



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 372**

51 Int. Cl.:

F41H 5/04 (2006.01)

F42D 5/045 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

A62D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06743961 .2**

96 Fecha de presentación : **23.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1883778**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2008**

54

Título: **Mitigación de impulsos de presión.**

30

Prioridad: **23.05.2005 GB 0510490**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2011

73

Titular/es: **FLEXIBLAST Pty. Ltd.**
Ground Floor 100 Ipswich Road
Woolongabba, QLD 4102, AU

72

Inventor/es: **Leivesley, Sally;**
Green, Anthony y
Sampson, Tim

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 354 372 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).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un nuevo material que se utiliza como mitigador de presión, p. ej., como barrera para proteger ventanas. En particular, la invención se refiere al uso de geles de agua para formar un material que puede mitigar las consecuencias de una explosión y/o daño causado por proyectiles.

5 El documento EP 1.229.298 describe una barrera de mitigación de impulsos de presión según la reivindicación 1, que además forma una base para el método de la reivindicación 17.

10 Desde mediados de los años noventa ha aumentado el uso de explosivos por parte de organizaciones criminales contra blancos civiles y militares en todo el mundo. Este uso provoca muertes, lesiones y la destrucción de propiedades y edificios. Anteriormente, la mitigación de explosiones dependía de la detección e inteligencia policial para proporcionar advertencias de ataques inminentes, pero los últimos sucesos evidencian que no se puede depender de las operaciones de inteligencia y policiales solas para prevenir explosiones. Asimismo, algunas explosiones son causadas simplemente por accidente, p. ej., explosiones de gas o sustancias químicas, y sería útil que las consecuencias de dichas explosiones accidentales pudiesen minimizarse.

15 La construcción convencional puede dar lugar a construcciones que soportan muchos tipos de impactos, pero incluso así resulta difícil minimizar los efectos de las explosiones. Son de particular importancia y preocupación las ventanas en edificios rascacielos. Las ventanas son una causa importante de traumatismos y lesiones causados por explosiones; el fragmento de trozos de vidrio no solamente causa la muerte sino también otros daños permanentes como pérdida de la visión, traumatismo orgánico, etc.

20 Se sabe, por lo tanto, que los edificios y en particular las ventanas, deben ser protegidos contra daños causados por explosiones con materiales que mitigan sus efectos.

Una opción para minimizar el problema de la fragmentación de cristales utiliza una película adhesiva hecha de un material compuesto de poliéster que puede aplicarse al interior de una ventana para contener los fragmentos de cristales. Dichas películas, no obstante, no previenen las lesiones causadas por fragmentos de mampostería de revestimiento o de fragmentos que caen de altura.

25 Recientemente, la mitigación de impulsos de presión ha mejorado significativamente con el uso de cortinas de red para ondas explosivas y por el retroajuste de vidrio laminado. Sin embargo, si bien las cortinas de red ofrecen cierta protección contra la fragmentación del cristal, no protegen la integridad del edificio. Además, el vidrio laminado no puede usarse a una altura mayor de aproximadamente 7 pisos, ya que disminuye el tamaño total de la ventana, es decir, no se fragmenta. Esto es potencialmente mortal para quienes están debajo en la calle.

30 Aún existe la necesidad de diseño de nuevas clases de materiales de mitigación de presión, que superen las limitaciones de cualquiera de los materiales de la presente generación y, en particular, que provean la protección contra explosiones que no impliquen ninguna amenaza. Asimismo, con el aumento de la actividad delictiva, el uso de materiales de mitigación de impulsos de presión en la construcción puede tornarse trivial y, en consecuencia, existe la necesidad de idear materiales económicos y de baja toxicidad para mitigación de impulsos de presión.

35 La presente invención ha descubierto sorprendentemente que ciertas mezclas de agua y geles (en particular geles de agua entrecruzados) son particularmente adecuadas para usar como barreras/escudos para prevenir el daño causado por explosiones. Los inventores han descubierto sorprendentemente que los geles de agua pueden formarse en estructuras que pueden tolerar sobrepresiones importantes en comparación con los materiales que se emplean actualmente en las construcciones. Sin desear estar limitados por la teoría, se contempla que la elasticidad inherente al gel de agua lo convierte en un excelente material para absorber las ondas de choque de una explosión y a la vez retener su integridad estructural. A su vez, la naturaleza acuosa del gel de agua asegura que es también capaz de resistir el calor y la llama en extinción, en particular en las repercusiones inmediatas de una explosión.

45 Además, se ha descubierto sorprendentemente que los geles de agua mitigan el daño causado por los proyectiles tales como granada de metrallas o balas. Los geles de agua son capaces de absorber las ondas de choque creadas por el proyectil a través de su elasticidad, a la vez que actúan demorando y deteniendo potencialmente el proyectil mediante efectos de fricción en toda la masa de gel. Los geles de agua sirven, por consiguiente también para proteger contra el daño de proyectiles y en consecuencia se usan como materiales a prueba de balas.

50 Los geles de agua no son en sí mismos nuevos. Las mezclas simples de agua y gelatina se conocen desde hace muchos años pero nunca antes se habían sugerido para uso en la mitigación de impulsos de presión. Los geles de agua entrecruzados se han utilizado para proporcionar biomoléculas y sustancias farmacéuticas o bien en la forma de una cápsula biológicamente degradable o en la forma de una matriz desde la cual se libera la molécula activa durante la proteólisis in vivo. Entre los reactivos de entrecruzamiento más frecuentemente citados en este sentido se encuentra el glutaraldehído (pentano-1,5-dial), que posee la fórmula química C₅H₈O₂ (véanse Yamamoto et al., (2000) J. Control. Rel. 133-142; Tabata Y., and Yoshito, I., (1989) Pharma Res., Vol 6, 422-427).

No obstante, nunca antes se habían sugerido estas estructuras para uso en la mitigación de impulsos de presión.

El uso de geles de agua solos puede no ser suficiente para tolerar presiones particularmente altas, p. ej., de grandes explosiones o de proyectiles de alta velocidad o perforaciones de blindaje, de modo que los inventores han estado buscando otras formas en las que pudiese mejorarse la fuerza de una barrera de gel de agua. Los inventores han descubierto ahora que los geles de agua pueden formarse y/o utilizarse junto con capas de partículas disruptivas para proporcionar incluso mayor protección contra el impulso de presión. Por lo tanto, formando el gel de agua en una forma particular y/o embebiendo dentro de las capas de gel de agua una pluralidad de partículas disruptivas, la composición resultante exhibe una destacada mitigación de impulsos de presión.

Sumario de la invención

Por ende, vista desde un aspecto, la invención provee una barrera mitigadora de impulsos de presión según la reivindicación 1, que comprende una capa de gel de agua, p. ej., una capa de gel de agua entrecruzado, y una capa que comprende una pluralidad de partículas disruptivas, donde dichas partículas disruptivas son esferas de cerámica sólidas.

Vista desde otro aspecto, la invención provee una barrera mitigadora de impulsos de presión que comprende una lámina de gel de agua, p. ej., una lámina de gel de agua entrecruzado, donde dicha lámina comprende una ordenación de salientes, p. ej., salientes hemisféricos, formados a partir de dicho gel de agua.

Vista desde otro aspecto, la invención provee una barrera mitigadora de impulsos de presión que comprende una lámina de gel de agua que comprende una ordenación de salientes formados a partir de dicho gel de agua y una capa que comprende una pluralidad de partículas disruptivas.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un método según la reivindicación 17 para proteger una entidad, p. ej., una estructura u organismo, de los efectos de una explosión o de los efectos del contacto con un proyectil, que comprende cubrir por lo menos una parte, preferiblemente por lo menos 10% de la misma, p. ej., toda la entidad mencionada en una barrera como se describió anteriormente.

Por mitigación de impulsos de presión se entiende, entre otros, que se reduce por lo menos uno de los efectos, preferiblemente todos los efectos de una onda explosiva, p. ej., fragmentación o colapso de edificios o vidrio, traslación de objetos dentro del edificio y efectos primarios y secundarios de incendios.

La mitigación de impulsos de presión también abarca mitigar los efectos del contacto con un proyectil, es decir, mitigar el daño potencial causado por un proyectil o en la mitigación de daño inducido por proyectiles. El proyectil puede ser, por ejemplo, una bala, un misil, granada de metralla, residuos espaciales, etc. Una barrera mitigadora de impulsos de presión es por lo tanto capaz de mitigar estos efectos.

Por entidad se entiende cualquier cosa que debe ser protegida del impacto de una explosión o de daño de un proyectil, p. ej., estructuras, organismos y el entorno físico en general.

Un organismo es una planta o animal vivo, p. ej., un ser humano. Por estructura se entiende cualquier objeto inanimado que podría protegerse contra daños explosivos, tales como construcciones (temporarias o permanentes), plantas industriales, infraestructura civil, vehículos, equipos militares, ordenadores, etc.

Por ordenación de salientes se entiende una pluralidad de salientes, preferiblemente dispuestos regularmente.

Por partículas disruptivas se entiende esferas con forma irregular o preferiblemente regular de material cerámico sólido, que pueden utilizarse junto con la capa de gel de agua para formar una barrera incluso más fuerte.

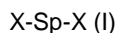
Por gel de agua se entiende una mezcla de agua y gel que forma una barrera elastomérica. El gel debe ser preferiblemente de baja toxicidad y económico de fabricar o aislar. Debe exhibir propiedades elastoméricas, tener un alto módulo elastomérico y alta ductilidad.

Los geles adecuados incluyen gelatina, geles de goma gelano, poli(gamma-bencil-L-glutamato) (PBLG), agar (preferiblemente compuesto por 70% agarosa, un sacárido de gel y 30% agarpectina), colágeno, geles de proteína, geles de polisacárido, geles de queratina, hidrogeles, ormosils (silicatos orgánicamente modificados de fórmula $(R'_nSi(OR)_{4-n})$ en la que R es típicamente un grupo alquilo y R' un grupo orgánico), sol-geles, geles de polímeros hidrófilos y geles de glucoproteína. Otros geles adecuados incluyen biogeles como carragenina, pectinas, quitosán (p. ej., quitina desacilada), alginatos (p. ej., alginato caseína de xantano), gomas de semilla, proteína de huevo g y geles de Gelacrimida. Se pueden emplear mezclas de geles.

Estos geles pueden obtenerse de fuentes comerciales. Un gel preferido es la gelatina. La gelatina preferiblemente tiene un intervalo de peso molecular de 20.000 a 300.000 D, p. ej., 20.000 a 150.000 D y puede elaborarse a partir de hidrólisis de colágeno.

La mezcla de gel de agua puede ser entrecruzada. Los agentes adecuados para efectuar el entrecruzamiento de los geles consiste en moléculas multifuncionales, p. ej., moléculas bi, tri o tetrafuncionales, capaces de entrecruzar las cadenas poliméricas del gel en cuestión. Las funcionalidades reactivas en el agente de entrecruzamiento son convenientemente las mismas y pueden separarse mediante grupos espaciadores. Dicho grupo espaciador puede preferiblemente comprender una cadena de 1 a 20 átomos, opcionalmente interrumpida por heteroátomos tales como O, N, P o S, p. ej., una cadena de alquileo, que una los grupos funcionales reactivos. Los grupos funcionales de entrecruzamiento reactivos adecuados se conocen e incluyen aldehídos, ésteres (en particular ésteres e imidoésteres de N-hidroxi succinimida), aminas, tioles, hidroxilos, haluros de ácido, vinilos, epóxidos y similares.

Por lo tanto, los agentes de entrecruzamiento pueden ser de fórmula (I)



en la que X independientemente representa el residuo de un aldehído (es decir, -COH), el residuo de un éster (es decir, -COOR) en particular ésteres e imidoésteres de N-hidroxi succinimida (-CNOR), amina, tiol, hidroxilo, haluro de ácido o vinilo, y Sp es un grupo espaciador que comprende una cadena de 1 a 100 átomos en su cadena principal, preferiblemente 1 a 50, más preferiblemente 1 a 20, p. ej., 4 a 12 átomos, especialmente 5 a 10 átomos. X puede ser también epóxido. El grupo R puede ser cualquier grupo que permita la formación de un éster que es preferiblemente lábil. R puede, por lo tanto, ser un alquilo C₁₋₂₀, un grupo N-hidroxi succinimida opcionalmente sustituido, etc.

Alternativamente, el agente de entrecruzamiento puede ser una especie multifuncional de fórmula (II)



en la que X y Sp son como se definió anteriormente, Y es un átomo de carbono, C-H o un heteroátomo tal como un átomo de nitrógeno o fósforo, y n es 3 a 5. Obviamente, el valor de n varía dependiendo de la naturaleza del átomo Y empleado, como entenderá el experto en la técnica. Por consiguiente, cuando Y es C, entonces n es 4. Si Y es C-H, entonces n es 3.

Los grupos preferidos X son grupos funcionales electrófilos tales como ésteres, ácidos carboxílicos o aldehídos o grupos nucleófilos tales como aminas e hidroxilos.

Si bien los grupos X pueden ser diferentes, es especialmente preferible que todos los grupos X sean iguales y se seleccionen entre aldehídos y ésteres, en particular imidoésteres o ésteres de N-hidroxi succinimidilo.

La cadena espaciadora es preferiblemente prácticamente lineal y está formada principalmente por átomos de carbono que pueden estar interrumpidos por heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre. Por prácticamente lineal se entiende que el brazo espaciador está libre de cadenas laterales ramificadas de tres átomos o más, es decir, el espaciador puede llevar ramificaciones de cadena corta como grupos metilo o etilo.

La cadena espaciadora es preferiblemente lineal (es decir, libre de ramificaciones) y preferiblemente está formada por una cadena principal de átomos de carbono, p. ej., una cadena principal de carbono C₁₋₄₀, preferiblemente una cadena de alquileo C₁₋₂₀ (p. ej., una cadena de metileno o un alquileo C₇₋₉).

La estructura principal puede contener uno o más grupos arilo tales como fenilo o bencilo en su longitud, (p. ej., dos grupos arilo), preferiblemente unidos a través de las posiciones 1 y 4 del anillo. Como se mencionó anteriormente, la estructura principal puede estar interrumpida por heteroátomos, p. ej., oxígeno o nitrógeno, para formar, por ejemplo, un grupo espaciador éter. Pueden estar presentes hasta 10, preferiblemente hasta 5, p. ej., hasta 3, como 1 heteroátomo. La estructura principal puede contener también grupos oxo en su longitud. Nuevamente, si bien los grupos Sp pueden ser todos diferentes, se prefiere que sean iguales.

Cuando Y es un heteroátomo, es obviamente uno que puede tener una valencia de por lo menos 3, p. ej., S, N, P.

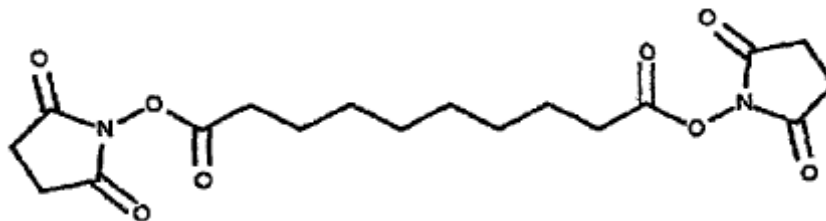
Preferiblemente, Y es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo. El subscripto n es preferiblemente 3 cuando Y es nitrógeno y 3, 4 ó 5, especialmente 4, cuando Y es fósforo.

También puede ser posible entrecruzar usando quelatos de metal funcionalizado para portar dos grupos reactivos en el ligando quelante. Por lo tanto, podría emplearse un complejo de hierro adecuadamente funcionalizado que podría tornar el material magnético.

Se prefieren en gran medida los agentes de entrecruzamiento que son ésteres biscarboxílicos. Los agentes de entrecruzamiento específicos de utilidad particular en la invención incluyen ésteres de ácido sebácico (p. ej., el éster N-succinimidilo cuya estructura se representa a continuación), suberato de disuccinimidilo, suberato de bis(sulfosuccinimidilo), imidoésteres tales como dimetil suberimidato, trissuccinimidil aminotriacetato (TSAT, Pierce

Biotechnology Inc.), ácido beta-tris(hidroximetilfosfino) propiónico (THPP, Pierce Biotechnology Inc.), bisfenol A diglicidil éter, avidin-biotina. El glutaraldehído del entrecruzador de gelatina conocido preferiblemente no se emplea.

Esquema 1. Éster bis (N-succinimidil) de ácido sebaico (SANHSE)



5 El SANHSE, en común con otros derivados de bis-succinimidilo, se sintetiza fácilmente condensando N-Hidroxisuccinimida con un ácido dicarboxílico en presencia de dicitclohexilcarboimida, donde el ácido carboxílico se selecciona para proveer un espaciador de la longitud deseada. El producto resultante contiene dos ésteres de N-hidroxisuccinimida amino-reactivos. Sin embargo, este compuesto exhibe poca solubilidad en agua. La hidrofili-
10 (y en consecuencia la solubilidad) pueden por lo tanto aumentarse por adición de un grupo sulfonato en el anillo succinimidilo. Actualmente una cantidad de entrecruzadores de bis-succinimidilo solubles en agua son comercializados por PIERCE (p. ej., Bis(sulfosuccinimidilo) suberato (BS3) o disuccinimidilo suberato (DSS).

Los geles de agua de la invención deben tener preferiblemente una tenacidad en el intervalo de 20 a 100 kPa, preferiblemente de 30 a 60 kPa.

15 Otra propiedad del gel de agua es su relajación de esfuerzos, prefiriéndose valores en el intervalo de 0,05 a 0,3 kPa. Los valores de relajación de esfuerzos superiores indican un aumento de la capacidad de tolerar la presión de impulsos.

20 La mezcla de agua y gel puede comprender por lo menos 3% en peso del gel, preferiblemente por lo menos 4% en peso de gel, especialmente por lo menos 5% en peso de gel, hasta el límite de solubilidad del gel en agua, p. ej., entre 10% en peso y 50% en peso de gel, o en el intervalo de 15% en peso a 40% en peso de gel, p. ej., 20 a 35% en peso.

La cantidad de agua presente puede, por lo tanto, ser por lo menos 40% en peso, p. ej., por lo menos 50% en peso, p. ej., 60 a 90% en peso.

25 La mezcla del agua y el gel puede lograrse a través de cualquier método conveniente, preferiblemente con agitación o sonicación para asegurar el mezclado completo. Por lo tanto, el gel caliente puede mezclarse con agua en un molde y dejarse enfriar para formar el gel de agua. El hecho de que el gel de agua se asiente, significa que puede moldearse esencialmente en cualquier forma. El agua utilizada puede ser desionizada o destilada si se desea, pero esto no es esencial. Otras fuentes de agua tales como agua corriente también pueden emplearse. El entrecruzamiento del gel de agua puede realizarse usando cualquier protocolo adecuado. Por lo tanto, el agente de entrecruzamiento podría simplemente añadirse a una concentración apropiada de una mezcla de gel de agua a un
30 pH adecuado para efectuar el entrecruzamiento. Por ejemplo, el entrecruzamiento puede efectuarse por adición de una disolución acuosa de un imidoéster soluble en agua, como dimetil suberimidato.2HCl (DMS), a gelatina en disolución acuosa, en PBS u otro tampón adecuado. Un pH apropiado para la adición estaría en el intervalo de 7,5 y 9,5, y podrían emplearse temperaturas de 20 a 40°C, p. ej., 30-35°C o 22-24°C.

35 La concentración del entrecruzador empleado puede estar entre 0,25 y 25 mM, p. ej., entre 10 y 20 mM proporcionando, en el caso de gelatina, una relación molar de grupos amino a reactivo entre 1:2 y 1:5.

40 No obstante, es de particular utilidad un proceso en el que o bien una disolución de gel de agua débil o alternativamente un monómero elastomérico soluble o su mezcla, p. ej., resilina o elastina (o análogos sintéticos de dichos monómeros) se preincuba con un agente entrecruzado, preferiblemente bajo condiciones cuidadosamente controladas de pH y temperatura. De allí en más, el material preincubado se pone en contacto con una mezcla de gel de agua de concentración mayor para completar el proceso de entrecruzamiento.

45 Por consiguiente, al agente de entrecruzamiento, p. ej., puede añadirse éster bis (N-succinimidilo) de ácido sebáico (SANHSE) a una mezcla de gel de agua de baja concentración, p. ej., 0,5 a 5% en peso de gel, preferiblemente 1 a 5% en peso, más preferiblemente 1,8 a 2,0% en peso o 2 a 4% en peso o añadirse a un monómero elastomérico soluble o su mezcla. Dicho monómero elastomérico puede estar presente en una disolución acuosa que puede preferiblemente ser de baja concentración, p. ej., 15% en peso de monómero, es decir, la concentración de monómero es menor que la concentración de gel de agua utilizada en la segunda etapa.

Puede ser conveniente disolver el agente de entrecruzamiento en un disolvente acuoso u orgánico tal como agua, metanol, acetona, DMSO o tolueno para permitir la adición. La naturaleza del disolvente empleado depende de la polaridad del agente de entrecruzamiento, como entenderá fácilmente el químico experto en la materia. También puede ser útil tamponar las mezclas de gel de agua de modo que los valores de pH puedan mantenerse durante todo el procedimiento de entrecruzamiento. El tampón PBS es adecuado para esto.

La temperatura y el pH de ambas etapas de la reacción de entrecruzamiento se controlan preferiblemente para obtener las características de entrecruzamiento deseadas en cada etapa de la reacción. La temperatura durante la etapa de preincubación es preferiblemente menor que aquella de la segunda etapa. Por lo tanto, en la preincubación, las temperaturas preferiblemente se mantienen alrededor de ambiente, p. ej., 15 a 25°C, preferiblemente 20 a 24°C, especialmente 22 a 24°C. El pH de la etapa de preincubación puede ser mayor que aquel de la segunda etapa (p. ej., hasta 1 ó 2 puntos de pH mayores), sin embargo, preferiblemente debe ser igual o menor que aquel de la segunda etapa. El pH adecuado oscila entre 6,5 y 7,5, p. ej., entre 6,8 y 7,4, p. ej., aproximadamente 7.

Después de un periodo de preincubación (p. ej., de 0,25 a 4 horas, especialmente de 20 a 45 minutos), el material preincubado puede añadirse a una mezcla de gel de agua de mayor concentración, p. ej., 20 a 50% en peso de gel, preferiblemente 20 a 40% en peso de gel, especialmente 30 a 35% en peso. El gel utilizado puede ser el mismo que aquel empleado en la primera etapa. Lo que es importante, sin embargo, es que el gel empleado en la segunda etapa posea un grupo reactivo capaz de completar la reacción de entrecruzamiento.

Por lo tanto, por ejemplo, si se emplea un éster de N-hidroxisuccinimida como el agente de entrecruzamiento, el segundo gel puede preferiblemente portar un grupo funcional lisina reactivo para completar la reacción de entrecruzamiento. Se prefiere, no obstante, que los geles empleados en ambas etapas sean iguales, p. ej., ambos gelatina.

Los intervalos de temperatura preferidos para esta etapa son 38 a 48°C y los pH preferidos son 7,0 a 9, p. ej., 7,5 a 8,7, preferiblemente 8,0 a 8,5. Para una concentración SANHSE de 0,5 mM a 5,0 mM, a pH 6,75-7,25 y a una temperatura de 18 a 22°C, el tiempo de preincubación es preferiblemente 20 a 45 minutos.

El gel de agua entrecruzado que se forma puede entonces dejarse asentar por un periodo adecuado a una temperatura inferior, p. ej., temperatura ambiente.

Por lo tanto, se provee un procedimiento para la fabricación de un gel de agua entrecruzado que comprende:

poner en contacto un gel de agua de concentración inferior o un monómero elastomérico soluble con un agente de entrecruzamiento a un primer pH y una primera temperatura para formar una muestra preincubada;

añadir dicha muestra preincubada a un gel de agua de concentración superior a una segunda temperatura y a un segundo pH, donde dicha segunda temperatura es mayor que la primera temperatura. Preferiblemente, dicho segundo pH es igual o mayor que dicho primer pH.

La cantidad de agente de entrecruzamiento requerida puede variar ampliamente, aunque la relación molar de grupos amino en la gelatina a reactivo debe ser 1:10 a 10:1 p. ej., aproximadamente 1:1. Una disolución 5mM de SANHSE en 50 ml de gelatina equivale a 1:1. La concentración máxima de agente de entrecruzamiento puede variar dependiendo de su solubilidad. Se prefiere en gran medida que las concentraciones de agentes de entrecruzamiento tales como SANHSE estén en el intervalo de 1,25 mM a 2,5 mM. Sorprendentemente, se ha descubierto que aumentar las concentraciones por encima de este intervalo no necesariamente impacta favorablemente en la fuerza final del gel y puede de hecho reducir la fuerza del gel.

Si bien el procedimiento de preincubación ofrece excelentes resultados con reactivos que son solubles en disolución acuosa, se apreciará que muchos agentes de entrecruzamiento, incluyendo por ejemplo ésteres de N-hidroxisuccinimida tales como SANHSE, tienen una muy baja solubilidad en disolución acuosa, un problema que se exacerba en presencia de altas concentraciones de un hidrogel en la fase acuosa, p. ej., 30% p/p de gelatina. Esto presenta un obstáculo muy importante al uso de dichos reactivos para entrecruzar el hidrogel debido a la rápida precipitación del reactivo. Esto a su vez lleva a gran dificultad para lograr una distribución uniforme de reactivo activo en la disolución.

El uso de una etapa de preincubación que tiene el efecto de unir el reactivo de entrecruzamiento al hidrogel propiamente dicho, p. ej., moléculas de gelatina (preferiblemente a una concentración inicial baja, p. ej., 1,8-2,0% p/p) o a un monómero elastomérico soluble permite que el reactivo previamente insoluble se lleve a la segunda etapa en forma totalmente soluble pero incluso activa. El uso de la fase de preincubación para superar la solubilidad inherentemente baja de muchos agentes de entrecruzamiento, como SANHSE, en la fase acuosa representa incluso otro aspecto de la invención. Los monómeros elastoméricos adecuados incluyen resilina y elastina o sus análogos sintéticos.

Otro método de entrecruzamiento comprende avidina y biotina. La avidina y la biotina forman el enlace no covalente natural más fuerte. Es completamente específico y con un kD de 10-15 (Green, A.J., (1966) Biochem J. 100:774-780). El entrecruzamiento de un gel de agua usando estas especies es entonces atractivo. Se requerirían dos formas de gelatina pre-reaccionada: la forma (A) – modificada con avidina y la forma (B) modificada con biotina. Cuando se requiera un gel reconstituido, las formas A y B de la gelatina pre-reaccionada se prepararían en el modo usual en disolución acuosa. Una vez que las formas A y B han sido completamente solubilizadas, se mezclan en proporciones iguales y se permite asentarse el gel. Las formas A y B de la gelatina se asociarán automáticamente unas con otras a través de la interacción de la avidina y la biotina. Esta agregación impulsada por avidina y biotina de los monómeros de gelatina producirá la creación de una fuerte red de unión semicovalente a través de la gelatina a medida que se asienta.

La biotilación de geles se lleva a cabo eficaz y simplemente usando ésteres de N-hidroxi succinimida de biotina, que es el mismo grupo funcional que se encuentra en SANHSE. La forma de éster NHS utilizada podría ser Biotina N-Hidroxisuccinimida o Éster de N-Hidroxisuccinimida de ácido Biotinamidohexanoico. Este último tiene un brazo espaciador amino caproato que sostiene la biotina a una distancia mayor de la proteína a la que está unida. También podría ser posible biotilar la gelatina usando una combinación de estos reactivos para maximizar la red semicovalente potencial formada dentro del estado de gel.

Como con SANHSE, los ésteres de Biotina NHS reaccionan fácilmente con los grupos ϵ -amino de lisina y el grupo N-terminal α -amino (si no está bloqueado) a pH 8,0-9,0.

La avidina es una glucoproteína extraída de huevos que puede unirse fácilmente a las proteínas.

Se contempla que el mezclado de los dos componentes de gelatina aquí podría tener lugar en el campo, permitiendo el fácil transporte de gel de agua en forma de polvo. Una vez que las formas A y B de la gelatina han sido preparadas, pueden liofilizarse y el polvo conservarse antes de la rehidratación y el uso.

La barrera mitigadora de impulsos de presión de la invención puede formarse a partir de una lámina de gel de agua que porta una ordenación de salientes, p. ej., salientes hemisféricos, formados a partir de gel de agua. La barrera puede, por lo tanto, tener una estructura semejante al envoltorio plástico de burbujas, donde una pluralidad de salientes hemisféricos rellenos de aire está presente en una lámina de plástico. En la presente invención, no obstante, los salientes están formados a partir del gel de agua y, en consecuencia, son sólidos. Por sólido se entiende entonces que los salientes no están rellenos de gas o líquido, en cambio, están formados por el gel de agua.

Los salientes no necesitan ser hemisféricos (aunque se prefiere), se puede emplear cualquier forma adecuada, p. ej., salientes rectangulares, hexagonales o triangulares, o mezclas de salientes de diferentes formas. El experto en la técnica apreciará que un saliente no necesita ser un hemisferio, cuadrado perfecto, etc. Los hemisferios pueden tener una forma más hemi-ovoide, tener forma de carapacho o aplanarse levemente como para dar una forma más cilíndrica o formas cónicas. No obstante, éstas estarían dentro del alcance del término hemisferio.

Los salientes pueden estar presentes en ambos lados de la lámina de gel de agua, pero preferiblemente están presentes en un lado de la lámina de gel de agua solamente. Esto permite un lado plano que puede adherirse a un sustrato. Es posible, por lo tanto, adherir dos barreras mitigadoras de presión de un solo lado a cualquiera de los lados de un sustrato de soporte, p. ej., una capa de fibra de vidrio o pieza cerámica, para formar una barrera en la que los salientes están presentes en ambos lados de un sustrato de soporte.

Los salientes están preferiblemente dispuestos en una ordenación regular, es decir, el patrón de los salientes se repite en el mismo modo. Típicamente, por lo tanto, el patrón puede implicar líneas rectas de salientes o preferiblemente una ordenación hexagonal. Idealmente, por lo tanto, la barrera comprende una ordenación de salientes bidimensional regular. En particular, si los salientes son hemisféricos, se agrupan en una geometría hexagonal.

Las dimensiones de los salientes pueden variar en amplios límites, pero pueden estar en el orden de 0,1 cm a 50 cm, p. ej., 0,5 a 10 cm, preferiblemente 0,75 a 5 cm, aproximadamente 1 cm en su diámetro más amplio (p. ej., diagonalmente para un saliente cuadrado o rectangular). Los salientes podrían tener una altura máxima de 0,1 a 25 cm, p. ej., 0,5 a 10 cm. Será posible usar una mezcla de salientes de diferentes tamaños, diferentes patrones y/o salientes de diferentes formas, aunque se apreciará que hacer todos los salientes idénticos en el mismo patrón facilita la fabricación y por ende se prefiere.

La lámina de gel de agua sobre la cual se forman los salientes puede ser tan gruesa o delgada como se desee. La lámina puede, no obstante, tener un espesor de 0,1 a 50 cm, p. ej., de 1 a 10 cm. También es posible variar el espesor de la lámina en su longitud de modo que las áreas más gruesas estén presentes en áreas donde se necesita una protección particular. La naturaleza de los salientes también podría graduarse, p. ej., con salientes grandes en determinadas áreas y salientes más pequeños en otras partes, o tal vez áreas de salientes y áreas de una simple lámina de gel de agua plana.

La lámina de gel de agua es preferiblemente plana pero puede ser curvada, si es necesario. Puede resultar ventajosa, por ejemplo, para usar una barrera cóncava o convexa o una que sea ondeada. Dichas barreras curvadas pueden ser esenciales cuando se ajusta la barrera sobre superficies curvadas.

5 La mezcla de gel de agua puede formarse en las barreras con forma que mitigan los efectos de explosión o los efectos de contacto con un proyectil usando moldes. Solo se necesita verter una mezcla de gel de agua caliente en un molde que comprende las indentaciones necesarias para formar los salientes en el gel.

Existe una relación estrecha entre la concentración de gel dentro de una barrera, el espesor de la barrera y su desempeño, p. ej., como un mitigador de impulsos de presión. El experto en la técnica podrá adaptar las concentraciones y los espesores para preparar barreras que tengan las propiedades deseadas.

10 Al dar forma al gel de agua en este modo, las láminas resultantes de gel de agua se cortan más fácilmente en una forma apropiada y son más fuertes en el sentido de que no se desgarran fácilmente. La presencia de los salientes evita la propagación de un desgarro, en particular donde los salientes están dispuestos en una ordenación hexagonal.

15 Es además una característica ventajosa de la invención que esta barrera de mitigación de impulsos de presión de gel de agua con forma pueda ser transparente.

20 En otro aspecto de la invención, la capa de gel de agua se combina con por lo menos una capa que comprende una pluralidad de partículas disruptivas. Por partículas disruptivas se entiende esferas con forma irregular o preferiblemente regular de material cerámico sólido, que se pueden usar junto con la capa de gel de agua para formar una barrera incluso más fuerte. La partícula disruptiva está preferiblemente embebida dentro de una capa de gel de agua o puede por lo menos estar en contacto con una capa de gel de agua.

Se ha descubierto sorprendentemente que una capa de gel de agua en combinación con una capa de partículas disruptivas genera incluso más mejoras en la mitigación de impulsos de presión. Las partículas disruptivas son partículas cerámicas.

25 Por cerámica se entiende material no metálico inorgánico tal como alumina, óxido de berilio, esteatita o esterito, cuyas características finales son producidas sometiendo a altas temperaturas, p. ej., en un horno. Con frecuencia, el material cerámico deriva de arcilla.

30 Las partículas cerámicas de uso en la invención pueden fabricarse como se conoce en la técnica, aunque preferiblemente se forman a partir de óxido de aluminio o nitruro de silicio. Las partículas cerámicas de óxido de aluminio pueden ser por lo menos 98%, p. ej., por lo menos 99% de alumina y pueden tener durezas Vickers de por lo menos 1300, p. ej., por lo menos 1700 Hv. Pueden también tener un módulo de elasticidad de 300 a 400 kNmm⁻², p. ej., 350 kNmm⁻², una tenacidad a la fractura de 10 a 20 MPam⁻², p. ej., 13,5 MPam⁻² y una resistencia a la rotura por compresión de 1 a 5 kNmm⁻², p. ej., 2,5 kNmm⁻².

35 Las bolas cerámicas de nitruro de silicio (Si₃N₄) pueden comprender entre 80 y 90%, p. ej., 87% de nitruro de silicio y pueden tener una dureza Vickers de por lo menos 1300, p. ej., por lo menos 1400 Hv, como 1400 a 1700 Hv. También pueden tener un módulo de elasticidad de 250 a 400 kNmm⁻², p. ej., 310 kNmm⁻², una tenacidad a la fractura de 4 a 10 MPam⁻², p. ej., 6 a 8 MP am⁻² y una resistencia a la rotura por compresión de 2 a 7 kNmm⁻², p. ej., 4 kNmm⁻².

40 Tanto el óxido de aluminio como el nitruro de silicio son inertes, no tóxicos y esencialmente no se ven afectados por el calor (funcionan a temperaturas superiores a 1000°C) convirtiéndolos en ideales para uso en las barreras de la invención. Las cerámicas también pesan considerablemente menos que el acero, típicamente 50% menos. Entonces, por ejemplo, las cerámicas de óxido de aluminio tienen una densidad de aproximadamente 3,8 a 3,9 g/cm³, y las cerámicas de nitruro de silicio tienen una densidad de aproximadamente 3,2 a 3,25 g/cm³. En contraste, el acero tiene una densidad en el orden de 7,8 g/cm³. El uso de partículas disruptivas de cerámica en oposición a partículas de acero es por lo tanto un beneficio relevante en términos del peso de la barrera. Por consiguiente, puede prepararse una barrera con el mismo rendimiento que el acero usando los geles de agua de la invención con un peso muy inferior.

Asimismo, el índice de dureza Vickers del acero es de aproximadamente 700 a 800 Hv y entonces es aproximadamente 50% menor que el de las cerámicas analizadas anteriormente.

50 El tamaño de las partículas disruptivas puede variar en gran medida. Los diámetros preferidos oscilan entre 1 mm y 50 mm, preferiblemente entre 1 y 25 mm, p. ej., entre 5 y 15 mm, especialmente 10 mm.

Preferiblemente, las partículas disruptivas tienen forma regular de modo que se agrupan usando una cantidad de espacio mínima. Las formas adecuadas incluyen cubos y cuboides, una estructura alveolar o estructuras esféricas, p. ej., ovoide o esferas. Las partículas son preferiblemente esféricas.

Ya que la capa de partículas disruptivas puede embeberse en la capa de gel de agua, si se emplean esferas como partículas disruptivas, debido al modo en que se agrupan las esferas, se puede generar una superficie de barrera que comprende una pluralidad de salientes hemisféricos como se describió precedentemente.

5 En una realización particularmente preferida, la invención provee entonces una barrera mitigadora de impulsos de presión que comprende una pluralidad de bolas de cerámica embebidas en una capa de gel de agua donde la superficie de la barrera comprende una ordenación bidimensional regular de salientes formados a partir de dicho gel de agua.

10 Pueden estar presentes una serie de capas de partículas disruptivas para maximizar la mitigación del impulso de presión. Es preferible, por ejemplo, que se utilicen 3 a 10 capas, p. ej., 3 a 5 capas. Nuevamente, si se utilizan esferas como las partículas disruptivas, éstas se agruparán para formar una estructura de capas hexagonal como se conoce.

15 El uso de partículas disruptivas en la barrera de la invención puede tener muchas ventajas. En primer lugar, cuando la barrera absorbe un impacto, las partículas disruptivas rompen en un polvo en lugar de fragmentarse. Se sabe que los materiales de blindaje convencionales se fragmentan bajo alto impacto. Si bien la bala puede ser detenida, el daño a la persona puede ocurrir debido a la fragmentación del material mitigador de presión. El uso de bolas de cerámica minimiza este riesgo, ya que no tiene lugar la fragmentación.

Además, la partícula disruptiva cerámica hecha polvo se mantiene dentro de la matriz de gel de agua.

20 A su vez, al usar una pluralidad de pequeñas partículas disruptivas en oposición a una capa continua de material, p. ej., una pieza de cerámica, la barrera permanece más fuerte después del impacto inicial. Cuando se usa una capa continua sólida junto con un gel de agua, p. ej., una pieza de cerámica en oposición a esferas cerámicas, puede debilitarse una porción más grande de la barrera después de un primer impacto. Se cree que el impulso de presión del primer impacto es transmitido por una porción (p. ej., un círculo del radio de diámetro de 10 cm) de la barrera continua, debilitando así una porción mayor de la misma. Este efecto también se observa cuando se utiliza una pluralidad de piezas cerámicas. Por consiguiente, una fractura causada por un impacto puede transferirse de una pieza a otra extendiendo el área de daño en la barrera y, en consecuencia, debilitando significativamente más allá del punto de impacto inicial.

Para capas basadas en partículas disruptivas, el daño es muy localizado, lo que significa que el resto de la barrera permanece íntegro y capaz de absorber más impactos.

30 Asimismo, el sistema de partículas disruptivas de gel de agua es inherentemente flexible. El uso de una barrera continua dura para mejorar la mitigación de impulsos de presión daría como resultado una barrera no flexible de aplicación más limitada que un material flexible como se propone en este documento.

35 El uso de partículas disruptivas combinadas con un gel de agua puede además permitir la miniaturización de la barrera para aplicaciones para proteger componentes pequeños pero vitales de aeronaves, cohetes, misiles, etc. Por lo tanto, las bolas de cerámica de 1 a 5 mm, p. ej., de 2 a 5 mm de diámetro podrían utilizarse como partículas disruptivas, preferiblemente junto con un gel de agua entrecruzado para formar una barrera mitigadora de impulsos de presión liviana.

La capa o capas de partículas disruptivas son preferiblemente hacia la superficie de la barrera que recibe el primer impacto.

40 El espesor total de la barrera mitigadora de presión puede variar dependiendo de la naturaleza de la barrera, p. ej., si se está utilizando para proteger ventanas, personas, edificios, etc. No obstante, los espesores adecuados están en el intervalo de 0,1 cm a 1 m, p. ej., 1 a 50 cm, como 1 cm a 20 cm, preferiblemente 2 cm a 10 cm.

45 Los espesores adecuados para las barreras que se utilizan en revestimientos de construcción están en el intervalo de 10 a 100 mm, preferiblemente 10 a 20 mm. Si el material se va a utilizar para cubrir ventanas, el espesor adecuado está en el intervalo de 10 a 50 mm. Si el material se utiliza en vestimenta, el espesor adecuado está en el intervalo de 10 a 70 mm.

Cuando se utiliza para proteger contra balas de alta velocidad, los espesores pueden estar en el orden de 5 a 30 cm.

50 Con el fin de proteger el material de barrera contra degradación, por ejemplo por bacterias o luz, puede ser esencial mezclar los geles de agua con agentes antibacterianos (p. ej., azida de sodio) o inhibidores de proteinasa tales como EDTA (p. ej., a una concentración de 5 mM), detergentes y/o antioxidantes como aditivos en las formulaciones de gel de agua. Otros aditivos incluyen agentes colorantes para producir un producto tintado, emulsionantes, modificadores de viscosidad, aditivos orgánicos (como goma xantano, almidón), aditivos inorgánicos (como sulfato de sodio, sales de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de amonio).

El metabisulfito y paraclorometaxileno son conservantes ventajosos.

Por ende, la capa de gel de agua en la barrera de la invención preferiblemente debe comprender por lo menos 50% en peso de componente de gel de agua, más preferiblemente por lo menos 80% en peso, especialmente por lo menos 95% en peso de gel de agua, p. ej., 98% en peso. Idealmente, la capa de gel de agua debe consistir esencialmente en agua y gel (es decir, incorporar solamente cantidades menores de impurezas o aditivos convencionales).

La barrera de la invención puede también comprender múltiples capas además de cualquier capa disruptiva. Las capas de gel de agua pueden, por lo tanto, mezclarse con otras capas de gel de agua de forma opcional y entrecruzamiento opcional con diferentes concentraciones de gel y/o con otros materiales mitigadores de presión para formar compuestos. En una realización, el método de la invención puede comprender entonces una barrera que comprende una cantidad de capas de gel de agua entrecruzadas. A su vez, en dicho diseño, la capa de gel de agua entrecruzada externa puede tener la mayor concentración de gel con concentraciones inferiores decrecientes de gel en el interior de la barrera.

Cualquier barrera de la presente invención puede comprender además otras capas que no sean de gel de agua, por ejemplo, una capa de polímero (p. ej., una capa de polietileno (LDPE, LLDPE, HDPE), polipropileno o policarbonato), una capa de metal (aluminio o acero), una capa de tela (algodón), una capa de fibra de vidrio, una capa de dilatante (p. ej., capa de polietilenglicol), una capa de cerámica o una capa de silicona, una capa de grafito, una capa compuesta de grafito/epoxi, una capa compuesta de vidrio/epoxi, una capa compuesta de resina y cianato éster (p. ej., cianato éster aromático) o mezclas de dichas capas. Una capa de fibra de vidrio y/o una capa de cerámica es especialmente útil. Además, está dentro del alcance de la invención superponer capas para maximizar la fuerza. Por ejemplo, una barrera que comprende una capa cerámica podría ser menos fuerte si se unen piezas de cerámica separadas para formar la capa. Al superponer capas de material cerámico (como cuando se usan las construcciones de mortero) estas debilidades pueden eliminarse.

Un dilatante es un material que se engrosa tras aplicar tensión de corte, p. ej., se puede volver sólido tras aplicar tensión de corte. Los ejemplos de esto son los polietilenglicoles y las siliconas.

Cuando se emplea una estructura de múltiples capas, se prefiere que las capas estén en contacto unas con otras, es decir, que no haya espacios entre las capas.

El espesor de las capas adicionales puede, desde ya, variar dependiendo de la naturaleza del material implicado. Los espesores adecuados oscilan entre 0,1 y 20 cm.

Las capas de material ignífugo, capas de material impermeable a sustancias químicas, radiactividad o agentes biológicos podrían añadirse también a las barreras de la invención.

Por lo tanto, el número de capas empleadas en la barrera de la invención puede ser alto. Asimismo, las capas que no son de gel pueden fijarse en el gel para mejorar la homogeneidad de la barrera. Por ende, las capas de fibra de vidrio pueden fijarse en el gel de agua.

Todas las capas de la barrera mitigadora de impulsos de presión pueden encapsularse en un recipiente adecuado, si es necesario, p. ej., un recipiente de polímero tal como un recipiente de polipropileno, para facilidad de transporte y conservación, aunque esto no es esencial.

De hecho, otra ventaja de la invención es que el material propiamente dicho puede transportarse en forma no acuosa, p. ej., en forma de polvo, y añadirse al gel cuando sea necesario, p. ej., usando un entrecruzador de avidina y biotina como se describió anteriormente. Una dificultad potencial con los geles de agua puede ser su peso, pero el hecho de que el material puede transportarse como polvo y añadirse al gel de agua solamente cuando se requiere es una ventaja importante.

Las barreras podrían tener importantes aplicaciones en las fuerzas armadas y para el público general cercano a zonas industriales como instalaciones de almacenamiento de sustancias químicas, reactores nucleares o laboratorios de investigación, o áreas en las que tiene lugar el transporte de materiales peligrosos. Las barreras podrían utilizarse en vestimentas para proteger contra incendio, explosión, daños de proyectiles y amenaza de contaminación química, biológica o radiológica. El material también puede actuar como supresor de contaminación química, interactuando con cualquier sustancia química soluble acuosa para reducir la toxicidad de la sustancia química.

El material de la invención puede también proveer así una barrera a la contaminación química o biológica, p. ej., como consecuencia de un ataque criminal o derrame químico. La superficie del material de gel de agua es inherentemente pegajosa y en consecuencia los compuestos biológicos y químicos pueden adherirse a la superficie del material, previniendo de este modo una mayor contaminación. Los agentes solubles en agua pueden disolverse en la barrera de gel de agua. Los agentes orgánicos son insolubles en el gel de agua y, por lo tanto, serán repelidos.

Además, el material de gel de agua actúa como una barrera que, a diferencia de la mayoría de los materiales de trama abierta, previene que los materiales biológicos de un tamaño inferior a 5 micrómetros pasen a la superficie de un material subyacente.

5 Si se combinó una capa de gel de agua con, por ejemplo, una capa de boro, podría ser prevenible un espectro más amplio de efectos radiológicos. Por lo tanto, la radiación gamma o las neuronas podrían ser absorbidas por una barrera de gel de agua que comprenda una capa de boro. Los materiales de gel de agua de la invención son, por lo tanto, capaces de absorber la voladura inicial de una explosión nuclear y también absorber la radiación asociada y proteger contra el calor asociado.

10 Las barreras de gel de agua también proveen la ventaja adicional de simplificar en gran medida la limpieza post-contaminación. Ya que el agente químico o biológico puede adherirse o disolverse dentro del gel de agua, la limpieza puede efectuarse simplemente eliminando la lámina de gel de agua de la estructura en cuestión.

15 La barrera puede ser también a prueba de agua. La barrera puede adquirir cualquier forma adecuada, dependiendo de la naturaleza de la barrera protectora deseada. El ancho del material dependerá de la naturaleza del uso. Por consiguiente, si la barrera se está utilizando para prevenir la fragmentación de vidrio en una ventana, la barrera puede formarse en una lámina para uso en la cobertura de la ventana.

20 Cuando se usa como una capa protectora en revestimientos para construcción, es importante que la parte inferior de la construcción esté protegida de los efectos de una voladura. Por lo tanto, la barrera de gel de agua protectora puede adherirse solamente a la parte inferior de una construcción, p. ej., los primeros siete pisos, ya que ésta es el área que sufre el mayor impacto de las voladuras de una explosión terrestre. Algunos edificios podrían requerir la protección completa, p. ej., estaciones de energía nuclear, donde la protección de misiles y similares podría ser importante.

25 La barrera de gel de agua protectora puede continuar dentro del edificio en divisiones o dentro de paredes para fortalecer la resistencia estructural a las voladuras. El material puede además utilizarse como superficie protectora a través de toda la fachada de un edificio para proteger contra presiones explosivas de explosiones muy grandes o de contaminantes de una explosión transmitidos por aire.

30 Las barreras también pueden formularse como mantas protectoras, o vestimenta para persona o como cubiertas para carpas o cubiertas para construcciones temporales. Por lo tanto, la barrera podría tener una forma que proteja los ojos, las orejas o los pies, p. ej., como calzados. Alternativamente, podrían producirse láminas muy grandes para cubrir áreas ambientales críticas, p. ej., reservorios o blancos icónicos. Las estructuras temporales, en particular las estructuras militares temporales, pueden estar cubiertas con este material para mitigar el impacto de explosiones en equipos y personal de edificios.

Para conveniencia, el material para fijar en puertas y ventanas permanentes o temporales, en superficies horizontales o verticales, etc. puede estar en rollos que pueden cortarse para crear barreras.

35 Las barreras de la invención pueden también actuar para interrumpir el vuelo de proyectiles, es decir, pueden actuar como blindaje protegiendo contra balas, etc.

Se contempla que la barrera de la invención puede mitigar la presión a través de las características del gel absorbentes de choques. Asimismo, se contempla que las fibras del gel cambian la trayectoria de un proyectil y crean un avance lento del proyectil.

40 El gel puede por lo tanto resistir la onda de presión de un proyectil mediante su absorción. El gel es capaz de expandirse durante el impacto de las ondas de choque y "rebotar" la onda de presión hacia el proyectil o la onda de choque que se aproxima. Esta acción reduce o elimina la onda de presión creada por el proyectil y reduce o elimina el choque cinético del proyectil.

45 El gel también reduce la energía inherente del proyectil a través de la disminución de velocidad del pasaje del proyectil por el gel, y esto reduce la onda de presión del proyectil en la entidad que está siendo protegida por el gel. El gel también enfoca la onda de presión del proyectil hacia atrás a lo largo de la trayectoria del proyectil, creando así un efecto de presión fuera de las capas de gel. A su vez, se cree que las bolas de cerámica pueden eliminar el armazón de los círculos de perforación del blindaje. Se cree que la presencia de partículas disruptivas desestabiliza el círculo, eliminando el armazón externo de una bala perforadora de blindaje. El material de gel de agua es luego capaz de absorber el armazón interno.

50 Los proyectiles pueden tener la forma de balas, cohetes o misiles, o de otros proyectiles que viajan a velocidades que pueden exceder 3.500 metros/segundo.

Por ende, las barreras de la invención tienen un amplio espectro de aplicaciones, desde chalecos y cascos antibalas hasta remplazo de sacos de arena para proteger a personal de la armada del fuego enemigo.

5 Las barreras de la invención pueden también ser útiles en la protección de barcos contra voladuras o proyectiles. Tanto los barcos comerciales como los militares han sido blanco reciente de terroristas, y los barcos militares en particular enfrentan peligros con minas y misiles. Las barreras de la invención se pueden utilizar para recubrir o bien el interior y/o el exterior del casco del buque, para así actuar como mitigadoras de presión. Si un barco tiene un casco doble, la barrera se puede usar para recubrir ambos cascos o puede utilizarse en la cavidad entre los cascos.

10 La barrera empleada puede ser tan delgada como de 2,5 cm y puede aplicarse al casco usando un adhesivo convencional. Pueden aplicarse capas más gruesas a partes del barco que pueden requerir protección adicional, p. ej., para proteger partes del casco donde el daño podría causar que el casco se partiera o para proteger partes del armamento del casco, etc.

15 También se contempla que los barcos podrían estar equipados con cenefas permanentes o preferiblemente temporales para prevenir cualquier daño al casco. Las cenefas tendrían la forma de barreras suspendidas verticalmente lo más delgadas posibles para minimizar el peso. Dichas cenefas pueden estar suspendidas del lateral del barco, p. ej., usando alambres, y pueden prevenir los ataques en el casco de un barco de misiles de una superficie a otra, torpedos, minas o terroristas en botes. En vista de su peso, estas cenefas podrían emplearse solamente en áreas del casco en las que el daño explosivo podría ser crítico, p. ej., en el punto central del casco donde el daño explosivo puede hacer que el casco se parta.

20 Además, las cenefas podrían emplearse temporalmente a medida que un barco pasa a través de aguas potencialmente peligrosas y luego removerse una vez que el barco retorna a áreas más seguras. Por lo tanto, las cenefas podrían emplearse cuando un barco está en un puerto, cerca de la costa o en un canal angosto, etc. pero removerse en aguas abiertas. Las cenefas crean una amortiguación entre el casco y la cenefa para mitigar cualquier efecto explosivo en el casco. Asimismo, en vista de su composición, las cenefas no son visibles desde lejos y son difíciles de detectar por radar.

25 Las barreras podrían también utilizarse para proteger otras instalaciones marinas como plataformas petrolíferas, cables submarinos, tuberías, equipos de monitoreo submarinos, y podrían incluso utilizarse para proteger cascos submarinos.

El material puede además tener aplicaciones subterráneas profundas donde podría haber túneles alineados a las barreras para mitigar los efectos de explosiones subterráneas. Los equipos de sondeo, etc. podrían también estar protegidos.

30 En este sentido, la aplicación de este material en la protección de ductos (o bien submarinos, subterráneos o encima de la tierra) es de particular interés. Los ductos podrían envolverse en el material de gel de agua para proveer una forma económica de protección de ductos. Si los ductos deben estar protegidos contra voladuras o granadas propulsadas por cohetes o similares (p. ej., para prevenir el sabotaje de un oleducto), los geles de agua de la invención podrían formarse en jaulas con alambre (p. ej., tela metálica) y disponerse alrededor de un ducto. Los efectos mitigadores del alambre, el gel de agua y el espacio de aire entre la jaula y el ducto (que puede estar, por supuesto, revestido en gel de agua) actúan sinérgicamente para proveer excelente protección de los ductos contra ataques.

40 Las barreras también pueden moldearse para formar un armazón protector en un vehículo. Los vehículos militares que transportan personal o equipos convencionalmente se cubren con placas metálicas muy gruesas y pesadas para detener el fuego entrante de armas pequeñas, granadas propulsadas por cohetes, daños de minas y proyectiles. Cuando los geles de agua de la invención están moldeados, p. ej., con una fibra de vidrio, grafito, compuestos de grafito/epoxi, cianato éster (incluyendo cianato éster aromático) compuestos de resina o estructuras de poliuretano, puede ser posible fabricar un vehículo rápido y liviano capaz de tolerar el daño de estas amenazas, 30 cm de material de barrera cubren un cuerpo de peso liviano que podría detener los ataques entrantes.

45 El cuerpo del vehículo podría tener una forma que minimizara la probabilidad de que el vehículo sea detectado por radar. Por lo tanto, el aspecto externo del vehículo puede ser similar al casco invertido de un bote. Los geles de agua de la invención son inherentemente difíciles de ver con radar, y la combinación del gel de agua y la forma especial del vehículo pueden hacer que los vehículos sean difíciles de detectar.

50 El material también podría utilizarse como revestimiento de ala o fuselaje en una aeronave. En particular, la bodega de una aeronave podría estar revestida con el material para mitigar los efectos de una explosión dentro de la bodega. Asimismo, los contenedores de carga propiamente dichos podrían estar revestidos con el material, interna o externamente.

55 Incluso otra aplicación potencial de las barreras es en el espacio, donde podrían utilizarse para cubrir vehículos espaciales para protegerlos de residuos espaciales. Si un satélite, cohete, estación espacial, etc. entra en contacto con un residuo espacial, se puede producir un daño importante en vista de la increíble alta velocidad de impacto. Recientemente, una nave espacial causó un accidente debido a pequeñas partes que se separaron de las porciones superiores del cohete y entraron en contacto con la porción inferior del vehículo. Dicho daño podría

minimizarse si se emplearan las barreras de la invención como recubrimientos. Además, se sabe que la cerámica resiste el calor y, por ende, es un componente ideal de una barrera de mitigación de impulsos en un vehículo espacial.

5 También se contempla que las barreras de gel de agua de la invención podrían desplegarse como una red, por ejemplo, desde un satélite, para proporcionar protección contra un misil balístico. La red podría desplegarse para interceptar y destruir, capturar o desviar dicho misil.

10 Se contempla también que las barreras de la invención pueden proteger contra calor, llamas e incendio. Por definición, los geles de agua de la invención comprenden un componente acuoso. Por esta razón, son capaces de absorber el calor y apagar las llamas mucho más eficientemente que otros materiales de mitigación de impulsos de presión. También se sabe que la cerámica posee una resistencia al calor masiva. Es una ventaja particular de la invención que la barrera mitigadora de impulsos de presión puede actuar simultáneamente para proteger contra incendio.

15 Los geles de agua de la invención son más eficaces para mitigar los efectos de incendios a concentraciones inferiores del gel, es decir, a concentraciones mayores de agua. No obstante, los geles de agua son más eficaces en la mitigación de impulsos de presión a concentraciones mayores del gel. Está por lo tanto dentro del alcance de la invención proveer una barrera de múltiples capas que comprenda capas de gel de agua que tengan concentraciones variables de gel para proveer barreras adaptadas para mitigar los efectos tanto de incendios como de presión. Las capas de concentración superior pueden comprender una pluralidad de partículas disruptivas, como se describió previamente.

20 Se puede fijar la barrera a una estructura usando técnicas convencionales. Por ejemplo, para protección de ventanas, el material puede adherirse a la superficie de la ventana (interior y/o exterior) usando adhesivos conocidos, como uniones cerámicas u otros materiales de unión que se adhieran a superficies de madera, concreto o vidrio. Estos materiales están fácilmente disponibles a través de proveedores de veneers cerámicos odontológicos, y en la industria de la construcción para unión de materiales.

25 Es particularmente ventajoso que la unión entre la barrera y la ventana sea más fuerte que el anclaje que sostiene el marco de la ventana en la pared. El hecho de que las barreras de gel de agua sean flexibles garantiza que son adecuadas para uso en muchas construcciones modernas donde las paredes y los vidrios son curvados o tienen una forma no convencional.

30 El material podría disponerse en cavidades de la pared o en un espacio del techo, o asegurarse al exterior de una construcción con adhesivos o en un marco. La persona con experiencia en la técnica puede idear métodos alternativos de fijación.

Otras formas de encapsulación de capas del material de gel de agua pueden involucrar sellado a vacío y el uso de películas hidrostáticas, como se conoce en la técnica. Los geles pueden ser ácidos o básicos, dando lugar a otras opciones de fijación.

35 Por lo tanto, las barreras de la invención pueden actuar simultáneamente contra los posibles efectos perjudiciales de explosiones, proyectiles, incendio, fugas químicas, radiológicas o biológicas.

La invención será ahora descrita en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y a las Figuras 1 a 4.

Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1 es una representación de una barrera mitigadora de impulsos de presión en la que dos barreras planas que portan una pluralidad de salientes hemisféricos están soportadas sobre una capa de fibra de vidrio.

La Figura 2 muestra los resultados balísticos del Ejemplo 3.

La Figura 3 es una fotografía de una capa de bola cerámica después de un impacto.

La Figura 4 es una representación de una capa de gel de agua y capa de bolas cerámicas.

45 Ejemplo 1

Se preparó un gel de agua al 35% en peso mezclando una cantidad apropiada de gelatina obtenida de proveedores comerciales y agua corriente. El gel de agua se formó en una barrera vertiendo una disolución caliente del gel en un molde y dejando que esto se enfriara.

Ejemplo 2 – Disolución de preincubación B

50 (1) Se pesan 1,622 kg de agua caliente de por lo menos 60°C en un recipiente de 2 litros.

- (2) Se vierte gelatina (72g) al agua caliente, con agitación.
- (3) Cuando la gelatina se disuelve se añaden 32 ml de hidróxido sódico al 10% agitando moderadamente.
- (4) Se controla el pH con un medidor de pH compensado con temperatura.
- (5) Si es necesario, se ajusta hasta 6,7-6,8 a 40°C con alícuotas de 1 ml de NaOH al 10% (o HCl 2M).
- 5 (6) Se enfría hasta 30-35°C con agitación moderada. Si se forma un gel, se entibia la mezcla para mezclar.
- (7) Se añaden 30 ml de una suspensión al 10% de Disuccinimidil suberato (DSS) en metanol a la mezcla con agitación vigorosa. Se lava el recipiente de DSS con otros 30 ml de metanol y se añade a la mezcla.
- (8) Se agita la mezcla vigorosamente durante 5 minutos y se deja reposar durante otros 25 minutos (es decir, un total de 30 minutos desde la adición de DSS) antes de usar.
- 10 Disolución A
- (1) Se pesan 10,6 kg de agua en una caldera de 25 kg.
- (2) Se calienta hasta 90-95°C con vapor.
- (3) Se pesan 5,0 kg de gelatina.
- 15 (4) Se añade la gelatina al agua caliente, mientras se agita con una paleta, y se calienta vigorosamente asegurando que:
- a. La temperatura no disminuya a menos de 75°C.
- b. La gelatina no forme gránulos claros.
- c. No quede aire atrapado en la mezcla.
- d. La mezcla migre de las superficies calientes hacia el centro de la caldera.
- 20 (5) Se añaden 380 g de NaOH al 10% agitando y calentando.
- (6) Se pesan 2,28 kg de gelatina.
- (7) Se añade gelatina lentamente a una mezcla calentada y agitada asegurando que:
- a. La temperatura no disminuya debajo de 75°C.
- b. La gelatina no forme gránulos claros.
- 25 c. No quede aire atrapado en la mezcla.
- d. La mezcla migre desde las superficies calientes hacia el centro de la caldera.
- (8) Se pesan 160 g de NaOH al 10% y se añaden a la mezcla con agitación y calentamiento.
- (9) Se agita suavemente, se tapa la caldera y se deja reposar durante 5 minutos.
- (10) Se mide el pH con un medidor de pH condensado con temperatura.
- 30 (11) Si es necesario, se ajusta el pH hasta 8,0-8,2 a 55-60°C usando alícuotas de 10 ml de NaOH al 10%.
- (12) Se cierra la caldera y se deja reposar la mezcla durante 5-10 minutos mientras se vigila el pH con un medidor de pH.
- (13) Antes de usar, se desnatán los materiales espumosos y gelatinosos desecados de color claro de la superficie de la mezcla.
- 35 Preparación de gel de agua al 36,8%
- (1) Se añade Disolución A a una Disolución B bien agitada, mientras se mantiene la temperatura por encima de 60°C.
- (2) Si es necesario, en este punto pueden añadirse 60 g de una disolución conservante al 10%.
- (3) Se usa inmediatamente. De lo contrario, no dejar que la temperatura disminuya debajo de 60°C.

gel de agua al 36,8% en peso			
Tamaño de la partida (kg)		20	
Componente	%	% Total	Peso (kg)
Disolución A - 40% gelatina	91%		
Consistencia de gelatina Gelita 302		25	5,000
Agua		52	10,400
Hidróxido sódico al 10%		1,9	0,380
Consistencia de gelatina Gelita 302		11,4	2,280
Hidróxido sódico al 10%		0,8	0,160
Disoluciones - 4% DSS gelatina	9%		0,000
Consistencia de gelatina Gelita 302		0,36	0,072
Agua		8,11	1,622
Hidróxido sódico al 10%		0,159	0,032
10% DSS en Metanol		0,15	0,030
Metanol		0,15	0,030
			0,000
Totales	100%	100	20

Ejemplo 3

Se prepararon las siguientes muestras (todas de 300 x 300 x aprox. 100 mm):

5

Muestra	Capa	Espesor mm
Muestras 1 a 3	Lámina de polietileno	3
	Material de pieza cerámica inglesa del Ej. 1	8
	Material de fibra de vidrio del Ej. 1	50
	Ej. 2	30
	Fibra de vidrio del Ej. 1	12
	Lámina de polietileno	3
Muestra 4	Lámina de polietileno	3
	5.5 Capas de bola cerámica del Ej. 2*	50
	Fibra de vidrio del Ej. 1	36

	Ej. 2	8
	Fibra de vidrio del Ej. 1	12
	Lámina de polietileno	3
Muestra 5	Lámina de polietileno	3
	4 Capas de bola cerámica del Ej. 2*	38
	Fibra de vidrio del Ej. 1	24
	Piezas cerámicas inglesas	8
	Compuesto de fibra de vidrio del Ej. 1	24
	Lámina de polietileno	3
Sample 6	Lámina de polietileno	3
	Pieza cerámica inglesa	8
	Fibra de vidrio del Ej. 1	7
	Ej. 2	24
	Pieza cerámica inglesa	8
	Fibra de vidrio del Ej. 1	7
	Ej. 2	24
	Pieza cerámica inglesa	8
	Fibra de vidrio del Ej. 1	7
	Lámina de polietileno	3

* Las bolas cerámicas forman aproximadamente 60 a 70% en volumen de la capa y son bolas de alumina de 10 mm de diámetro.

En las muestras 1 a 3 se tomaron 5 disparos:

- 5 Disparos 1 y 2. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3.
 Disparo 3. Una bala de calibre 0.223.
 Disparo 4. Una bala convencional de calibre 0.3.
 Disparo 5. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3 disparada en la intersección de las piezas cerámicas

En las muestras 4 y 6 se hicieron seis disparos.

- 10 Disparos 1 y 2. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3
 Disparo 3. Una bala de calibre 0.223.
 Disparo 4. Una bala convencional de calibre 0.3.
 Disparo 5. Una bala perforadora de blindaje de calibre A 0.3
 Disparo 6. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3 en el mismo lugar que el disparo 5.

- 15 En la muestra 5 se hicieron siete disparos.

Disparos 1 y 2. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3
 Disparo 3. Una bala de calibre 0.223.
 Disparo 4. Una bala convencional de calibre 0.3.

Disparo 5. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3

Disparo 6. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3 en el mismo lugar que el disparo 5.

Disparo 7. Una bala perforadora de blindaje de calibre 0.3 en el mismo lugar que el disparo 5.

Resultados de los ensayos

5 La Figura 2 muestra los resultados de los ensayos balísticos. Las tres primeras muestras son de construcción similar. Los resultados representan variaciones estadísticas debidas a leves variaciones durante la fabricación en la construcción de las muestras. Los primeros dos disparos representan cada uno el efecto de un proyectil perforador de blindaje de calibre 0.3 en las muestras. Si bien el primer disparo se detuvo, el disparo subsiguiente penetró totalmente en el blanco. La muestra 3 se desempeñó levemente peor que las otras dos
10 muestras. Los terceros disparos en cada muestra fueron desde un proyectil de calibre 0.223. Todos fueron detenidos por el blanco. De modo similar, los cuartos disparos, que fueron todos detenidos, fueron desde un proyectil convencional de calibre 0.3. Los quintos disparos fueron disparos circulares perforadores de blindaje de calibre 0.3 calibre hacia el punto de intersección de las piezas cerámicas, que deberían corresponder a su punto más débil. Tal como se esperaba, todos pasaron pero se absorbió una cantidad significativa de energía.

15 Los tres tipos de proyectiles fueron detenidos por la muestra 4. Los quintos y sextos disparos fueron círculos de perforación de blindaje de calibre 0.3 en los que el sexto disparo estuvo prácticamente encima del quinto (una distancia inferior a 1 cm). El sexto disparo penetró el blanco, indicando que el grado de potencia de la cerámica del disparo anterior no dejó suficiente resistencia en el blanco.

20 De manera similar, los tres tipos de proyectiles fueron detenidos por la muestra 5. Los sextos y séptimos disparos estuvieron dentro de un 1 cm del disparo 5. El sexto disparo fue atrapado por la muestra acuñada en el polietileno, mientras que el séptimo disparo penetró la muestra.

25 La muestra 6 consistió en capas alternativas de pieza cerámica con un soporte de fibra de vidrio y el gel de agua del Ej. 3. La muestra detuvo nuevamente todos los tipos de proyectiles. El sexto disparo fue apuntado a la intersección de las cerámicas, que estaba en el punto más débil, y encima del quinto disparo. El disparo penetró completamente la muestra.

Ejemplo 4 – Geles de agua con forma

30 Se dispusieron en un marco láminas de aproximadamente 2 pies cuadrados de vidrio de ventana convencional. Se dispusieron pesos (2-4 libras) en el vidrio de aproximadamente 1 m. Los pesos quebraron el vidrio. El vidrio se cubrió entonces con un gel de agua al 10% (elaborado como se describió en el Ejemplo 1, aunque 10% en peso en lugar de 35% en peso de gel) con forma para comprender una pluralidad de salientes hemisféricos hacia arriba del vidrio. Los ensayos se repitieron y el vidrio recubierto de geles con forma recibió múltiples impactos (por lo menos 3) antes de producirse la falla.

REIVINDICACIONES

1. Una barrera mitigadora de impulsos de presión caracterizada porque comprende una capa de gel de agua y una capa que comprende una pluralidad de partículas disruptivas, donde dichas partículas disruptivas son esferas cerámicas sólidas.
- 5 2. Una barrera mitigadora de impulsos de presión que comprende una lámina de gel de agua, comprendiendo dicha lámina una ordenación de salientes formados a partir de dicho gel de agua.
3. Una barrera según la reivindicación 1 ó 2 que comprende una lámina de gel de agua que comprende una ordenación de salientes formados a partir de dicho gel de agua; y una capa que comprende una pluralidad de partículas disruptivas.
- 10 4. Una barrera según las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho gel de agua comprende agua y un gel seleccionado entre gelatina, geles de goma gelano, poli(gamma-bencil-L-glutamato), agar, colágeno, geles de proteína, geles de polisacárido, geles de queratina, hidrogeles, ormosils, sol-geles, geles poliméricos hidrófilos, geles de glucoproteína, carrageenanos, pectinas, quitosano, alginatos, gomas de semilla, proteína de huevo g y geles de Gelacrimida o sus mezclas.
- 15 5. Una barrera según la reivindicación 4, en la que dicho gel de agua comprende gelatina y agua.
6. Una barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la concentración de gel en dicho gel de agua es 20 a 35% en peso.
7. Una barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho gel de agua está entrecruzado.
- 20 8. Una barrera según la reivindicación 7, en la que dicho agente de entrecruzamiento es de la fórmula general (I)
- $$X-Sp-X \text{ (I)}$$
- en la que cada X independientemente representa el residuo de: un aldehído (es decir, -COH), un éster (es decir, -COOR/CONR), una amina, un tiol, un hidroxilo, un haluro de ácido, epóxido o un vinilo, y Sp es un grupo espaciador que comprende una cadena de 1 a 100 átomos en su estructura principal.
- 25 9. Una barrera según la reivindicación 7, en la que dicho agente de entrecruzamiento es de la fórmula general (II)
- $$(X-Sp)_nY \text{ (II)}$$
- en la que X y Sp son como se han definido precedentemente, Y es un átomo de carbono, C-H o un heteroátomo y n es 3 a 5.
- 30 10. Una barrera según las reivindicaciones 7 a 9, en la que todos los grupos X son iguales y representan el residuo de un éster.
11. Una barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que dicho grupo Sp es una cadena de alqueno C₁₋₂₀.
- 35 12. Una barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la que dicho agente de entrecruzamiento comprende un éster N-hidroxisuccinimida.
13. Una barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en la que el agente de entrecruzamiento es un éster de ácido sebáico, TSAT, THPP o imidoéster o avidina-biotina.
14. Una barrera según las reivindicaciones 2 a 13, en la que dichos salientes son hemisféricos.
- 40 15. Una barrera según las reivindicaciones 1 a 14, que además comprende una capa de polímero, una capa de metal, una capa de cerámica, una capa de tela, una capa de fibra de vidrio, una capa de dilatante, una capa de grafito, una capa de compuesto de grafito y epoxi, compuestos vidrio/epoxi, compuestos de cianato éster (incluyendo cianato éster aromático) y resina o mezclas de dichas capas.
- 45 16. Una barrera según la reivindicación 15, que comprende una capa dilatante que contiene una capa de polietilenglicol.
17. Un método para proteger una entidad de los efectos de una explosión o de los efectos del contacto con un proyectil, que comprende cubrir por lo menos una parte, preferiblemente por lo menos 10% de la misma, p. ej., toda la entidad mencionada en una barrera según las reivindicaciones 1 a 16.

18. Un método según la reivindicación 17, que además protege dicha entidad de incendio o de contaminación biológica, química o radiológica.

19. Un barco o vehículo que comprende una barrera según las reivindicaciones 1 a 16.

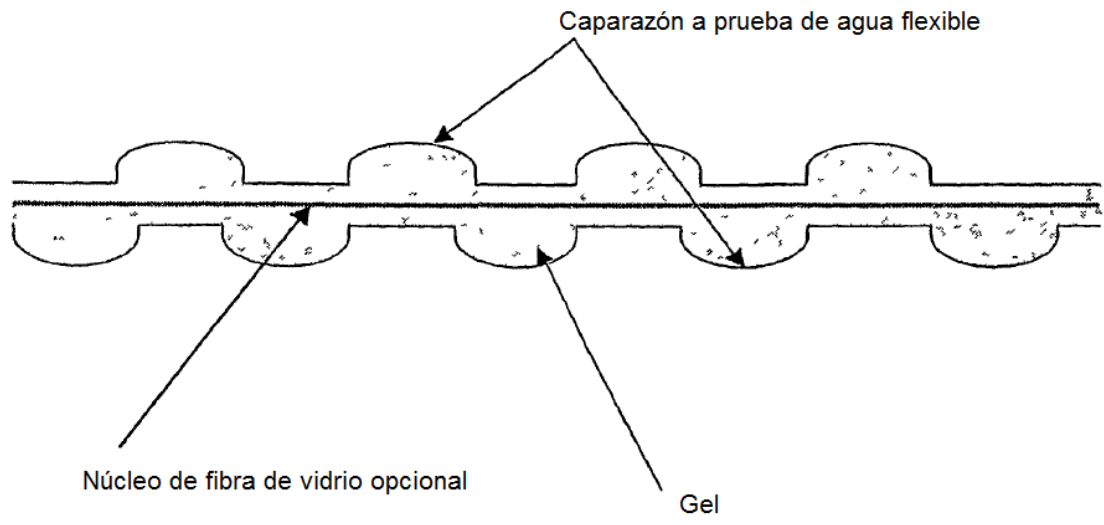
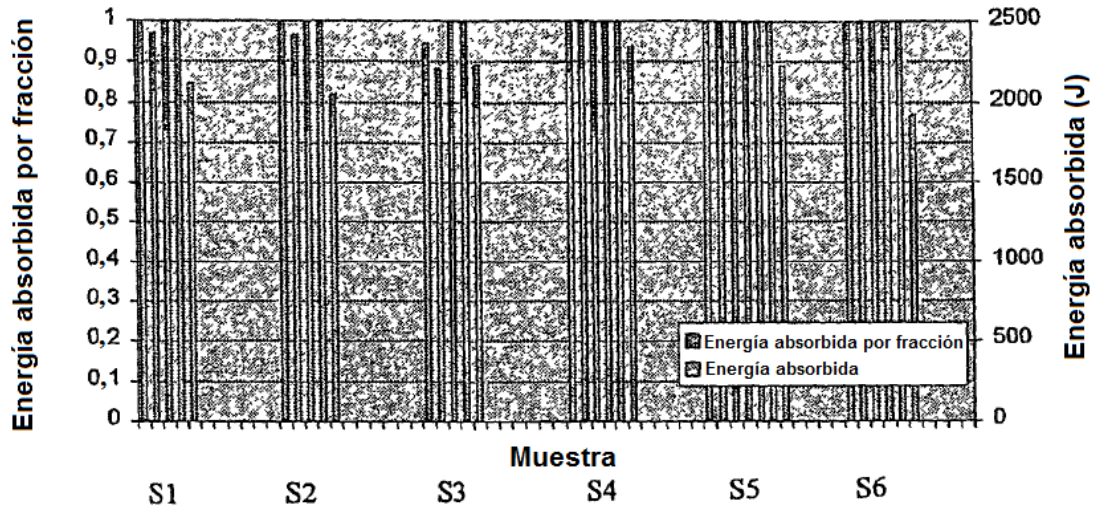


Figura 1

Figura 2



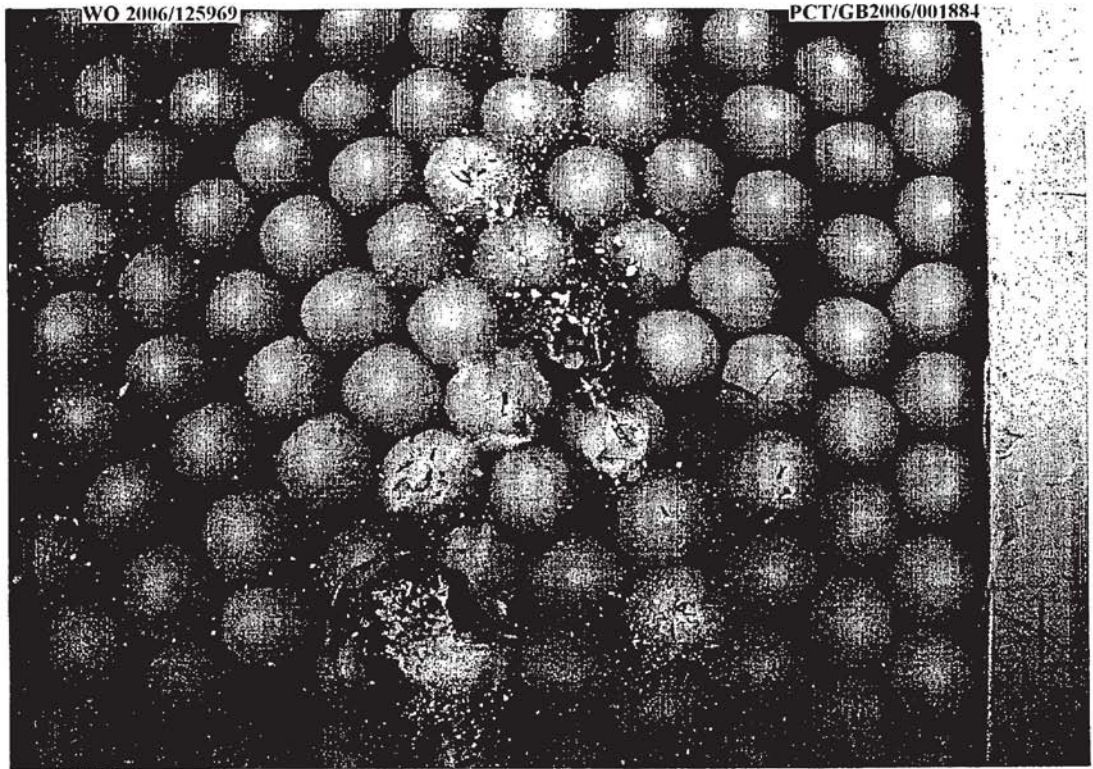


Figura 3

