

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 954**

51 Int. Cl.:

C09D 5/24 (2006.01)

C09K 3/16 (2006.01)

B64G 1/22 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2006 E 06777872 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1904591**

54 Título: **Protección electrostática térmicamente aislante**

30 Prioridad:

21.07.2005 FR 0552261

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

27.06.2014

73 Titular/es:

**CRYOSPACE L'AIR LIQUIDE AÉROSPATIALE
(100.0%)**

**66 route de Verneuil
78130 Les Mureaux , FR**

72 Inventor/es:

**CARGNELLO, RÉMO y
MARION, YAËL**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 471 954 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

Protección electrostática térmicamente aislante

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un revestimiento que permite garantizar una protección electrostática de una estructura que se someterá a temperaturas elevadas. En particular, la invención se refiere a un revestimiento térmicamente aislante y antiestático.

10 Más exactamente, la invención se refiere a una composición antiestática térmicamente aislante que comprende una carga homogénea de varios compuestos minerales incorporada en un elastómero de silicona y un revestimiento térmicamente aislante de protección electrostática obtenido a partir de esta composición.

15 Una aplicación preferida de la invención se refiere a la producción de un revestimiento térmicamente aislante para la protección electrostática de materiales no conductores de la electricidad utilizados en los campos aeronáutico y espacial, siendo el revestimiento para proteger a estructuras sometidas a flujos aerotérmicos.

20 **Estado de la técnica anterior**

La utilización de materiales dieléctricos tales como los materiales compuestos o los plásticos favorece la acumulación de cargas electrostáticas en la superficie de estos materiales por efecto triboeléctrico. El efecto triboeléctrico es un fenómeno de electricidad estática corriente, que se produce cuando dos cuerpos con carga diferente entran en contacto. Cuando la cantidad de cargas electrostáticas acumuladas es demasiado grande, entonces se produce un reequilibrado brusco de las cargas, provocando una descarga eléctrica. Ahora bien, las descargas eléctricas pueden dañar los aparatos eléctricos y a los usuarios de estos aparatos. Además, las descargas eléctricas pueden generar perturbaciones electromagnéticas que son susceptibles de provocar un fallo de estos aparatos y de aparatos situados en las proximidades, como por ejemplo un instrumento de navegación en un avión.

30 Por lo tanto, es importante tener en cuenta este efecto triboeléctrico, particularmente durante la fabricación de vehículos aéreos o espaciales, en los que el menor fallo de un aparato puede tener consecuencias dramáticas.

35 Para evitar la acumulación de cargas en la superficie de los aparatos y la aparición de descargas eléctricas, la superficie externa de los aparatos está provista de un revestimiento de protección electrostática que debe garantizar, por un lado, el flujo de circulación de las cargas electrostáticas acumuladas sin crear interferencias electromagnéticas y, por otro lado, una equipotencialidad de la superficie sean cuales sean los materiales subyacentes.

40 Los revestimientos que permiten la evacuación de las cargas electrostáticas en la superficie de un soporte se obtienen con una resistencia superficial (R_s) adecuada. Esta resistividad, regulando la velocidad de flujo de circulación de las cargas en superficie, evita las acumulaciones eléctricas y, por consiguiente, las descargas de alta tensión capaces de deteriorar diversos equipos. En el caso particular de los vehículos espaciales, por ejemplo para la lanzadera ARIANE V, es necesario utilizar un revestimiento que tenga una resistividad superficial comprendida entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$ y cuya resistividad superficial es capaz de mantenerse en esta horquilla hasta una altitud de 15 km después del despegue de la lanzadera.

Este requisito sobre la altitud genera dos requisitos más en vuelo, que deben ser tenidas en cuenta:

50 - un requisito térmico, ya que hay un aumento de la temperatura de la superficie externa de la lanzadera durante su ascenso en altitud, que puede alcanzar más de 100°C ,

- un requisito de presión, cayendo esta última en efecto hasta alcanzar un valor de 120 mbars absolutos.

55 Actualmente, para obtener una resistividad superficial comprendida entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$, se utilizan pinturas de poliuretano formuladas especialmente para la industria espacial y cuya funcionalidad antiestática está garantizada principalmente por una carga antiestática compuesta por dióxido de titanio. No obstante, a pesar de sus buenas características eléctricas, estas pinturas presentan inconvenientes.

60 Por un lado, sus características eléctricas se degradan bajo el calor provocado por la ráfaga caliente (que presenta una temperatura instantánea de aproximadamente 400°C) debido al ascenso de los chorros de los propulsores de polvo. Esta ráfaga caliente afecta a diferentes piezas de la lanzadera, como el soporte del motor y el depósito criotécnico a una altura de aproximadamente 10 metros, así como la parte baja de los propulsores de polvo. La resistencia de la superficie después de esta agresión térmica está comprendida entre 12 y $15 \text{ G}\Omega/\text{cuadro}$, y ya no está comprendida en el intervalo de valores requeridos. Más particularmente, las pinturas de poliuretano que sirven de revestimientos antiestáticos se denominan "fuera de tolerancia", es decir fuera del intervalo de 10^5 a 10^9

Ω /cuadro, a partir de una temperatura de 180-200°C y se carbonizan a partir de 300°C. De este modo, para el soporte del motor, que está sometido a flujos térmicos importantes desde la ignición, la degradación de la resistencia de la superficie de los revestimientos antiestáticos es rápida y la resistencia superficial de los revestimientos se vuelve rápidamente fuera de tolerancia y ya no desempeña su papel de protección.

5 Por otro lado, como se ha visto anteriormente, también se produce un proceso de carbonización del revestimiento antiestático bajo el efecto del calor. Este proceso de carbonización puede ser favorable a la protección antiestática de un material. En efecto, la carbonización de un material puede garantizar el correcto flujo de circulación de las cargas por la superficie de este material. En el presente caso, la carbonización es ventajosa a condición de que el
10 revestimiento antiestático que se carboniza sea adherente a los materiales no conductores de la electricidad que protege o, si el revestimiento antiestático carbonizado no se adhiere al soporte, que el soporte, que ya no está protegido, sea también carbonizado en superficie. Ahora bien, teniendo en cuenta los esfuerzos aerodinámicos que se producen en vuelo, es poco probable que un revestimiento antiestático carbonizado siga siendo adherente al soporte que protege hasta una altitud de 15 km.

15 Por otro lado, para proteger a una estructura de un ataque térmico, se la recubre con un material térmicamente aislante que es, generalmente, un material formado por un aglutinante elastómero a base de silicona y cargado de sílice. Dicho material está bien adaptado a la protección térmica de las estructuras espaciales, pero no garantiza el papel de protección antiestática. Como para los otros materiales utilizados, es preciso, por lo tanto, también recubrir
20 las protecciones térmicas con una protección antiestática, en este caso con una pintura de poliuretano. Ahora bien, las pinturas de poliuretano son incompatibles con las bases de silicona. En efecto, las adherencias de las pinturas antiestáticas de poliuretano sobre materiales a base de silicona son exactamente suficientes. Desde su carbonización, en general hacia 300°C, las pinturas antiestáticas de poliuretano ya no se adhieren al soporte al menor esfuerzo, dejando aparecer las protecciones térmicas subyacentes prácticamente intactas (no carbonizadas)
25 que resisten en superficie al flujo de circulación de cargas del orden de varias decenas de giga ohmios (G Ω).

Puede seleccionarse limitar el depósito de las protecciones térmicas únicamente sobre las partes de una estructura (por ejemplo una lanzadera) más sometidas a la ráfaga caliente y a los flujos térmicos importantes desde la ignición, y recubrir a continuación el conjunto de la estructura con un revestimiento antiestático. Sin embargo, esta forma de proceder no resuelve el problema de la incompatibilidad de la protección térmica y de la protección antiestática a nivel de las partes protegidas térmicamente.
30

También puede seleccionarse aumentar el grosor de la pintura antiestática depositada sobre el material térmicamente aislante. Pero, resulta que la adherencia de la capa de pintura antiestática disminuye en función del aumento de peso de la capa de revestimiento antiestático, lo que tiene como consecuencia provocar un desprendimiento prematuro del revestimiento antiestático sobre el aislamiento térmico, mucho antes del final de la agresión térmica de la que se desea proteger a la estructura. Además, la solución que consiste en aumentar el grosor de la capa de pintura antiestática tendría la consecuencia de provocar un aumento de masa de la estructura a proteger, lo que es difícilmente aceptable en el ámbito espacial.
35

A título de ilustración, el documento EP 0 487 366 describe pinturas blancas a base de un pigmento semiconductor de óxido de estaño/dióxido de titanio dopado con óxido de antimonio que permite formar un revestimiento blanco antiestático y radiotransparente sobre las antenas de satélites, y que garantiza al mismo tiempo el control térmico de estas antenas.
40

45 **Exposición de la invención**

Un objeto de la invención es, por lo tanto, proporcionar composiciones que permiten realizar revestimientos térmicamente aislantes de protección electrostática que cumplan las especificaciones de resistividad superficial en uso en la industria espacial y, particularmente, para las lanzaderas espaciales, al tiempo que están libres de los inconvenientes presentados por las pinturas antiestáticas utilizadas actualmente. En otras palabras, un objetivo de la invención es proporcionar un revestimiento antiestático térmicamente aislante capaz de conservar estas exigencias de resistividad superficial en un intervalo de medición comprendido entre 10^5 y $10^9 \Omega$ /cuadro, sobre todo después de una agresión térmica temporal de varios cientos de grados Celsius, particularmente una agresión térmica a una temperatura superior a 300°C, que se produce, por ejemplo, en el momento del despegue de una lanzadera. En particular, es deseable que las protecciones térmicas calientes utilizadas contra los flujos aerotérmicos y expuestas a fuertes temperaturas antes de que la lanzadera haya alcanzado los 15 km de altitud, puedan estar protegidas correctamente para garantizar el flujo de circulación de las cargas electrostáticas.
50

La invención se refiere, por lo tanto, a una composición antiestática térmicamente aislante que comprende un elastómero de silicona, una carga antiestática que comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes, siendo al menos uno de los compuestos minerales conductor de la electricidad y permitiendo los otros compuestos minerales ajustar la resistividad superficial de la composición a un valor determinado, y un agente de homogeneización que permite homogeneizar la distribución de los al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática, caracterizada porque la carga antiestática comprende 14 partes en peso (+ o - 3%) de un primer compuesto mineral y 16 partes en peso (+ o - 3%) de un segundo compuesto mineral mezcladas de manera
65

homogénea en 20 partes (+ o - 3%) en peso del agente de homogeneización y porque los primer y segundo compuestos minerales se seleccionan entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.

5 La invención también se refiere a una composición antiestática térmicamente aislante que comprende un elastómero de silicona, una carga antiestática que comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes, siendo al menos uno de los compuestos minerales conductor de la electricidad y permitiendo los otros compuestos minerales ajustar la resistividad superficial de la composición a un valor determinado, y un agente de homogeneización que permite homogeneizar la distribución de los al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática, caracterizada porque la carga antiestática comprende 140 partes en peso (+ o - 3%) de un primer compuesto mineral y 100 partes en peso (+ o - 3%) de un segundo compuesto mineral mezcladas de manera homogénea en 350 partes en peso (+ o - 3%) del agente de homogeneización y porque los primer y segundo compuestos minerales se seleccionan entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.

15 Los compuestos minerales dentro de la carga antiestática tienen la función de garantizar el flujo de circulación de las cargas electrostáticas de la composición en la que se encuentran. Según los compuestos minerales seleccionados, la adición de estos compuestos puede permitir aumentar la eficacia refractaria y/o rebajar la densidad de la composición antiestática térmicamente aislante.

20 Esta combinación de un elastómero de silicona y de una carga antiestática que comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes distribuidos de manera homogénea según la invención permite obtener un material térmicamente aislante y conductor de la electricidad al flujo de circulación de cargas electrostáticas.

25 Por ejemplo, si los compuestos minerales están en número de dos, el primer compuesto mineral puede ser conductor de la electricidad y tener una resistividad R_1 , y el segundo compuesto mineral tener una resistividad R_2 , estando la proporción del primer compuesto con respecto al segundo compuesto determinada para obtener una resistencia superficial R_s dada.

30 La mezcla se realiza para que se obtenga una pasta homogénea de carga antiestática. El óxido de antimonio puede ser, por ejemplo, el óxido de antimonio de referencia ZELEC® 1610-S y el óxido de estaño puede ser, por ejemplo, el óxido de estaño SUPERLITE.

El fabricante proporciona las siguientes características para ZELEC® 1610-S:

35 Núcleo: envuelta hueca de sílice,

Color: gris claro,

40 DPR: de 2 a 25 ohm.cm,

Masa volúmica después de la compactación: 0,4 g/cc,

Peso específico: 4 g/cc,

45 Superficie: de 30 a 60 m²/g,

Absorción de aceite: 210 g de aceite por 100 g de producto,

50 Tamaño de partícula (d_{50}): 3 μ m.

Ventajosamente, el primer compuesto mineral es óxido de estaño y el segundo compuesto mineral es óxido de antimonio.

55 Ventajosamente, el agente de homogeneización es agua (líquida).

60 Ventajosamente, el elastómero de silicona es monocomponente y se vulcaniza a temperatura ambiente. Se entiende por temperatura ambiente una temperatura comprendida aproximadamente entre 18 y 24°C. El elastómero de silicona puede ser el elastómero de silicona de referencia CAF730; este elastómero de silicona es monocomponente y se vulcaniza a temperatura ambiente, y permite aumentar la eficacia refractaria y la resistencia a la temperatura de la composición antiestática. La elección del elastómero de silicona viene dictada principalmente por sus cualidades de facilidad de empleo (amasado, polimerización a temperatura ambiente, viscosidad...). El elastómero de silicona se selecciona, además, para ser compatible con el soporte que debe recubrir y proteger, en este caso las protecciones térmicas, para garantizar una excelente adherencia, así como una resistencia mecánica y una resistencia al envejecimiento particularmente elevadas. Finalmente, el elastómero se selecciona por sus cualidades de resistencia a temperaturas elevadas.

65

Preferentemente, el elastómero es de tipo monocomponente, es decir que comprende una base sin endurecedor y que se mezclará justo antes del empleo con la carga antiestática.

Ventajosamente, el agente de homogeneización representa aproximadamente un cuarto del peso de la composición.

5 Ventajosamente, la composición antiestática térmicamente aislante comprende 100 partes en peso (+ 1% o - 3%) del elastómero de silicona y 100 partes en peso (+ o - 3%) de la carga antiestática.

10 Según una variante, la composición comprende, además, un diluyente adecuado para disminuir la viscosidad de la composición. El diluyente se utiliza para rebajar la viscosidad de la composición, por ejemplo para hacerla pulverizable. En efecto, esta composición antiestática térmicamente aislante producirá un revestimiento; también puede ser necesario, por lo tanto, fluidificarla para que sea más fácilmente aplicable.

15 Ventajosamente, el diluyente es n-heptano.

La invención también se refiere a un revestimiento térmicamente aislante de protección electrostática, caracterizado porque se obtiene mediante aplicación y secado sobre un soporte de al menos una capa de la composición, tal como se ha definido anteriormente.

20 Ventajosamente, el revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática presenta una resistividad superficial comprendida entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$.

25 La elección de los compuestos minerales y sus proporciones dentro de la carga antiestática se determinan para otorgar al revestimiento antiestático térmicamente aislante una resistividad superficial determinada, preferentemente comprendida en el intervalo de 10^5 a $10^9 \Omega/\text{cuadro}$.

El grosor del revestimiento se selecciona en función del grado de protección térmica deseado, es decir según que las zonas sobre las cuales se depositará sean zonas más o menos sometidas a calor. Preferentemente, el revestimiento tiene un grosor de al menos 3 milímetros.

30 Ventajosamente, el revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática se carboniza a temperaturas próximas a las temperaturas de inicio de la carbonización del soporte que recubre. La temperatura de inicio de la carbonización del revestimiento es, como mínimo, equivalente a la temperatura de inicio de la carbonización del soporte que recubre o ligeramente superior. De este modo, como el revestimiento antiestático térmicamente aislante se carboniza a temperaturas muy próximas a las temperaturas de inicio de la carbonización del soporte que recubre (por ejemplo un soporte que sirve de protección térmica), el revestimiento protege al soporte contra las descargas eléctricas hasta cierta temperatura que corresponde a la temperatura de carbonización del revestimiento, y a continuación por encima de esta temperatura, el revestimiento experimenta una carbonización al igual que el soporte, garantizando la carbonización del soporte a su vez las características eléctricas necesarias para el flujo de circulación de las cargas electrostáticas, incluso cuando el revestimiento es destruido. Debido a esto, la carbonización del revestimiento antiestático a temperaturas elevadas, incluso aunque ésta provoque la degradación del revestimiento, garantiza el correcto flujo de circulación de las cargas en la superficie del soporte. De este modo, tenemos un revestimiento que garantiza, por un lado, una protección térmica y, por otro lado, una protección antiestática capaz de resistir temporalmente a altas temperaturas.

45 La invención también se refiere a la utilización del revestimiento tal como se ha descrito anteriormente sobre la superficie de una estructura que será sometida a una agresión térmica, para facilitar el flujo de circulación de las cargas electrostáticas sobre la superficie de dicha estructura.

50 La invención también se refiere a los procedimientos de producción de la carga antiestática contenida en la composición antiestática térmicamente aislante, de la composición antiestática térmicamente aislante y del revestimiento mencionados anteriormente.

55 El procedimiento de producción de una carga antiestática adecuada para el flujo de circulación de las cargas eléctricas y que se incorporará en un elastómero de silicona, para formar una composición antiestática térmicamente aislante según la invención, comprende una etapa de mezcla homogénea de al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes en proporciones determinadas, siendo al menos uno de dichos compuestos minerales conductor de la electricidad, efectuándose la mezcla en un agente de homogeneización adecuado para dispersar de manera homogénea dichos al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática.

60 Como los compuestos minerales son de densidades diferentes, la presencia del agente de homogeneización es importante para obtener una carga antiestática homogénea. Durante la producción de la carga antiestática, los compuestos minerales (que están generalmente en forma de polvo) son absorbidos enseguida por el agente de homogeneización, lo que evita su dispersión en la atmósfera, y están correctamente dosificados, lo que evita que los compuestos precipiten en el agente de homogeneización, lo que se traduciría por una dispersión de los valores de resistividad en la superficie del revestimiento antiestático obtenido al final. Es la dosificación de estos diferentes

compuestos minerales la que permitirá obtener un revestimiento antiestático según la invención con un valor de resistividad superficial comprendido entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$.

5 Ventajosamente, los compuestos minerales se seleccionan entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.

Ventajosamente, el agente de homogeneización es agua.

10 El procedimiento de producción de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático según la invención comprende las siguientes etapas:

- formación de al menos una carga antiestática tal como se ha descrito anteriormente,

15 - incorporación de manera homogénea de dicha al menos una carga antiestática formada a un elastómero de silicona.

Según la cantidad de carga antiestática añadida al elastómero, se obtendrá un material de revestimiento antiestático térmicamente aislante de resistividad dada. Variando la proporción de carga antiestática con respecto a la cantidad de elastómero, puede ajustarse la resistividad superficial de los revestimientos que se obtendrán a partir de esta composición al valor deseado.

20

Ventajosamente, el elastómero de silicona es monocomponente y se vulcaniza a temperatura ambiente.

25 El procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según la invención comprende las siguientes etapas:

- aplicación de al menos una capa de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático sobre la superficie del soporte a proteger, estando dicha composición producida según el procedimiento de producción anterior,

30

- secado de dicha al menos una capa.

Preferentemente, la aplicación de dicha al menos una capa sobre el soporte y/o el secado de dicha al menos una capa se efectúa a temperatura ambiente y a una humedad relativa inferior al 60%. Se entiende por temperatura ambiente una temperatura comprendida aproximadamente entre 18 y 24°C.

35

Según una variante, el procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte comprende además, antes de la etapa de aplicación, una etapa de adición de un diluyente a la composición para rebajar la viscosidad de la composición y facilitar su aplicación sobre el soporte. El diluyente se utiliza, por ejemplo, para permitir proyectar la composición sobre el soporte. El diluyente puede ser un disolvente. Preferentemente, el diluyente es n-heptano.

40

Ventajosamente, el soporte es de un material no conductor de la electricidad. Puede ser de un material dieléctrico compuesto o plástico.

45

Preferentemente, el soporte es de un elastómero de silicona. El soporte puede ser, por ejemplo, de un material formado por un aglutinante elastómero a base de silicona, cargado de sílice y servir de protección térmica para una estructura, por ejemplo una estructura espacial que estará sometida a flujos exotérmicos durante su lanzamiento.

50 En conclusión, el hecho de incluir en un elastómero de silicona y en proporciones seleccionadas convenientemente, una carga antiestática, elaborada a partir de varios compuestos minerales distribuidos de manera homogénea en la carga antiestática gracias a un agente de homogeneización según la invención, permite otorgar al revestimiento que resulta de la aplicación y del secado de esta composición sobre un soporte, una resistividad superficial determinada.

55 Preferentemente, esta resistividad superficial determinada está comprendida en el intervalo de los valores de resistividad superficial los cuales deben cumplir los revestimientos de protección electrostática de las lanzaderas espaciales, y que se mantiene en este intervalo cuando dichos revestimientos son sometidos a una temperatura superior a 350°C, una humedad relativa del 0 al 90% y una presión comprendida entre presión atmosférica (1 bar) y 120 mbares absolutos. La ventaja de este revestimiento es que posee las propiedades mencionadas anteriormente incluso sobre un soporte elaborado con elastómeros de silicona, el cual es el caso para la mayor parte de las protecciones térmicas utilizadas generalmente.

60

La ventaja del revestimiento antiestático térmicamente aislante según la invención es que puede presentar a la vez una resistividad de superficie comprendida entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$, una resistencia a temperatura elevada, buenas características mecánicas de flexibilidad y de resistencia a la rotura, una excelente adherencia sobre protecciones térmicas a base de elastómero de silicona y una buena resistencia al envejecimiento. En particular, el revestimiento según la invención puede utilizarse para hacer antiestáticas a las protecciones calientes formuladas con aglutinantes

65

de elastómeros de silicona y utilizadas en las zonas con fuerte agresión térmica, por ejemplo sobre las protuberancias, las zonas que sufren ráfagas calientes y flujos térmicos importantes desde la ignición en los cohetes lanzadores.

5 Breve descripción del dibujo

La invención se entenderá mejor y otras ventajas y particularidades serán evidentes con la lectura de la siguiente descripción, que se da a modo de ejemplo no limitante, acompañada por la figura, que representa la evolución de la temperatura (en grados C) en función del tiempo (en segundos), en la interfaz entre una capa de revestimiento según la invención y un soporte aislante que sufre un ataque térmico.

Exposición detallada de realizaciones particulares

A continuación se detallará la realización de un revestimiento antiestático térmicamente aislante según la invención.

Se empieza en primer lugar por producir la carga antiestática. La carga antiestática comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes. Es la dosificación de estos diferentes compuestos minerales la que permitirá obtener un revestimiento antiestático térmicamente aislante y que tiene un valor de resistividad superficial comprendido preferentemente entre 10^5 y 10^9 Ω /cuadro. Por ejemplo, la carga antiestática puede obtenerse mezclando dos compuestos minerales incorporados en cierta cantidad de un agente de homogeneización para formar una pasta homogénea; el primer compuesto mineral puede ser de baja densidad y conductor de la electricidad, y el segundo compuesto mineral está presente para permitir ajustar la resistividad de la carga antiestática obtenida al final. En el ejemplo, se mezclan de manera homogénea 140 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de estaño y 100 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de antimonio en 350 partes en peso (+ o - 3%) de agua (agente de homogeneización). Puede elegirse, por ejemplo, utilizar el óxido de antimonio comercializado por la compañía MILLIKEN con la referencia ZELEC® 1610-S y el óxido de estaño de referencia SUPERLITE®.

La utilización de un agente de homogeneización, por ejemplo agua, para realizar la carga antiestática es importante ya que permite obtener una mezcla homogénea de compuestos minerales de densidades diferentes. De este modo, la proporción de los compuestos minerales se selecciona en función de la resistividad de superficie que se desea obtener para la composición antiestática térmicamente aislante, pero es la presencia del agente de homogeneización la que permite obtener un equilibrio y una correcta dosificación de los compuestos minerales dentro de la composición, y que permite de este modo obtener una pasta homogénea que presenta una resistividad de superficie homogénea.

La preparación de la composición antiestática térmicamente aislante se obtiene a continuación mezclando de manera homogénea la carga antiestática formada anteriormente con un elastómero de silicona. Según la cantidad de carga antiestática añadida al elastómero de silicona, se obtendrá una composición con una resistividad superficial determinada. En efecto, variando la proporción de carga antiestática con respecto a la cantidad de elastómero, puede ajustarse la resistividad superficial de la composición para obtener un revestimiento antiestático con la resistividad superficial deseada.

Como la carga antiestática está en forma de pasta homogénea, se distribuye correctamente en el elastómero durante la mezcla y permite obtener una composición con una resistividad superficial homogénea. Más exactamente, como los compuestos minerales están dispersados de manera homogénea en la carga antiestática y la carga antiestática se mezcla de manera homogénea con el elastómero, entonces los compuestos minerales se distribuyen también correctamente en el elastómero para formar una composición antiestática de resistividad superficial homogénea.

Para obtener una composición antiestática térmicamente aislante que tiene una resistividad de superficie comprendida en el intervalo de valores muy limitado de 10^5 a 10^9 Ω /cuadro, se introducen por ejemplo 100 partes en peso (+ 1% o -3%) de elastómero de silicona, por ejemplo el elastómero de silicona de referencia CAF730 de Rhodia, en 100 partes en peso (+ o - 3%) de la carga antiestática ya formada y se mezcla este conjunto hasta obtener una mezcla homogénea. El elastómero de silicona es un aglutinante; su incorporación en la composición permite, por lo tanto, obtener una composición que dará un revestimiento que tiene una buena adherencia sobre un soporte. El elastómero de silicona se selecciona, por lo tanto, en función del soporte sobre el cual se desea aplicar el revestimiento. En este ejemplo, como se quieren proteger estructuras que presentan capas de protección térmica de silicona, se decide por lo tanto incorporar un elastómero de silicona que tenga una buena adherencia sobre los compuestos siliconados.

Preferentemente, el elastómero de silicona es de tipo monocomponente, es decir que comprende una base sin endurecedor. En este caso, el elastómero se mezclará con la carga antiestática justo antes del empleo, ya que el producto una vez mezclado deberá utilizarse rápidamente (tiempo de vida útil de la mezcla limitado).

La composición realizada de este modo solamente debe aplicarse sobre el soporte (por ejemplo una protección térmica) que se quiere proteger. La composición permite realizar revestimientos de protección electrostática, para

proteger protecciones térmicas sometidas a agresiones térmicas transitorias. La composición según la invención puede utilizarse, por ejemplo, para realizar revestimientos de protección antiestática para la industria espacial, la industria aeronáutica, la industria petrolífera o la industria química, donde numerosos dispositivos deben estar protegidos de las descargas electrostáticas y sufren agresiones térmicas.

5 Preferentemente, la composición se aplica sobre el soporte a proteger a temperatura ambiente y a una humedad relativa inferior al 60%. Estas restricciones están en función de las características de los materiales que forman la composición y de las características de empleo de la composición para maximizar la vida útil de la mezcla de la composición. Por ejemplo, si la humedad relativa es superior al 60%, existe un riesgo de que la composición se polimerice, ya que hay demasiada agua. Del mismo modo, el secado de la composición aplicada de este modo se efectúa, preferentemente, también a su vez a temperatura ambiente y a una humedad relativa inferior al 60%.

10 Para facilitar la aplicación de la composición sobre el soporte, eventualmente puede añadirse un diluyente a la composición, por ejemplo para facilitar la aplicación por pulverización de la composición. En el ejemplo, se vierten 70 partes en peso de n-heptano en la composición para disminuir la viscosidad de la mezcla. Este conjunto se mezcla bien. La composición está entonces lista para aplicarla.

Otro ejemplo no restrictivo de producción de un revestimiento antiestático térmicamente aislante según la invención se describe a continuación. Este revestimiento antiestático térmicamente aislante se utilizará para realizar mediciones de prueba de la resistividad en función de la temperatura.

20 Se mezclan 14 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de antimonio, por ejemplo de referencia ZELEC@1610-S, 16 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de estaño, por ejemplo SUPERLITE, con 20 partes en peso (+ o - 3%) de agua (agua corriente del grifo) para obtener una pasta homogénea de carga antiestática.

25 Esta pasta homogénea se mezcla a continuación con 50 partes en peso (+ 1% o - 3%) de elastómero de silicona, por ejemplo del elastómero de referencia CAF730. La mezcla se polimeriza a temperatura ambiente.

30 En el ejemplo considerado, el material fabricado de este modo se diluye a continuación con n-heptano para rebajar su viscosidad para hacerle pulverizable, y a continuación se proyecta sobre un soporte de elastómero de silicona que representa una protección térmica. El revestimiento antiestático se deposita sobre el soporte según un grosor del orden de 120 micrómetros.

35 Se obtiene, por lo tanto, al final un soporte protegido por un revestimiento antiestático que garantiza, por un lado, el flujo de circulación de cargas electrostáticas acumuladas sin crear interferencias electromagnéticas y, por otro lado, una equipotencialidad de superficie, sean cuales sean los materiales subyacentes al revestimiento, debido al valor de la resistividad de superficie (comprendido entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$).

40 De acuerdo con la invención, no es necesario, con la composición tal como se ha preparado según la invención, recubrir previamente el soporte con una subcapa de adhesión que aumentará la adherencia del revestimiento antiestático sobre el soporte. En efecto, la elección del elastómero de silicona se realiza de modo que la adherencia del revestimiento sobre el soporte sea correcta. De este modo, se evita una de las desventajas de estas subcapas que tienen generalmente la consecuencia de retardar la transferencia de calor por conducción hacia el soporte a proteger, e impedir de este modo que el soporte se vuelva conductor de la electricidad y antiestático.

45 El revestimiento antiestático térmicamente aislante obtenido según la invención se somete a continuación a diferentes ensayos para determinar su resistividad superficial en función de la temperatura. Se realizan varias muestras idénticas y comprenden el revestimiento anterior depositado sobre el soporte de elastómero de silicona. La resistividad superficial (R_s) del revestimiento se mide por medio de un megóhmetro SEFELEC M500 provisto de electrodos de cobre y a una tensión de medición de 500 voltios continuos. Cada muestra se someterá a un ataque térmico a una temperatura determinada y su resistividad superficial se mide. Para proceder a las mediciones, una sonda de temperatura se coloca en la superficie de cada muestra, para supervisar la evolución de la temperatura cuando estén sometidas a una agresión térmica controlada. La agresión térmica es proporcionada por una estufa.

50 El revestimiento antiestático térmicamente aislante obtenido presenta una resistencia superficial de 20 a 200 $M\Omega/\text{cuadro}$, valor que está claramente comprendido entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$, una resistencia a la rotura del orden de 1 MPa y una muy grande flexibilidad que permite, particularmente, efectuar un plegado del revestimiento a 180° sin rotura. La densidad del revestimiento es próxima a 1 y su vida útil de la mezcla ("pot-life" en inglés) es de aproximadamente 1 hora 30 minutos a temperatura ambiente (es decir entre 18 y 24°C), y a una humedad relativa inferior a 60°C.

60 Los resultados de las pruebas muestran que el revestimiento obtenido a partir de un elastómero de silicona, de óxido de estaño y de óxido de antimonio en las proporciones anteriores presenta, incluso cuando se lleva a temperaturas superiores a 350°C, una resistividad superficial comprendida en el intervalo de valores de 10^5 a $10^9 \Omega/\text{cuadro}$. Este revestimiento puede utilizarse, por lo tanto, por ejemplo para la protección antiestática de la lanzadera ARIANE V.

Se comparó la resistencia térmica de un revestimiento 1 según la invención y de un revestimiento de protección térmica conocido 2 (descrito en la patente FR 2 732 688). Los dos revestimientos se depositaron sobre un soporte aislante según una capa que tiene un grosor de 4 mm.

5 Para el soporte aislante, se utiliza una estructura celular de espuma aislante a base de cloruro de polivinilo.

Para realizar el revestimiento de protección térmica conocido, se mezclaron los siguientes constituyentes:

10 - elastómero de silicona: de 50 a 80 partes en peso,

- levilita: de 10 a 25 partes en peso,

15 - agente de solubilidad: de 18 a 45 partes en peso de las cuales H₂O (de 15 a 25 partes en peso), (CoCl₂, 6H₂O) (de 2 a 10 partes en peso), (Na₂SO₄, 10H₂O) (de 1 a 10 partes en peso). La mezcla se polimerizó a temperatura ambiente.

20 Para el revestimiento según la invención, se utilizó la composición ya descrita anteriormente, que comprende 14 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de antimonio (por ejemplo de referencia ZELEC®1610-S), 16 partes en peso (+ o - 3%) de óxido de estaño (por ejemplo SUPERLITE), con 20 partes en peso (+ o - 3%) de agua (agua corriente del grifo), mezclándose a continuación la pasta homogénea obtenida de este modo con 50 partes en peso (+ 1% o - 3%) de elastómero de silicona (por ejemplo del elastómero de referencia CAF730).

25 La curva de la figura representa la evolución de la temperatura (en grados °C) en función del tiempo (en segundos) en la interfaz de la capa de revestimiento y del soporte aislante cuando el apilamiento se calienta con el soplete a una distancia que representa un flujo calibrado de 200 kW/m² durante aproximadamente 60 segundos. La flecha A indica el comienzo de la agresión térmica del apilamiento y las flechas B indican el fin de la agresión con el soplete. Se observa que el revestimiento 1 según la invención presenta, durante todo el ataque térmico, una temperatura en la interfaz menos elevada que para el revestimiento conocido. Se observa, en efecto, que para el revestimiento 1
30 después de aproximadamente 60 segundos de calentamiento, mientras que era de aproximadamente 80°C para el revestimiento térmico conocido después del mismo periodo de calentamiento. El revestimiento según la invención ofrece, por lo tanto, una protección térmica más eficaz que el revestimiento conocido.

35 Este resultado es sorprendente, visto que el revestimiento según la invención es antiestático y es, por lo tanto, conductor de la electricidad. Se obtiene, por lo tanto, un revestimiento que no solamente es antiestático, sino que presenta también una protección térmica mejorada. De este modo, puede depositarse una capa de revestimiento según la invención sobre una capa de protección térmica, pero también puede, aumentando el grosor de esta capa de revestimiento, bastar con depositar esta capa directamente sobre el soporte a proteger contra el calor y las descargas antiestáticas, sin tener que depositar previamente una capa de protección térmica.

40 Los ensayos que acaban de describirse confirman que el material antiestático térmicamente aislante según la invención es adecuado para resistir una agresión térmica transitoria (de 1 a 2 minutos), materializada por un flujo térmico que puede alcanzar al menos aproximadamente 200 kW/m². En estas condiciones, cuando el material se utiliza como revestimiento de protección térmica sobre una estructura, la temperatura de la interfaz puede
45 mantenerse permanentemente por debajo de 150°C, sea cual sea la naturaleza de la estructura, es decir tanto si se trata de una estructura térmicamente conductora tal como una estructura metálica o de material compuesto, como si se trata de una estructura térmicamente aislante tal como una estructura celular de espuma aislante a base de cloruro de polivinilo.

50 Los resultados de estas pruebas ponen de manifiesto la eficacia térmica del revestimiento térmicamente aislante antiestático según la invención con respecto a las pinturas utilizadas actualmente en la industria aeronáutica y espacial que se degradan a partir de 180°C y no pueden proteger las protecciones térmicas sometidas a fuertes agresiones térmicas, por ejemplo las protecciones térmicas ampliamente utilizadas en las zonas sobresalientes de los cohetes. Además, estas pruebas permitieron observar que, después de la exposición a fuertes agresiones
55 térmicas, el revestimiento antiestático según la invención se carboniza a temperaturas muy próximas al comienzo de la carbonización de las protecciones térmicas que recubre. Debido a esto, esta carbonización garantiza el correcto flujo de circulación de las cargas.

60 Por consiguiente, el revestimiento según la invención puede utilizarse en la industria espacial, para facilitar el flujo de circulación de las cargas electrostáticas sobre la superficie externa de los vehículos espaciales y, particularmente, de las lanzaderas, y protegerlas de este modo de los fenómenos de descargas eléctricas, ya sea en tierra o en vuelo.

Los revestimientos según la invención también pueden emplearse en cualquier otro sector industrial en el que la generación de descargas eléctricas es susceptible de poner en peligro los equipos y al personal.

REIVINDICACIONES

1. Composición antiestática térmicamente aislante que comprende un elastómero de silicona, una carga antiestática que comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes, siendo al menos uno de los compuestos minerales conductor de la electricidad y permitiendo los otros compuestos minerales ajustar la resistividad superficial de la composición a un valor determinado, y un agente de homogeneización que permite homogeneizar la distribución de los al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática, caracterizada porque la carga antiestática comprende 14 partes en peso (+ o - 3%) de un primer compuesto mineral y 16 partes en peso (+ o - 3%) de un segundo compuesto mineral mezcladas de manera homogénea en 20 partes (+ o - 3%) en peso del agente de homogeneización y porque los compuestos minerales primero y segundo están seleccionados de entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.
2. Composición antiestática térmicamente aislante que comprende un elastómero de silicona, una carga antiestática que comprende al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes, siendo al menos uno de los compuestos minerales conductor de la electricidad y permitiendo los otros compuestos minerales ajustar la resistividad superficial de la composición a un valor determinado, y un agente de homogeneización que permite homogeneizar la distribución de los al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática, caracterizada porque la carga antiestática comprende 140 partes en peso (+ o - 3%) de un primer compuesto mineral y 100 partes en peso (+ o - 3%) de un segundo compuesto mineral mezcladas de manera homogénea en 350 partes en peso (+ o - 3%) del agente de homogeneización y porque los compuestos minerales primero y segundo están seleccionados de entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.
3. Composición antiestática térmicamente aislante según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el primer compuesto mineral es óxido de estaño y el segundo compuesto mineral es óxido de antimonio.
4. Composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el agente de homogeneización es agua.
5. Composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el elastómero de silicona es monocomponente y se vulcaniza a temperatura ambiente.
6. Composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el agente de homogeneización representa un cuarto del peso de la composición.
7. Composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende 100 partes en peso (+ 1% o - 3%) del elastómero de silicona y 100 partes en peso (+ o - 3%) de la carga antiestática.
8. Composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además un diluyente adecuado para disminuir la viscosidad de la composición.
9. Composición antiestática térmicamente aislante según la reivindicación anterior, caracterizada porque el diluyente es n-heptano.
10. Revestimiento de protección electrostática térmicamente aislante, caracterizado porque está obtenido mediante aplicación y secado sobre un soporte de al menos una capa de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Revestimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque presenta una resistividad superficial comprendida entre 10^5 y $10^9 \Omega/\text{cuadro}$.
12. Utilización de un revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, sobre la superficie de una estructura que se someterá a una agresión térmica, de modo que el revestimiento facilite el flujo de circulación de las cargas electrostáticas sobre la superficie de dicha estructura.
13. Procedimiento de producción de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- formación de al menos una carga antiestática adecuada para el flujo de circulación de las cargas eléctricas y que se incorporará en un elastómero de silicona para formar una composición antiestática térmicamente aislante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo dicha etapa de formación una etapa de mezcla homogénea de al menos dos compuestos minerales de densidades diferentes en proporciones determinadas, siendo al menos uno de dichos compuestos minerales conductor de la electricidad, efectuándose la mezcla en un agente de homogeneización adecuado para dispersar de manera homogénea dichos al menos dos compuestos minerales dentro de la carga antiestática,

- incorporación de manera homogénea de dicha al menos una carga antiestática formada en un elastómero de silicona.

5 14. Procedimiento de producción de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático según la reivindicación 13, en el que los compuestos minerales se seleccionan entre óxidos de estaño, óxidos de antimonio y sus mezclas.

10 15. Procedimiento de producción de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático según la reivindicación 13 ó 14, en el que el agente de homogeneización es agua.

16. Procedimiento de producción de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático según la reivindicación 13, en el que el elastómero de silicona es monocomponente y se vulcaniza a temperatura ambiente.

15 17. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- aplicación de al menos una capa de una composición térmicamente aislante para revestimiento antiestático sobre la superficie del soporte a proteger, preparándose dicha composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16,

20 - secado de dicha al menos una capa.

25 18. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según la reivindicación 17, caracterizado porque la aplicación de dicha al menos una capa sobre el soporte y/o el secado de dicha al menos una capa se efectúa a temperatura ambiente y a una humedad relativa inferior al 60%.

30 19. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque comprende además, antes de la etapa de aplicación, una etapa de adición de un diluyente a la composición para rebajar la viscosidad de la composición y facilitar su aplicación sobre el soporte.

35 20. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según la reivindicación 19, caracterizado porque el diluyente es n-heptano.

21. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque el soporte es de un material no conductor de la electricidad.

40 22. Procedimiento de producción de un revestimiento térmicamente aislante de protección antiestática sobre un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado porque el soporte es de un elastómero de silicona.

