

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 325**

51 Int. Cl.:

C06B 21/00 (2006.01)

C06B 23/00 (2006.01)

C06B 45/10 (2006.01)

F42B 33/06 (2006.01)

A62D 3/02 (2007.01)

A62D 3/30 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009** **E 09382190 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 2305624**

54 Título: **Dispositivo explosivo autodegradable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2018

73 Titular/es:

MAXAMCORP HOLDING, S.L. (100.0%)
Avda. del Partenón 16 - 5a Pl.
28042 Madrid , ES

72 Inventor/es:

BOTIJA GONZALEZ, JOSÉ MANUEL y
BEITIA GOMEZ DE SEGURA, FERNANDO MARÍA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 654 325 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

Dispositivo explosivo autodegradable

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a la remediación de explosivos que no se han detonado, en particular, a la degradación de formulaciones explosivas conformados que comprenden un explosivo molecular por medio de su descomposición físico-mecánica y, si se desea, la conversión del explosivo molecular en un compuesto seguro o aceptable desde el punto de vista medioambiental.

Antecedentes de la invención

En la producción de formulaciones explosivas para sondeos sísmicos, así como en la producción de dispositivos militares (por ejemplo, minas antitanque, minas antipersona, bombas, etc.) y en iniciadores, se emplean habitualmente compuestos basados en grupos nitro (nitroderivados), ésteres nitrato (nitroésteres) y nitraminas. Los ejemplos representativos de dichos compuestos incluyen la nitroglicerina, nitroglicol, 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), tetranitrato de pentaeritrol (PETN), octogeno o ciclotetrametilnitramina (HMX), ciclonita o ciclo-1,3,5-ciclotrimetilen-2,4,6-trinitramina (RDX), etc. Estos compuestos pueden emplearse por sí solos o combinados entre sí o con otros materiales no explosivos, dependiendo de sus aplicaciones previstas. Como ejemplo, el uso de mezclas de TNT/PETN (pentolita) y TNT/RDX (composición B) es habitual en sondeos sísmicos.

Los sondeos sísmicos, por ejemplo, los realizados para exploraciones de gas y petróleo, habitualmente se llevan a cabo bajo condiciones complejas y, a veces, las cargas explosivas empleadas no se detonan debido, por ejemplo, a fallos en el sistema de iniciación. Como resultado, las cargas explosivas no detonadas pueden permanecer enterradas en el suelo o en el subsuelo, pero contienen compuestos potencialmente explosivos que pueden ser detonados de modo accidental, con el riesgo resultante para personas y animales. Además, debido a su composición química, dichos compuestos (nitroderivados, nitroésteres y nitraminas) pueden generar un grave problema medioambiental.

Las formulaciones explosivas previstas para sondeos sísmicos tienen algunas características particulares puesto que, por una parte, deben mantener sus características explosivas durante al menos 6 meses desde el momento de haber sido colocadas en el subsuelo y, por otra parte, si no se detonan, sus características explosivas deben desaparecer al final de un periodo de tiempo determinado de modo que no puedan ser posteriormente iniciadas o detonadas debido a un estímulo externo, reduciendo así el riesgo para la población de una detonación accidental. No obstante, dado que los componentes explosivos más utilizados, tales como nitroderivados, nitroésteres y nitraminas, tienen una semivida de más de 20 años, el riesgo latente para las personas es muy alto.

La retirada de explosivos que no se han detonado es un trabajo muy complejo y peligroso y, a veces, casi imposible. Para este objetivo se han desarrollado varios métodos y sistemas para la degradación de composiciones explosivas no detonadas (remediación).

Algunos de dichos métodos para la degradación de composiciones explosivas no detonadas comprenden el uso de microorganismos capaces de descomponer dichos compuestos explosivos (biorremediación) que se incorporan en la formulación explosiva para su fabricación (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 7.240.618). Sin embargo, el uso de microorganismos da lugar a una serie de inconvenientes económicos y tecnológicos, puesto que las formulaciones explosivas que se emplean en general en sondeos sísmicos se preparan fundiendo el explosivo molecular a una temperatura alta (cerca de 100 °C) que puede provocar la descomposición de todos o de una gran parte de los microorganismos, y así desaparece su capacidad para degradar los compuestos explosivos. Además, los microorganismos necesitan nutrientes disponibles para poder desarrollar su actividad; el suministro de dichos nutrientes complica el desarrollo y la producción de dichas formulaciones explosivas.

Otros métodos para la degradación de composiciones explosivas no detonadas se basan en el uso de enzimas capaces de degradar los nitroderivados o los nitroésteres. En este sentido, se conoce la capacidad de varias enzimas redox, tales como ferredoxina NADP oxidoreductasa, glutatión reductasa, xantina oxidasa y oxirasa, para convertir el TNT en 4-hidroxilamino-2,6-dinitrotolueno (4-HADNT), así como la capacidad de la PETN reductasa para degradar el PETN (documento WO 97/03201) y el TNT (documento WO 99/32636). Sin embargo, el uso de enzimas es muy delicado y presenta el inconveniente de que las enzimas pueden ser inactivadas si las condiciones del entorno alteran su conformación o su estructura secundaria, perdiendo así su capacidad para degradar dichos compuestos.

También se han descrito métodos para la degradación de composiciones explosivas no detonadas basados en el uso de reactivos químicos para la degradación de dichos compuestos explosivos (remediación química), por ejemplo, el uso de clorito de sodio para degradar RDX y HMX; no obstante, dichos métodos requieren la disolución de los reactivos y los explosivos que se van a degradar y, además, cuando el reactivo químico seleccionado es muy reactivo con los compuestos explosivos (por ejemplo, un clorito), puede generarse una composición que no es

segura tanto durante su fabricación como durante su uso.

El documento WO 2009/094715 A1 describe un cartucho explosivo que comprende: una composición explosiva; un agente desactivante que es capaz de desensibilizar la composición explosiva; y un elemento de barrera que evita el contacto entre la composición explosiva y el agente desactivante y que está adaptado para poder ser al menos parcialmente retirado durante el uso del cartucho explosivo.

Aunque existen varios métodos y sistemas para reducir el riesgo de detonación de cargas explosivas no detonadas, sigue siendo necesario desarrollar métodos y sistemas alternativos con respecto a los existentes que superen todos o algunos de los inconvenientes previamente mencionados. De forma ventajosa, dichos métodos y sistemas deben permitir, además de la descomposición de la carga explosiva no detonada, la conversión de los compuestos explosivos en compuestos inertes y/o su degradación con el fin de reducir o eliminar la contaminación ambiental provocada por dichos compuestos.

15 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo esquemático de un dispositivo explosivo proporcionado por esta invención que comprende una cubierta (2) provista de orificios laterales (3) para alojar la formulación autodegradable de la invención (1) y en donde se aloja un sistema de iniciación o detonador (4).

La figura 2 es un dibujo esquemático de una variante del dispositivo explosivo proporcionado por esta invención mostrado en la figura 1 en el que los orificios (3) de la cubierta (2) que aloja la formulación autodegradable de la invención (1) están sellados con un material poroso al agua o soluble en agua (3').

La figura 3 es una gráfica que muestra la tasa de degradación del TNT en una disolución acuosa con polvo de hierro (Fe^0) en diferentes cantidades.

La figura 4 es una gráfica que muestra la tasa de degradación del PETN en una disolución acuosa con polvo de hierro (Fe^0) en diferentes cantidades y a diferentes valores de pH.

30 Descripción detallada de la invención

La presente descripción proporciona una formulación explosiva conformada autodegradable sustancialmente exenta de sales oxidantes hidrosolubles, en lo sucesivo denominada la formulación autodegradable de la invención, que comprende:

- al menos un explosivo molecular, y
- entre 0,2% y 1% en peso con respecto al peso total de la formulación explosiva de un polímero hinchable en agua.

De modo más específico, la presente invención se dirige a un dispositivo explosivo autodegradable según se define en la reivindicación 1, que comprende la formulación autodegradable mencionada anteriormente.

Las referencias en la presente a "la formulación de la invención" deben entenderse como "la formulación comprendida en el dispositivo de la invención".

La presente invención también se dirige a un método para autodegradar la formulación de la invención según se define en la reivindicación 14, comprendiendo dicho método poner en contacto el polímero hinchable en agua con agua, de modo que el polímero absorbe el agua y aumenta su volumen, provocando una descomposición o una ruptura de la formulación autodegradable.

Tal como se emplea en la presente, la expresión "sustancialmente exento de sales oxidantes hidrosolubles" significa que la formulación autodegradable de la invención carece, o contiene una cantidad igual o menor que 1% en peso con respecto al peso total de la formulación explosiva de la invención, de una o más sales oxidantes completa o parcialmente hidrosolubles empleadas en la producción de formulaciones explosivas, por ejemplo, nitratos, cloratos y percloratos de amonio, o de metales alcalinos o alcalinotérreos, y sus mezclas. En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención contiene una cantidad igual o menor que 0,5% en peso con respecto al peso total de la formulación explosiva de la invención, de dichas sales oxidantes; preferiblemente, la formulación autodegradable de la invención carece de dichas sales oxidantes completa o parcialmente hidrosolubles empleadas en la producción de formulaciones explosivas.

El término "conformado", en el sentido utilizado en la presente descripción, significa que la formulación autodegradable de la invención tiene una configuración espacial o tridimensional determinada, por ejemplo, cilíndrica, etc., en la que sus componentes están unidos mediante fuerzas cohesivas y/o adhesivas.

De forma similar, tal como se emplea en la presente, el término "autodegradable", aplicado a una formulación explosiva, significa que dicha formulación explosiva se convierte en una formulación no explosiva o en una formulación que es menos explosiva por sí misma debido a la acción del polímero hinchable en agua.

5 Un "explosivo molecular", en el sentido utilizado en esta descripción, se refiere a un explosivo en el que los elementos esenciales (combustible y oxidante) están contenidos dentro de la misma molécula (documento US 4.718.953). Los ejemplos ilustrativos no limitantes de explosivos moleculares que pueden estar presentes en la formulación autodegradable de la invención incluyen nitroderivados, por ejemplo, 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), hexanitroestilbeno, hexanitrozobenceno, diaminotrinitrobenceno, triaminotrinitrobenceno, etc., nitroésteres, por ejemplo, nitroglicerina, nitrocelulosa, tetranitrato de pentaeritrol (PETN), dinitrato de etilenglicol (EGDN), etc.; nitraminas, por ejemplo, ciclonita o ciclo-1,3,5-ciclotrimetilen-2,4,6-trinitramina (RDX), octogeno o ciclotetrametilnitramina (HMX), 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina, hexanitrohexaazaisowurtzitanato (CL-20), nitroguanidina, etc.

15 En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un único explosivo molecular. En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende dos o más explosivos moleculares.

20 En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un explosivo molecular seleccionado del grupo de explosivos moleculares que consiste en TNT, hexanitroestilbeno, hexanitrozobenceno, diaminotrinitrobenceno, triaminotrinitrobenceno, nitroglicerina, nitrocelulosa, PETN, EGDN, RDX, HMX, 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina, nitroguanidina, CL-20, y sus mezclas. En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende una mezcla de TNT y PETN (TNT/PETN) conocida como pentolita, o una mezcla de TNT y RDX (TNT/RDX) conocida como composición B.

25 Además del explosivo molecular, la formulación autodegradable de la invención comprende un polímero hinchable en agua.

30 Tal como se emplea en la presente, la expresión "polímero hinchable en agua" se refiere a un polímero hidrosoluble o hidrófilo que, en contacto con el agua, es capaz de absorberla y aumentar su volumen hasta que alcanza un volumen final mayor que su volumen inicial. La afinidad de dicho polímero por el agua y su capacidad de absorberla y de aumentar su volumen tiene un efecto mecánico sobre la formulación autodegradable (conformada) de la invención, puesto que el aumento del volumen del polímero hinchable en agua provoca una descomposición o una ruptura de la formulación autodegradable de la invención que, así, se hace insensible al detonador. Por tanto, dicho polímero hinchable en agua actúa como un agente de hinchamiento y es responsable de la descomposición físico-mecánica de la formulación autodegradable de la invención. En general, la humedad real del suelo o del subsuelo, así como la inclemencia de la meteorología (por ejemplo, lluvia, nieve, etc.), proporciona la cantidad suficiente de agua para que el polímero hinchable en agua aumente su volumen y ejerza su acción de hinchamiento provocando la descomposición o la ruptura física-mecánica de la formulación autodegradable de la invención y, en consecuencia, su degradación; no obstante, si es necesario, se puede incluir un depósito o una fuente de agua en la formulación autodegradable de la invención o en el dispositivo explosivo que contiene la formulación autodegradable de la invención, de modo que, tras haber transcurrido un tiempo en el que carga explosiva no ha sido detonada, se produzca la descomposición o la ruptura físico-mecánica de la formulación autodegradable de la invención. Como alternativa, el agua puede proporcionarse mediante la irrigación o la inundación del área en la que están localizados los dispositivos explosivos no detonados que contienen la formulación autodegradable de la invención, de modo que se produzca su degradación.

50 La iniciación correcta de los explosivos requiere que el elemento iniciador o detonador esté en contacto directo con el explosivo que se va a iniciar. Si el explosivo que se va a iniciar se descompone o no está firmemente en contacto con el detonador, no se iniciará. El explosivo descompuesto con un alto contenido en agua, absorbida por el polímero hinchable en agua, está igualmente desensibilizado frente a estímulos por impacto o fricción, lo cual evita su detonación.

55 El polímero hinchable en agua está en contacto estrecho y directo con la formulación autodegradable de la invención, formando un ensamblaje; de forma similar, si se desea, puede incluirse el mismo u otro polímero hinchable como agente de barrera entre el agua y la formulación autodegradable de la invención que, tal como se ha mencionado previamente, siempre contendrá un polímero hinchable en agua.

60 El polímero hinchable en agua puede estar presente en la formulación autodegradable de la invención en una cantidad comprendida entre 0,2% y 1,0% en peso, preferiblemente entre 0,2% y 0,5% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

65 Los ejemplos ilustrativos no limitantes de polímeros hinchables en agua que pueden estar presentes en la formulación autodegradable de la invención incluyen polisacáridos y sus derivados, así como homopolímeros y copolímeros que consisten en polimetacrilatos, poliácridatos, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico) y poli(óxidos de alquileno).

En una realización particular, dicho polímero hinchable en agua es un polisacárido, tal como un polisacárido seleccionado del grupo que consiste en almidón, albúmina, alginato, amilosa, celulosa, gelatina, goma arábiga, goma de guar, goma de karaya, goma de tragacanto, goma de xantano, etc.

5 En una realización particular, dicho polímero hinchable en agua es un derivado de polisacárido, tal como un éster de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato etilcarbamato de celulosa, acetato ftalato de celulosa, acetato metilcarbamato de celulosa, acetato succinato de celulosa, acetato dimetilaminoacetato de celulosa, acetato etilcarbonato de celulosa, acetato cloroacetato de celulosa, acetato etiloxalato de celulosa, acetato metilsulfonato de celulosa, acetato butilsulfonato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato dietilaminoacetato de celulosa, acetato octato de celulosa, acetato laurato de celulosa, acetato p-toluolsulfonato de celulosa, acetato butirato de celulosa, etc.

15 En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un polímero hinchable en agua seleccionado del grupo que consiste en goma arábiga, goma de guar, goma de karaya, goma de tragacanto y goma de xantano, preferiblemente goma de xantano o goma de karaya. Los ejemplos 1-5 claramente demuestran la capacidad de dichos polímeros para descomponer, en un medio acuoso, formulaciones de pentolita (PETN/TNT) con forma cilíndrica; tras haber sido descompuestas, dichas formulaciones pierden su capacidad de detonación.

20 En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un único polímero hinchable en agua. En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende dos o más polímeros hinchables en agua.

25 Además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención puede contener otros componentes, por ejemplo, una cera de parafina, cuyo fin es reducir la viscosidad de la mezcla durante su procesamiento y fabricación. Dicho componente (cera de parafina) en general no produce ningún efecto sobre las características de degradabilidad de la formulación autodegradable de la invención. La cera de parafina puede estar presente en la formulación autodegradable de la invención en una cantidad comprendida entre más del 0% y 2%, preferiblemente entre 0,5% y 1% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

30 Tal como se ha mencionado previamente, la descomposición o la ruptura físico-mecánica de la formulación autodegradable de la invención provoca que sea insensible a un detonador; sin embargo, aunque se ha eliminado el riesgo de una detonación accidental, el explosivo molecular contenido en dicha formulación autodegradable de la invención (nitroderivados, nitroésteres y/o nitraminas) mantiene sus características explosivas y representa una fuente potencial de contaminación medioambiental; por tanto, sería ventajoso que la formulación autodegradable de la invención tenga un sistema que permita convertir dichos compuestos en compuestos seguros, es decir, compuestos inertes o no explosivos.

35 Por tanto, en una realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención comprende un material capaz de convertir dicho explosivo molecular en un compuesto seguro (es decir, un compuesto inerte o no explosivo). Casi cualquier material biológico y no biológico capaz de convertir dicho explosivo molecular en un compuesto seguro puede incorporarse en la formulación autodegradable de la invención para lograr el fin que se busca. Dicho material capaz de convertir el explosivo molecular en un compuesto seguro puede estar físicamente en contacto directo y estrecho con el explosivo molecular y/o con el polímero hinchable en agua para formar un ensamblaje; como alternativa, dicho material capaz de convertir el explosivo molecular en un compuesto seguro puede estar separado del explosivo molecular y/o del polímero hinchable en agua por medio de un tipo de barrera que les permita ponerse en contacto al final de un tiempo determinado si la carga explosiva que contiene la formulación autodegradable de la invención no ha sido detonada.

40 Los ejemplos ilustrativos no limitantes de materiales capaces de convertir un explosivo molecular en un compuesto seguro que puede incorporarse en la formulación autodegradable de la invención para lograr el fin que se busca incluyen reactivos químicos, por ejemplo, agentes reductores de grupos nitro, nitrato o nitramino; enzimas, por ejemplo, reductasas; o microorganismos capaces de degradar dichos nitroderivados, nitroésteres o nitraminas.

45 Por tanto, si se desea, en una realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención comprende un agente reductor del grupo nitro, un agente reductor del grupo nitrato, un agente reductor del grupo nitramino, o sus mezclas. Mediante dichos agentes reductores, los grupos nitro, nitrato o nitramino presentes en los explosivos moleculares se convierten en otros grupos funcionales que no tienen características explosivas. En esta realización particular, además de la descomposición o la ruptura físico-mecánica de la formulación autodegradable de la invención que provoca su desensibilización y evita su detonación, provocada por la presencia del polímero hinchable en agua, se produce una degradación química del explosivo molecular, con lo que pierde sus características explosivas. Así, la descomposición físico-mecánica convierte un explosivo sensible a la iniciación en un explosivo insensible a la iniciación, mientras que la descomposición química convierte el explosivo insensible a la iniciación en otro producto no explosivo.

Los ejemplos ilustrativos no limitantes de agentes reductores de grupos nitro, nitrato o nitramino que pueden estar opcionalmente presentes en la formulación autodegradable de la invención incluyen metales (por ejemplo, hierro, estaño, cinc, etc.), sales de hierro(II) (por ejemplo, sulfato ferroso, etc.), sales de estaño(II) (por ejemplo, cloruro estanoso, etc.), sales de titanio(III) (por ejemplo, cloruro de titanio(III), sulfato de titanio(III), etc.), hidróxidos (por ejemplo, hidróxido ferroso, etc.), tiosulfatos (por ejemplo, tiosulfato de sodio, etc.), sulfuros (por ejemplo, sulfuro de sodio, sulfuro de amonio, polisulfuro de sodio, polisulfuro de amonio, etc.), borano (compuesto de boro e hidrógeno), derivados o precursores de borano (por ejemplo, diborano (B_2H_6), complejos de borano-tetrahidrofurano ($BH_3 \cdot THF$), complejos de borano-sulfuro de dimetilo ($BH_3 \cdot Me_2S$), así como compuestos que generan borano o diborano en el medio de reacción, tales como, por ejemplo, $NaBH_4/I_2$, $NaBH_4/BF_3(OEt)_2$, $NaBH_4/HCl$, etc.), hidruros (por ejemplo, hidruro de litio y aluminio, etc.), etc. Dichos agentes reductores son capaces de reducir los grupos nitro, nitrato y nitramino, aunque los mecanismos de degradación son diferentes entre dichos grupos nitro, nitrato y nitramino.

La reducción del grupo nitro puede realizarse en un medio ácido, básico o neutro. Por tanto, en una realización particular, además de dicho agente reductor, la formulación autodegradable de la invención comprende un reactivo que proporciona, en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, por ejemplo, un ácido inorgánico (por ejemplo, ácido clorhídrico, etc.), un ácido orgánico (por ejemplo, ácido salicílico, etc.), una base inorgánica (por ejemplo, hidróxido de sodio, etc.), o una sal (por ejemplo, cloruro de amonio, etc.).

En general, el grupo nitro ($-NO_2$) presente en explosivos moleculares que contienen grupos nitro (nitroderivados), por ejemplo, TNT, hexanitroestilbena, hexanitroazobenceno, diaminotrinitrobenceno, triaminotrinitrobenceno, etc., se convierte en un grupo nitroso ($-NO$), produciendo un nitroso-derivado, debido a la acción de un agente reductor del grupo nitro; dicho grupo nitroso puede ser reducido, a su vez, a un grupo amino ($-NH_2$), produciendo un aminoderivado, o, como alternativa, puede sufrir una dimerización produciendo un compuesto azoico ($-N=N-$) o un compuesto hidrazoico ($-NH-NH-$) antes de su conversión en un grupo amino.

Como ilustración no limitante, la reducción de los nitroderivados a otros compuestos reducidos (nitroso-derivados, compuestos azoicos, compuestos hidrazoicos, aminoderivados) puede realizarse mediante diferentes combinaciones de medios/agentes reductores, por ejemplo, mediante un metal (por ejemplo, hierro, estaño o cinc) y un ácido inorgánico; cinc en presencia de una disolución acuosa de cloruro de amonio; cinc en presencia de una disolución acuosa de hidróxido de sodio; cinc en presencia de una disolución acuosa de un ácido orgánico (por ejemplo, ácido salicílico); sulfato ferroso; hidróxido ferroso; cloruro estanoso en presencia de un ácido inorgánico (por ejemplo, HCl); tricloruro de titanio ($TiCl_3$); sulfato de titanio(III) ($Ti_2(SO_4)_3$); tiosulfato de sodio, sulfuro o polisulfuro de sodio o amonio; o diborano.

De forma similar, el grupo éster nitrato ($-ONO_2$) presente en explosivos moleculares que contienen dichos ésteres o nitroésteres (por ejemplo, nitroglicerina, nitrocelulosa, PETN, EGDN, etc.) en presencia de un agente reductor produce un alcohol ($R-OH$) y el ion nitrito (NO_2^-) que, en último término, se reduce a amoníaco (NH_3).

En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en hierro metálico (Fe^0), sulfato ferroso, hierro metálico (Fe^0) e hidróxido de sodio, cinc metálico (Zn^0) y cloruro de amonio, cinc metálico (Zn^0) y ácido salicílico, y sus combinaciones.

Dicho agente reductor puede estar presente en la formulación autodegradable de la invención en una cantidad comprendida entre 0% y 30% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención no contiene dicho agente reductor. En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino, en una cantidad de hasta 30% en peso (es decir, en porcentaje "X" en peso, siendo $0 < X \leq 30$) con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención, generalmente entre 0,5% y 20%, de forma ventajosa entre 1% y 10%, preferiblemente entre 2% y 5% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

La formulación autodegradable de la invención puede contener entre 0% y 5% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención de un reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro. En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención no contiene dicho reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, independientemente de que la formulación autodegradable de la invención contenga o no un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino. En otra realización particular, además de dicho agente reductor, la formulación autodegradable de la invención comprende un reactivo que proporciona, en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, en una cantidad igual o menor que 15% en peso (es decir, en porcentaje "Y" en peso, siendo $0 < Y \leq 15$), preferiblemente entre 1% y 10% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

En el caso en que la formulación autodegradable de la invención contenga, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, un agente reductor y, opcionalmente, un reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, dicho agente reductor y, cuando sea apropiado, dicho reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, puede estar en

contacto directo y estrecho con el explosivo molecular y/o con el polímero hinchable en agua. Como alternativa, dicho agente reductor y, cuando sea apropiado, el reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, puede estar separado del explosivo molecular y/o del polímero hinchable en agua por medio de un tipo de barrera que les permita ponerse en contacto al final de un tiempo determinado si la carga explosiva que contiene la formulación autodegradable de la invención no ha sido detonada.

Como alternativa, en otra realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención puede contener, si se desea, una enzima capaz de degradar dicho explosivo molecular. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de enzimas capaces de degradar explosivos moleculares incluyen varias enzimas redox, tales como ferredoxina NADP oxidorreductasa, glutatión reductasa, xantina oxidasa y oxirasa, enzima capaces de convertir el TNT en 4-HADNT, la PETN reductasa capaz de degradar el PETN (documento WO 97/03201) y el TNT (documento WO 99/32636). Dicha enzima puede estar presente en la formulación autodegradable de la invención en una cantidad comprendida entre 0% y 10% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. En una realización particular, la formulación autodegradable de la invención no contiene dicha enzima. En otra realización particular, la formulación autodegradable de la invención comprende una enzima capaz de degradar dicho explosivo molecular en una cantidad de hasta 10% en peso (es decir, en porcentaje "Z" en peso, siendo $0 < Z \leq 10$) con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención, generalmente entre 1% y 5% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención.

En el caso en que la formulación autodegradable de la invención contenga, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, una enzima capaz de degradar dicho explosivo molecular, dicha enzima puede estar en contacto directo y estrecho con el explosivo molecular y/o con el polímero hinchable en agua. Como alternativa, dicha enzima puede estar separada del explosivo molecular y/o del polímero hinchable en agua por medio de un tipo de barrera que les permita ponerse en contacto al final de un tiempo determinado si la carga explosiva que contiene la formulación autodegradable de la invención no ha sido detonada.

De forma similar, en otra realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención puede contener, si se desea, un microorganismo capaz de degradar dicho explosivo molecular. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de microorganismos capaces de degradar explosivos moleculares incluyen *Pseudomonas* spp., *Escherichia* spp., *Morganella* spp., *Rhodococcus* spp., *Comamonas* spp., *Klebsiella* spp., etc. (véanse, por ejemplo, los documentos US 7.240.618, ES 2046140, ES 2083327, ES 2064287 y ES 2125193). En este caso, la disposición de los microorganismos y los nutrientes necesarios para su mantenimiento puede adoptar cualquier disposición adecuada, tal como la disposición descrita en la patente de EE. UU. 7.240.618.

Debido al hecho de que la formulación autodegradable de la invención puede contener, si se desea, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, varios componentes, tales como un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino, y, opcionalmente, un reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, o una enzima o un microorganismo capaz de degradar el explosivo molecular, la cantidad explosivo molecular presente en la formulación autodegradable de la invención puede variar dentro de un amplio intervalo, generalmente comprendido entre aproximadamente 42,0% y aproximadamente 99,8% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención, por ejemplo, entre aproximadamente 52,0% y 99,8%, o entre aproximadamente 67,0% y 99,8%, o entre aproximadamente 97,0 y 99,8%, o entre aproximadamente 99,0% y 99,8% en peso con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. Así, en la realización más simple de la invención, la formulación autodegradable de la invención formada sustancialmente por un explosivo molecular y un polímero hinchable en agua contiene entre 99,0% y 99,8% en peso, preferiblemente entre 99,0% y 99,5% en peso de explosivo molecular con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. En otra realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención comprende una cera de parafina y contiene entre 97,0% y 99,8% en peso de explosivo molecular con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. En otra realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención comprende una cera de parafina y un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino y contiene entre 67,0% y 99,8% en peso de explosivo molecular con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. En otra realización particular, además del explosivo molecular y el polímero hinchable en agua, la formulación autodegradable de la invención comprende una cera de parafina, un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino y un reactivo que proporciona, en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, y contiene entre 52,0% y 99,8% en peso de explosivo molecular con respecto al peso total de la formulación autodegradable de la invención. Los expertos en la técnica comprenderán que la cantidad de explosivo molecular en la formulación autodegradable de la invención dependerá de la presencia de otros componentes en la formulación autodegradable de la invención (por ejemplo, una cera de parafina, un agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino, un reactivo que proporciona, en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro, una enzima capaz de degradar el explosivo molecular y/o un microorganismo capaz de degradar el explosivo molecular); dicha cantidad puede ser calculada de modo convencional por los expertos en la técnica.

Tal como se ha mencionado, la invención se refiere a un dispositivo explosivo autodegradable que comprende una cubierta que contiene un espacio vacío en su interior y una formulación autodegradable de la invención depositada dentro de dicha cubierta, en el que dicha cubierta comprende uno o más, preferiblemente una pluralidad de orificios que permiten que la humedad entre en el interior de la cubierta, de modo que el polímero hinchable en agua comience la degradación o la descomposición físico-mecánica de la formulación explosiva de la invención. En otra realización particular, todos o algunos de los orificios de la cubierta están cubiertos, cerrados o sellados con un material poroso al agua o soluble en agua que permite que la humedad entre de modo que el polímero hinchable de la formulación explosiva comience la degradación o la descomposición físico-mecánica de la formulación explosiva de la invención.

Los ejemplos ilustrativos no limitantes de dichos dispositivos explosivos incluyen dispositivos explosivos para sondeos sísmicos, dispositivos explosivos militares (por ejemplo, minas antitanque, minas antipersona, granadas, bombas, etc.).

Las figuras 1 y 2 muestran ejemplos ilustrativos no limitantes de los dispositivos explosivos proporcionados por esta invención. Tal como puede observarse en dichas figuras 1 y 2, dichos dispositivos explosivos comprenden una cubierta (2) para alojar la formulación autodegradable de la invención (1) y en donde se aloja un sistema de iniciación o detonador (4). La cubierta (2) del dispositivo explosivo mostrado en la figura 1 está provista de orificios laterales (3) que permiten que la humedad entre en la formulación autodegradable, de modo que el polímero hinchable en agua comience la degradación o la descomposición físico-mecánica de la formulación explosiva de la invención en el caso de un fallo en la iniciación. En la figura 2, los orificios (3) de la cubierta (2) que aloja la formulación autodegradable de la invención (1) están sellados con un material poroso al agua o soluble en agua (3'), que igualmente permite que la humedad entre en el interior de la cubierta (2), de modo que el polímero hinchable de la formulación explosiva comience la degradación o la descomposición físico-mecánica de la formulación explosiva de la invención en el caso de un fallo en la iniciación.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben considerarse limitantes de su alcance.

Ejemplo 1: Descomposición o ruptura físico-mecánica de pentolita empleando polímeros hinchables en agua

Este ensayo se realizó para evaluar la descomposición o la ruptura físico-mecánica de composiciones de pentolita (PETN/TNT 60/40) con diferentes polímeros naturales, específicamente con goma de xantano (Rhone Poulenc Rhodopol XB-23), goma de karaya (Carob, S.A., polvo-10), goma de tragacanto (Carob, S.A., polvo) y goma de guar (Carob, S.A., 5000 cps).

Brevemente, se prepararon cilindros que contenían 165 g de pentolita/cilindro y los polímeros indicados en la tabla 1, en las proporciones y cantidades indicadas en dicha tabla. Para este fin, se añadió la cantidad de TNT según la tabla 1 y se calentó a 95 °C hasta que se fundió en un reactor provisto de una camisa de calentamiento y con agitación mecánica; después se añadió la cantidad de PETN (según la tabla 1) con la correspondiente cantidad de polímero (tabla 1) y 1,65 g de cera de parafina (Iberceras). Los componentes se agitaron hasta que se logró una mezcla homogénea que se vertió en un molde cilíndrico y se dejó enfriar, obteniéndose una composición con el porcentaje indicado en la tabla 1. Los cilindros se sumergieron en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) y se determinó el efecto obtenido sobre la integridad del cilindro en diferentes momentos. Los resultados obtenidos, expresados según el efecto observado [ninguno, 0; grietas en el cilindro, 1; y ruptura completa del cilindro, 2], el porcentaje de polímero y el tiempo durante el cual el cilindro ha sido sumergido en agua a temperatura ambiente se muestran en la tabla 2.

Tabla 1 - Composición de las formulaciones de pentolita con diferente polímeros hinchables en agua

PENTOLITA	Xantano	Guar	Tragacanto	Karaya	PETN	TNT	Cera	PETN	TNT	Cera	Polímero	total
	%	%	%	%	%	%	%	g	g	g	g	g
Referencia					59,50	39,50	1	98,18	65,18	1,65	0,00	165
+ 1% de goma de xantano	1				59,00	39,00	1	97,35	64,35	1,65	1,65	165
+ 0,5% de goma de xantano	0,5				59,25	39,25	1	97,76	64,76	1,65	0,83	165
+ 0,3% de goma de xantano	0,3				59,35	39,35	1	97,93	64,93	1,65	0,50	165
+ 0,2% de goma de xantano	0,2				59,40	39,40	1	98,01	65,01	1,65	0,33	165
+ 1% de goma de karaya				1	59,00	39,00	1	97,35	64,35	1,65	1,65	165
+ 0,5% de goma de karaya				0,5	59,25	39,25	1	97,76	64,76	1,65	0,83	165

	Xantano	Guar	Tragacanto	Karaya	PETN	TNT	Cera	PETN	TNT	Cera	Polímero	total
PENTOLITA	%	%	%	%	%	%	%	g	g	g	g	g
+ 1% de goma de tragacanto			1		59,00	39,00	1	97,35	64,35	1,65	1,65	165
+ 1% de goma de guar		1			59,00	39,00	1	97,35	64,35	1,65	1,65	165

Tabla 2 - Descomposición o ruptura físico-mecánica de pentolita debido a la acción de varios polímeros hinchables en agua

Contenido polímero (%) en	Tiempo										
	40 min	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	29 h	55 h	3 meses	5 meses	
Goma de xantano (Rhodopol XB- 23)											
1	2										
0,5		2									
0,3		2									
0,2			1	2							
Goma de karaya											
1		1			2						
0,5						1	2				
Goma de tragacanto											
1								1			
Goma de guar											
1						1					

Efecto mecánico	
Ninguno	0
Agrietado	1
Ruptura completa	2

5 Tal como puede observarse, en las condiciones ensayadas, la tasa de descomposición (ruptura físico-mecánica) de los cilindros de pentolita con los diferentes polímeros ensayados puede resumirse en el siguiente orden decreciente:

10 Goma de xantano > goma de karaya > goma de guar > goma de tragacanto

Ejemplo 2: Ruptura físico-mecánica de pentolita empleando goma de xantano (al 0,5-1%)

15 Se añadieron 64,35 g de TNT y se calentaron a 95 °C hasta que se fundieron en un reactor provisto de una camisa de calentamiento y con agitación mecánica. Después se añadieron 97,35 g de PETN con 1,65 g de goma de xantano (Rhodone Poulenc Rhodopol XB-23) y 1,65 g de cera de parafina (Iberceras). Los componentes se agitaron hasta que se logró una mezcla homogénea, que se vertió en un molde cilíndrico y se dejó enfriar, obteniéndose una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de xantano/cera: 59/39/1/1. Los cilindros obtenidos de esta manera se sumergieron en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) y se determinó el efecto obtenido sobre la integridad del cilindro en diferentes momentos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: se observó una descomposición rápida del cilindro con una ruptura completa en 40 minutos después de su inmersión en agua, generando una composición insensible al detonador.

25 Siguiendo el proceso previamente descrito, pero añadiendo 0,825 g de goma de xantano, se obtuvo una mezcla con una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de xantano/cera: 59,25/39,25/0,5/1. Los resultados obtenidos tras sumergir los cilindros obtenidos de esta manera en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) fueron los siguientes: el cilindro de pentolita se descompuso físicamente en 1 hora después de su inmersión en agua, generando una composición insensible al detonador.

Ejemplo 3: Ruptura físico-mecánica de pentolita empleando goma de karaya (al 0,5-1%)

30 Se repitió el ensayo descrito en el ejemplo 2 pero empleando goma de karaya en lugar de goma de xantano, obteniéndose una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de karaya/cera: 59/39/1/1. Los resultados obtenidos tras sumergir los cilindros obtenidos de esta manera en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) fueron los siguientes: después de 1 hora de inmersión en agua a temperatura ambiente, se detectó la aparición de grietas en el cilindro de pentolita, y al final de 4 horas se produce su ruptura completa, generando una composición insensible al detonador.

35 Siguiendo el proceso previamente descrito, pero añadiendo 0,825 g de goma de karaya, se obtuvo una mezcla con una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de karaya/cera: 59,25/39,25/0,5/1. Los resultados obtenidos

tras sumergir los cilindros obtenidos de esta manera en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) fueron los siguientes: se obtuvo la descomposición completa del cilindro de pentolita después de 29 horas de inmersión en agua, generando una composición insensible al detonador.

5 Ejemplo 4: Ruptura físico-mecánica de pentolita empleando goma de tragacanto (al 1%)

Se repitió el ensayo descrito en el ejemplo 2 pero empleando goma de tragacanto en lugar de goma de xantano, obteniéndose una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de tragacanto/cera: 59/39/1/1. Los resultados obtenidos tras sumergir los cilindros obtenidos de esta manera en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) fueron los siguientes: el cilindro de pentolita se agrieta después de 55 horas.

15 Ejemplo 5: Ruptura físico-mecánica de pentolita empleando goma de guar (al 1%)

Se repitió el ensayo descrito en el ejemplo 2 pero empleando goma de guar en lugar de goma de xantano, obteniéndose una composición en porcentaje de PETN/TNT/goma de guar/cera: 59/39/1/1. Los resultados obtenidos tras sumergir los cilindros obtenidos de esta manera en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) fueron los siguientes: el cilindro de pentolita se agrieta después de 21 horas.

20 Ejemplo 6: Degradación de TNT con Fe⁰

Se tomaron 30 ml de una disolución inicial de 80 mg de TNT en 1 litro de agua, a los cuales se añadieron 10 g de polvo de hierro (Podmet lote 2799) y la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente (TNT Fe en agua, r3, ensayo). Después de agitar durante 24 horas a temperatura ambiente, no se detectó TNT cuando se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Cuando el ensayo previamente descrito se realizó con 5 g de hierro (TNT Fe en agua, r6, ensayo) fueron necesarias 100 horas para que el TNT desapareciera.

Método de HPLC: columna SPHERISORB ODS 2 250 x 4 mm 5µ, fase: acetonitrilo-agua 62/38 (en v/v), 40 °C, flujo de 1 ml/min, presión de 106 bares, volumen de inyección de 5 µl.

30 La figura 3 muestra la tasa de degradación del TNT con polvo de hierro (Fe⁰). La tabla 3 incluye información sobre la evolución de la degradación del TNT por medio de la reducción con polvo de hierro a lo largo del tiempo en ambos ensayos.

Tabla 3 - Reducción de TNT con Fe⁰

	Aditivo	Tiempo (h)	Proporción de agua/aditivo	a.u. de TNT
TNT en agua		0		1667,57
TNT en agua	polvo de Fe	4	3	79,03
TNT en agua	polvo de Fe	24	3	0,00
TNT en agua		0		1667,57
TNT en agua	polvo de Fe	4	6	517,26
TNT en agua	polvo de Fe	24	6	113,80
TNT en agua	polvo de Fe	96	6	0,00

35 a.u.: unidades de área del detector cromatográfico

Ejemplo 7: Degradación de TNT con diferentes aditivos

40 El proceso descrito en el ejemplo 6 se repitió, pero reemplazando el polvo de hierro (Fe⁰) por:

- a) cinc/cloruro de amonio (Zn/CINH₄) a una proporción en peso de 2,5:1, a diferentes proporciones en peso de agua/aditivo (3 y 6); o por
- b) cinc/ácido salicílico a una proporción en peso de 2,5:1, a diferentes proporciones en peso de agua/aditivo (3 y 6); o por
- 45 c) sulfato ferroso (SO₄Fe) a una proporción en peso de agua/aditivo de 3.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4, que incluye información sobre la evolución de la degradación del TNT disuelto en agua utilizando varios agentes reductores (aditivos) según el contenido y el tiempo de reacción.

50 Tabla 4 - Tasa de descomposición química del TNT por diferentes agentes reductores

	Aditivo	Tiempo (h)	Proporción de agua/aditivo	a.u. de TNT
TNT en agua		0		1667,57
TNT en agua	Zn/CINH ₄ (2,5:1)	4	3	0,00
TNT en agua	Zn/CINH ₄ (2,5:1)	4	6	0,00
TNT en agua	Zn/ácido salicílico (2,5:1)	4	3	0,00
TNT en agua	Zn/ácido salicílico (2,5:1)	4	6	0,00
TNT en agua	SO ₄ Fe	4	3	0,00

Tal como puede observarse, al final de las 4 horas, todo el TNT disuelto en agua ha sido químicamente descompuesto (degradado) por cualquiera de los aditivos añadidos, independientemente de la proporción de agua/aditivo empleada.

- 5 A la vista de los ejemplos 6 y 7 (tablas 3 y 4), se observa que la tasa de descomposición química del TNT en una disolución acuosa es mayor empleando Zn/ácido salicílico (2,5:1), Zn/NH₄Cl (2,5:1) o sulfato ferroso (4 horas para la descomposición completa del TNT disuelto en agua) como reductor que empleando Fe⁰ (24-96 horas para la descomposición completa del TNT disuelto en agua que depende de la proporción en peso de agua/Fe⁰).

10 **Ejemplo 8: Degradación de PETN con Fe⁰**

Se prepararon diferentes disoluciones con una disolución inicial de 6 mg de PETN en 1 litro de agua, cambiando:

- 15 - en algunos casos, el pH de la disolución añadiendo una disolución acuosa de NaOH (al 10%) hasta que se generó una disolución con pH 8 y otra con pH 10; y
 - en otros casos, el contenido en polvo de hierro (Fe⁰) para generar una disolución con una proporción en peso de H₂O/Fe⁰ = 3 y otra disolución con una proporción en peso de H₂O/Fe⁰ = 6.

20 Las diferentes disoluciones se mantuvieron en agitación mecánica, y se tomaron muestras en diferentes momentos hasta un total de 22 días (258 horas) para analizar el PETN mediante HPLC.

Método de HPLC: columna SPHERISORB ODS 2 250 x 4 mm 5µ, fase: acetonitrilo-agua 62/38 (en v/v), 40 °C, flujo de 1 ml/min, presión de 106 bares, volumen de inyección de 50 µl.

- 25 En la figura 4 puede observarse la tasa de degradación del PETN con polvo de hierro (Fe⁰) en agua. Tal como puede observarse, cuando la proporción en peso de H₂O/Fe⁰ es de 3, la tasa de descomposición es mayor que cuando la proporción en peso de H₂O/Fe⁰ es de 6. De modo similar, en dicha figura 4 puede observarse que el PETN en agua a diferentes pH no sufre una degradación.

30 **Ejemplo 9: Degradación de PETN con Zn/CINH₄ (2,5:1)**

Se repitió el proceso descrito en el ejemplo 8, pero reemplazando el polvo de hierro (Fe⁰) por cinc/cloruro de amonio (Zn/CINH₄) en una proporción en peso de 2,5:1, a diferentes proporciones en peso de agua/aditivo (3 y 6).

- 35 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5, que muestra la información sobre la evolución de la degradación del PETN disuelto en agua utilizando Zn/CINH₄ (2,5:1) según el contenido y el tiempo de reacción.

Tabla 5 - Descomposición química del PETN por Zn/CINH₄ (2,5:1)

	Aditivo	Tiempo (h)	Proporción de agua/aditivo	a.u. de PETN
PETN		0		17
PETN en agua	Zn/CINH ₄ (2,5:1)	4	3	0,00
PETN en agua	Zn/CINH ₄ (2,5:1)	4	6	0,00

- 40 Tal como puede observarse, al final de las 4 horas, todo el PETN disuelto en agua ha sido químicamente descompuesto (degradado) por Zn/CINH₄ (2,5:1), independientemente de la proporción de agua/aditivo empleada.

- 45 A la vista de los ejemplos 8 y 9 (figura 4 y tabla 5), se observa que la tasa de descomposición química del PETN en una disolución acuosa es mayor empleando Zn/NH₄Cl (2,5:1) (4 horas para la descomposición completa del PETN disuelto en agua) como reductor que empleando Fe⁰ (6 horas para la descomposición completa del TNT disuelto en agua, a una proporción en peso de H₂O/Fe⁰ = 3).

50 **Ejemplo 10: Ruptura físico-mecánica de pentolita empleando goma de xantano (al 0,5-1%) y un tratamiento posterior con cinc/cloruro de amonio**

- 55 Se añadieron 60,23 g de TNT y se calentaron a 95 °C hasta que se fundieron en un reactor provisto de una camisa de calentamiento y con agitación mecánica. Después se añadieron 93,22 g de PETN con 1,65 g de goma de xantano (Rhone Poulenc Rhodopol XB-23), 5,9 g de cinc, 2,36 g de cloruro de amonio y 1,65 g de cera de parafina (Iberceras). Los componentes se agitaron hasta que se logró una mezcla homogénea, que se vertió en un molde cilíndrico y se dejó enfriar, obteniéndose una composición en porcentaje de PETN/TNT/Zn-NH₄Cl/goma de xantano/cera: 56,5/36,5/5/1/1. Los cilindros obtenidos de esta manera se sumergieron en agua a temperatura ambiente (18-22 °C) y se determinó el efecto obtenido sobre la integridad del cilindro en diferentes momentos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: el cilindro de pentolita se agrieta después de 20 minutos sumergido en agua y se rompe completamente al final de 40 minutos, generando una composición insensible al detonador.

60

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo explosivo autodegradable que comprende una cubierta que contiene un espacio vacío en su interior y una formulación explosiva conformada autodegradable, sustancialmente exenta de sales oxidantes hidrosolubles, depositada dentro de dicha cubierta,
- 5 en el que dicha cubierta comprende al menos un orificio para permitir que la humedad entre dentro de la cubierta, y en el que la formulación explosiva comprende:
- 10 - al menos un explosivo molecular, y
- entre 0,2% y 1% en peso con respecto al peso total de la formulación explosiva de un polímero hinchable en agua.
- 15 2. El dispositivo según la reivindicación 1, en el que dicho explosivo molecular se selecciona del grupo de explosivos que consiste en 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), hexanitroestilbeno, hexanitroazobenceno, diaminotrinitrobenceno, triaminotrinitrobenceno, nitroglicerina, nitrocelulosa, tetranitrato de pentaeritrol (PETN), dinitrato de etilenglicol (EGDN), ciclonita o ciclo-1,3,5-ciclotrimetilen-2,4,6-trinitramina (RDX), octogeno o ciclotetrametilentetranitramina (HMX), 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina, hexanitrohexaazaisowurtzitanos (CL-20), nitroguanidina, y sus mezclas.
- 20 3. El dispositivo según la reivindicación 1, en el que dicho polímero hinchable en agua se selecciona del grupo de polímeros que consiste en polisacáridos y sus derivados, homopolímeros y copolímeros que consisten en polimetacrilatos, poliacrilatos, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poli(óxidos de alquileo), y sus mezclas.
- 25 4. El dispositivo según la reivindicación 3, en el que dicho polímero hinchable en agua es un polisacárido seleccionado del grupo que consiste en almidón, albúmina, alginato, amilosa, celulosa, gelatina, goma arábiga, goma de guar, goma de karaya, goma de tragacanto, goma de xantano, y sus mezclas.
- 30 5. El dispositivo según la reivindicación 3, en el que dicho polímero hinchable en agua se selecciona del grupo que consiste en celulosa acetato, celulosa triacetato, celulosa acetato etilcarbamato, celulosa acetato ftalato, celulosa acetato metilcarbamato, celulosa acetato succinato, celulosa acetato dimetilaminoacetato, celulosa acetato etilcarbonato, celulosa acetato cloroacetato, celulosa acetato etiloxalato, celulosa acetato metilsulfonato, celulosa acetato butilsulfonato, celulosa acetato propionato, celulosa acetato dietilaminoacetato, celulosa acetato octato, celulosa acetato laurato, celulosa acetato p-toluolsulfonato, celulosa acetato butirato, y sus mezclas.
- 35 6. El dispositivo según la reivindicación 1, en el que dicha formulación explosiva comprende además un material capaz de convertir dicho explosivo molecular en un compuesto seguro seleccionado del grupo que consiste en agentes reductores de grupos nitro, nitrato o nitramino; enzimas capaces de degradar nitroderivados, nitroésteres y/o nitraminas; y microorganismos capaces de degradar nitroderivados, nitroésteres y/o nitraminas.
- 40 7. El dispositivo según la reivindicación 6, en el que dicho agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino es un metal seleccionado de hierro, estaño o cinc; una sal de hierro(II); una sal de estaño(II); una sal de titanio(III); un hidróxido; un tiosulfato; un sulfuro; un polisulfuro; borano; un derivado o precursor del borano; un hidruro; o una mezcla de dichos agentes reductores.
- 45 8. El dispositivo según la reivindicación 7, en el que dicho agente reductor de grupos nitro, nitrato o nitramino se selecciona del grupo que consiste en hierro, estaño, cinc, sulfato ferroso, cloruro estano, cloruro de titanio(III), sulfato de titanio(III), hidróxido ferroso, tiosulfato de sodio, sulfuro de sodio, sulfuro de amonio, polisulfuro de sodio, polisulfuro de amonio, borano, diborano (B_2H_6), complejos de borano-tetrahidrofurano ($BH_3 \cdot THF$), complejos de borano-sulfuro de dimetilo ($BH_3 \cdot Me_2S$), $NaBH_4/I_2$, $NaBH_4/BF_3(OEt)_2$, $NaBH_4/HCl$, hidruro de litio y aluminio, y sus mezclas.
- 50 9. El dispositivo según la reivindicación 6, en el que la formulación explosiva comprende además un reactivo que proporciona, tras ponerse en contacto con el agua, un medio ácido, básico o neutro.
- 55 10. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en hierro metálico (Fe^0), sulfato ferroso, hierro metálico (Fe^0) e hidróxido de sodio, cinc metálico (Zn^0) y cloruro de amonio, cinc metálico (Zn^0) y ácido salicílico, y sus combinaciones.
- 60 11. El dispositivo según la reivindicación 1, en el que la formulación explosiva comprende además una enzima capaz de degradar dicho explosivo molecular.
- 65 12. El dispositivo según la reivindicación 1, en el que la formulación explosiva comprende además un microorganismo capaz de degradar dicho explosivo molecular.
13. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que todos o algunos de dichos orificios

están sellados con un material poroso al agua o soluble en agua que permite que la humedad entre dentro de la cubierta.

5 14. Un método para autodegradar una formulación explosiva conformada autodegradable sustancialmente exenta de sales oxidantes hidrosolubles, que comprende:

- al menos un explosivo molecular, y
- entre 0,2% y 1% en peso con respecto al peso total de la formulación explosiva de un polímero hinchable en agua;

10 comprendiendo dicho método poner en contacto el polímero hinchable en agua con agua, de modo que el polímero absorbe el agua y aumenta su volumen, provocando una descomposición o una ruptura de la formulación autodegradable.

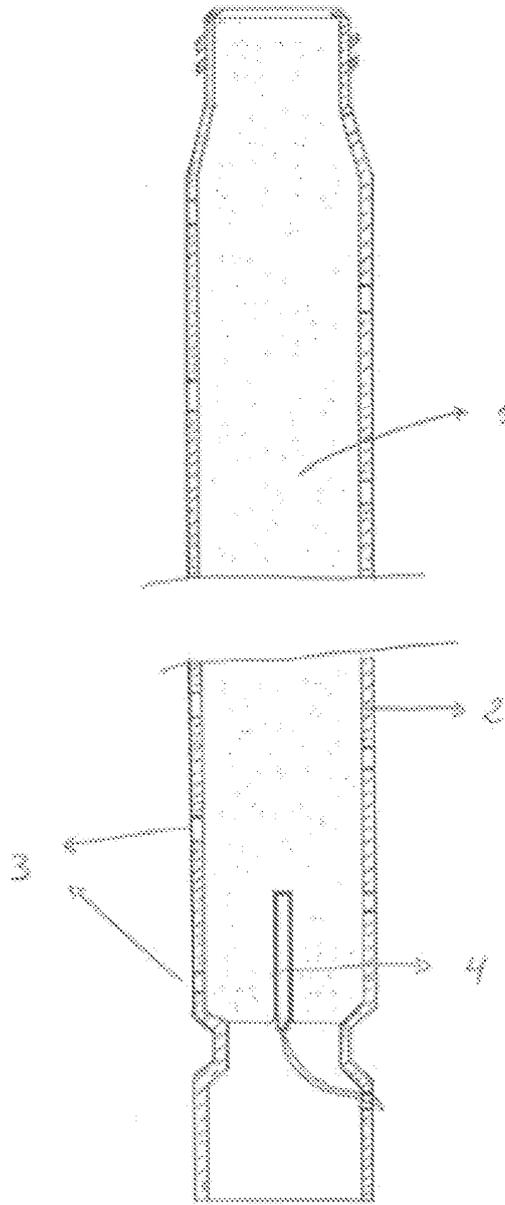


Figura 1

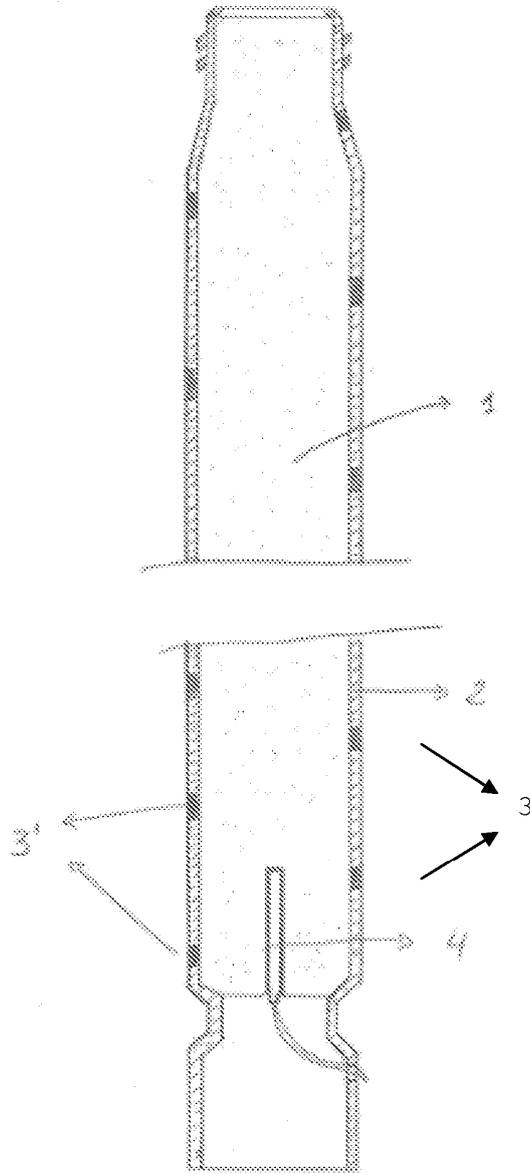


Figura 2

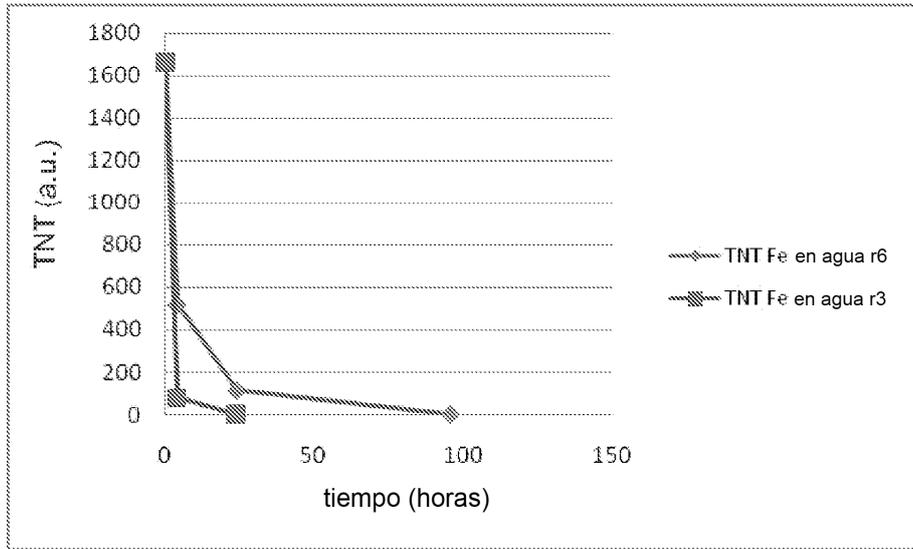


Fig. 3

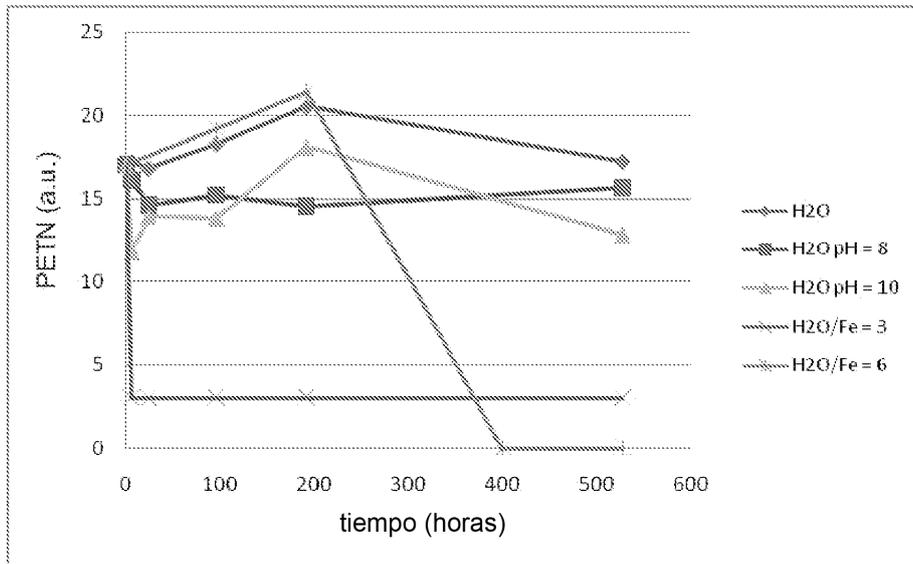


Fig. 4