

3.^A COPIA 14991

PATENTE DE INVENCION

Ref. Case No. 646/724

Int. Cl. C 08 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE
GELIFICACION DE COMPOSICIONES EXPLOSIVAS PORTADO-
RAS DE AGUA.

=====

Solicitante: ICI AUSTRALIA LIMITED, entidad australiana, re-
sidente en 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria
3001, Australia.

=====

Esta invención se refiere a un procedimien-
to para mejorar las características de gelificación
de composiciones explosivas portadoras de agua. Mas
particularmente la invención se refiere a la pro-
ducción de composiciones de materia que comprenden -
material copolimérico, una parte al menos del cual -

es soluble en medio acuoso y que es capaz de actuar como agente espesante ó gelificante en tales medios. Estas composiciones son útiles en una serie de aplicaciones industriales. Así, por ejemplo, se ha comprobado que son muy valiosos en la tecnología de los explosivos, en las industrias del metal, en la minería, textil, los cosméticos, farmacéutica, hortícola y agrícola, y en menor medida en otras industrias en donde se necesitan productos espesados ó gelificados con base de agua.

Durante mucho tiempo se ha conocido el uso de las gomas que se presentan naturalmente como agentes espesantes para sistemas acuíferos y, más recientemente, se han utilizado para el mismo fin sustancias poliméricas sintéticas, por ejemplo, la poliacrilamida. En particular, estas gomas y materiales poliméricos se han utilizado para formar gels acuíferos.

La formación de gels es particularmente importante cuando en un sistema existen sólidos sin disolver y deben mantenerse en un estado relativamente uniforme de dispersión en el mismo. Tal como aquí se utiliza un gel es una mezcla, uno de cuyos componentes es agua, homogénea hasta dimensiones sustancialmente coloidales y capaz de resistir una fuerza al corte limitada. Esta resistencia al corte es una prueba de algún tipo de red ó estructura mecánica continua que, sin embargo puede constituir una fracción relativamente pequeña de la masa total de la composición de la que forma parte el gel. Así, el gel forma una matriz en la que pueden distribuirse ambos componentes disueltos y no disueltos. Aunque las gomas y polímeros de la técnica anterior han sido plénamente satisfactorios como agentes para sistemas acuíferos espesantes ó

5 gelificantes, se ha comprobado que a veces son insuficientes por el hecho de que ha sido difícil de controlar el grado de espesamiento ó gelificación ó por el hecho de que en los casos en que se formaban geles eran físicamente débiles y tendían a romperse ó en los casos en los que existían electrolitos en los sistemas acuíferos las estructuras de los geles - mostraban tendencia a la destrucción. Estas deficiencias llevaban a veces a la segregación de componentes no disueltos - en el sistema y además daba como resultado que el producto - deseado tenía un bajo grado de impermeabilidad.

10 Hemos encontrado nuevos materiales poliméricos que, cuando se utilizan como agentes espesantes ó gelificantes en sistemas acuíferos, proporcionan productos en los que se reducen considerablemente las deficiencias anteriormente ex-
15 puestas y en algunos casos pueden llegar a eliminarse. En consecuencia, proporcionamos como nueva composición de materia un material polimérico caracterizado por el hecho de que dicho material polimérico es soluble, al menos en parte, en un medio acuoso que comprende un polímero sintético derivado
20 de un monómero que lleva al menos un grupo que es capaz de reaccionar con un ión metálico ó que puede convertirse en una forma capaz de reaccionar con un ión metálico.

25 Aunque entra dentro del ámbito de nuestra invención que la citada composición polimérica pueda ser una mezcla de polímeros se prefiere que la composición polimérica comprenda material copolimérico.

30 En consecuencia, en una realización de nuestra invención proporcionamos una composición copolimérica de materia caracterizada por el hecho de que dicha composición copolimérica es soluble, al menos en parte, en un medio acuoso y

comprende un polímero sintético derivado de un monómero que
lleva al menos un grupo que es capaz de reaccionar con un
ión metálico ó que puede convertirse en una forma capaz de
reaccionar con un ión metálico. La composición copolimérica
5 puede derivarse de una amplia variedad de monómeros. Así,
por ejemplo, uno de los constituyentes poliméricos de la mis-
ma puede derivarse de monómeros insaturados tales como acil-
amida, la vinilpirrolidona, el alcohol vinílico, algunos áci-
dos insaturados tales como el ácido metacrílico ó los deriva-
10 dos del mismo tales como el metacrilato de dimetilaminoctilo
y similares. Otros de los polímeros de la presente invención
pueden derivarse de monómeros que contengan un grupo capaz
de reaccionar con los iones metálicos. Preferentemente este
grupo es un grupo quelante ó formador de quelatos, preferen-
15 temente un grupo que tiene dos grupos donadores, encontrándo-
se situados dichos grupos donadores en relación mutua, de ma-
nera que sean capaces de formar con un metal un anillo de
quelato, preferentemente un anillo de quelato de 5 ó 6 áto-
mos, Los grupos donadores son bien conocidos y reconocidos
20 en la química de los quelatos, enumerándose los principales
en la página 168 del conocido texto "Química de los compues-
tos de quelatos metálicos" de Martell y Calvin, publicado
por Prentice-Hall, Inc., New York, 1.952. Los mas importan-
tes grupos donadores, y por consiguiente las estructuras for-
25 madoras de quelatos de los mismos, son los que contienen oxí-
geno, azufre ó nitrógeno como átomos donadores. En el lengua-
je de la química de los quelatos a los compuestos orgánicos
que contienen estructuras quelantes se los denomina ligandos
y a efectos de esta invención es preciso utilizar compuestos
30 orgánicos que, en su forma monomérica tienen al menos dos

funciones ligando y por consiguiente tales compuestos se los denomina aquí con frecuencia como poliligandos. De entre los grupos que pueden estar presentes en los monómeros con los que pueden prepararse los polímeros reactivos al metal, pueden mencionarse grupos tales como carboxilo; sulfonilo; hidroxilo enólico e hidroxilo alcohólico; carbonilo; amino primario; amino secundario; amino terciario; amino terciario cíclico; tioéter; imino; imino sustituido y tioalcohol.

Como es sabido, algunos de estos grupos forman enlaces covalentes y otros forman enlaces coordinados con el metal que forma parte de los anillos de quelato. Existen quelatos en los que las valencias del metal son todas covalentes, ó todas coordinadas ó mixtas. En los quelatos mas comunes existen enlaces covalentes mixtos y coordinados y por lo tanto se prefiere en general que las estructuras quelantes del poliligando sean de un tipo tal que formen quelatos en los que el metal va unido a los átomos adyacentes del anillo quelato a través de un enlace covalente y otro coordinado. Ejemplos de estructuras quelantes (ó grupos polidentatos) incluyen los siguientes conocidos que pueden unirse al resto de la molécula de poliligando de cualquier manera adecuada, quedando entendido siempre que hay al menos dos estructuras quelantes por molécula de poliligando: grupo beta-cetoaciloxi; δ -hidroxi-benzoilo, grupos salicilato, grupos $\alpha : \beta$ -dihidroxi sustituidos, grupo $\alpha : \beta$ dioxima, ácido tioacético y ésteres y éteres del mismo, ácido α -aminosulfónico, δ -hidroxiquinolina, δ -aminofenol, δ -nitrofenol, δ -aminotiofenol, etilendiamina, aminas $\alpha : \beta$ -di-secundarias del tipo $\text{RNH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHR}$, aminas $\alpha : \beta$ -diterciarias del tipo $\text{R}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NR}_2$, $\alpha - \beta$ -ditioéteres del tipo $\text{R-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-R}$,

grupo oxalilo, grupo α -hidroxioxima, grupo β -diceto, incluyendo las mono y dioximas, y grupos salicilidenimino.

Con el fin de ejemplificar monómeros que contienen tales poliligandos, pueden mencionarse los polímeros preparados a partir de monómeros específicos tales como la hidracida metacrílica, el ácido acriloiliminodiacético, el 5-aliloximetil-8-quinolinol, el ácido N-formilamido-acrílico; la 4-ciclopenteno-1,3-diona, la diacetona acrilamida; el acrilato de 3-(2-hidroxi-3-naftoiloxi) propilo; ó el salicilato de (meta)acriloximetilo y que se han comprobado que son útiles. Son particularmente útiles los copolímeros derivados de la metacrilato de 2-acetoacetoxietilo. Aunque para muchos fines puede prepararse un copolímero satisfactorio con sólo dos monómeros, entra dentro del ámbito de nuestra invención el proporcionar un copolímero derivado de uno de dos monómeros. Así, por ejemplo, el uso de dos monómeros que no contengan grupos reactivos metálicos en unión con un monómero que contenga un grupo quelante, proporciona a menudo un terpolímero útil para una finalidad específica de espesamiento ó gelificación de un medio acuoso. Alternativamente, a veces pueden emplearse terpolímeros en alternativa que comprenden dos polímeros derivados de dos monómeros que comprenden diferentes grupos metálicos reactivos como una ventaja en el control de las velocidades de espesamiento ó gelificación de los sistemas acuíferos.

Hemos comprobado igualmente que algunas propiedades de algún sistema acuífero espesado ó gelificado, por ejemplo, la resistencia al agua de dicho sistema, pueden mejorarse si se utiliza como agente espesante ó gelificante un material copolimérico soluble en agua y dispersible formado

por un copolímero como anteriormente se ha descrito y otro polímero que es menos soluble en agua que los copolímeros descritos hasta ahora y que se deriva de un monómero que es insoluble en agua ó soluble en ella sólo en ligera medida, por ejemplo, alrededor del 10 % peso/peso.

En consecuencia, en una ulterior realización de nuestra invención, proporcionamos una composición copolimérica que comprende una composición copolimérica de materia tal como la descrita anteriormente y que comprende además un material polimérico que es menos soluble en un medio acuoso que dicha composición copolimérica anteriormente descrita. La elección del material polimérico original en dichas composiciones evidentemente vendrá dictada por la naturaleza y solubilidad de la composición copolimérica tal como anteriormente se ha descrito. Ejemplos típicos de monómeros a partir de los cuales puede prepararse el polímero adicional incluyen, por ejemplo, los alquil(met)acrilatos, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, la vinilpiridina, el cloruro de vinilideno, el estireno, el acrilonitrilo, los alquilviniléteres, el acetato de alilo, los maleatos de dialquilo ó los fumaratos de dialquilo.

Hemos comprobado igualmente que la capacidad de espesar ó gelificar los sistemas acuíferos por materiales que se presentan naturalmente ó por derivados de los mismos, mejoran si estos materiales que se presentan naturalmente ó sus derivados se hacen reaccionar con monómeros que sean capaces de formar los copolímeros de nuestra invención.

En consecuencia, en otra realización mas de nuestra invención, proporcionamos una composición de materia copolimérica soluble en agua ó dispersible que comprende una

composición de materia copolimérica tal como anteriormente -
se describe y que comprende además un material polimérico -
que se presenta naturalmente un derivado del mismo capaz de
5 que se presentan naturalmente ó sus derivados son perfecta-
mente conocidos e incluyen, por ejemplo, las gomas hidrofíli-
cas tales como los galactomananos, entre los que la goma -
guar y la goma de algarrobilla son ejemplos típicos. Otros -
materiales similares incluyen los polisacáridos y los deriva-
10 dos de los hidratos de carbono tales como las gomas xantan -
preparadas por la transformación microbici del material de -
hidrato de carbono. Ejemplos típicos de estos derivados son
los productos preparados a partir de glucosa por tratamiento
con microorganismos del género Xanthomonas por ejemplo, la -
15 planta patógena Xanthomonas campestris. Otros derivados ade-
cuados de materiales que se presentan naturalmente incluyen
los derivados solubles en agua de la celulosa, por ejemplo,
la hidroxietilcelulosa.

Los materiales poliméricos de nuestra invención -
20 pueden prepararse por los procesos conocidos en los que dos
ó mas monómeros se hacen reaccionar para preparar copolíme-
ros aleatorios de bloque ó de injerto. Así, nuestros copolí-
meros pueden prepararse haciendo reaccionar un primer monóme-
ro soluble en agua con al menos otro monómero mas que se ca-
25 racteriza por el hecho de que lleva un grupo que es capaz de
reaccionar con un ión metálico ó puede convertirse en una -
forma capaz de reaccionar con un ión metálico. Por ejemplo,
la acrilamida puede reaccionar con la metacriloil-acetona en
condiciones polimerizantes para proporcionar un copolímero -
30 de la poliacrilamida y la poli(metacriloil-acetona). La pro-

porción de los polímeros individuales en el copolímero es --
simplemente cuestión de elección y depende fundamentalmente
de la finalidad para la que se va a utilizar el copolímero --
pero hemos comprobado que los copolímeros en los que las can-
5 tidades del polímero que contiene un grupo capaz de reaccio-
nar con un ión metálico están en la gama de hasta un 20 % so-
bre base molar, del copolímero, son muy satisfactorios cuan-
do se utilizan como agentes espesantes ó gelificantes en los
sistemas con base de agua. Igualmente pueden prepararse ter-
10 polímeros. Así, por ejemplo, la acrilamida, la metacrilatoil-a-
cetona y un tercer monómero tal como el acrilónitrilo ó el -
metilmetacrilato pueden ser copolimerizados. La cantidad de
polímeros derivados de dicho tercer monómero no es excesiva-
mente crítica, excepto en la medida en que no debe encontrar-
15 se en una proporción tal que el terpolímero sea insoluble en
el sistema con base de agua en el que se va a utilizar, y ho-
mos comprobado que se obtienen terpolímeros satisfactorios --
cuando el componente polimérico derivado del tercer monómero
existe en los terpolímeros en una cantidad de hasta un 25 %
20 molar del terpolímero.

En un procedimiento en alternativa de preparación
de muestras composiciones un polímero soluble en agua y pro-
formado de tipo sintético ó de los que se presentan natural-
mente puede hacerse reaccionar con un monómero ó compuesto --
25 que contenga un grupo capaz de reaccionar con un metal. Así,
por ejemplo, un grupo quelante unido a un grupo funcional en
un compuesto puede hacerse reaccionar con un material polimé-
rico soluble en agua. Este tipo de preparación puede tipifi-
carse por la transesterificación de un copolímero soluble en
30 agua de la N-vinilpirrolidona y el metacrilato de hidroxieti-

lo con acetoacetato de etilo. Los materiales que se presentan naturalmente, tales como la goma guar ó el almidón pueden también modificarse por procesos adecuados para formar composiciones según nuestra invención. Así, por ejemplo, una mezcla de acrilamida y metacriloil-acetona pueden co-injertarse al polímero natural para proporcionar un copolímero de injerto.

Como se ha indicado anteriormente las composiciones poliméricas de nuestra invención son apropiadas para espesar composiciones acuíferas y en consecuencia proporcionamos una composición acuífera que comprende una cantidad de una composición polimérica según nuestra invención suficiente para aumentar la viscosidad de dicha composición acuífera. La cantidad de la composición polimérica utilizada para cualquier fin particular puede determinarse adecuadamente por simple experimentación. En los casos en los que sólo se desea un pequeño aumento en la viscosidad de una composición acuífera son adecuadas cantidades de copolímeros de hasta aproximadamente un 3 % del peso total de la composición, pero si se desea, pueden utilizarse cantidades aún mayores, por ejemplo, de hasta un 10 % aproximadamente. El grado de espesamiento por una cantidad de copolímero queda influido también, en cierta medida, por el peso molecular del copolímero utilizado. Así, el material polimérico de peso molecular relativamente bajo, por ejemplo, del orden de 10.000 a 200.000, proporcionará productos menos viscosos que otro en el que se utiliza un peso igual de un copolímero en el que el peso molecular del material polimérico es de 1.000.000 ó incluso más. Estos polímeros de elevado peso molecular son preferidos para muchos fines ya que proporcionan soluciones relati-

5 vamente mas viscosas por unidad de peso de copolímero utilizado. Además de su capacidad para aumentar la viscosidad de las composiciones acuíferas, las composiciones poliméricas de materia según nuestra invención comprenden el menos un grupo capaz de reaccionar con un ión metálico y también de formar complejos metálicos. Estos complejos metálicos son nuevos y en consecuencia proporcionamos complejos metálicos en los que el componente orgánico de los mismos se deriva de copolímero según nuestra invención. El componente orgánico de tales complejos dependerá de la naturaleza del grupo metálico reactivo en el copolímero per, en algunos casos puede obtenerse una gama de complejos en los que el componente metálico sea diferente. Hemos hallado que estos complejos metálicos pueden prepararse haciendo reaccionar un copolímero soluble en agua de nuestra invención, con una solución acuosa de una sal metálica apropiada. Esta reacción se efectúa convenientemente a la temperatura del ambiente, aunque también pueden utilizarse temperaturas superiores e inferiores si así se desea. Entre la gama de metales que forman complejos metálicos cuando reaccionan con nuestros copolímeros, pueden mencionarse los compuestos solubles en agua derivados del zinc, el cerio, el aluminio, el uranio, el titanio, el circonio, el plomo, el estaño, el vanadio, el manganeso, el hierro ó el cromo. Son muy útiles los complejos que comprenden cromo.

10
15
20
25
30 Los mencionados derivados metálicos de los copolímeros de nuestra invención se ha comprobado que son agentes útiles para gelificar sistemas acuíferos, particularmente los sistemas que contienen un electrolito. Escogiendo de manera apropiada el copolímero y la sal metálica hemos prepara

do una gama de gels derivados de sistemas con base de agua -
en los que los gels se forman en diferentes períodos de tiem-
po que varían desde pocos segundos a varias semanas después
de la adición de un copolímero y una sal metálica al sistema
5 acuífero. En consecuencia, proporcionamos un gel, tal como -
anteriormente se describe, de un sistema acuífero, preferen-
temente un sistema que contiene un electrolito, caracteriza-
do por el hecho de que dicho gel comprende un complejo metá-
lico derivado de una composición copolimérica de materia se-
10 gún nuestra invención. La cantidad de complejo metálico uti-
lizado en la preparación del mencionado gel dependerá en -
cierta medida del grado de gelificación que se desea y en -
cierta medida, de la naturaleza del sistema acuífero y el ti-
po de complejo metálico que se utilice. Para muchos fines se
15 obtienen gels útiles cuando la cantidad del complejo metálico
en el sistema que se trata se encuentra en la gama de 0,1 a
10 % peso/peso, y mas generalmente de 0,5 a 5 % peso/peso, -
del peso total del sistema que se trata y del complejo metá-
lico. Los complejos metálicos descritos anteriormente son es-
20 pecialmente útiles para la preparación de gels en sistemas -
acuíferos que comprenden sales inorgánicas, por ejemplo, sa-
les que liberan oxígeno tales como el nitrato de amonio, el
nitrato de sodio ó el nitrato de calcio. Así, son particular-
mente adecuados para preparar composiciones explosivas tales
25 como los agentes acuosos gelificados para voladuras. Estos -
agentes son mas fáciles de preparar en la medida en que el -
agente gelificante es soluble en agua y no necesita estar hi-
dratado como en los casos de los agentes acuosos gelificados
para voladuras, denominados con frecuencia, en la técnica an-
30 terior, pastas explosivas. En consecuencia, en otra realiza-

ción mas de nuestra invención proporcionamos una composición explosiva acuifera gelificada que comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y que desprende oxígeno; agua; al menos un combustible; y un agente gelificante que comprende al menos un complejo metálico derivado de un compuesto metálico y un material copolimérico según nuestra invención.

En general, excepto la matriz del gel, estos explosivos acuíferos son del tipo convencional.

Las sales que desprenden oxígeno apropiadas para uso en composiciones explosivas que comprenden agentes gelificantes derivados de nuestras composiciones copoliméricas, son de los tipos convencionales que se utilizan en composiciones explosivas. Así, pueden ser, por ejemplo, nitratos inorgánicos, cloratos y percloratos y mezclas de los mismos. Preferimos que el material de la sal que desprende oxígeno se escoja entre los nitratos de los metales alcalinos y alcalinotérreos ó el amonio y entre ellos preferimos el nitrato de sodio, el nitrato de calcio y el nitrato de amonio. La cantidad de sal que desprende oxígeno en tales composiciones no es excesivamente crítica; hemos comprobado que son satisfactorias composiciones que contengan cantidades de sales liberadoras de oxígeno de un 50 a un 90 % peso/peso de la composición total, y se prefieren cantidades de un 65 a un 85 % peso/peso. El tamaño y forma de la partícula de la sal que desprende oxígeno no es crítico y es algo perfectamente conocido por la técnica de la fabricación del nitrato de amonio; son satisfactorios los polvos y las partículas en pepitas.

La proporción de agua en tales composiciones suele ser suficiente para disolver al menos parte de la sal orgánica que desprende oxígeno y al menos parte de cualquier com-

5 bustible soluble en agua que pueda estar presente. Preferen-
temente la cantidad de agua presente puede constituir de un
5 a un 35 % peso/peso de la composición total, pero la canti-
dad presente no debe superar el límite explosivo de la compo-
sición. Preferimos que la cantidad de agua se encuentre en -
la gama de un 5 a un 25 % peso/peso de la composición total
y mas preferentemente en la gama de un 8 a un 17 % peso/peso
de la composición total.

10 Cuando hacemos referencia a los combustibles ó ma-
teriales combustibles en estas composiciones gelificadas, -
nos referimos a sustancias que son estables en tales composi-
ciones explosivas, es decir, que antes de la detonación, du-
rante la preparación y almacenamiento, la sustancia es quími-
camente inerte al sistema. Dichas sustancias deben ser com-
15 bustibles y su naturaleza física debe ser tal que pueda ser
incorporada a nuestras composiciones de manera que se distri-
buyan uniformemente a través de las composiciones. Estos com-
bustibles son perfectamente conocidos en la técnica y pueden
ser orgánicos e inorgánicos y también pueden derivarse de -
20 animales y plantas.

Los combustibles empleados por las composiciones -
preparadas por el proceso de esta invención pueden ser, por
ejemplo, combustibles auto-explosivos, combustibles carboná-
ceos no-explosivos, combustibles no-metálicos ó metálicos y
25 mezclas de los tipos mencionados de combustibles. Pueden va-
riar ámpliamente. Entre los ejemplos de combustibles auto-ex-
plosivos se incluyen uno ó mas nitratos orgánicos, nitrocom-
puestos y nitraminas tales como el trinitrotolueno, la ciclo-
tri(ó tetra)metilenti(ó tetra)nitramina, el tetrilo, el te-
30 tranitrato de pentaeritritol, la nitrocelulosa calidad explo

siva y el nitroalmidón.

El combustible autoexplosivo puede encontrarse, -- por ejemplo en cualquiera de las formas conocidas, en copos, en cristales ó en pastillas. En general, puede utilizarse - hasta un 35 %, y preferentemente de un 10 a un 30 % en peso, según el peso de la composición de combustible auto-explosivo.

Combustibles solubles en agua apropiados son las - sustancias orgánicas solubles en agua, por ejemplo, la úrea, los hidratos de carbono tales como los azúcares ó las melazas, los alcoholes ó glicoles solubles en agua, las colas ó mezclas de las mismas.

Convenientemente, la proporción del combustible soluble en agua de tales composiciones explosivas se encuentra en la gama de 0,8 a 20 % peso/peso de la composición total. Se prefieren cantidades de un 4 a un 7% peso/peso de la composición total.

Pueden escogerse adecuados combustibles insolubles en agua ó escasamente solubles en agua, entre materiales - inorgánicos tales como el azufre, el aluminio, el silicio, - el ferrosilicio, el ferrofósforo, el magnesio, el estaño, el boro, las mezclas de los mismos, por ejemplo mezcla de aluminio con ferrosilicio, ó materiales orgánicos, por ejemplo, carbón vegetal finamente dividido, antracita, gilsonita, asfalto, fuel-oil, materiales celulósicos tales como el serrín, ó productos cereales tales como harinas, dextrinas ó almidones. Cuando el combustible inorgánico es un metal, se encuentra preferentemente en forma granulada ó en polvo, variando el tamaño de partícula desde vasta, por ejemplo que se retiene en un tamiz malla 30 a muy fina, por ejemplo, que pasa -

5 por un tamiz malla 325. Este metal granulado ó en polvo puede encontrarse en forma de partículas discretas de forma regular, pero son también satisfactorios los polvos metálicos en los que el metal se encuentra en forma de partículas de forma irregular, ó en copos, en forma de agregados de partículas ó copos. Los combustibles preferidos son los polvos metálicos. El combustible metálicos mas preferido es el aluminio. La proporción de combustibles no metálicos insolubles - en agua ó escasamente solubles en agua en tales composiciones puede encontrarse adecuadamente en la gama de 1 a un 10 % peso/peso de la composición total, y se prefieren composiciones y cantidades de un 4 a un 7 % peso/peso de las composiciones totales. La proporción de combustibles metálicos insolubles en agua, cuando existen en tales composiciones, pueden llegar hasta un 25 % peso/peso y se prefieren cantidades en la gama de un 0,5 a un 20 % peso/peso de las composiciones totales.

10 Cuando se desea, se puede añadir a las composiciones explosivas en pasta anteriormente descritas, en cantidades expresadas en partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla final, otros aditivos convencionales que se utilizan en los explosivos en pasta. Estos aditivos pueden incluir, por ejemplo, agentes antiespumantes, por ejemplo el antihexanol, en cantidades que varían, por ejemplo, de 0 a 0,1 parte, surfactantes, por ejemplo, surfactantes no-iónicos, tales como el óxido de alquileno, condensados de fenoles ó amidas, de 0 a 5 partes. Cuando se desee a tales composiciones pueden añadirse sensibilizantes en forma de gas ó mezclas de gas tales como aire. Así, puede añadirse en forma de aire ó gas inyectado ó agitado, que puede añadirse como -

aire ó gas encapsulado ó unido a la superficie del material
particulado. Como alternativa, si se desea, puede generarse
en la composición por medios conocidos un gas, por ejemplo,
tal como el nitrógeno ó el dióxido de carbono. También pue-
den añadirse a las composiciones explosivas otros sensibili-
zantes en forma de polvos metálicos modificados. Estos pol-
vos metálicos modificados incluyen, por ejemplo, el producto
de reacción del polvo de aluminio con los ácidos de resina,
la resina ó los derivados de los mismos. Si se desea, pueden
también añadirse a las composiciones explosivas agentes geli-
ficantes adicionales ya conocidos en la técnica anterior. Es-
tas composiciones explosivas pueden prepararse por medios -
convencionales. Así, por ejemplo, conviene preparar una mez-
cla previa de las sales que desprenden oxígeno y de los com-
bustibles insolubles en agua si se utilizan tales combusti-
bles. A estas mezclas previas pueden añadirse entonces una -
solución acuosa que comprende el grueso del agua en la que -
se hayan disuelto previamente para formar una mezcla cuales-
quiera combustibles solubles en agua, si se utiliza y el ma-
terial copolimérico según nuestra invención. Ato seguido -
puede añadirse a la mezcla descrita arriba y mezclarse con -
ella, una solución acuosa del compuesto metálico en el resto
del agua, para formar un producto gelificado. La proporción
de agente gelificante en tales composiciones explosivas, pue-
de encontrarse convenientemente en la gama de 0,1 a 5 % peso/
peso, y mas generalmente en la gama de 0,2 a 3 % en peso de
la composición. Estas composiciones que comprenden nuestros
agentes gelificantes son mas fáciles de preparar que las com-
posiciones similares de la técnica anterior, ya que los com-
ponentes del agente gelificante son solubles en agua y se ge

neran in situ para formar una matriz. Al contrario de las -
composiciones de la técnica anterior, que utilizan goma guar,
no se necesita prehidratación de los agentes gelificantes. -
Por otra parte, las composiciones explosivas que se acaban -
5 de describir son notablemente superiores a las composiciones
de la técnica anterior en cuanto a resistencia a la degrada-
ción del almacenamiento y en cuanto a resistencia a la lixi-
viación de los componentes cuando las composiciones están en
10 contacto con medios acuosos por ejemplo, cuando están en con-
tacto con agua en un orificio de barreno, cuando se utilizan
en procesos de voladuras y, por consiguiente, permiten que -
se obtengan perfeccionamientos en los procesos de voladuras.
Utilizando las composiciones explosivas anteriormente descri-
tas, se puede ahora realizar operaciones de voladura en zo-
15 nas en las que, hasta ahora, debido a la presencia de agua -
en tales zonas, había sido difícil detonar composiciones ex-
plosivas de tipo similar. Dado que las composiciones polimó-
ricas de nuestra invención proporcionan un medio por el que
las composiciones explosivas acuíferas pueden convertirse en
20 forma de gel muy estable, son extremadamente útiles para pre-
parar explosivos gelificados que pueden envasarse y utilizar
se convenientemente en forma de orificios para barreno de pe-
queño diámetro en las operaciones de voladura.

Nuestra invención se ilustra a continuación, aun-
25 que de forma no limitativa, por los ejemplos siguientes, en
los que todas las partes y porcentajes lo son en peso, a me-
nos que se indique de otro modo. El ejemplo 40 es comparati-
vo y escapa al ámbito de nuestra invención.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción dotado de condensador de reflujo, un orificio de entrada y salida de gas, medios de agitación y medios de calentamiento se introdujeron acrilamida (532 partes), metacriloil-acetona (13 partes), agua (800 partes), una solución acuosa al 30 % de amoníaco (13 partes), una solución acuosa al 0,25 % de sulfato de cobre (11 partes), una solución acuosa al 10 % de sulfato de amonio (60 partes). Los componentes fueron agitados y calentados a 65° C después de lo cual se hizo burbujear a través de la mezcla una corriente de dióxido de carbono durante 15 minutos, seguida por una corriente de nitrógeno durante el mismo tiempo. Se añadió a la mezcla agitada una solución acuosa al 2 % de persulfato de amonio (8 partes) y se continúa la agitación durante 30 minutos, tiempo durante el cual aumentó la viscosidad de la mezcla. A continuación se añadió agua (3.500 partes) a la mezcla agitada al ritmo de 30 partes por minuto para proporcionar una solución acuosa de un copolímero que contenía poliacrilamida y poli(metacriloil-acetona).

La metacriloil-acetona utilizada en este ejemplo se preparó de este modo: Sodamida (84 partes) y dietiléster anhidro (640 partes) se refluieron durante una hora y a continuación se enfriaron a la temperatura del ambiente. A continuación se añadió una mezcla de acetona (108 partes) y dietiléter (108 partes) durante un período de 5 minutos seguido por la adición de una mezcla de metilmetacrilato (90 partes) y dietiléter (108 partes). La mezcla resultante se refluó con agitación durante 2 horas. La mezcla resultante de reacción se mantuvo durante 16 horas a la temperatura del am

biente y a continuación se vertió en una mezcla de ácido
clorhídrico concentrado (165 partes), hielo (900 partes), se
parándose de ella la capa de éter. La capa de éter se lavó -
5 con una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 5 % (1000
partes) y acto seguido se lavó con agua (1.000 partes). La -
capa de éter lavada se secó sobre sulfato de sodio anhidro y
a continuación se destiló y se fraccionó a presión reducida.
La fracción que hervía a 57° C. y a una presión de 3 mm. Hg
se identificó por análisis elemental, espectroscopía infra-
10 rroja y resonancia magnética nuclear, como metacrilóil-aceto
na.

EJEMPLO 2

Se repitió el proceso general del ejemplo 1, pero
15 en el presente ejemplo se incluyó, como monómero de materia
prima adicional acrilonitrilo (10 partes). Se obtuvo así una
solución acuosa de un terpolímero conteniendo poli(acrilamida,
poli(metacrilóil-acetona) y poli(acrilonitrilo).

EJEMPLO 3

Este ejemplo demuestra la capacidad de nuestro co-
polímero de actuar como agente espesante. A 99 partes de --
agua se añadió una parte de un copolímero de poli(acrilamida,
poli(metacrilóil-acetona) y poli(metil-metacrilato) en una -
25 relación molar de 88,5 : 0,5 : 11. La mezcla se agitó y se -
comprobó que la relación resultante tenía una viscosidad de
130 centipoises a 22° C. medida con un viscosímetro Brook-
field. En condiciones similares una solución al 3 % de un co
polímero de poli(acrilamida, poli(metacrilóil-acetona) y poli
30 acrilonitrilo en una relación molar de 100 : 10 : 5 en agua

tenía una viscosidad de 126 centipoises.

EJEMPLOS 4 A 18 INCLUSIVOS

5 En estos ejemplos se demuestra la gelación de una
solución acuosa conteniendo un electrolito por tratamiento -
de la misma según nuestra invención con un copolímero y un -
compuesto metálico. En el método general utilizado se añadie
ron a 100 partes de una solución acuosa de nitrato de amonio,
ó una mezcla de amonio y nitrato de sodio, 10 partes de una
10 solución acuosa conteniendo 1,5 partes de un copolímero se-
gún nuestra invención. A la mezcla resultante se añadió en-
tonces 0,1 partes de un compuesto metálico disuelto en 0,9 -
partes de agua y la totalidad se agitó entonces con el fin -
de formar entonces una mezcla homogénea gelificada. En la Ta
15 bla 1 el copolímero A era un copolímero de poliacrilamida y
poli(metacriloil-acetona) en una relación molar de 97,5 : 2,5;
el copolímero B era un terpolímero de poliacrilamida, poli(me
tacriloil-acetona) y poliacrilonitrilo en una relación molar
de 100 : 2,5 : 2,5 ; y el copolímero C fue un terpolímero de
20 poliacrilamida, poli(metacriloil-acetona) y polimetilmetacri
lato en una relación molar de 87 : 3 : 10. En cada uno de -
los ejemplos la solución acuosa que se trató contenía 60 par
tes de nitrato de amonio y 40 partes de agua. En el ejemplo
25 6, había también en la solución acuosa tratada 5 partes de -
nitrato de sodio. La Tabla 1 indica los compuestos metálicos
utilizados e incluye comentarios sobre la formación del gel.

T A B L A 1

Número de ejemplo.	Copolímero utilizado.	Compuesto metálico utilizado.	Tiempo para formar un gel después de añadir un compuesto metálico.
4	A	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 segundos, gel firme después de 15 minutos.
5	A	FeCl_3	En un plazo de 5 segundos.
6	C	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 segundos. Gel firme después de 15 minutos.
7	A	FeCl_2	2 horas.
8	A	ZnOCl_2	de 1 a 5 segundos.
9	A	VO_2	de 1 a 5 segundos.
10	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NO}_3)_6$	4 horas.
11	A	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2 semanas.
12	B	KMnO_4	antes de 1 minuto.
13	C	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	antes de 1 minuto.
14	A	$\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$	5 horas.
15	A	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 semanas.
16	A	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Antes de un minuto.
17	A	ZnCrO_4	Antes de un minuto.
18	A	$\text{UO}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$	antes de 1 minuto.

T A B L A 1

Número de ejemplo.	Copolímero utilizado.	Compuesto metálico utilizado.	Ti cc
4	A	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
5	A	FeCl_3	En
6	C	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25
7	A	FeCl_2	2
8	A	ZrOCl_2	de
9	A	VO_2	de
10	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	4 l
11	A	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2 s
12	B	KMnO_4	ant
13	C	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	ant
14	A	$\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$	5 h
15	A	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 s
16	A	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ant
17	A	ZnCrO_4	Ant
18	A	$\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_2$	ant

Tiempo para formar un gel después de añadir un compuesto metálico.

30 segundos, gel firme después de 15 minutos.

En un plazo de 5 segundos.

25 segundos. Gel firme después de 15 minutos.

2 horas.

de 1 a 5 segundos.

de 1 a 5 segundos.

4 horas.

2 semanas.

antes de 1 minuto.

antes de 1 minuto.

5 horas.

2 semanas.

Antes de un minuto.

Antes de un minuto.

antes de 1 minuto.

EJEMPLO 19

Se preparó una composición gelificada de agente para voladuras con los componentes siguientes:

5	pepitas de nitrato de amonio	660	partes
	nitrato de sodio	30	"
	polvo de aluminio	100	"
	azúcar	50	"
	agua	144,5	"
	Copolímero B del ejemplo 12	15	"
10	cloruro crómico	0,5	"

Se preparó una mezcla previa en seco del nitrato de amonio, el nitrato de sodio y el polvo de aluminio. A esta mezcla previa se añadió una solución en que el polímero de azúcar se disolvió en 140 partes de agua y la mezcla resultante se agitó hasta que se hizo una masa informe, después de lo cual se añadió a la mezcla agitada el cloruro crómico disuelto en el resto del agua, continuándose la mezcla y la agitación durante otros 30 segundos. La composición se convirtió en forma de gel en un plazo de 1 minuto aproximadamente después de haber añadido la solución de cloruro crómico. El producto así obtenido se almacenó a la temperatura del ambiente, 16 a 40° C, durante 2 semanas, plazo durante el cual no se observó en la composición ni segregación de los componentes no sinéresis. La resistencia a la lixiviación por agua de los componentes solubles en agua de la composición se probó por el procedimiento siguiente. Una cantidad de la composición que había gelificado durante 24 horas que contenía 10 g. de nitrato de amonio, se colocó en una cesta de malla y se suspendió en 200 ml. de agua a la temperatura del ambiente. A los 75 minutos el cesto y su contenido residual

se retiró del medio acuoso. El medio acuoso se retiró entonces hasta que estuvo homogéneo y se tomó del mismo una alícuota de 50 ml. analizándose su contenido de nitrato de amonio. El citado procedimiento se repitió con la composición -
5 gelificada después de que la gelación había procedido durante 1 y dos semanas. El porcentaje de nitrato de amonio retenido en la composición tratada fue el siguiente:

después de 24 horas de gelación 44 %

después de 1 semana de gelación 38 %

10 después de 2 semanas de gelación 27 %

Estos valores demostraron una mayor resistencia a la lixiviación por agua si se comparan con los resultados -
obtenidos tratando una composición similar de la técnica anterior que había sido gelificada por medio de un agente de -
15 goma guar reticulada/cromato de zinc y en la que un 28 %, un 23 % y un 23 % de nitrato de amonio se retenía después de 24 horas, 1 semana y 2 semanas de gelación, respectivamente.

EJEMPLO 20

20 Siguiendo el procedimiento general del ejemplo 19, se preparó una mezcla conteniendo 6.000 partes de nitrato de amonio, 1.070 partes de nitrato de sodio, 1.355 partes de -
agua, 450 partes de azúcar, 300 partes de azufre, 700 partes de polvo de aluminio, 100 partes de gilsonita y 100 partes -
25 del copolímero A del ejemplo 4. Se preparó una solución disolviendo 5 partes de cloruro crómico en 20 partes de agua. Utilizando el aparato descrito en los ejemplos 1 y 3 de la -
patente belga 778.210 y el procedimiento del ejemplo 4 de la patente, se bombeó la mezcla descrita anteriormente a un caudal de 70 libras/minuto a través de una manguera de carga -
30

5 hasta una mezcladora generadora de superficie interfacial ad
junta. La solución de cloruro crómico se bombeó al caudal de
150 ml/minuto y se inyectó en dicha mezcla inmediatamente an
tes de que esta última saliera de la manguera de carga y a -
través de la mezcladora de generador interfacial. La composi
ción explosiva así formada se colocó entonces en un orificio
de barrono en forma de un gel cohesivo resistente que se hi
zo detonar con éxito 4 horas mas tarde.

10 EJEMPLOS 21 A 27 AMBOS INCLUSIVE

Estos ejemplos demuestran la excelente resistencia
de una composición explosiva en pasta a la lixiviación por -
agua cuando se forma in situ en dicha composición un agente
gelificante derivado de un copolímero de nuestra invención y
15 una sal metálica soluble en agua.

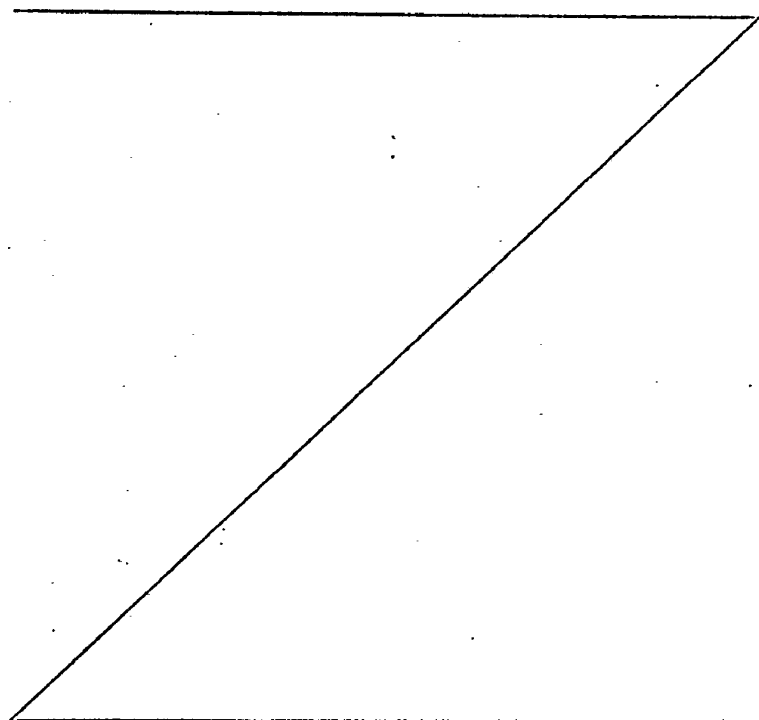
En cada ejemplo, se preparó una mezcla de nitrato
de amonio (655 partes), nitrato de sodio (30 partes), polvo
de aluminio (100 partes), azúcar (50 partes) y agua (65 par
tes). A esta mezcla se incorporó entonces uniformemente una
20 solución del tipo apropiado de copolímero, según se enumera
en la Tabla 2 y en la cantidad que se indica en la Tabla 3,
disuelto en 90 partes de agua. Se añadió entonces y se mez
cló uniformemente con la mezcla resultante una solución de -
la cantidad y el tipo apropiado de la sal metálica, según se
25 indica en la Tabla 3, disuelta en 10 partes de agua. La com
posición gelificada resultante se probó entonces a los intér
valos que se establecen en la Tabla 3 para resistencia a la
lixiviación por agua utilizando el procedimiento en el el -
ejemplo 19 explicado y en la Tabla 3 se indican los resulta
30 dos obtenidos. Los copolímeros utilizados son los siguientes:

T A B L A 2

Designación del copolímero.	Proporción molar y tipo del componente - polimérico.		
	Poliacrilamida.	Poli(metacrilolacetona).	Poli(metilmetacrilato).
A	97,5	2,5	-
C	87	3	10
D	99	1	-
E	100	5	30
F	88,5	0,5	11.

5

10



T A B L A 3

Número de ejemplo.	Designación del copolímero.	Cantidad de copolímero utilizado. (partes)	Tipo de sal metálica utilizada.	Cantidad de sal metálica utilizada. (partes)	% de nitrato de amonio retenido después de:	
					24 ho.	1 semana 2 semanas
21	A	50	Cloruro férrico	2	36	-
22	A	51	Cloruro crómico	2	47	-
23	C	10	Cloruro crómico	0,25	49	49
24	C	6	Cloruro crómico	0,25	51	43
25	D	7,5	Cloruro crómico	1	44	38
26	E	15	Cloruro crómico	0,5	37	46
27	F	15	Cloruro crómico	1	36	26

"-" en la tabla indica que no se efectuó ninguna prueba de resistencia en el momento oportuno.

T A B L A 3

Número de ejemplo.	Designación del copolímero.	Cantidad de copolímero utilizado. (partes)	Tipo de prueba
21	A	50	Clorur
22	A	51	Clorur
23	C	10	Clorur
24	C	6	Clorur
25	D	7,5	Clorur
26	E	15	Clorur
27	F	15	Clorur

"-" en la Tabla indica que no se efectuó ninguna prueba de resistencia

Tipo de sal metálica utilizada.	Cantidad de sal metálica utilizada. (partes)	% de nitrato de amonio retenido después de:		
		24 ho.	1 semana	2 semanas
Cloruro férrico	2	36	-	-
Cloruro crómico	2	47	-	-
Cloruro crómico	0,25	49	47	49
Cloruro crómico	0,25	51	43	36
Cloruro crómico	1	44	38	27
Cloruro crómico	0,5	37	46	32
Cloruro crómico	1	36	26	-

sistencia en el momento oportuno.

EJEMPLO 28

Se preparó una solución disolviendo 60 partes de -
nitrato de amonio en 40 partes de agua. La viscosidad de es-
ta solución fue de 16 centipoises a 22° C. determinada por -
un viscosímetro Brookfield. 3 partes de un copolímero de po-
liacrilamida, poli(metacrililoilacetona) y poliacrilonitrilo -
en una relación molar de 100 : 10 : 5 se disolvió en la men-
cionada solución para proporcionar una solución espesada con
una viscosidad de 206 centipoises a 22° C.

EJEMPLO 29

En un dispositivo para mezclar utilizado convencio-
nalmente para preparar composiciones explosivas se preparó -
una primera mezcla formada por 1.092 partes de nitrato de -
amonio; 1.390 partes de nitrato de calcio; 88 partes de tio-
úrea; 317 partes de agua; 478 partes de etilenglicol y 34 -
partes de copolímero B del ejemplo 12. A esta primera mezcla
se incorporó una segunda mezcla de gilsonita (6 partes); 40
partes de almidón pregelificado; polvo de aluminio finamente
dividido (40 partes), la mayor parte del cual pasaba por un
tamiz malla 325; y 120 partes de un polvo mas basto de alumi-
nio, la mayor parte del cual tenía un tamaño de partícula de
la gama 150 de malla. La mezcla resultante se transfirió a -
un dispositivo de formación de cartuchos dotado con un agita-
dor, un orificio de entrada, un orificio de salida y un pis-
tón. Se colocó un tubo de sección transversal circular con -
una longitud de 12 pulgadas y un diámetro de 1, cerrado por
un extremo y fabricado con una película formada por terefta-
lato de polietileno, de manera que su extremo abierto se co-
locara en el orificio de salida anteriormente citado. Se agi

tó la mezcla y se añadió a la mezcla a través del orificio de entrada del dispositivo una solución de 0,5 partes de cloruro crómico en 4,5 partes de agua. Después de añadir la solución de cloruro crómico se convirtió rápidamente la mezcla en forma gelificada que se destruyó por medio del pistón a través del orificio de salida en el interior de un tubo de plástico. El tubo relleno se retiró entonces del orificio de salida y se cerró entonces el extremo abierto del tubo. De la forma anteriormente descrita se preparó entonces una serie de composiciones explosivas empaquetadas. Estas composiciones empaquetadas se almacenaron a la temperatura del ambiente durante una semana durante la cual el contenido de los envases se hizo cada vez mas firme. El explosivo en cartucho así obtenido se hizo detonar entonces con éxito por medios convencionales en un orificio de barreno realizado en una cantera.

EJEMPLO 30

Este ejemplo ilustra un proceso por el que puede prepararse una solución de un copolímero conteniendo 97 partes molares de poliacrilamida y 3 partes molares de poli(2-acetoacetoxietilmetacrilato).

En un recipiente de reacción dotado de condensador de reflujo, un orificio de entrada y salida de gas y varios agitadores se cargaron 276 partes de acrilamida, 26 partes de 2-acetoacetoxietilmetacrilato, 500 partes de agua y 25 partes de un sulfato de amonio en solución acuosa al 10 %. Estos materiales se mezclaron por agitación hasta formar una solución que a continuación se diluyó añadiendo 3.200 partes de agua. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno por la mez

5 cla agitada durante 30 minutos y se mantuvo una muestra inerte en el recipiente de reacción. A la mezcla agitada a una temperatura de 21° C. se añadieron entonces 8 partes de una solución acuosa de amoníaco (peso específico 0,90) seguido por 15 partes de una solución acuosa al 1 % de sulfato de amonio. Después de efectuadas estas adiciones se continuó la agitación durante 15 minutos, guardándose la mezcla de reacción durante 12 horas, tiempo en el que la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó el máximo de 34° C. Se obtuvo de este modo una solución acuosa de un copolímero de poliacrilamida y un copolímero de poli(acetoacetoxietilmetacrilato).

10 El 2-acetoacetoximetilmetacrilato utilizado en el presente ejemplo se preparó del siguiente modo: en un recipiente de reacción dotado de medios de agitación y medios de enfriamiento se cargaron 650 partes de benceno, 680 partes de β-hidroxietilmetacrilato, 19 partes de azufre y 3 partes de trietilamina. A esta mezcla agitada se añadieron entonces gota a gota 700 partes de diceteno. Durante esta última adición del diceteno la temperatura de la mezcla de reacción estuvo por debajo de 70° C. Después de la adición del diceteno, la temperatura de la mezcla de reacción agitada se ajustó a 60° C. manteniéndose esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se retiró la mezcla de reacción y se retiró el benceno del filtrado por destilación. El residuo resultante se destiló fraccionalmente a presión reducida. La fracción del destilado que tenía una temperatura de ebullición de 97 a 100° C. a una presión de 0,5 mm. Hg se separó del resto del destilado. Por medio de análisis elemental, espectroscopio de infrarrojos y resonancia magnética nuclear se identificó esta fracción separada esencialmente como 2-acetoacetoxi-

15

20

25

30

metilmetacrilato.

EJEMPLO 31

5 Este ejemplo ilustra un proceso por el que puede prepararse un terpolímero que contenga 94 partes molares de poliacrilamida, 3 partes molares de poli(2-acetoacetoximetilmetacrilato) y 3 partes molares de poliacrilonitrilo.

10 En un recipiente de reacción dotado de reflujo, un orificio de entrada y salida de gas y medios de agitación se introdujeron 222 partes de acrilamida, 21 partes de 2-acetoacetoximetilmetacrilato, 5 partes de acrilonitrilo y 500 partes de agua. Estos materiales se mezclaron formando una solución y a continuación se añadió a la solución una solución acuosa al 10 % de sulfato de amonio (25 partes) y agua (2.750 partes), incorporándose a la misma por los medios de agitación hasta formar una mezcla. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno a través de una mezcla agitada durante 30 minutos y se mantuvo una atmósfera inerte en el recipiente de reacción. A la mezcla agitada a una temperatura de 23° C. se añadieron entonces 10 partes de una solución acuosa de amoníaco (peso específico 0,90), seguida por 15 partes de una solución acuosa al 1 % de persulfato de amonio. Después de efectuar estas adiciones se continuó la agitación durante 35 minutos, manteniéndose la mezcla de reacción durante 12 horas, tiempo durante el cual la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó un máximo de 35° C. Se obtuvo de este modo una solución acuosa de un terpolímero de poliacrilamida, poli(2-acetoacetoximetilmetacrilato) y poliacrilonitrilo.

15

20

25

EJEMPLO 32

En un recipiente de reacción dotado de compensador de reflujo, un orificio de entrada de gas, un orificio de salida de gas, medios de agitación y medios de calentamiento, se introdujeron 150 partes de agua, 10 partes de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, existente comercialmente bajo el nombre comercial registrado de "Gelvatol" 20/90, 30 partes de acrilamina y 2,2 partes de 2-acetoacetoximetilmetacrilato, agitándose estos componentes durante 30 minutos mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla para proporcionar una atmósfera inerte en el recipiente de reacción. Se calentó el contenido del recipiente a una temperatura de 40° C. y se añadieron al recipiente mezclándose con los demás componentes con agitación durante 30 minutos 10 partes de una solución acuosa 0,1 M de nitrato de amonio. El producto se enfrió a la temperatura del ambiente, obteniéndose de ese modo una composición acuosa que contenía un material polimérico formado por un acetato de polivinilo parcialmente realizado con el que había sido polimerizado un copolímero derivado de la poliacrilamida y del 2-acetoacetoxietilmetacrilato.

EJEMPLO 33

Una parte de las soluciones acuosas obtenidas en el ejemplo 32 se diluyó con agua para proporcionar una solución acuosa al 5 % del material polimérico. A 30 partes de esta solución se añadieron 10 partes de una solución acuosa al 10 % de $ZrOCl_2$ observándose que se obtenía rápidamente un producto gelificado.

EJEMPLO 34

Utilizando el aparato del ejemplo 32, se dispersaron y se hidrataron en 250 partes de agua 5 partes de goma guar. A esta dispersión agitada se añadieron entonces 30 partes de acrilamida y 2,2 partes de 2-acetoacetoxietilmetacrilato agitándose la dispersión resultante durante 30 minutos mientras se hacía pasar una corriente de gas nitrógeno a través de la dispersión, y al mismo tiempo se calentó hasta una temperatura de 40° C. Se añadieron al recipiente 5 partes de una solución acuosa 0,1 M de nitrato cérico de amonio y se mezclaron con los demás componentes por agitación durante 30 minutos. El producto se enfrió a la temperatura del ambiente obteniéndose de ese modo una composición acuosa que contenía un material polimérico que contenía goma guar con el que había sido polimerizado un copolímero derivado de la acrilamida y el 2-acetoacetoxietilmetacrilato.

EJEMPLO 35

Una parte de la solución acuosa obtenida en el ejemplo 34 se diluyó con agua para proporcionar una concentración del 3,7 % del material polimérico. A 20 partes de la composición diluida se añadieron 10 partes de una solución acuosa al 10 % de nitrato de plomo. La mezcla se agitó durante 5 minutos y a continuación se dejó estar a la temperatura del ambiente durante 24 horas, tiempo durante el cual la composición se convirtió en una forma blanda de gel.

EJEMPLO 36

Utilizando el aparato del ejemplo 32 se calentó una mezcla agitada de 75 partes de agua y 27,2 partes de N-

5 vinilpirrolidona a una temperatura de 55° C. Se hizo pasar -
entonces una corriente de nitrógeno a través de la mezcla du-
rante 35 minutos y se añadieron 0,15 partes de azobisisobuti-
ronitrilo, continuándose la agitación . A los 20 minutos co-
10 menzó la adición de una solución conteniendo 1,1 partes de -
2-acetoacetoxietilmetacrilato disuelto en 10 partes de 1 : 1
de agua y metanol. La adición de la solución se ajustó a un
caudal fijo de forma que la solución se distribuyera en un -
período de 3 horas. Los contenidos resultantes del recipien-
te de reacción se agitaron durante 30 minutos y a continua-
ción se enfriaron a la temperatura del ambiente. D este modo
se obtuvo una solución de un copolímero derivado de la N-vinil-
15 pirrolidona y 2-acetoacetoxietilmetacrilato, comprendiendo -
dicho polímero alrededor de un 17 % de poli(2-acetoacetoxi-
etilmetacrilato).

EJEMPLO 37

Una parte de la composición acuosa obtenida en el
ejemplo 36 se diluyó con agua hasta proporcionar una concen-
20 tración al 5 % del material polimérico. A 20 partes de la -
composición diluída se añadieron 10 partes de una solución -
formada por 9 partes de agua y una parte de cloruro estánni-
co. Se agitó la mezcla resultante y se dejó estar durante 30
minutos, tiempo durante el cual la mezcla se convirtió en -
25 forma de gel.

EJEMPLO 38

Se repitió el ejemplo general del ejemplo 29, ex-
cepto que la primera mezcla estaba formada por 3.600 partes
30 de cápsulas de nitrato de amonio, 1.100 partes de nitrato de

5 sodio, 300 partes de azúcar, 344 partes de agua y 606 partes
de una solución acuosa preparada con la solución del copolí-
mero obtenido en el ejemplo 30 y conteniendo 40 partes del -
copolímero descrito en el ejemplo 30; mientras la segunda -
mezcla consistía en 2.600 partes de nitrato de amonio en pol-
vo, 800 partes de polvo de aluminio, la mayor parte del cual
pasaba a través de un tamiz de malla 200, 350 partes de se-
rrín de madera y 200 partes de polvo de aluminio finamente -
10 dividido, la mayor parte del cual pasaba a través de un tamiz
de malla 325; la solución del cloruro crómico estaba formada
por 10 partes de cloruro crómico disueltas en 90 partes de -
agua. De este modo se obtuvieron una serie de composiciones
explosivas envasadas que se almacenaron a la temperatura del
ambiente durante 1 semana, tiempo durante el cual el conteni-
15 do de los envases se hizo cada vez mas firme. El explosivo -
en cartucho así obtenido se hizo detonar con éxito por me-
dios convencionales en un orificio de barreno efectuado en -
una cantera.

20 EJEMPLO 39

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 29,
excepto que la primera mezcla estaba formada por 3.600 par-
tes de cápsulas de nitrato de amonio, 1.100 partes de nitra-
to de sodio, 200 partes de azúcar y 1.100 partes de una solu-
25 ción acuosa preparada con la solución del terpolímero obteni-
do en el ejemplo 31 y conteniendo 80 partes del terpolímero
descrito en el ejemplo 31; mientras la segunda mezcla estaba
formada por 2.625 partes de nitrato de amonio en polvo, 1.000
partes de gilsonita, 300 partes de polvo de aluminio, la ma-
30 yor parte del cual pasaba a través de un tamiz malla 200, y

100 partes de almidón pre-gelificado; y la solución de cloruro crómico consistía en 20 partes de cloruro crómico disuelto en 180 partes de agua. Se obtuvo de este modo una serie de composiciones explosivas envasadas que durante el almacenamiento a la temperatura del ambiente se hicieron cada vez mas firmes. Después de guardarse durante 1 semana se detonaron con éxito los cartuchos por medios convencionales en unos orificios de barreno en roca durante una operación de perforación de tunel. Cuando la composición explosiva del presente ejemplo se examinó para probar la resistencia a la lixiviación por agua, determinada por el procedimiento que se indica en el ejemplo 19, a las dos semanas de almacenamiento se observó que se retenía el 35 % del nitrato de amonio en la composición tratada.

EJEMPLO 40

A efectos de comparación, se repitió el procedimiento general del ejemplo 24, excepto que en el presente ejemplo las 6 partes de copolímero C utilizadas en el ejemplo 24 se sustituyeron por 8 partes de una poliacrilamida comercialmente disponible, y la cantidad de cloruro crómico se aumentó a 0,5 partes. Después de 24 horas de tiempo de reacción se obtuvo una composición gomosa. Se observó que la reticulación dentro de la composición no era uniforme y además que después de almacenamiento durante dos semanas a la temperatura del ambiente era evidente que había ocurrido sinéresis y segregación del polvo de aluminio en la composición y que se había deteriorado el producto gelificado. Cuando se provó su resistencia a la lixiviación por agua se obtuvieron los resultados siguientes:

Nitrato de amonio retenido a las 24 horas	35 %
" " " a los 4 días	31 %
" " " a las 2 semanas	19 %

5

N O T A

10

15

20

25

30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente presentadas en Australia con fechas 19 de Marzo y 20 de Diciembre de 1.973, bajo los números PB.2656 y PB.6077, respectivamente, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE GELIFICACION DE COMPOSICIONES EXPLOSIVAS PORTADORAS DE AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para mejorar las características de gelificación de composiciones explosivas portadoras de agua que comprenden al menos una sal inorgánica y soluble en agua liberadora de oxígeno; al menos un combustible; y de un 5 a un 35 % en peso de agua, caracterizado porque comprende hacer reaccionar dicha composición explosiva bajo condiciones formadoras de gel con 0,1 a 5 % en peso de dicha composición de al menos un complejo órgano-metálico, preparado por un proceso que comprende los pasos de: 1.) hacer reaccionar en condiciones polimerizantes un primer monómero soluble

5 en agua con al menos un segundo monómero, que se caracteriza por el hecho de que tiene un grupo capaz de reaccionar con un ión metálico, ó que puede convertirse en una forma capaz de reaccionar con un ión metálico, opcionalmente en presencia de al menos un segundo material seleccionado entre el grupo formado por monómeros que son sólo escasamente solubles en agua y material polimérico, durante un tiempo suficiente para formar un copolímero soluble al menos en parte en un medio acuoso; y 2.) formar un complejo haciendo reaccionar el copolímero así obtenido con un ión metálico hasta que se obtenga un complejo órgano-metálico.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición explosiva comprende primeramente al menos una sal liberadora de oxígeno seleccionada entre el grupo formado por el nitrato, clorato y perclorato de amonio, los nitratos, cloratos y percloratos de metal alcali no, y los nitratos, cloratos y percloratos de metales alcali notérreos, presentes en una cantidad de 50 a 90 partes; en -
15 segundo lugar, agua presente en una cantidad de 5 a 25 partes; en tercer lugar, al menos un combustible seleccionado entre el grupo formado por los combustibles solubles en agua presente en una cantidad de 0,8 a 20 partes, los combustibles no metálicos escasamente solubles en agua y los combustibles no metálicos insolubles en agua presentes en una cantidad de 1 a 10 partes y los combustibles metálicos insolubles en agua presentes en una cantidad de 0,5 a 25 partes; y
20 en el que dicha composición explosiva se hace reaccionar con 0,2 a 3 partes de dicho complejo órgano-metálico, expresándose se todas las partes en peso por 100 partes en peso de dicha
25 composición explosiva.
30

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal liberadora de oxígeno se selecciona entre el grupo formado por el nitrato amónico, el nitrato sódico y el nitrato cálcico.

5 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque la sal liberadora de oxígeno constituye del 75 al 85 % en peso de dicha composición explosiva.

10 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el agua constituye de un 8 a un 17 % en peso de dicha composición explosiva.

15 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el complejo órgano-metalico es el producto de reacción de una sal crómica y un copolímero que comprende unidades "mer" de acrilamida y unidades "mer" de metacriloilacetona ó metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, y en el que las unidades "mer" de acrilamida constituyen de un 95 a un 99 % molar de dicho copolímero.

20 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el complejo órgano-metalico es el producto de reacción de una sal crómica y un terpolímero que comprende en primer lugar unidades "mer" de acrilamida; en segundo lugar, unidades "mer" de uno de los miembros del grupo formado por la metacriloilacetona y el metacrilato de 2-acetoacetoxietilo; y en tercer lugar, unidades "mer" de uno de los miembros del grupo formado por el
25 acrilonitrilo y el metacrilato de metilo, y en el que las unidades "mer" de acrilamida constituyen de un 70 a un 96 % molar de dicho terpolímero.

8a.- Procedimiento para mejorar las características de gelificación de composiciones explosivas portadoras de agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 30 OCT. 1974

ICI AUSTRALIA LIMITED.

ARMERIZ ACEDO Y CUNDE
p. p. Firmador: L. Goñi Ferrández

