuel Oil	1.3	—
10	Gassing Agent	0.1	0.1
	Results at 5° C.		
	Density (g/cc)	1.18	1.20
	D, 150 mm (km/sec)	4.5	5.5
	125 mm	4.4	5.5
15	100 mm	4.1	4.9
	75 mm	3.7	3.3
	MB, 150 mm, Det/Fail (g)	4.5/2.0	18/9
20	Oxidizer Solution 1	AN	NH ₄ CN ¹
		66.8	15.0
		Fudge Point: 57° C.	
		Specific Gravity: 1.42	
		pH: 3.73 at 73° C.	
25	Oxidizer Solution 2	AN	Urea
		74.7	10.0
		Fudge Point: 54° C.	
		Specific Gravity: 1.36	
		pH: 3.80 at 73° C.	
30	Fuel Solution	SMO	Mineral Oil
		16	42
		Temperature: 60° C.	42

¹Norsk Hydro CN: 79/6/15: CM/AN/H₂O

TABLE II

		A	B
40	AN	42.62	49.24
	NHCN	9.57	—
	Urea	—	6.59
	Water	11.42	9.86
	Gassing Agent	0.12	0.14
45	Nitric Acid	0.06	0.07
	SMO	0.77	0.64
	FO	2.02	1.68
	Mineral Oil	2.02	1.68
	AN Prills	30.00	30.00
50	FO	1.30	—
	Oxygen Balance (%)	-1.49	-2.32
	N (Moles Gas/kg)	42.35	44.26
	Q Total (kcal/kg)	734	698
	Q Gas (kcal/kg)	701	689
55	Q Solid (kcal/kg)	34	8
	Q/880	0.83	0.79
	A (kcal/kg)	729	697
	A/830	0.88	0.84

TABLE III

		A	B
60	Results at 25° C.	4.7	5.0
	D, 150 mm PVC (km/sec)	4.5	4.9
		4.7	5.0
	Smoke Rating	0-0.5	0
		0-0.5	0
65		0-0.5	0
	D, 150 mm PVC (km/sec)	4.1	4.8
	25 Grain Cord Traced	4.0	4.5
		—	4.9

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISI3N DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogot3, D.C., (22 de Julio del 2008)

Abogado
Margarita Castellanos Abondano
(Apoderado)
Solicitante: DYNO NOBEL ASA.

ASUNTO	Radicaci3n	04-66834
	Tr3mite	002
	Evento	001
	Actuaci3n	430
	Oficio	10732
	Folios	011

Patente de Invenci3n	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
V3a Nacional	☐		
V3a PCT (fase nacional)	☒	Cap.I	☐
		Cap. II	☒
No. Sol. Internacional		PCT/NO02/00494	
Fecha de Presentaci3n Internal.		20 de Diciembre del 2002	

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el art3culo 45 de la Decisi3n 486 de la Comisi3n de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripci3n: Folios: 26 a 53.
- 1.2. Reivindicaciones: Folios: 54 a 55 (capitulo reivindicatorio original)
Folios: 107 a 108 (capitulo reivindicatorio modificado)
- 1.3. Respuesta del solicitante: Folios 100 a 104.
- 1.4. Prioridad: 27 de Diciembre del 2001, Noruega, No. solicitud 20016374

2. An3lisis de la Prioridad

Al comparar el contenido del documento reivindicado como prioridad con respect a la materia que se pretende proteger en la solicitud esta coincide; por lo tanto, l prioridad reivindicada se acepta.

82
27

3. Objeto de la invención

- *Título de la solicitud: "Un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada".*

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en:

Reivindicaciones 1 a 7: Un método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada en un agujero de detonación o empaquetado, donde: a) se prepara una emulsión a partir de una fase combustible y una solución oxidante. b) Dicha emulsión se somete a gasificación mediante la mezcla con una solución de gasificación que contiene nitrito inorgánico; en presencia de urea como acelerador de gasificación que contiene nitrito inorgánico, en presencia de urea como acelerador de gasificación en donde la emulsión explosiva se suministra a un agujero de detonación 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. El método se caracteriza porque el pH de la solución oxidante está en el rango de 0-3 y contiene uno o más ácidos orgánicos que tienen por lo menos tres átomos de carbono y porque la solución de gasificación y/o el fluido de lubricación que son cargados al tubo o manguera contienen urea.

El solicitante en el capítulo descriptivo presenta el siguiente objeto de la invención: "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 rápidamente o gasificada con nitrito a valores de pH bajos."

- *Clasificación Internacional de Patentes (IPC.): C06B 47/14*

4. De la solicitud de Patente

El solicitante realizó modificaciones al capítulo reivindicatorio las cuales fueron aceptadas ya que no cambian el objeto inicial de la solicitud y tampoco se encuentran adicionando materia a ella.

4.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

En una solicitud de patentes los métodos o procedimientos se caracterizan por las etapas o pasos por los cuales se realizan dichos procedimientos. En la reivindicación 1 de la solicitud se está presentando el método para la preparación de la emulsión explosiva el cual se basa en las etapas de preparación y gasificación de la emulsión. De otra parte, en esta misma reivindicación se presentan dos características técnicas de la emulsión como son el pH de la solución oxidante y la presencia de urea en la solución de gasificación y/o el fluido de lubricación.

Por lo tanto, la reivindicación 1 carece de claridad ya que se están presentando tanto las etapas del proceso como las características técnicas de la emulsión en una misma reivindicación independiente.

De esta manera, la solicitud carece de claridad y concisión por lo tanto no cumple con lo establecido en el art. 30 de la Decisión 486.y/o art.22 Tratado PCT.

5. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es la fecha de presentación de la solicitud prioritaria la cual corresponde al 27 de Diciembre del 2001. Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US 5,972,137	Explosives	Oct. 26 de 1999
D2	GB 2187490 A	Charging of explosives into boreholes	Sept. 9 de 1987
D3	US 5,608,185	Method of reducing nitrogen oxide fumes in blasting	Mar.4 de 1997

6. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

6.1. Nivel inventivo (artículo18 D486)

En la anterioridad D1 se esta presentando una invención que consiste en un método para sensibilizar una emulsión del tipo agua en aceite con el fin de obtener una emulsión explosiva cuando es sensibilizada con el método propuesto. Este método consiste en dispersar en la emulsión base, una solución sensibilizante la cual tiene un solvente el cual comprende al menos 50% por masa de agua. La emulsión base puede ser una emulsión no detonable, el solvente tiene una viscosidad de al menos 2000 cP a 20 C ; la parte orgánica del solvente puede actuar como un constituyente combustible en la emulsión sensibilizada explosiva formada a partir de la emulsión base y el solvente comprende al menos 25% de masa de agua. El solvente puede ser seleccionado de un grupo que consiste de dimetilsulfòxido, dioxano, aminas alifáticas, glicoles y polímeros de glicoles. La solución sensibilizada puede comprender al menos con un agente sensibilizador químico seleccionado del grupo que comprende percloratos, cloratos, nitratos y nitritos. El agente químico sensibilizante puede ser un agente químico gasificador soluble en agua. Este agente gasificador puede ser nitrito de sodio, la fase continua de la emulsión base contiene un catalizador para acelerar la gasificación; el nitrito de sodio se encuentra conformando del 2 al 20% por masa de la solución sensibilizante, la parte orgánica de la solución comprende al menos un líquido seleccionado de etilenglicol y dietilenglicol.

De acuerdo con el método de la invención la emulsión base y la solución sensibilizante son almacenadas separadamente y al momento de ser utilizadas se mezclan homogéneamente. La solución dispersante y sensibilizante en la emulsión base pueden ser bombeadas a través de una manguera dentro de un agujero taladrado; la solución y la emulsión se mezclan por medio de un dispositivo de mezcla en el agujero taladrado.

Cuando el nitrito de sodio es usado, la fase continua de la emulsión base puede contener un catalizador tal como la urea, tiourea y tiocianato para acelerar la gasificación. Varios agentes sensibilizantes pueden utilizarse juntos.

La solución sensibilizante, cuando se dispersa en la emulsión base, sensibiliza la emulsión por ejemplo por medio de una vía química en la cual el agente gasificante tal como el nitrito de sodio reduce la densidad de la emulsión para que sea detonable y convertirla en una emulsión explosiva. Típicamente la fase discontinua podrá comprender al menos una sal oxidante seleccionada del grupo que consiste de nitrato de amonio, nitratos de metales alcalinos, perclorato de amonio, percloratos de metales alcalinos.

La fase continua puede comprender al menos un líquido orgánico seleccionado del grupo que consiste de aceites minerales, aceites combustibles, aceites lubricantes, parafinas líquidas, tolueno, xileno, petrolato y dinitrotolueno y una emulsión de agua en aceite seleccionada de un grupo que consiste en derivados de anhídrido succínico de poliisobutileno, esteres de ácidos grasos de sorbitan, entre otros.

En la anterioridad D2 se presenta un método para cargar una mezcla explosiva en un agujero taladrado este método comprende lo siguiente: bombear la composición explosiva dentro del agujero taladrado mezclando un agente sensibilizante dentro de la composición para producir burbujas de gas con medidas de 70 a 200 micrones en diámetro y formar el explosivo. La mezcla del explosivo con y el agente sensibilizante puede incluir la etapa en la cual se pasa el agente sensibilizante junto con el explosivo a través de la bomba en la cual se realiza una homogenización parcial.

Los contenedores, bombas y dispositivos de mezclado forman parte de un ensamblaje de carga el cual se encuentra montado sobre un transporte móvil.

La composición explosiva puede ser una emulsión explosiva en la cual una sal oxidante forma la fase discontinua y la fase continua se encuentra conformada por un componente combustible el cual es inmiscible con la fase discontinua. La fase discontinua puede comprender al menos una sal oxidante seleccionada del grupo consistente en: nitrato de amonio, nitratos de metales alcalinos, perclorato de amonio, urea, percloratos de metales alcalinos.

La fase discontinua puede, en ciertos casos, contener agua la cual facilita la disolución de la sal oxidante para evitar temperaturas excesivamente altas durante la formación de la emulsión base. El combustible del componente combustible puede formarse a partir de 2-25% por masa de la emulsión preferiblemente alrededor del 3 al 12%. Una típica formulación esta compuesta de: nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, los cuales actúa como sales oxidantes, agua que actúa como solvente, monooleato de sorbitan que actúa como emulsificador, aceite combustible, ácido acético que actúa como buffer, tiourea empleado como catalizador y acetato de sodio como estabilizador.

La tiourea actúa como catalizador de la reacción entre el nitrato de amonio y el nitrito de sodio. El nitrito de sodio en la solución gasificante podrá reaccionar con nitrato de amonio en la emulsión para producir burbujas de nitrógeno, las cuales actúan reduciendo la densidad de la emulsión además de producir la sensibilización de la misma. El dispositivo de mezclado se utiliza con el fin de producir burbujas con un promedio de medida de 10 a 200 micras las cuales se dispersan homogéneamente dentro de la solución.

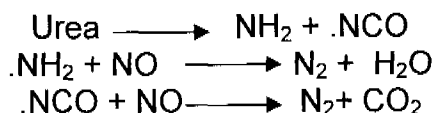
Como se puede observar, en las anterioridades presentadas, los métodos para preparar emulsiones explosivas las cuales se encuentran constituidas por una fase combustible y una solución oxidante la cual incluye una sal oxidante; así como la inclusión en la composición de nitrito de sodio con el fin de sensibilizar la composición así como el empleo de urea como catalizador de la solución

gasificante también son conocidas en el arte previo. Por lo tanto, los elementos técnicos esenciales que presenta el método para la elaboración de la composición explosiva se encuentran en las anterioridades D1 y D2.

De otra parte, en el capítulo descriptivo el solicitante presenta las ventajas al gasificar químicamente la emulsión explosiva. Entre las ventajas que se presentan se encuentra la no formación de NO_x durante el proceso de gasificación al mantener un pH bajo de la solución. Como se puede apreciar en la formulación presentada en la anterioridad D2 (página 3; líneas 5 a 15); se incluye ácido acético para que actúe a manera de buffer mientras que en la solicitud se propone la utilización de ácido cítrico o ácido tartárico en la solución oxidante con el fin de mantener el valor de pH bajo. Una persona técnica de nivel medio en la materia puede establecer que tanto el ácido cítrico (pK_{a1}=3.15) como el ácido tartárico (pK_a= 3.04), van a aportarle un valor de pH mucho más bajo que el ácido acético (pK_a= 4.76); solamente al observar los valores de pK_a de los mencionados ácidos débiles.

También es posible establecer, por medio de la cinética de la reacción entre el amonio y el nitrito, que ciertos valores de pH van a favorecer la formación de nitrógeno en forma gaseosa y por ende disminuir la cantidad de NO_x que se podrían formar.

En la anterioridad D3 se presenta un método para reducir la formación de óxidos de nitrógeno en el humo que se forma después de una explosión. El método consiste en utilizar una emulsión que comprende una fase orgánica combustible y una fase acuosa que contiene una sal inorgánica oxidante y urea que se encuentra en una concentración entre 5 al 30%. La presencia de urea en la fase acuosa es la que reduce la cantidad de óxidos de nitrógeno que se pueden formar en las reacciones de detonación entre el oxidante y el combustible. Aparentemente la urea reacciona con los óxidos de nitrógeno para convertirlos en N₂, H₂O y CO₂ de acuerdo a las siguientes reacciones:



Preferiblemente la urea se disuelve en la solución de la sal oxidante antes de la formación de la emulsión explosiva, aunque también es posible adicionarla a la emulsión en forma sólida. Con bajas cantidades de urea, aproximadamente 5%, es posible una gran reducción de los óxidos de nitrógeno; aunque el grado de efectividad es proporcional al contenido de urea empleado.

Los combustibles orgánicos inmiscibles pueden ser alifáticos, alicíclicos y /o aromáticos y pueden ser saturados o insaturados. Los emulsificantes de la presente invención se encuentran en cantidades aproximadas de 0.2% a 5%. La solución de una sal oxidante conforma la fase discontinua del explosivo; la sal oxidante se encuentra en una cantidad de 45% a 95% por peso del total de la composición y los líquidos orgánicos que son miscibles en agua se encuentran en una cantidad de 0 a 30%. La sal oxidante preferida es nitrato de amonio pero también se pueden utilizar sales de amonio, nitratos de metales alcalinos, cloratos y percloratos. Cuando se utilizan altos niveles de urea 10 -15% por peso o más, disueltos en la fase oxidante, es preferible adicionar la sal oxidante en forma sólida a la emulsión formada para obtener un balance óptimo de oxígeno.

Uno de los principales agentes químicos gasificantes es el nitrito de sodio que reacciona químicamente en la composición para producir burbujas de gas y un acelerador de la gasificación tal como tiourea que acelera el proceso de descomposición. Una combinación de nitrito de sodio/tiourea produce burbujas de gas inmediatamente se adiciona el nitrito a la solución oxidante que contiene tiourea el cual se encuentra preferiblemente a un pH de 5.5, El nitrito es adicionado a la solución acuosa diluida en una cantidad de 0.1% a 0.4% en peso y la tiourea u otro acelerador se adiciona en una cantidad similar a la solución oxidante. La solución acuosa que contiene un acelerador de gasificación se adiciona a la emulsión y la mezcla resultante se agita vigorosamente hasta obtener una formulación uniforme.

En la tabla III se compara la detonación y las características de los vapores obtenidos con las emulsiones de la tabla I. En esta comparación se observó que en el ejemplo A se producen vapores de color anaranjado lo que evidencia la presencia de óxidos de nitrógeno mientras que en el ejemplo B no se producen vapores que contengan óxidos de nitrógeno.

En la anterioridad D3 se puede observar que el método para preparar la emulsión explosiva considera una emulsión la cual esta constituida principalmente por una fase combustible y una solución oxidante. En esta emulsión se cuenta con la presencia de urea, la cual no permite la formación de óxidos de nitrógeno.

De acuerdo a la información presentada en las anterioridades mencionadas es posible establecer que las principales características técnicas de la solicitud se encuentran contenidas en dichos documentos. De esta manera, un técnico de nivel medio puede derivar el método que se presenta en la solicitud y por esta razón la solicitud carece de Nivel Inventivo.

7. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US 5,972,137	1 a 7	Nivel Inventivo
D2	GB 2187490 A	1 a 7	Nivel Inventivo
D3	US 5,608,185	1 a 7	Nivel Inventivo

8. Respuesta a los argumentos del solicitante:

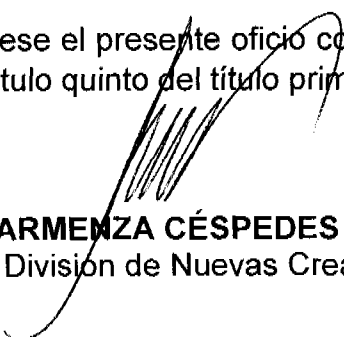
El solicitante, afirma que el propósito del método para la preparación de una emulsión explosiva sensibilizada consiste en evitar la formación de óxidos de nitrógeno como subproducto en las emulsiones de bajo pH. Esto se logra empleando ciertos ácidos orgánicos en combinación con ùrea.

Como es posible observar, la utilización de urea en las emulsiones explosivas con el fin de reducir la formación de óxidos de nitrógeno se encuentra reportada en la anterioridad D3. De otra parte, la adición de ácidos orgánicos con el fin de reducir el pH de la emulsión es posible establecerlo a partir del pKa de cada ácido. Por lo tanto, estos elementos no le proporcionan el suficiente Nivel Inventivo a la solicitud.

Con respecto a la forma en la cual se mezclan los diferentes componentes de la emulsión explosiva, esta no se presenta en el capítulo reivindicatorio; por lo que se entiende que no es una característica técnica esencial de la solicitud que la pueda diferenciar de procesos similares reportados en el estado del arte previo.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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 División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha
22-03-2008

CONCEPTO TÉCNICO No.2321	EXAMINADOR TÉCNICO Código No.202064
------------------------------------	---