

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 690**

51 Int. Cl.:

B64G 1/52 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09K 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2011 E 11305398 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2374716**

54 Título: **Revestimiento blanco antiestático con base acrílica hidroxilada**

30 Prioridad:

08.04.2010 FR 1052675

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

25.02.2013

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES
(100.0%)
2, Place Maurice Quentin
75001 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**REMAURY, STÉPHANIE;
NABARRA, PASCALE;
GUILLAUMON, OLIVIER y
REYMOND, SERGE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 396 690 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

Revestimiento blanco antiestático con base acrílica hidroxilada

5 **[0001]** La presente invención se refiere a los revestimientos conductores eléctricos para la protección antiestática de los sustratos dieléctricos o metálicos, en especial de artefactos espaciales, y en particular lanzaderas y satélites. Estos revestimientos deben responder a varias exigencias: ante todo, es primordial evitar la acumulación de carga en superficie. Se buscan por lo tanto pinturas antiestáticas para evitar estos fenómenos llamados de « flash over » (descargas electrostáticas en superficie).

10 **[0002]** Por otro lado, estos revestimientos deben contribuir al control térmico del artefacto. Es por lo tanto importante que la pintura sea blanca, para permitir una reflexión total de la radiación solar y evitar un calentamiento del artefacto que podría resultar de ella.

[0003] Así, estas pinturas deben responder a unas especificaciones muy estrictas en términos de absorción solar (alfa), de emisividad infrarroja (epsilon), de resistencia eléctrica superficial y de adherencia.

15 **[0004]** En la solicitud FR 2 568 577 se describe un pigmento de óxido de estaño dopado con óxido de antimonio así como las pinturas que lo contienen, que permite en especial la eliminación de las cargas electrostáticas. Sin embargo, dicho pigmento, coloreado, debe mezclarse con un pigmento blanco para responder a las exigencias de reducida absorción solar. Por otro lado, este pigmento es costoso y ya no cumple las normas ambientales europeas. Una pintura a base de óxido de estaño y de óxido antimonio también se describe en FR 2 668 491. Sin embargo, también aquí, la adición de dióxido de titanio es necesaria para hacer que la pintura sea blanca.

20 **[0005]** US 3,538,022 describe un procedimiento de fabricación de óxido de zinc dopado con óxido de aluminio, galio o indio.

[0006] US 5,312,614 también describe la producción de un pigmento blanco a base de óxido de zinc, dopado con óxido de galio, siendo dicho pigmento blanco y eléctricamente conductor. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe una pintura que contiene un tal pigmento, en especial una pintura para las aplicaciones espaciales que responden a las exigencias técnicas mencionadas.

25 **[0007]** La invención tiene por lo tanto por objeto suministrar un revestimiento blanco antiestático, que conviene a la aplicación a artefactos espaciales en especial.

[0008] Según un primer objeto, la invención se refiere por lo tanto a una composición que comprende un componente « base » que comprende al menos un pigmento a base de óxido de zinc dopado con óxido de galio, un ligante de tipo polímero acrílico hidroxilado, un disolvente de este ligante.

30 **[0009]** Dicha composición puede eventualmente comprender, además, un componente « endurecedor » que comprende al menos un agente endurecedor; generalmente, la composición se presenta entonces en forma de dos componentes separados (kit).

[0010] Dicho ligante puede seleccionarse en especial de entre:

35 - los polímeros acrílicos hidroxilados, tal como por ejemplo ALBERDINGK® AC2597VP y/o MACRYNAL ® SM510N

- los polímeros acrilato/ polibutadieno o poliéster hidroxilado habitualmente utilizado para los revestimientos. Se pueden así citar a título ilustrativo los poliésteres hidroxilados de tipo DESMOPHEN® comercializados por Bayer, tal como DESMOPHEN 1100 y DESMOPHEN 651

40 **[0011]** Generalmente, la proporción de funciones hidroxilo en el polímero acrílico o acrilato/ polibutadieno está comprendido entre 1 y 10 % másica.

45 **[0012]** Como disolvente, se pueden utilizar, a título de ejemplo, hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno, estireno, nafta, etc.), hidrocarburos alifáticos (white spirit, gasolinas, petróleo, etc.), cetonas (metiletilcetona, metilisobutilcetona, diacetona alcohol, etc.), ésteres (acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de etilenoglicol, acetato de metilenglicol, etc.), éteres de glicol (etilglicol, butilglicol, metilenglicol, propilenglicol, etc.), alcoholes (etanol, propanol, metanol, etc.), alcanos alifáticos tal como el n-heptano y aromáticos, ésteres, cetonas, siloxanos con pesos moleculares reducidos en especial, hidrocarburos terpénicos (esencia de terebentina , etc.), y agua. Se pueden citar más especialmente el agua, los alcanos alifáticos y aromáticos, ésteres, cetonas, siloxanos con peso molecular reducido, y en especial el hexametildisiloxano, el octametiltrisiloxano y el octametilciclotetrasiloxano.

50 **[0013]** El ligante puede estar en emulsión o dispersión en el agua o soluble en dichos disolventes orgánicos.

[0014] La proporción de disolvente puede ir hasta 60 % en peso de la «base».

- 5 **[0015]** El pigmento es preferentemente óxido de zinc (ZnO) dopado con Ga₂O₃, generalmente de 1-2% (peso) de Ga₂O₃. El pigmento según la invención puede prepararse por aplicación o adaptación de procedimientos conocidas de por sí, tales como por tratamiento con temperatura y bajo atmosfera reductora, y en especial según los procedimientos descritos en US 3,538,022 o US 5,312,614. El pigmento ZnO/ Ga₂O₃ se utiliza generalmente en forma dispersada o triturada.
- [0016]** El pigmento también puede comprender cualquier otro pigmento blanco tal como TiO₂, ZnO, con proporciones de entre 0 y 75% en peso.
- 10 **[0017]** Dicho agente endurecedor se selecciona de entre los polímeros de tipo poli-isocianato, habitualmente utilizados para los revestimientos. Se pueden así citar a título ilustrativo los poli-isocianatos de tipo resina poli-isocianato alifática, tales como los de la serie DESMODUR®, en especial DESMODUR N75, DESMODUR XP2487/1, etc., comercializados por Bayer.
- [0018]** El componente « endurecedor » también puede comprender un disolvente.
- 15 **[0019]** El componente «endurecedor» también puede comprender un disolvente seleccionado de entre el agua, los hidrocarburos tales como los alcanos alifáticos y aromáticos, ésteres, cetonas, siloxanos con peso molecular reducido, y sus mezclas. Se puede además especialmente citar los disolventes a base de propileno glicol, tales como los de la serie Dowanol ® comercializados por Dow, en especial el propilenglicolmetileteracetato.
- 20 **[0020]** El componente «base» y/o el componente «endurecedor» puede eventualmente comprender además un catalizador. Dicho catalizador puede seleccionarse de entre cualquier catalizador utilizado para favorecer las reacciones en frío o en caliente, tales como los derivados del estaño o del cobalto en especial, tal como el dibutildiacetato de estaño. El catalizador puede estar comprendido a razón de 0 à 10 % en peso de la «base». Generalmente, se añade el catalizador en cantidad tal que la relación (peso) catalizador: ligante es inferior a 0,5 %, preferentemente comprendida entre 0,1 y 0,2%.
- 25 **[0021]** Generalmente, las composiciones según la invención son tales que la relación pigmento: ligante está comprendida entre 1 y 7 (peso). Preferentemente, dicha relación pigmento: ligante en peso está comprendida entre 1 y 4, incluso más preferentemente entre 1 y 2.
- [0022]** Sin embargo, sin referirse a ninguna teoría, los inventores han identificado que la relación pigmento: ligante permitía en especial ajustar las propiedades de adherencia y de resistencia eléctrica de la composición. Así, cuando esta relación aumenta, la adherencia de la composición disminuye. Inversamente, cuando esta relación disminuye, la resistencia eléctrica aumenta.
- 30 **[0023]** Obviamente, las composiciones de la invención pueden comprender en la «base» y/o el «endurecedor », cualquier adyuvante deseado comúnmente empleado en las formulaciones de revestimientos, con la condición, obviamente, de que no degraden excesivamente las especificaciones técnicas precitadas. Se pueden así citar por ejemplo los agentes de reología y adyuvantes que permiten mejorar las prestaciones de adherencia, cobertura, secado o conservación en especial. Se puede así en especial citar los adyuvantes de tipo AEROSIL® distribuidos por EVONIK Industries. La proporción de estos agentes puede variar entre 0,5 y 25% (peso) de la composición total.
- 35 **[0024]** Según otro objeto, la invención también se refiere al procedimiento de preparación de una composición según la invención.
- 40 **[0025]** El procedimiento comprende la preparación de la «base » por un lado por mezcla de sus constituyentes y eventualmente la preparación del «endurecedor» por otro lado por mezcla de sus constituyentes.
- [0026]** Según otro objeto, la presente invención también se refiere al procedimiento de preparación de un revestimiento que comprende la reticulación del componente «base »,
- 45 - ya sea por mezcla de los componentes « base » y « endurecedor » cuando la composición comprende una tal componente « endurecedor »; la mezcla de la «base» y del «endurecedor» se realiza habitualmente bajo agitación manual o mecánica;
- ya sea el secado físico del componente «base», por acción de la temperatura, a temperatura superior o igual a 40°C.
- 50 **[0027]** El tipo de equipo y herramental, así como la velocidad de cizallamiento pueden ser adaptados por el experto en la materia según prácticas usuales con la finalidad de obtener una dispersión homogénea propicia a la obtención de un film conductor.
- [0028]** Según otro objeto, la presente invención también se refiere al revestimiento susceptible de ser así obtenido por dicho procedimiento.

[0029] El revestimiento según la invención cumple en especial las normas reglamentarias requeridas para los artefactos espaciales, a saber:

- factor de absorción solar a inferior o igual a 0,3;

- emisividad infrarroja (ϵ) superior o igual a 0,8;

5 - resistencia eléctrica superficial comprendida entre 1 y 1000 M Ω /h según la norma ASTM D 257-97 o -98, -99 o ASTM D257-07, tal como se mide a la presión atmosférica o en vacío primario (10⁻³ Torr);

- adherencia de clase 0 ó 1 sobre 5, preferentemente 0 según la norma NFEN ISO2409 (clasificación 30-038).

[0030] Las pinturas para satélites deben, por otro lado, presentar un desgasado reducido en vacío (Norma ESA ECSS-Q-70-02A).

10 **[0031]** Los revestimientos según la invención pueden presentar una viscosidad comprendida entre 10 y 30 s según AFNOR n °6 o 10 a 30 s según AFNOR N °4. Tienen generalmente un comportamiento reológico de tipo newtoniano o tixótropo.

15 **[0032]** Según otro objeto, la presente invención también se refiere a sustratos revestidos con un revestimiento según la invención. Dichos sustratos son generalmente cualquier soporte metálico o dieléctrico que precisen de un tal revestimiento, en especial en los sectores aeronáutico, aeroespacial, militar fotovoltaico, eléctrico y químico.

[0033] El revestimiento de la invención puede ser aplicado a todo tipo de sustratos tales como poliimididas, compuestos de poliimididas o de epóxidos reforzados de fibras de vidrio, de fibras de aramida (Kevlar®), de fibras de carbono, vidrio, Kapton®, etc., o de metales.

20 **[0034]** Se pueden así citar los satélites, lanzaderas o cualquier elemento de tales satélites o lanzaderas así revestidos.

25 **[0035]** Los revestimientos de la invención pueden aplicarse en una o varias capas sobre el sustrato a pintar, y su espesor puede variar de algunos micrómetros a algunos milímetros según las aplicaciones previstas. Generalmente, el espesor por capa está ventajosamente comprendida entre 5 y 250 μ m, con una resistencia eléctrica superficial comprendida entre 1 y 1000 M Ω /h.

[0036] La aplicación de la capa de revestimiento de la invención a un sustrato se realiza en forma de film de pintura y puede realizarse por pulverización mecánica manual o automática con pistola de pintura, con cepillo, pincel, patrón estarcido o mediante cualquier otra técnica conocida.

30 **[0037]** Si se desea o es necesario, se puede aplicar una capa de primario de enganche, o cualquier otra capa primaria, por ejemplo primaria de adherencia o anti-corrosión, antes de aplicar el revestimiento de la invención. Más especialmente en el caso de los sustratos metálicos, se podrán aplicar las primarias de adherencia y de anticorrosión MAPSIL® P255 red/clear, Alu-D, E' y MAPSIL® SILICo, comercializados por la sociedad MAP. En el caso de soportes dieléctricos, se podrán aplicar ventajosamente primarias de adherencia (MAPSIL® P255 clear, Alu-D, Kapt A y E' en especial comercializadas por la empresa MAP).

35 **[0038]** La aplicación del revestimiento puede ser ventajosamente realizados con un secado simultaneo que permite evaporar los disolventes.

[0039] Los ejemplos siguientes se ofrecen a título ilustrativo y no limitativo de la presente invención.

Ejemplo 1:

40 **[0040]** Se mezclan en 21 g de acrilato hidroxilado ALBERDINGK AC2597VP, 42 g de pigmento ZnO/Ga₂O₃ », 28 g de agua, 4 g de adyuvantes (AMP90). Por otro lado, se prepara una mezcla de 3,75 g de poli-isocianato DESMODUR XP2487/1 en 1.25 g de disolventes (DOWANOL® PMA).

[0041] Luego, en el momento de la aplicación, se mezclan bajo agitación mecánica las dos pre-mezclas.

Ejemplo 2:

45 **[0042]** Se mezclan en 12 g de acrilato hidroxilado MACRYNAL SM510N, 47 g de pigmento ZnO/Ga₂O₃ », 23 g de DOWANOL PMA, 8 g de adyuvantes (AEROSIL® R 972). Por otro lado, se prepara una mezcla de 7,5 g de poli-isocianato DESMODUR N75 en 2.5 g de disolventes (DOWANOL® PMA).

ES 2 396 690 T3

Ejemplo 3:

[0043] - se han verificado para las composiciones según los ejemplos 1 a 2 de más arriba su espesor, adherencia, absorción, emisividad y resistencia eléctrica superficial. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
5		
Espesor pintura	35 μm	2 μm
Adherencia	0/5	0/5
α_p	0.28	0.29
ϵ_n	0,89	0,89
10		
R_s	20 a 50 $\text{M}\Omega/$	20 a 50 $\text{M}\Omega/$

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un componente «base» que comprende al menos un pigmento a base de óxido de zinc dopado con óxido de galio, un ligante de tipo polímero acrílico hidroxilado, un disolvente de este ligante.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1 que comprende además un componente « endurecedor » que comprende al menos un agente endurecedor.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2 tal que dicho ligante se selecciona de entre:
- los polímeros acrílicos hidroxilados,
 - los polímeros acrilato/ polibutadieno hidroxilado o polyester hidroxilado.
- 10 4. Composición según la reivindicación 1, 2 ó 3 en la que la proporción de funciones hidroxilo en el polímero acrílico o acrilato/ polibutadieno está comprendida entre 1 y 10% másica.
5. Composición según la reivindicación 1, 2 ó 3 en la que el pigmento comprende óxido de zinc (ZnO) dopado con Ga₂O₃.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente «base» y/o el componente « endurecedor » comprende además un catalizador.
- 15 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el agente endurecedor se selecciona de entre los polímeros de tipo poli-isocianato.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente «endurecedor » comprende además un disolvente.
- 20 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores tal que la relación pigmento: ligante está comprendida entre 1 y 7 (peso).
10. Procedimiento de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende la preparación de la «base» por un lado por mezcla de sus constituyentes y eventualmente la preparación del «endurecedor» por otro lado por mezcla de sus constituyentes.
- 25 11. Procedimiento de preparación de un revestimiento que comprende la reticulación del componente «base» de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Revestimiento susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la reivindicación 11.
13. Revestimiento según la reivindicación 12 que presenta las características siguientes:
- factor de absorción solar α inferior o igual a 0,3;
 - emisividad infrarrojo(ϵ) superior o igual a 0,8;
- 30 - resistencia eléctrica superficial comprendida entre 1 y 1000 M Ω /h según la norma ASTM D 257-97 o -98, -99, o ASTM D257-07 cuando se mide a la presión atmosférica o en vacío primario (10⁻³ Torr),
- adherencia de clase 0 ó 1 sobre 5 según la norma NFEN ISO2409 (clasificación 30-038).
14. Sustrato revestido con un revestimiento según la reivindicación 12 ó 13.
- 35 15. Sustrato según la reivindicación 14 escogido de entre los satélites, lanzaderas o cualquier elemento de estos satélites o lanzaderas.