

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 115**

51 Int. Cl.:

B64G 1/58 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

F16L 59/04 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2011 PCT/EP2011/056268**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11131691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2011 E 11716874 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2560881**

54 Título: **Material de protección térmica**

30 Prioridad:

22.04.2010 FR 1053087

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

16.10.2018

73 Titular/es:

**ARIANEGROUP SAS (100.0%)
Tour Cristal, 7-11 quai André Citroën
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PLAINDOUX, CÉDRIC y
BOUILLY, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 686 115 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

Material de protección térmica

La presente invención se refiere a materiales de protección térmica, del tipo de los utilizados en el campo espacial. Estos materiales están destinados a proteger estructuras o equipos contra cargas térmicas muy importantes, pero
5 durante periodos cortos que no exceden de algunos minutos.

Estos materiales generalmente son necesarios durante las fases de travesía de la atmósfera de los planetas, ya sea durante el lanzamiento o la reentrada.

Se utilizan también como protección contra los focos calientes de lanzadoras o naves espaciales, como los sistemas de propulsión.

10 Las capacidades naturales de aislamiento térmico del corcho relacionadas con un aglutinante resistente a altas temperaturas permiten su utilización en las industrias aeroespacial y militar para dichas aplicaciones.

Existen numerosas realizaciones de materiales de protección térmica y, en particular, el documento US 2001/0036505 A1 se refiere a una composición porosa que comprende partículas de corcho y un aglutinante, el documento US 4.204.899 se refiere a la producción de un material ablativo de protección térmica que comprende
15 corcho finamente dividido y una resina termoendurecible y el documento EP 1 493 788 A1 describe un material ablativo de protección térmica para la entrada a la atmósfera de una nave espacial que contiene corcho y silicona que puede proyectarse sobre una superficie.

El documento US2005/0096414 A1, por su parte, describe un material de protección térmica que comprende una resina de silicona, un catalizador de silicona, corcho, ecosferas de vidrio y un disolvente de silicona, estando
20 presente la resina de silicona en una cantidad de 65,3 a 72,3 por ciento en peso.

Un material utilizado es también el material conocido bajo la marca NORCOAT del grupo EADS.

Este material comprende 100 partes en peso de corcho de 0,5 a 1 mm, 35 partes en peso de resina fenólica, un fungicida y un agente ignífugo.

El objetivo de la presente invención es preparar un material optimizado en cuanto al rendimiento de masa frente a
25 una aplicación de bajo flujo, del orden de 0,1 MW/m² a 0,3 MW/m² y obtener un material significativamente menos denso que los materiales actualmente utilizados en este campo.

La presente invención tiene como objetivo en particular como aplicación la protección contra el calentamiento aerodinámico de las lanzaderas y la protección de las partes traseras de las naves de reentrada en la atmósfera.

Más exactamente la presente invención propone un material de protección térmica de una superficie según la reivindicación 1 anexa. Reivindicaciones concretas son objeto de reivindicaciones dependientes.
30

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto al leer la siguiente descripción de realizaciones de la invención acompañada de las figuras que representan:

en la figura 1: Las curvas de temperatura de una pared fría recubierta de los materiales de ensayo en una simulación de la misión bajo rayos infrarrojos;

35 en la figura 2: una curva que representa el flujo incidente en función del tiempo aplicado en la simulación;

en las figuras 3 y 4: fotos de un primer material antes y después de la simulación de la misión;

en las figuras 5 y 6: fotos de un segundo material antes y después de la simulación de la misión.

Los materiales de protección térmica utilizados en misiones espaciales están expuestos a cargas térmicas importantes durante cortos periodos.

40 Hay materiales para proyectar sobre las superficies a proteger y materiales en placas, estando relacionada la presente invención con materiales en placas.

Debido a su principio de funcionamiento, estos materiales, en particular los que contienen corcho, no se pueden caracterizar según criterios tales como su conductividad térmica, su capacidad calorífica y su difusividad.

Además, no se puede definir una temperatura a la que están sometidos, sin embargo, se puede caracterizar su
45 condición de empleo mediante una ley que expresa el flujo térmico aplicado en función del tiempo.

Un ejemplo de simulación de reentrada en la atmósfera está representado en la figura 2.

La indicación corresponde a una curva de referencia 1, la simulación real a la curva de referencia 2.

Sujeto al flujo de calor debido a la fricción de una atmósfera, los materiales de protección térmica reaccionan temporalmente: se calientan por conducción térmica y radiación, transmiten calor por su difusividad y se descomponen.

Su superficie expuesta al flujo también puede eliminarse poco a poco.

- 5 Este último comportamiento denominado ablativo es fundamental para este tipo de materiales porque permite disminuir el flujo de calor entrante.

El comportamiento de los materiales durante esta ablación debe ser tal que el material que se descompone produzca un residuo llamado costra, que permanece en la superficie del material, es necesario que esta costra, se quede en su lugar a pesar de las cargas mecánicas que puede sufrir el material, la vibración y el rozamiento aerodinámico en especial, a fin de no cambiar asimismo el perfil aerodinámico del objeto durante su recorrido atmosférico, esta costra tiene que ser homogénea y lo menos agrietada posible y es necesario que la formación de esta corteza vaya acompañada del menor retroceso posible de la superficie del material, a fin de mantener el poder aislante del material.

- 10
- 15 Para optimizar los materiales y obtener un buen comportamiento de estos últimos, se pueden modificar muchos parámetros, siendo el objetivo de que al final de la misión de la nave espacial el aumento de temperatura del lado frío del material sea el más bajo posible para un masa de protección lo más baja posible.

Un criterio importante de optimización de los materiales de protección térmica es su masa, ya que la optimización de las soluciones técnicas en cuanto a la masa es un objetivo permanente cuando se construye un vehículo espacial o una aeronave.

- 20 De hecho, cualquier masa ganada en la estructura se traduce ya sea en una mayor posibilidad de carga útil, o en una reducción de la masa de propulsores a transportar y posiblemente permite una reducción de la masa de la estructura portadora.

Los efectos de la reducción de masa no son solo técnicos sino también económicos. La reducción de la masa de la nave ya es muy importante en una lanzadera, pero es aún más importante para una sonda espacial que debe regresar a un planeta después de una estancia en el espacio.

- 25

Las misiones para las cuales se requiere protección térmica se caracterizan en cuanto al flujo térmico, duración del estrés térmico y también en cuanto a la carga térmica lo que corresponde al flujo total acumulado durante la misión.

Los materiales en cuestión en la presente invención son los destinados a ser utilizados en aplicaciones de bajo flujo.

- 30 Las aplicaciones de bajo flujo involucradas son aplicaciones para las cuales los flujos de calor son del orden de 0,1 MW/m² o menos y menos de 10 MW/m², con una carga térmica total inferior a 100 MJ/m². Lo que corresponde en especial a reentradas en pequeños planetas.

Estos bajos flujos corresponden por ejemplo a los flujos aerotérmicos en una lanzadera, pero asimismo al flujo sobre la parte trasera de una aeronave de reentrada cuando los flujos internos se reencuentran en los protectores delanteros de dichas aeronaves, o para protección contra los flujos de propulsión.

- 35 La presente invención se sitúa en concreto en el caso de un flujo térmico inferior a o igual a 0,3 MW/m².

En el marco de la investigación de un material adaptado para bajos flujos térmicos se ha decidido buscar soluciones con fuerte porcentaje másico de corcho para reducir la densidad del material.

Estas soluciones emplean fibras refractarias y en especial fibras cortas de carbono.

Las fibras de carbono utilizadas son fibras de carbono referenciadas T300 de la empresa Toray de 6.000 filamentos.

- 40 Estas fibras se trituran entonces para llevarlas a una longitud comprendida entre 0,5 y 3 mm.

El interés de las fibras refractarias es su capacidad para soportar altas temperaturas, principalmente por encima de 1000 o 1500°C.

El corcho empleado está en forma de gránulos y se utiliza un aglutinante para preparar el material.

- 45 El aglutinante empleado es una resina y, según una primera realización, se trata de una resina con alto índice de coque.

El índice de coque es la cantidad de carbono que se obtiene cuando se calienta un material a 1000°C en atmósfera neutra, tal como nitrógeno.

Esta medición se realiza en un aparato convencional de análisis térmico capaz de elevarse a 1000°C bajo nitrógeno.

ES 2 686 115 T3

Un fuerte índice de coque es un índice superior al 50%.

Se obtiene con resinas que tienen generalmente anillos aromáticos, como los fenólicos, pero también los furánicos, las breas y otros.

Según una segunda realización se utiliza una resina epoxi que tiene bajo índice de coque.

- 5 Se han preparado muestras en el marco de la presente invención. Se han desarrollado dos primeros materiales que utilizan la resina fenólica denominados BD1 y BD6 y un segundo material que utilizar la resina epoxi denominado BD4.

Se han preparado y ensayado cuatro muestras, BD1-1, BD1-2, BD6-1 y BD6-2 de ensayo de los primeros materiales que utilizan la resina fenólica.

- 10 Siendo las condiciones ambientales una temperatura de 21°C con una higrometría del 54%.

Los materiales utilizados comprenden un molde de laboratorio 150x 150 mm, es decir 378,7 cc, un mezclador amasador de la empresa Kenwood de 8 litros de volumen, una estufa eléctrica de 50-250°C y una balanza electrónica Viper de la empresa Mettler de 3 Kg de capacidad.

Los componentes para la fabricación del material de prueba BD1 se describen en la tabla siguiente:

Componentes	Proveedor	PCM	Masa, gr
Gránulos de corcho 0,5/1 mm ignífugos	Amorim-HPK	63,13	66,92
Resina fenólica	Exxon	22,9	24,3
Fibras de carbono	Apply-carbon	13,09	13,9
Fungicida	Borcher's	0,88	0,93

15

El objetivo era alcanzar una densidad del orden de $280 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ para una masa del orden de 100 g.

Los componentes para la fabricación del material de prueba BD6 se describen en la tabla siguiente:

Componentes	Proveedor	PCM	Masa, gr
Gránulos de corcho 0,5/1 mm ignífugos	Amorim-HPK	68,15	76,4
Resina fenólica	Exxon	27,1	30,4
Fibras de carbono	Apply-carbon	3,8	4,26
Fungicida	Borcher's	0,95	1,06

El objetivo era alcanzar una densidad del orden de $280 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ para una masa del orden de 110 g.

- 20 El procedimiento para la realización de la primera muestra BD1-1 se describe en la tabla siguiente:

pesada de componentes	15 min
mezcla de resina y fungicida en el tazón del mezclador	1 min
adición de 16 g de corcho y 30 segundos de mezcla a velocidad 1	30 s
recuperación de la resina en el fondo del tazón	30 s
adición y mezcla del corcho restante	5 min
incorporación de fibras de carbono a velocidad 1	4 min
homogeneización a velocidad 2	1 min
llenado del molde con la mezcla	30 s

ES 2 686 115 T3

compresión hasta el cierre del molde	30 s
puesta y mantenimiento del molde en la estufa a 120°C	2 h
enfriamiento del molde al aire libre	2 h
desmoldeado de la probeta y control	5 min

5 Para la segunda muestra BD1-2 la incorporación de fibras de carbono a velocidad 1 se ha alargado a 6 min, la homogeneización a velocidad 2 se ha alargado a 2 min, el tiempo de mantenimiento del molde en la estufa a 120°C se ha alargado para alcanzar 2 h 10 al igual que se ha alargado el enfriamiento del molde al aire libre para alcanzar 2 h 30.

Mientras que la primera muestra BD1-1 presentaba grumos después del desmoldeado, la muestra BD1-2 presentaba un aspecto satisfactorio.

La masa de las muestras BD1-1 y BD1-2 desmoldeadas es respectivamente de 99,8 y 113,8 g, siendo su masa final respectivamente de 100,7 y 113 g.

10 Los materiales BD6-1 y BD6-2 se han realizado respectivamente según los mismos procedimientos y la masa de estas muestras desmoldeadas es respectivamente de 112,1 y 113,2 gramos y su aspecto es satisfactorio.

Se ha puesto a punto un segundo material llamado BD4 utilizando la resina epoxi.

Se han realizado muestras de ensayo según la formulación siguiente:

Componentes	Proveedor	PCM	Masa, gr
Gránulos de corcho 0,5/1 mm ignífugos	Amorim-HPK	55,83	59,2
Resina epoxi Parte A	3M	10,56	11,2
Resina epoxi Parte B	3M	10,56	11,2
Acetato de etilo	Hpk	10,79	11,4
Fibras de carbono	Apply-carbon	11,57	12,26
Fungicida	Borcher's	0,69	0,73

15 Como para el primer material, el objetivo era alcanzar una densidad del orden de $280 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ para una masa del orden de 100 g.

El procedimiento para la realización de dos muestra BD4-1 y BD4-2 del segundo material se describe en la tabla siguiente:

	BD4-1	BD4-2
pesada de componentes	15 min	
mezcla de parte A y parte B de resina en el tazón del mezclador	2 min	
adición de disolvente y mezcla hasta disolución completa	5 min	
Adición de 16 g de corcho y mezcla a velocidad 1	30 s	
recuperación de la resina en el fondo del tazón	30 s	
adición y mezcla del corcho restante	5 min	
incorporación de fibras de carbono a velocidad 1	4 min	
homogeneización a velocidad 2	1 min	

ES 2 686 115 T3

llenado del molde con la mezcla	30 s	
compresión hasta el cierre del molde	30 s	
mantenimiento del molde en la estufa a 120°C	2 h	2 h 50
enfriamiento del molde al aire libre	2 h	
desmoldeado de la probeta y control	5 min	

Las dos muestras obtenidas tienen un aspecto correcto, la masa de las muestras BD4-1 y BD4-2 desmoldeadas es respectivamente de 92,2 y 92,5 g, siendo la masa final de las muestra respectivamente de 94,7 y 95 g.

5 Falta la masa de acetato en las muestras terminadas por el hecho de que el acetato se evapora en el momento de la polimerización.

En resumen, los materiales seleccionados tienen proporciones de partida situándose en la tabla siguiente en la que las casillas marcadas X corresponden a una ausencia del componente afectado.

Componentes	BD1 (% másico)	BD4 (% másico)	BD6 (% másico)
Resina fenólica	20-25	X	25-30
Resina epoxi	X	18-23	X
Acetato de etilo	X	10-11	X
Corcho ignífugo	60-65	50-60	65-70
Fibras cortas de carbono	12-15	10-15	3-5
Fungicida	0,7-0,9	0,6-0,8	0,8-1,0

Se obtiene por lo tanto materiales de baja densidad que contienen una parte importante de corcho.

10 Por lo que se refiere a las características de densidad, conductividad y difusividad de los materiales con relación al material comercializado Norcoat, la tabla a continuación demuestra que las características de conductividad y difusividad están muy próximas a la técnica anterior mientras que la densidad de los materiales de la presente invención es netamente inferior a la densidad del material conocido 0,3 con relación a 0,45 para el material NORCOAT.

	BD1	BD4	BD6	Norcoat comercializado
Densidad (material sin desgasificar)	0,28	0,26	0,28	0,47
Densidad (material desgasificado)	0,26	0,24	0,26	0,45
Conductividad 20°C (W/m.°C)	0,16	0,13	0,15	0,1
Difusividad 20°C 10 ⁻⁶ m ² /s	0,17	0,17	0,17	0,083

15

Por último, incluso si el material BD4 presenta un comportamiento térmico equivalente al del material BD1, se preferirá el material BD1: ya que el aglutinante epoxi del material BD4 da una superficie más agrietada que la de BD1.

El material BD6 presenta resultados intermedios en comparación con los otros dos materiales.

20 Por lo que se refiere a la densidad del material, se busca una densidad entre 0,25 y 0,35, preferentemente entre 0,25 y 0,30.

Se obtiene una adaptación de la densidad rellenando más o menos el molde y adaptando el prensado en función de la densidad deseada.

La figura 1 es una comparación en iso masa de las temperaturas de la pared fría para diferentes materiales, siendo la pared fría la pared que se busca proteger.

5 Para el material BD1, la temperatura de la pared fría corresponde a la curva de referencia 3, para el material BD6, la temperatura de la pared fría corresponde con la curva de referencia 13 y para el material BD4, la temperatura de la pared fría corresponde con la curva de referencia 4.

La temperatura obtenida con el material NORCOAT de la técnica anterior corresponde a la curva de referencia 5.

En esta figura, se observa que los nuevos materiales permiten a iso masa ganar más de 40°C en la temperatura en la cara fría de la protección con respecto al material anterior curva 5.

10 La figura 3 es una vista del material BD1 antes del ensayo, la figura 4 una vista de este mismo material después del ensayo.

La diferencia de aspecto corresponde a la creación de la costra mencionada, estando la muestra finamente agrietada. Algunas grietas 6 están presentes sin que esto ponga en peligro la protección ofrecida por el material.

La figura 5 es una vista del material BD4 antes del ensayo y la figura 6 es una vista de este mismo material después del ensayo.

15 El material BD4 presenta después de la prueba fisuras 7 mucho más importantes que el material BD1 y presenta un aspecto mucho más agrietado que este último material.

El material BD6 presenta un estado de fisuración intermedio entre el del material BD1 y el del material BD4.

20 En resumen, los materiales BD1 y BD6 que cumplen el objetivo de protección a masa reducida definen un intervalo preferido para el porcentaje másico de resina fenólica en la mezcla entre 20 y 30% y preferiblemente entre 22 y 28%.

Más allá de la aplicación inicial de realización de protecciones térmicas para vehículos espaciales, la presente invención puede encontrar muchas otras aplicaciones como protección térmica en el campo del transporte ferroviario, marítimo, aeronáutico o terrestre; en el campo de la industria como la maquinaria, en el campo de la construcción como protección contra incendios.

25

REIVINDICACIONES

1. Material ablativo, de protección térmica de una superficie de una nave espacial adaptado a bajos flujos térmicos de 0,1 a 0,3 MW/m², realizado a partir de una mezcla que comprende una resina, gránulos de corcho y fibras refractarias, caracterizado porque la proporción de gránulos de corcho en la mezcla corresponde a un porcentaje másico de 60 a 70%, siendo las fibras refractarias fibras cortas de carbono de longitud entre 0,5 y 3 mm en un porcentaje másico de 1 a 15%, siendo la densidad del material un valor de 0,25 a 0,35 y porque la resina es una resina de índice de coque de más de 50%, sea la cantidad de carbono obtenida por calentamiento a 1.000°C en atmosfera neutra tal como bajo nitrógeno, cuyo porcentaje másico en la mezcla está entre 10 y 35%.
- 5 2. Material ablativo de protección térmica según la reivindicación 1, por el que la resina es una resina fenólica cuyo porcentaje másico está entre 20 y 30%.
- 10 3. Material ablativo de protección térmica según la reivindicación 2 que comprende 20 a 25% de resina fenólica, 60 a 65% de partículas de corcho ignífugo, 12 a 15% de fibras cortas de carbono y 0,7 a 0,9% de fungicida en proporciones másicas y para el que la densidad del material no desgasificado es de 280 kg/m³±10%.
- 15 4. Material ablativo de protección térmica según la reivindicación 2 que comprende 25 a 30% de resina fenólica, 65 a 70% de partículas de corcho ignífugo, 3 a 5% de fibras cortas de carbono y 0,8 a 1,0% de fungicida en proporciones másicas y para el que la densidad del material no desgasificado es de 280 kg/m³±10%.
5. Material ablativo de protección térmica según la reivindicación 1 o 2 que presenta una densidad entre 0,25 y 0,30.
6. Material ablativo de protección térmica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para el que los gránulos de corcho son gránulos de 0,5 a 1 mm de diámetro.
- 20 7. Material ablativo de protección térmica según la reivindicación 1 para el que la resina es una resina epoxi cuyo porcentaje másico está comprendido entre 20 y 30%.

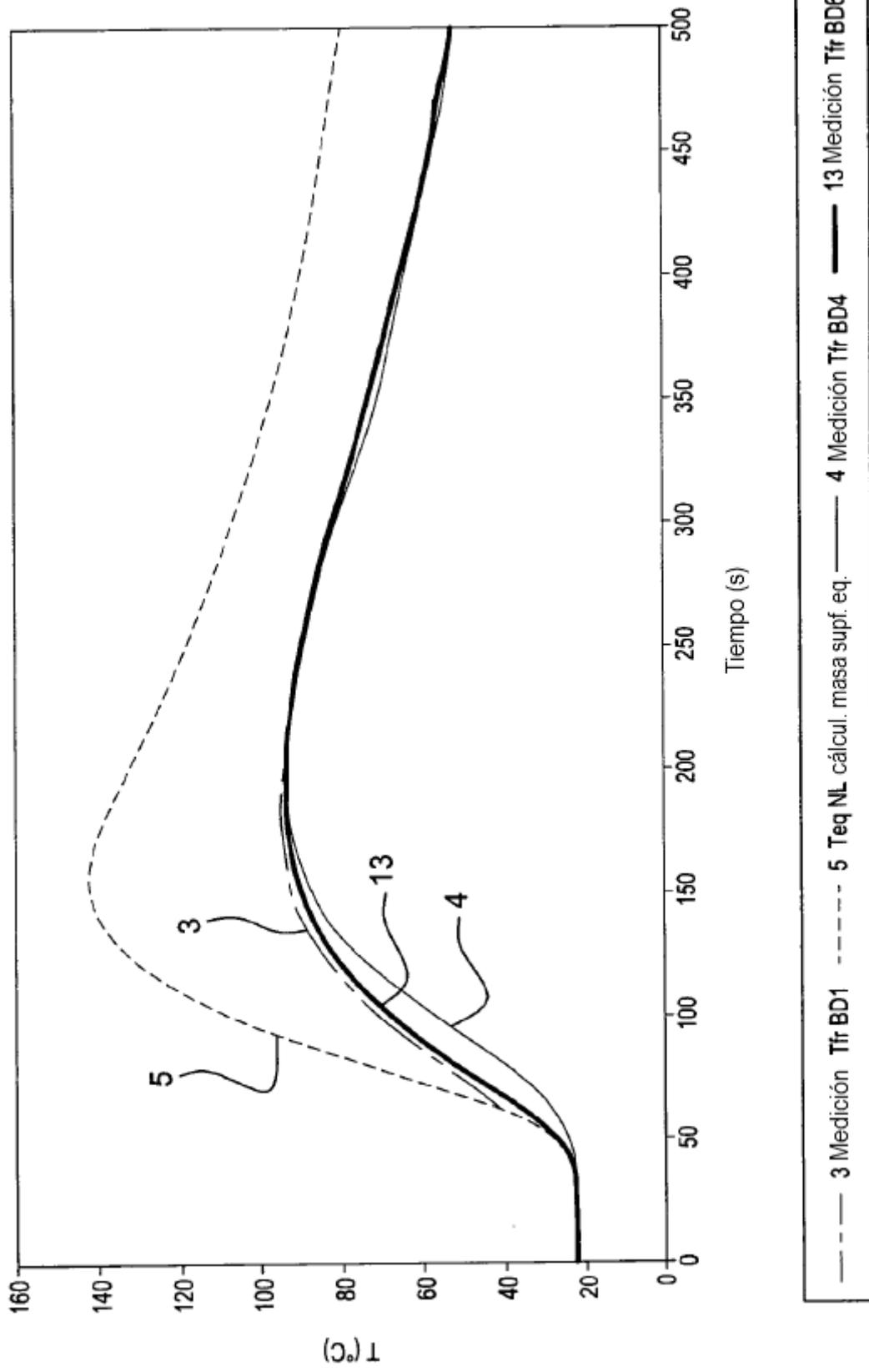


Fig. 1

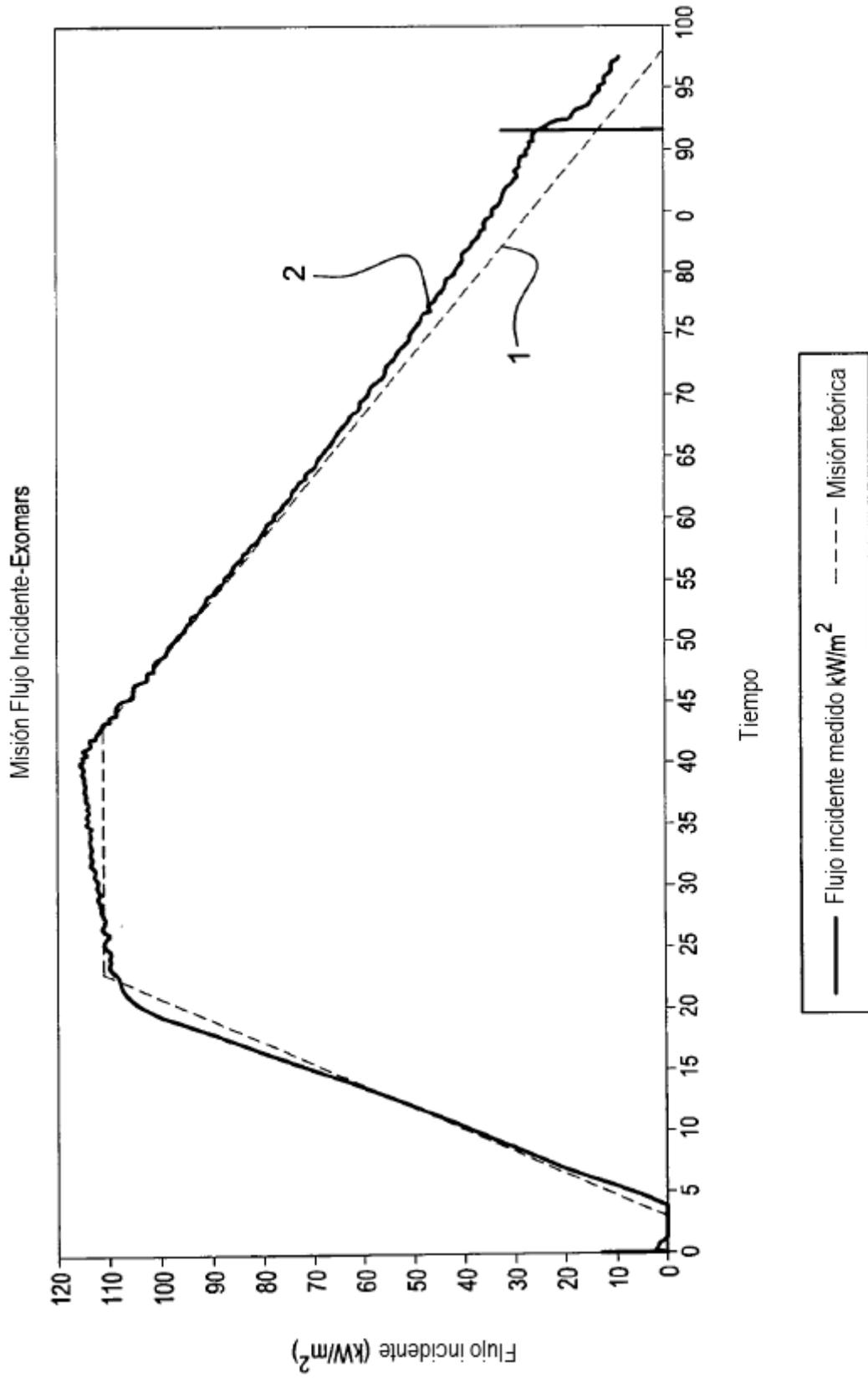


Fig. 2

FIG. 3

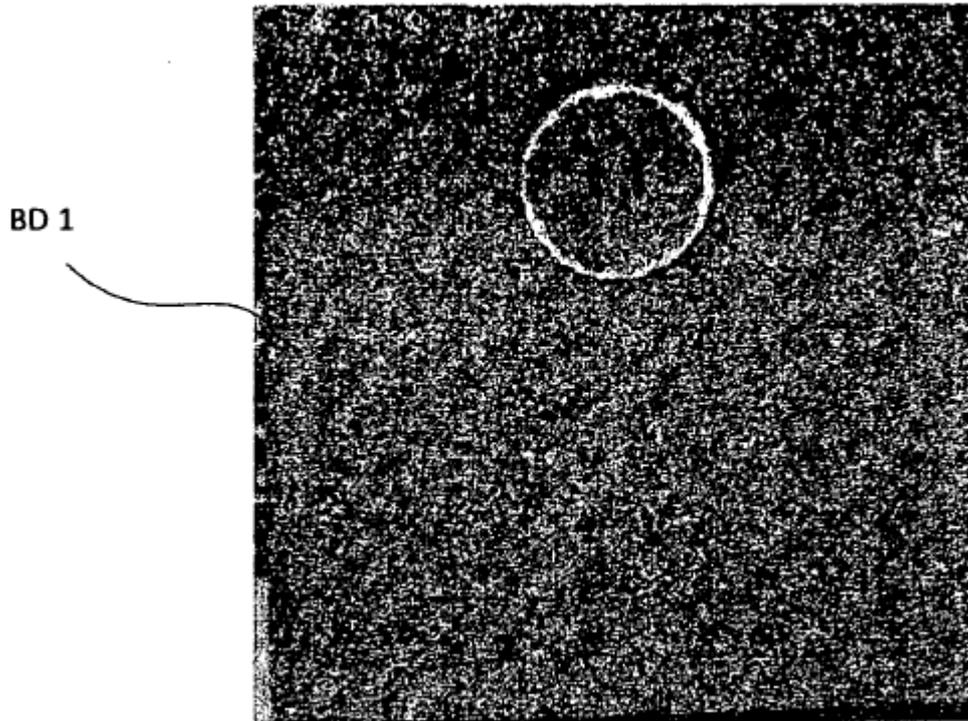


FIG. 4



FIG. 5

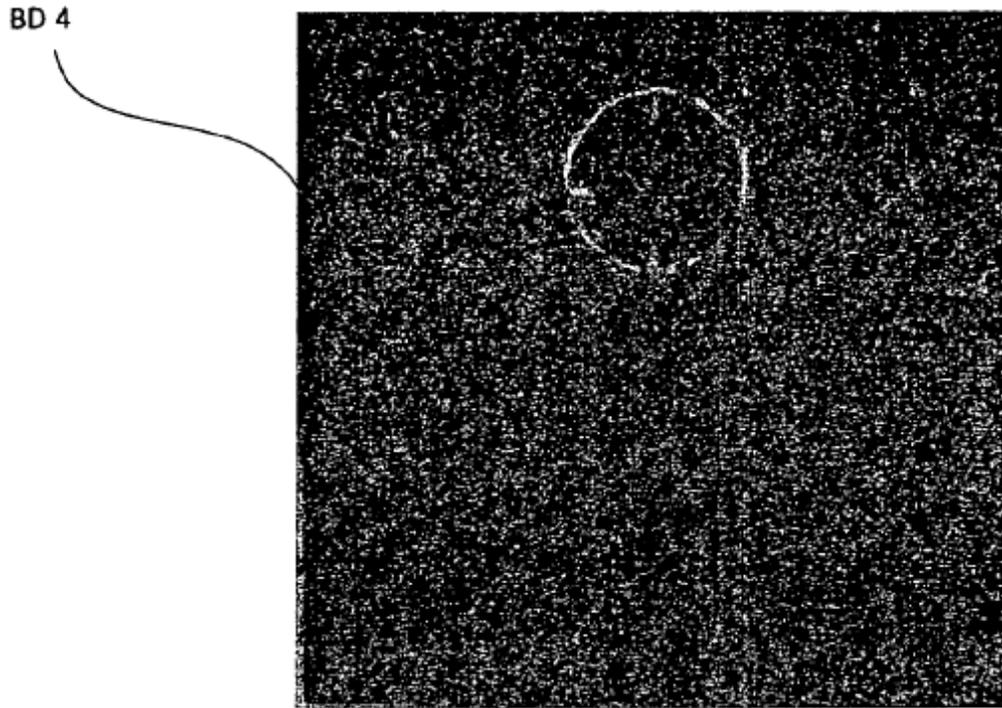


FIG. 6

