

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 313**

51 Int. Cl.:

C06B 47/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2021** **E 21172315 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024** **EP 4086238**

54 Título: **Composición para formar un explosivo que comprende una emulsión de peróxido de hidrógeno y un combustible de tipo aceite**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2024

73 Titular/es:

HYPEX BIO EXPLOSIVES TECHNOLOGY AB
(100.0%)
Mårbackagatan 11
123 43 Farsta, SE

72 Inventor/es:

GUSTAVSSON, THOMAS;
HÅKLAND, ROBERT y
NILSSON, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 976 313 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición para formar un explosivo que comprende una emulsión de peróxido de hidrógeno y un combustible de tipo aceite

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición para formar un explosivo a base de peróxido de hidrógeno de tipo emulsión que puede alcanzar una detonación constante en diámetros pequeños. La invención se refiere también a un método de preparación de un explosivo de tipo emulsión de este tipo. La composición puede usarse, por ejemplo, en minería, construcción y aplicaciones similares para la voladura de rocas. Sin embargo, se apreciará que la invención no está limitada a este campo de uso particular.

10

Antecedentes de la invención

15

La siguiente discusión de antecedentes de la técnica anterior se proporciona para poner la invención en un contexto técnico apropiado y posibilitar que se entiendan de manera más completa las ventajas de la misma. Sin embargo, debe apreciarse que cualquier discusión de la técnica anterior a lo largo de la memoria descriptiva no debe considerarse como una admisión expresa o implícita de que tal técnica anterior se conozca ampliamente o forme parte del conocimiento general común en el campo.

20

Los explosivos civiles formulados como emulsiones se conocen ampliamente y se usan comúnmente en la industria de la voladura de minería y de construcción civil, tanto a granel como en forma de cartucho. Los explosivos en emulsión son normalmente dispersiones de tipo agua en aceite que consiste en una fase de oxidante acuosa discontinua que consiste normalmente en sales de nitrato disueltas en agua y una fase de combustible continua que consiste en diversos combustibles insolubles en agua (normalmente aceites) y emulsionantes. Las dos fases se combinan en un proceso de mezclado continuo o por lotes que implementa normalmente mezclado de alto cizallamiento presurizado.

25

En la práctica, todos los explosivos civiles disponibles se basan en sales de nitrato en las que se usa predominantemente nitrato de amonio (AN). Se conoce ampliamente que el AN es un oxidante fuerte y se ha usado en la industria durante al menos 60 años en diversas formas.

30

Tras detonar explosivos a base de nitrato, se producen grandes cantidades de gas de óxido de nitrógeno tóxico (denominado comúnmente NO_x) en los humos posteriores a la detonación. Estos gases son letales para los humanos y tienen que retirarse antes de que el personal pueda entrar en el sitio de voladura tras la voladura. Los gases permanecen durante una cantidad de tiempo prolongada lo que conduce a problemas aguas abajo tales como la contaminación de sistemas ecológicos y la polución. Además, los residuos de nitrato en la roca sometida a voladura o los explosivos no detonados forman lixiviación de nitrógeno que contamina los sistemas ecológicos basados en agua y el agua subterránea. Además, los nitratos usados en áreas en las que se usan productos de hormigón o de cemento pueden provocar una reacción de generación de amoniaco. En la tunelización subterránea, se usa hormigón pulverizado proyectado para la estabilización de paredes. Los residuos de nitrato de la voladura reaccionan con el hormigón proyectado para formar gas de amoniaco que es tóxico y crea entornos de trabajo muy peligrosos. Estos problemas se conocen ampliamente en la industria de la minería y de la construcción y están relacionados directamente con el uso de nitrato de amonio. Por tanto, es deseable investigar el uso de oxidantes alternativos que preferiblemente debe estar libres de nitrógeno. De manera ideal, estos oxidantes deben presentar un buen rendimiento de detonación comparable al *statu quo* y mejorar los aspectos medioambientales y de salud del explosivo.

35

40

45

El gas de NO_x tóxico es predominantemente un problema para las operaciones de voladura subterráneas que son comunes en aplicaciones de minería y de tunelización. La cantidad de explosivo usada por metro cúbico de roca es normalmente mayor para estas aplicaciones en comparación con las operaciones de voladura superficiales debido a la naturaleza confinada de la roca. También es corriente que una cantidad significativa de los explosivos siga un comportamiento de detonación no ideal en el que algunas cantidades del explosivo no se detonan. El explosivo no detonado en combinación con la masa de roca contaminada con nitrato conduce al problema de lixiviación tal como se discutió anteriormente.

50

55

Se conoce que el peróxido de hidrógeno (HP) es un candidato adecuado y la investigación de la técnica anterior propone diversas composiciones de explosivo. El HP está libre de nitrato y se descompone para dar agua y oxígeno en el proceso de detonación. Las propiedades oxidantes del HP pueden usarse también como reemplazo para los oxidantes de sal de nitrato tradicionales. La idea de usar HP no es nueva; a Baker y Groves se les concedió una patente (US7491279B1) para una composición de explosivo a base de HP y se concedió otra patente (US4942800) a Bouillet *et al.* en 1990. Por claridad, el uso del término HP denota peróxido de hidrógeno en combinación con agua en diversas concentraciones combinado con estabilizadores de peróxido de hidrógeno conocidos tal como ácido fosfónico.

60

El documento WO 2013/013272 (Araos) y el documento WO 2020/243788 A1 (Kettle) representan parte de la investigación más reciente en el campo y proponen diversos tipos de hidrogel y unos pocos explosivos de tipo emulsión

65

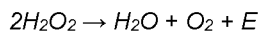
a base de peróxido de hidrógeno. Tanto Araos como Kettle se centran en la tecnología de hidrogel y argumentan que las composiciones a base de HP podrían ser una alternativa relevante para los explosivos de minería a base de AN. Kettle se basa en el trabajo de Araos y argumenta que las composiciones propuestas por Araos sufren de un tiempo en reposo demasiado corto, convirtiéndoles en difíciles de usar en la práctica. Kettle propone la adición de estabilizadores de la densidad, que en el contexto se describen como estabilizadores de HP (es decir, diversos tipos de compuestos a base de fosfonato). Estos han mostrado tener un efecto estabilizante sobre la densidad de las composiciones de explosivo a base de HP.

Araos y Kettle se centran predominantemente en composiciones de hidrogel y no dan ningún conocimiento ni resultado sobre formulaciones en emulsión. Además, debe mencionarse que el HP disponible comercialmente se ofrece normalmente disuelto en agua y estabilizado con fosfonatos o compuestos similares incluidos en la disolución ya que el efecto estabilizante se conoce ampliamente. Como ejemplo, la patente estadounidense 8802613B2 (Bonislawski, Lovetro) de 2007 da un ejemplo de las características estabilizantes de diversos compuestos fosfónicos y otros cuando se añaden a la disolución de HP. Disoluciones de HP con una concentración variable de tales estabilizadores están fácilmente disponibles, lo que implica que el estabilizador de HP, es decir el ácido fosfónico, se añade de hecho al explosivo por medio de la disolución de HP.

T. Halme argumenta en *Development of nitrogen free environmentally friendly blasting explosive* (Helsinki EFEE Conference Proceedings 2019, R. Holmberg *et al*), que el HP ha sido la alternativa principal a los nitratos en los explosivos y muestra datos de detonación y de rendimiento de explosivos de HP de hidrogel que son comparables a los de composiciones de ANE.

Las propiedades del HP se conocen ampliamente. Entre los riesgos conocidos está el comportamiento altamente reactivo del peróxido en combinación con muchos materiales catalíticos o reactivos encontrados comúnmente en la industria de la minería y de la construcción. El HP se descompone para dar agua y oxígeno en una reacción exotérmica que puede conducir a eventos de tipo explosivo. Esta descomposición puede ser agresiva y se produce si las impurezas con comportamiento catalítico entran en la disolución, en particular, materiales alcalinos, metales y algunos compuestos orgánicos pueden provocar tal reacción. El riesgo de reactividad agresiva que puede conducir a eventos explosivos aumenta con disoluciones de HP de mayor concentración (más del 60%) y en particular si la disolución de HP se combina con combustibles orgánicos tales como azúcares, alcoholes o similares, que es el caso para explosivos de tipo hidrogel.

El proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno sigue la fórmula;



Esto corresponde a aproximadamente $E=2900$ kJ/kg (kilojulios por kilogramo). Por tanto, la descomposición de HP es exotérmica y por tanto la reactividad está asociada con generación de calor. Esta reactividad que genera calor es el motivo principal por el cual el HP se suministra disuelto en agua que incluye estabilizadores (normalmente ácido fosfónico o compuestos a base de estaño). Por tanto, un explosivo a base de HP que se descompone generará calor de manera proporcional a la tasa de descomposición y la concentración del HP dentro del explosivo.

El agua puede actuar como refrigerante y supresor para esta reacción y por tanto, desde una perspectiva de la reactividad y la estabilidad, es deseable incluir tanta agua como sea posible en la composición. Sin embargo, desde una perspectiva de la detonabilidad y del rendimiento de voladura, un alto contenido de agua disminuirá la capacidad de térmica de detonación conduciendo a la incapacidad de alcanzar una detonación de estado constante y/o disminuirá la velocidad y el rendimiento de detonación. Más particularmente, puede contrarrestar una detonación fiable y estable en diámetros más pequeños, a menores densidades y/o cuando se usan cargas de inicio de cebador más pequeñas.

Factores adicionales que afectan a la reacción de descomposición son estabilizadores en el HP, el pH, reactantes, catalizadores y la temperatura. Normalmente, una disolución de HP al 50% está estabilizada para mantener un pH de entre 1,6-2,2. Niveles de pH mayores hacen la disolución más inestable y propensa a la descomposición. Las disoluciones de HP a estos niveles de pH son normalmente muy estables si son puras, es decir carecen de contaminantes, y es normal que, cuando se almacenan en tanques adecuados a temperaturas frías, la concentración en la disolución disminuya en no más del 1% anualmente.

Controlar temperatura en la disolución de HP es imperativo para la seguridad, ya que una temperatura creciente desestabiliza el peróxido. Como la descomposición es exotérmica, una temperatura creciente podría ser un signo de contaminación que puede, en un escenario de peor caso, conducir a un evento de tipo explosivo. Por tanto, es importante mantener intervalos de temperatura de almacenamiento para el HP de desde -20°C hasta $+25^{\circ}\text{C}$.

La reactividad hace que los explosivos a base de HP conocidos previamente en la técnica, en particular composiciones de tipo hidrogel, sean difíciles de manipular, de usar de manera segura y de almacenar. Se ha mostrado que los hidrogeles con concentraciones de HP altas pueden reaccionar de manera agresiva con tipos de rocas alcalinas, sulfúricas o minerales encontrados comúnmente en agujeros de voladura. Estas reacciones de hidrogeles alimentados con combustible pueden alcanzar temperaturas de más de 150°C , punto en el que se inician los detonadores

convencionales. El comportamiento reactivo del propio HP y de tales composiciones es el motivo principal por el cual los explosivos a base de HP se han descartado como una alternativa insegura y no se usan en la industria.

Sumario de la invención

5 Un objeto de la invención es ofrecer un explosivo composición que mejore significativamente los aspectos medioambientales de la voladura en comparación con los explosivos a base de nitrato y reduzca o elimine la generación de gas de NO_x tóxico en los humos posteriores a la detonación y no lixivie ningún nitrato. Un objeto adicional es ofrecer una composición de explosivo de tipo emulsión que permita detonación, rendimiento de voladura de roca y estabilidad buenos en agujeros de diámetro pequeño usados comúnmente en operaciones de tunelización y de voladura subterráneas.

10 La presente invención se refiere a explosivos para su uso en las industrias de la minería y de la construcción civil y campos similares. Estos ejemplos no deben considerarse limitativos, ya que puede esperarse que puedan aplicables otros campos, tales como voladura subacuática, agricultura o voladura de pozos de petróleo.

15 Según un aspecto de la invención, se proporciona una composición para formar un explosivo en emulsión a base de peróxido de hidrógeno tal como se expone en la reivindicación adjunta 1. La composición comprende una fase de oxidante que comprende al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno y al menos el 25% en peso de agua, una fase de combustible que comprende al menos un combustible de tipo aceite primario con un punto de inflamación por debajo de 100°C y al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C, y al menos un emulsionante, estando la fase de oxidante dispersada de manera discontinua a través de la fase de combustible continua.

20 Se ha encontrado que los explosivos de HP de tipo emulsión presentan una mayor resistencia a los catalizadores de descomposición de HP y debe considerarse que son menos reactivos en comparación con las composiciones de hidrogel. Esto se debe a una gama de factores tales como la separación del combustible y del oxidante (el aceite combustible es inmisible en la disolución de HP), no permitiendo el recubrimiento de aceite y de emulsionante de las gotitas de HP una transferencia de masa de moléculas de HP y las viscosidades significativamente mayores posibles con emulsiones en comparación con hidrogeles, lo que impide físicamente que las impurezas migren a través de la columna de explosivo.

25 Las emulsiones deben considerarse además significativamente más estables en comparación con hidrogeles desde una perspectiva de la reactividad debido a la encapsulación de gotitas y la restricción del movimiento de masa de HP. Esto supone una consistencia estable de la composición que tiene que permanecer en un estado emulsionado para garantizar la unión entre el HP y las gotitas de aceite de combustible a lo largo del periodo de almacenamiento y de uso.

30 Se ha realizado trabajo para investigar las propiedades de explosivos a base de HP de tipo emulsión que son capaces de detonar de manera fiable usando concentraciones menores de HP (<50%) en combinación con mejoras en la estabilidad y la no reactividad.

35 Los explosivos en emulsión de HP han demostrado proporcionar resultados de voladura comparables a la emulsión a base de AN y pudieron ofrecer una alternativa atractiva, libre de nitratos y más respetuosa con el medio ambiente.

40 Debido a los peligros para la salud asociados con los gases tóxicos en los humos de posteriores a la voladura de detonación de explosivos a base de nitrato, tiene que implementarse ventilación para eliminar este riesgo. Esto es particularmente importante en operaciones subterráneas en las que tiene que producirse la ventilación de los gases tras cada voladura. Normalmente, se alimenta aire fresco desde la superficie bajando hasta las estructuras de túnel para expulsar los humos. Tal ventilación lleva periodos de tiempo largos y conduce a pérdidas de energía y de producción significativas y es corriente en la industria subterránea ya que todos los explosivos se basan principalmente en compuestos que portan nitrato. Por tanto, es de interés e importancia significativos desarrollar explosivos que minimicen o eliminen la huella de nitrato tóxica, pero que simultáneamente tengan también un rendimiento igual o mejor en los agujeros de diámetro pequeño usados en el desarrollo de túneles subterráneos. Las emulsiones de HP ofrecen una solución a este problema.

45 Para el trabajo de tunelización subterránea y de minería, se usan predominantemente (pero no exclusivamente) barrenos horizontales. Los diámetros de orificio de voladura oscilan entre 34-54 mm, lo que debería contrastarse con los orificios de voladura de producción superficial verticales que oscilan normalmente entre diámetros de 64 mm y mayores. Los orificios de voladura superficiales normalmente se contienen (es decir se confinan) usando gravilla de perforación, árido de roca, tapones de plástico u otros confinadores. Esto no se hace habitualmente en el subsuelo debido a aspectos de tiempo y dificultades a la hora de cargar agujeros horizontales.

50 En los agujeros de diámetro pequeño (menos de 54 mm) usados comúnmente en operaciones de voladura subterráneas, se formulan diversas densidades de explosivos para controlar la producción de energía del explosivo. Por ejemplo, en la voladura perimetral (en la que el perímetro designa la línea formada por los agujeros de voladura

más próximos a la roca restante que forma el borde de la estructura posterior a la voladura) es deseable aplicar pequeñas cantidades de explosivo por metro de barreno para reducir la sobrefracuración de la pared colgante que queda tras la voladura.

- 5 En las operaciones de voladura modernas, esto se consigue colocando un cordón de diámetro pequeño de explosivo en emulsión en el fondo del agujero, denominado "carga mediante cordón". El cordón puede ser tan delgado como de 16 mm de diámetro. Cuando se coloca en un barreno que oscila entre 48-41 mm, el factor de desconexión definido como la distancia desde el cordón de emulsión hasta el borde del barreno disminuye el denominado sobrerrajado y la fracturación de la pared de roca residente. Esto implica que el explosivo tiene que ser suficientemente sensible como para detonar fácilmente en diámetros de tan solo 16 mm. Aunque es posible con explosivo a base de AN, se ha encontrado que una detonación fiable en este diámetro usando emulsiones a base de HP con un alto contenido de agua (más del 45%) supone un reto. Un motivo para esto es el efecto de enfriamiento del componente de agua en la emulsión de HP.
- 10
- 15 Es deseable equilibrar la capacidad de energía térmica (dada por la disponibilidad de energía del combustible) con la energía térmica requerida para condensar agua a vapor. La energía térmica específica dada por el combustible seleccionado y la capacidad del combustible para liberar rápidamente esta energía tiene un efecto directo sobre la capacidad del explosivo para alcanzar una detonación de estado constante en función de la temperatura de inicio, de la presión de inició y del diámetro.
- 20 Sorprendentemente, se ha descubierto que el punto de inflamación de los combustibles de tipo aceite seleccionados desempeña un papel significativo en el comportamiento de detonación de las emulsiones a base de HP que consisten en más del 40% de agua. Se ha encontrado que las emulsiones elaboradas solo a partir de combustibles de aceite con puntos de inflamación por encima de aproximadamente 100°C son significativamente más difíciles de detonar de manera fiable en diámetros más pequeños (menos de 40 mm), mientras que las emulsiones elaboradas con al menos un aceite que tiene un punto de inflamación por debajo de 100°C muestran un comportamiento de rendimiento de detonación excelente en diámetros por debajo de 40 mm.
- 25
- 30 La fase de combustible comprende además al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C, preferiblemente por encima de 200°C. Preferiblemente, el combustible de tipo aceite secundario tiene una estructura molecular que comprende de 20 a 40 átomos de carbono. Se ha mostrado que tales combustibles de tipo aceite con alto punto de inflamación suprimen las reacciones exotérmicas del HP en cierta medida y aumentan la viscosidad de la emulsión.
- 35 La composición puede comprender además un sensibilizador, mediante lo cual la composición forma un explosivo en emulsión sensibilizado. Tal explosivo sensibilizado puede formularse para convertirse en habilitado para la detonación, es decir para ser fácil de detonar con medios de inicio tradicionales tal como un detonador de potencia convencional con o sin carga de amplificación (acelerador o cebador) tal como se usa normalmente en voladura.
- 40 Para alcanzar la detonabilidad y para controlar factores de rendimiento tales como densidad, diámetro crítico y velocidad de detonación, la composición tiene que sensibilizarse. El sensibilizador puede añadirse como parte de un proceso de bombeo y de carga en el que el sensibilizador se añade y se dispersa por toda la composición justo antes de que la composición sensibilizada se bombee al interior de un agujero de voladura, o el sensibilizador puede añadirse en un proceso en el que la composición sensibilizada se carga en un paquete para su uso en una fase posterior.
- 45 Mantener el sensibilizador y la composición en emulsión por separado justo hasta el momento de la carga garantiza que se minimice el riesgo de inicio accidental durante la producción, el transporte y/o la manipulación. Permite además al operario controlar la sensibilidad o densidad exactas del explosivo necesarias para para cada aplicación particular en el punto de uso.
- 50 Preferiblemente, debe usarse sensibilización química cuando se incorpore un agente al explosivo en emulsión cerca del punto de inserción en el barreno. El agente genera burbujas de gas como resultado de una reacción química. Las burbujas pueden, por ejemplo, generarse mediante la descomposición de peróxido de hidrógeno. La generación de burbujas de gas puede retardarse adicionalmente de modo que las burbujas de gas se generen *in situ* en el barreno.
- 55 El sensibilizador puede comprender burbujas de gas o huecos que se forman dentro de la composición de explosivo como resultado de una reacción química. Tales huecos se generan mediante un proceso de descomposición química que puede retardarse para conseguir la sensibilización de la composición *in situ*.
- 60 Alternativamente, el sensibilizador puede comprender burbujas de gas o huecos encerrados que se añaden mecánicamente a la composición. Tales huecos pueden estar formados de microesferas o -balones huecos de, por ejemplo, vidrio, plástico o celulosa. Estos balones/burbujas se hacen preferiblemente para resistir altas presiones y no permiten la coalescencia e impide el colapso de las burbujas. Las ventajas de usar microesferas elaboradas previamente se encuentran en situaciones en las que tiene que mantenerse una densidad exacta a lo largo de periodos de tiempo prolongados o cuando la manipulación, el transporte u otros aspectos operativos puedan provocar que las
- 65

burbujas de gas migren en el explosivo o cuando se ejerzan altas presiones sobre el explosivo, por ejemplo, en el fondo de barrenos profundos.

5 El tamaño de las burbujas de gas puede ser preferiblemente de entre 5-200 micrómetros (micras) y es preferiblemente mayor que el de las gotitas dispersadas de la fase de oxidante. Burbujas más grandes que esto se pueden por lo contrario unirse, formando de ese modo inestabilidades en la matriz de emulsión.

10 El al menos un combustible con puntos de inflamación por debajo de 100°C puede comprender al menos un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites minerales, aceites de queroseno, aceites de queroseno sintéticos, aceites de nafta, aceites sintéticos, bioaceites, aceites de gasolina, aceites de diésel, aceites de diésel sintéticos, aceites de linaza y aceites de pata de buey.

15 El primer combustible de tipo aceite con un punto de inflamación por debajo de 100°C puede constituir entre el 0,1 y el 10% en peso de la composición total. La cantidad debe equilibrarse dependiendo del contenido de agua de la composición. Preferiblemente, el componente de aceite de bajo punto de inflamación constituye el 0,8-4,5% en peso de la composición total.

20 La composición puede comprender además al menos un combustible de tipo aceite con una viscosidad de al menos 50 cP a 15°C para aumentar la viscosidad de la composición en emulsión. Se ha descubierto que incorporar aceites con una alta viscosidad a bajas temperaturas (15°C) mejora significativamente la estabilidad de la emulsión, tanto antes como después de la sensibilización. Además, se ha encontrado que tales composiciones tal como se proponen en el presente documento se detonan fácilmente tras 3 días en un agujero de diámetro pequeño (48 mm) cuando se sensibilizan químicamente y se inician con un acelerador de PETN de 25 gramos en combinación con un detonador estándar dando como resultado un rendimiento de voladura aceptable.

25 El combustible de tipo aceite secundario puede seleccionarse del grupo de aceites minerales, aceites de petróleo, aceites aromáticos, bioaceites, aceites de combustible sintéticos, aceites de diésel, aceites de lubricación, aceites de queroseno, aceites de nafta, aceites de parafina, aceites de parafina clorados, aceites de microbenceno, aceite de tolueno, aceites poliméricos, aceites de colza, aceites de coco aceites de silicona, y aceites de pescado o mezclas de los mismos.

35 También pueden estar comprendidos componentes de cera en la fase de combustible, con el fin de aumentar la viscosidad y mejorar la textura de la composición, lo que podría ser particularmente importante para emulsiones empaquetadas en las que está aplicada una manipulación manual significativa.

En tales realizaciones, la fase de combustible puede comprender al menos una cera seleccionada del grupo que consiste en cera microcristalina, cera de parafina, cera animal, cera vegetal, cera de Montana, cera de polietileno y cera derivada de polietileno.

40 La composición puede comprender además un lubricante de grasa en forma de una dispersión sólida o semifluida de un espesante en aceite. Se ha encontrado que pequeñas cantidades (1-3%) de grasas sólidas o semisólidas que consisten normalmente en aceites con espesantes pueden disminuir la tendencia de las composiciones a reaccionar y mejoran la estabilidad a lo largo del tiempo. La grasa puede modificar también la textura de las composiciones haciéndolas potencialmente más pegajosas, lo que podría ser beneficioso en agujeros horizontales o dirigidos hacia arriba. La grasa debe añadirse preferiblemente tras la emulsificación para no alterar significativamente el cambio de gotitas de HP/el área de conexión a las gotitas de los aceites de bajo punto de inflamación.

50 Sin querer restringirse a ninguna teoría, el término "emulsionante" o "emulgente" empleado en la presente invención debe representar productos químicos que estabilizan la dispersión de fase de oxidante y de fase de combustible aumentando la estabilidad cinética de la composición uniéndose a las gotitas y que comprende al menos un radical lipófilo y al menos un radical hidrófilo.

55 El al menos un emulsionante puede seleccionarse del grupo que consiste en anhídrido polliisobutylensuccínico (PIBSA), derivados de amina de PIBSA, anhídrido del ácido polliisobutenilsuccínico (PIBDIBA), derivados de PIBDIBA, PIB-lactona y sus derivados de amino, monooleato de sorbitano (SMO), sesquioleato de sorbitano, lecitina, alcoxilatos, combinaciones de ésteres, aminas grasas, alquioxazolininas, alqueniloxazolininas, imidazolininas, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos de alquilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alqueno y ésteres de fosfato y mezclas de los mismos.

60 El al menos un emulsionante puede constituir el 5-30% en peso de la fase de combustible y/o el 0,5-5% en peso de la composición total. El contenido más preferido de emulsionante usado está en el intervalo de desde preferiblemente, el al menos un emulsionante constituye el 0,8-2,5% en peso de la composición total.

65 La viscosidad de la composición en emulsión de HP se discutirá en términos de viscosidad aparente. Cuando se use en el presente documento, el término "viscosidad aparente" se refiere a una medida de viscosidad que usa un

viscosímetro Brookfield RVT, husillo n.º 7 a 20 rpm. Se prefiere que la composición no sensibilizada tenga una viscosidad aparente mayor de 35 000 centipoises (cP).

5 La viscosidad aparente de la composición puede ser, por ejemplo, de entre 35 000 y 120 000 centipoises (cP). La viscosidad aparente está más preferiblemente en el intervalo de 60 000 a 120 000 cP. Preferiblemente, la composición de explosivo puede bombearse.

10 Para alcanzar viscosidades mayores, puede añadirse un espesante a la fase de combustible antes del mezclado. Los espesantes, que pueden estar reticulados, pueden seleccionarse de un gran surtido de compuestos disponibles tales como gomas (xantana, guar o alginatos) o sílice pirógena, pero se seleccionan preferiblemente del grupo de materiales poliméricos tales como carbopol (ácido poliacrílico o poliacrilamida) con la fórmula $(C_3H_4O_2)_n$. El componente espesante opcional puede constituir el 0,1-5% del peso total de la composición. Preferiblemente, el componente espesante puede constituir el 0,5-1,5% en peso del peso total de la composición. La densidad del explosivo en emulsión sensibilizado puede ser preferiblemente de entre 0,4 - 1,25 gramos/cm³. De este modo puede conseguirse la detonabilidad deseada. Preferiblemente, deben añadirse burbujas de gas hasta que el explosivo en emulsión sensibilizado alcance una densidad de entre 0,4-1,25 Sin embargo, esta densidad podría ser mayor dependiendo de la densidad de base del explosivo en emulsión no sensibilizado y también en base a la densidad de aditivos potenciales tales como otros oxidantes o combustibles secundarios.

20 De este modo, la densidad se mantiene o estabiliza tal como se discutió anteriormente a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, aumentando de ese modo el tiempo de reposo en comparación con la composición de explosivo que no incluye un estabilizador de la densidad tal como se discutió en el presente documento. El experto en la técnica apreciará que puede usarse una conversión matemática para convertir el peso requerido de sensibilizadores mecánicos para obtener una cierta densidad, en volumen. Correspondientemente, la cantidad requerida de la sustancia química que debe descomponerse para dar burbujas para obtener una cierta densidad puede convertirse en volumen mediante una conversión matemática. Además, la densidad de la composición no sensibilizada será normalmente siempre más alta que la densidad sensibilizada de la misma.

30 La fase de oxidante puede presentar una concentración de peróxido de hidrógeno del 35-60% en peso, preferiblemente de entre el 40 y el 49,5% en peso.

35 La fase de oxidante puede comprender un oxidante secundario tal como otros oxidantes de peróxido tales como peróxido de sodio o de potasio o un perclorato tal como perclorato de potasio puede añadirse a la fase de oxidante en combinación con la disolución de peróxido de hidrógeno y agua. También en tales realizaciones, la concentración de peróxido de hidrógeno debe ser de no menos del 35%.

40 La fase de combustible puede comprender combustibles de tipo aceite que son inmiscibles con agua en una concentración de desde el 2,5 hasta el 12% en peso, preferiblemente del 4,5-9% en peso, que comprenden al menos un aceite con como máximo 18 átomos de carbono en la estructura molecular, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono en la estructura molecular con un punto de inflamación por debajo de 100°C, preferiblemente un punto de inflamación de entre 50-85°C.

45 Preferiblemente, todos los componentes comprendidos en la composición están libres de nitrógeno o comprenden cantidades muy pequeñas de nitrógeno de modo que el contenido de nitrógeno total de la composición de explosivo sea menor del 1%. Según un segundo aspecto, se proporciona un método de preparación de una composición de explosivo de tipo emulsión. El método comprende;

- 50 - proporcionar una fase de oxidante que comprende al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno y al menos el 25% en peso de agua,
- proporcionar una fase de combustible que comprende al menos un combustible de tipo aceite primario con un punto de inflamación por debajo de 100°C y al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C,
- 55 - proporcionar al menos un emulsionante,
- formar una emulsión que comprende la fase de oxidante, la fase de combustible y el emulsionante, emulsión en la que la fase de oxidante está dispersada de manera discontinua a través de la fase de combustible continua, y
- 60 - sensibilizar la emulsión añadiendo microbalones sólidos compresibles llenados con gas y/o generando burbujas de gas por medio de un agente de gasificación y/o añadiendo burbujas de gas a la emulsión.

Objetos y ventajas adicionales de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de ejemplos y a partir de las reivindicaciones adjuntas

65

Descripción detallada de ejemplos

5 Según un aspecto de la invención, se proporciona una composición para formar un explosivo en emulsión a base de peróxido de hidrógeno tal como se expone en la reivindicación adjunta 1. La composición comprende una fase de oxidante que comprende al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno y al menos el 25% en peso de agua, una fase de combustible que comprende al menos un combustible de tipo aceite con un punto de inflamación por debajo de 100°C, al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C, y un emulsionante, estando la fase de oxidante dispersada de manera discontinua a través de la fase de combustible continua.

10 En la práctica, la composición puede formarse mezclando la disolución en agua de peróxido de hidrógeno que forma la fase de oxidante con la fase de combustible en un mezclado, para crear de ese modo una emulsión con la fase de oxidante dispersándose en la fase de combustible. Preferiblemente, el emulsionante debe añadirse a la fase de combustible antes del mezclado. Alternativamente, el emulsionante puede añadirse durante el proceso de mezclado para formar la emulsión. Normalmente, la temperatura de la fase de oxidante puede mantenerse a aproximadamente 15 10-20°C cuando se añade al mezclador. Durante la preparación de la fase de combustible, que puede comprender mezclar el combustible a base de aceite de bajo punto de inflamación con la, la temperatura de la fase de combustible puede mantenerse a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando se usan combustibles de aceite que tienen una viscosidad menor, puede ser preferible añadir calor durante la formación de la fase de combustible. Correspondientemente, la fase de combustible puede suministrarse al mezclador de emulsificación a temperatura 20 ambiente o puede precalentarse algo antes de suministrarse al mezclador.

Al añadir un sensibilizador, la composición se vuelve habilitada para la detonación y explosiva a través del inicio con medios convencionales tal como un detonador con o sin una carga de amplificación (conocida como cebador o 25 acelerador).

Las burbujas de sensibilizador pueden generarse químicamente a través de una reacción química provocada por un agente de gasificación añadido como parte de un proceso de bombeo, mediante lo cual se forman burbujas de gas lentamente *in situ* en la composición una vez colocada en un agujero de voladura. Un ejemplo de agentes de gasificación que pueden usarse es polvo de carbono suspendido en agua. Otro ejemplo es una mezcla de vinagre (CH₃COOH) y bicarbonato disueltos en agua. Cuando se usa polvo de carbono suspendido en agua, la suspensión reaccionará con el peróxido de hidrógeno para formar burbujas de oxígeno que actúan como puntos calientes en la 30 composición. Cuando se usan vinagre y bicarbonato, estas dos sustancias reaccionan entre sí para formar burbujas de dióxido de carbono calientes que actúan como puntos calientes.

35 En otra realización, un sensibilizador que comprende burbujas de gas encerradas en forma de microesferas huecas formadas de, por ejemplo, vidrio, cerámica, plástico o celulosa se añade mecánicamente y se mezcla en la composición haciendo que la composición esté sensibilizada y de ese modo habilitada para la detonación inmediatamente. Se apreciará que la composición de la invención puede usarse para muchos propósitos, pero en particular para romper y mover roca en operaciones de minería.

40 Según diferentes realizaciones de la composición, esta comprende los tipos de componentes funcionales listados en la tabla 1; siendo la cantidad de combustibles de aceite secundarios con un punto de inflamación por encima de 150°C de más del 0% en peso;

45 Tabla 1: Tipos típicos de componentes funcionales y relaciones que ejemplifican composiciones

Tipo de componente funcional	Relaciones en % en peso de la composición total
HP (oxidante primario)	Desde el 35 hasta el 60
Agua	Desde el 25 hasta el 55
Combustibles de aceite primarios con un punto de inflamación por debajo de 100°C	Desde el 0,1 hasta el 10
Combustibles de aceite secundarios con punto de inflamación por encima de 150°C	Desde el 0 hasta el 5
Combustibles secundarios no de aceite	Desde el 0 hasta el 10
Oxidantes secundarios	Desde el 0 hasta el 30
Emulsionantes	Desde el 0,8 hasta el 5
Aditivos	Desde el 0 hasta el 5

Tales composiciones pueden tener las propiedades listadas en la tabla 2:

Tabla 2: Propiedades de las composiciones a modo de ejemplo

Propiedades	Valor
Equilibrio de oxígeno	Desde -10 hasta +5
Densidad no sensibilizada	Desde 0,8 hasta 1,8
Densidad sensibilizada	Desde 0,4 hasta 1,25
Viscosidad	Desde 35 000 hasta 120 000 cP
Velocidad de detonación	2200 - 5500 m/s

Sustancias típicas a modo de ejemplo para cada tipo de componente funcional se listan en la tabla 3:

5 Tabla 3: Sustancias a modo de ejemplo comprendidas en las composiciones

Función	Componente
Oxidante(s)	Al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno, opcionalmente peróxido de potasio y/o peróxido de sodio y/o sales de perclorato y/o sales de clorato.
Combustible(s)	Aceites minerales, aceites de petróleo, aceites aromáticos, bioaceites, aceites de combustible sintéticos, aceites de diésel, aceites de lubricación, aceites de queroseno, aceites de nafta, aceites de parafina, aceites de lubricación, aceites de parafina clorados, aceites de microbenceno, aceite de tolueno, aceites poliméricos, aceites de colza, aceites de coco y aceites de pescado, polvos de metal, azúcares, glicerol o alcoholes.
Emulsionantes	Emulsionantes que contienen radicales lipófilos e hidrófilos (anhídrido poliisobutilensuccínico (PIBSA), derivados de amina de PIBSA, PIB-lactona y sus derivados de amino, monooleato de sorbitano (SMO), sesquioleato de sorbitano, lecitina, alcoxilatos, combinaciones de ésteres, aminas grasas, alquiloxazolininas, alqueniloxazolininas, imidazolininas, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos de alquilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquenilo, ésteres de fosfato) capaces de unirse a la disolución de HP.
Aditivos	Agentes de ajuste de pH, espesantes, modificadores de la reología, estabilizadores de HP (ácido fosfónico o compuestos a base de estaño), grasas lubricantes
Sensibilizador	Huecos o burbujas llenados con gas ya sea generados químicamente (de manera retardada o instantánea) y/o materiales compresibles con gas atrapado.

Ejemplos

- 10 La presente invención puede usarse para una variedad de formas de composiciones de explosivo de tipo emulsión proporcionadas siempre que se cumplan los principios de la invención tal como se describen en el presente documento. La invención se ilustra además con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

15 Tabla 4: Raciones de composición usadas en el ejemplo 1

Componente	Función	Relación (% en peso)	Comentario
Peróxido de hidrógeno (50%)	Fase discontinua de oxidante	92,6	Disolución de HP al 50%
Aceite de parafina sintético	Fase continua de combustible	2,7%	Punto de inflamación por encima de 200°C
Queroseno sintético	Fase continua de combustible	2%	Punto de inflamación 70°C
PIBSA	Emulsionante/Fase continua de combustible	1,3%	
SMO	Emulsionante/Fase continua de tensioactivo	1,4%	

Se preparó una composición de explosivo de peróxido de hidrógeno según la tabla 4;

La fase continua se preparó por separado y se calentó hasta aproximadamente 50°C antes de añadir la fase de oxidante discontinua. La fase de oxidante se añadió lentamente durante un mezclado de alto cizallamiento garantizando la emulsificación. La formulación dio como resultado una emulsión espesa con una viscosidad aparente de aproximadamente 85 000 cP y un nivel de pH de 3,9. La densidad de copa se midió como 1,15 g/cm³.

Se añadió un 1,2% de un agente de gasificación químico que comprende un polvo de carbono suspendido en agua con un espesante y se cambió la densidad a 0,86 g/cm³. La composición se sensibilizó en el plazo de aproximadamente 40 minutos y se dejó reposar la composición durante aproximadamente 5 horas. Después, se pusieron 3 muestras con 1 kg cada una de la emulsión sensibilizada en un manguito de plástico con un diámetro interno de 38 mm y se iniciaron sin confinamiento con un detonador estándar 8d. La velocidad de detonación se realizó usando el sistema MREL microtrap con una sonda de cobre de 1 metro. Los valores de VOD eran donde se midieron de más de 4000 metros por segundo.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una composición de explosivo de peróxido de hidrógeno similar a la ilustrada en la tabla 4, sin embargo sin el componente de bajo punto de inflamación (queroseno sintético). La composición se presenta en la tabla 5 a continuación;

Tabla 5: Relaciones de composición usadas en el ejemplo 2.

Componente	Función	Relación (% en peso)	Comentario
Peróxido de hidrógeno (50%)	Fase discontinua de oxidante	92,6	Disolución de HP al 50%
Aceite de parafina sintético	Fase continua de combustible	4,7%	Punto de inflamación por encima de 200°C
PIBSA	Emulsionante/Fase continua de combustible	1,3%	
SMO	Fase continua de tensioactivo	1,4%	

La fase continua se preparó por separado y se calentó hasta aproximadamente 50°C antes de añadir la fase de oxidante discontinua. La fase de oxidante se añadió lentamente durante un mezclado de alto cizallamiento garantizando la emulsificación. La formulación dio como resultado una emulsión espesa con una viscosidad aparente mayor en comparación con el ejemplo 1 de aproximadamente 100 000 cP y un nivel de pH de 4,1. La densidad de copa se midió como 1,16 g/cm³.

Se añadió un 1,2% de un mismo sensibilizador químico que en el ejemplo 1 y se cambió la densidad a 0,89 g/cm³. Se dejó reposar la composición durante aproximadamente 5 horas y después se pusieron 3 muestras con 1 kg cada una de la emulsión gasificada en un manguito de plástico con un diámetro interno de 38 mm y se iniciaron sin confinamiento con un detonador estándar 8d. La velocidad de detonación se realizó usando el sistema MREL microtrap con una sonda de cobre de 1 metro. Ninguna de las muestras se detonó satisfactoriamente.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a ejemplos específicos, los expertos en la técnica apreciarán que la invención puede implementarse en muchas otras formas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En particular, las características de uno cualquiera de los diversos ejemplos descritos pueden proporcionarse en cualquier combinación en cualquiera de los otros ejemplos descritos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición para formar un explosivo en emulsión a base de peróxido de hidrógeno, composición que comprende;
- 5 - una fase de oxidante que comprende al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno y al menos el 25% en peso de agua,
- una fase de combustible que comprende al menos un combustible de tipo aceite primario con un punto de inflamación por debajo de 100°C y al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C, y
- 10 - al menos un emulsionante,
- estando la fase de oxidante dispersada de manera discontinua a través de la fase de combustible continua.
- 2.- Una composición según la reivindicación 1, que comprende además un sensibilizador, mediante lo cual la composición forma un explosivo en emulsión sensibilizado.
- 15
- 3.- Una composición según la reivindicación 2, que comprende además un agente de gasificación que está dispuesto para formar el sensibilizador en forma de burbujas de gas a través de una reacción química.
- 4.- Una composición según la reivindicación 2, en la que el sensibilizador comprende microesferas o -balones huecos encerrados añadidos mecánicamente.
- 20
- 5.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el al menos un combustible de tipo aceite primario comprende al menos un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites minerales, aceites de queroseno, aceites de queroseno sintéticos, aceites de nafta, aceites sintéticos, bioaceites, aceites de gasolina, aceites de diésel, aceites de diésel sintéticos, aceites de linaza y aceites de pata de buey.
- 25
- 6.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el primer combustible de tipo aceite con un punto de inflamación por debajo de 100°C constituye entre el 0,1 y el 10% en peso de la composición.
- 30
- 7.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la fase de combustible comprende además al menos un combustible de tipo aceite con una viscosidad de al menos 50 cP a 15°C para aumentar la viscosidad de la composición en emulsión.
- 35
- 8.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el combustible de tipo aceite secundario se selecciona del grupo de aceites minerales, aceites de petróleo, aceites aromáticos, bioaceites, aceites de combustible sintéticos, aceites de diésel, aceites de lubricación, aceites de queroseno, aceites de nafta, aceites de parafina, aceites de lubricación, aceites de parafina clorados, aceites de microbenceno, aceite de tolueno, aceites poliméricos, aceites de colza, aceites de coco, aceites de silicona y aceites de pescado.
- 40
- 9.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la fase de combustible comprende además al menos una cera seleccionada del grupo que consiste en cera microcristalina, cera de parafina, cera animal, cera vegetal, cera de Montana, cera de polietileno y cera derivada de polietileno.
- 45
- 10.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además un lubricante de grasa en forma de una dispersión sólida o semifluida de un espesante en aceite.
- 50
- 11.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el al menos un emulsionante se selecciona del grupo que consiste en; anhídrido poliisobutilensuccínico (PIBSA), derivados de amina de PIBSA, anhídrido del ácido poliisobutenilsuccínico (PIBDIBA), derivados de PIBDIBA, PIB-lactona y sus derivados de amino, monooleato de sorbitano (SMO), sesquioleato de sorbitano, lecitina, alcoxilatos, combinaciones de ésteres, aminas grasas, alquiloazolininas, alqueniloazolininas, imidazolininas, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos de alquilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquenilo, ésteres de fosfato y mezclas de los mismos.
- 55
- 12.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la viscosidad aparente de la composición es de entre 35 000 y 120 000 centipoises (cP).
- 60
- 13.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 2-12, en la que la densidad del explosivo en emulsión sensibilizado es de entre 0,4-1,25 gramos por cm³.
- 65
- 14.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que la fase de combustible comprende al menos un aceite que tiene no más de 18 átomos de carbono en la estructura molecular, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono.
- 15.- Un método de preparación de una composición de explosivo de tipo emulsión, método que comprende;
- proporcionar una fase de oxidante que comprende al menos el 35% en peso de peróxido de hidrógeno y al menos el 25% en peso de agua,

ES 2 976 313 T3

- proporcionar una fase de combustible que comprende al menos un combustible de tipo aceite primario con un punto de inflamación por debajo de 100°C y al menos un combustible de tipo aceite secundario con un punto de inflamación por encima de 150°C,
 - proporcionar al menos un emulsionante,
- 5
- formar una emulsión que comprende la fase de oxidante, la fase de combustible y el emulsionante, emulsión en la que la fase de oxidante está dispersada de manera discontinua a través de la fase de combustible continua, y
 - sensibilizar la emulsión añadiendo microbalones sólidos compresibles llenados con gas y/o generando burbujas de gas por medio de un agente de gasificación y/o añadiendo burbujas de gas a la emulsión.