

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 478**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
B64G 1/22 (2006.01)
B64G 1/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2011 E 11305400 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2374844**

54 Título: **Revestimiento blanco antiestático de base sililada**

30 Prioridad:

08.04.2010 FR 1052674

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

22.05.2019

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:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 713 478 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 de base sililada.

5 La presente invención se refiere a los revestimientos conductores eléctricos para la protección antiestática de los sustratos dieléctricos o metálicos, en particular de artefactos espaciales, y en particular las lanzaderas y satélites. Estos revestimientos deben responder a varias exigencias: en primer lugar, es primordial evitar la acumulación de carga en la superficie. Se buscan, por lo tanto, unas pinturas antiestáticas para evitar estos fenómenos denominados de "flash over" (descargas electrostáticas de superficie).

10 Por otro lado, estos revestimientos deben participar en el control térmico del artefacto. Por lo tanto, es importante que la pintura sea blanca, para permitir una reflexión total de las radiaciones solares y evitar un calentamiento del artefacto que podría resultar de ello.

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

20 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 particular la eliminación de las cargas electrostáticas. Sin embargo, dicho pigmento, coloreado, debe ser mezclado con un pigmento blanco para responder a las exigencias de absorción solar reducida. Por otro lado, este pigmento es costoso y ya no cumple las normas medioambientales europeas. Una pintura a base de óxido de estaño y de óxido de antimonio se describe también en el documento FR 2 668 491. Sin embargo, también en ese caso, la adición de dióxido de titanio es necesaria para hacer que la pintura sea blanca.

25 El documento US nº 3.538.022 describe un método de fabricación de óxido de zinc dopado con óxido de aluminio, galio o indio.

30 El documento US nº 5.312.614 describe asimismo 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 este tipo de pigmento, en particular una pintura para las aplicaciones espaciales que responden a las exigencias técnicas citadas anteriormente.

35 Los documentos US nº 5.916.668 y US nº 5.770.269 describen una composición que comprende una matriz polimérica siliconada que comprende unas partículas de óxido de zinc dopadas.

Los documentos JP 2010 006994, US nº 4.317.855 y FR 2 842 531 no describen la utilización de dopante del óxido de zinc.

40 El documento US nº 6.124.378 describe una composición que comprende un material particular, un aglutinante orgánico y un vehículo de pintura, pudiendo dicho material particular ser un material a base de mezcla de óxidos.

La invención tiene por lo tanto como objeto proporcionar un revestimiento blanco antiestático, que es conveniente para la aplicación sobre artefactos espaciales en particular.

45 Según un primer objeto, la invención se refiere por lo tanto a una composición que comprende un componente "base" y un componente "endurecedor", tal que la "base" comprende por lo menos un pigmento a base de óxido de zinc dopado por óxido de galio Ga_2O_3 al 1-5% (en peso), un aglutinante de tipo polímero a base de silicio, un disolvente de este aglutinante y el componente "endurecedor" que comprende por lo menos un agente endurecedor.

50

Dicho aglutinante se puede seleccionar en particular de entre:

55 - los polisiloxanos $R'_3SiO(R_2SiO)_nSiR'_3$ en la que R y R' pueden ser un grupo de tipo metilo, vinilo, fenilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, hidruro o halogenado, y n una cifra o número comprendido entre 1 y 10000. Se puede citar así, por ejemplo, y en particular, los polidimetilsiloxanos $[SiO(CH_3)_2]_n$ y más particularmente los polidimetilsiloxanos con terminación silanol. Así, los polidimetilsiloxanos con terminación silanol que presentan una viscosidad comprendida entre 16 y 100000 cSt, en particular entre 6000 y 50000 cSt son convenientes particularmente para el revestimiento según la invención. Se puede así, por lo tanto, citar en particular los polidimetilsiloxanos con terminación silanol DMS-S35®, DMS-S42® y DMS-S45® comercializados por GELEST. Por supuesto, también pueden ser convenientes otros polidimetilsiloxanos con terminación silanol conocidos por el experto en la materia. Los polisiloxanos pueden representar del 0 al 90% en peso de la "base"; y/o

65 - las resinas poliméricas de silicona, tales como las resinas poliméricas de tipo MQ, MDQ, MD, MT, en particular portadoras de grupos metilo, vinilo, fenilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, hidruro o halogenado. Las

resinas pueden representar del 0 al 90% en peso de la "base"; y/o

- sus mezclas.

5 Preferentemente, dicho aglutinante comprende por lo menos un polidimetilsiloxano con terminación silanol.

10 Como disolvente, se pueden utilizar, a título indicativo, unos hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno, estireno, nafta, etc.), unos hidrocarburos alifáticos (White spirit, gasolina, petróleo, etc.), unas cetonas (metiletilcetona, metilisobutilcetona, diacetona alcohol, etc.), unos ésteres (acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de etilenglicol, acetato de metilenglicol, etc.), unos éteres de glicol (etilglicol, butilglicol, metilenglicol, propilenglicol, etc.), unos alcoholes (etanol, propanol, metanol, etc.), alcanos alifáticos tal como n-heptano, y aromáticos, ésteres, cetonas siloxanos de bajo peso molecular en particular, hidrocarburos terpénicos (esencia de terebentina, etc.) y agua. Se puede citar más particularmente el agua, los alcanos alifáticos y aromáticos, ésteres, cetonas, siloxanos de bajo peso molecular, y en particular el hexametildisiloxano, el octametiltrisiloxano

15 La proporción de disolvente puede ir hasta un 60% en peso de la "base".

20 El pigmento es óxido de zinc (ZnO) dopado por Ga_2O_3 , al 1-5%, preferentemente al 1-2% (peso) de Ga_2O_3 . El pigmento según la invención se puede preparar por aplicación o adaptación de cualquier método conocido en sí mismo, tal como, en particular, por tratamiento con temperatura y bajo atmósfera reductora, en particular los métodos descritos en los documentos US nº 3.538.022 o US nº 5.312.614. El pigmento ZnO/ Ga_2O_3 se utiliza generalmente en forma dispersa o triturada.

25 El pigmento puede comprender también cualquier otro pigmento blanco tal como TiO_2 , ZnO, en proporciones de entre el 0 y el 75% en peso.

Dicho agente endurecedor se puede seleccionar de entre:

- 30
- los polisiloxanos $R'_3SiO(R_2SiO)_nSiR'_3$ en la que R y R' pueden ser un grupo de tipo metilo, vinilo, fenilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, hidruro o halogenado, y n una cifra o número comprendido entre 1 y 10000. Los polisiloxanos están comprendidos entre el 0 y el 90% en peso del componente "endurecedor";
 - 35 - los monómeros, oligómeros o polímeros siloxanos, mono, di, tri o cuatri sustituidos por unos grupos hidroxilo, alcoxi, hidruro, epoxi o vinilo; y/o
 - sus mezclas.

40 Preferentemente, el agente endurecedor se selecciona de entre por lo menos un monómero, oligómero o polímero siloxano, mono, di, tri o cuatri sustituido por grupos hidroxilo, alcoxi, hidruro, epoxi o vinilo, y en particular los alquilsiloxanos tales como trietoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, isopropiltrietoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutil-trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-fenilaminopropiltrimetoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, polidietoxisilano, y fluoropropiltrietoxisilano, o un copolímero metilhidrodimetilsiloxano con terminación trimetilsiloxi, etc.

45 El componente "endurecedor" comprende además un agente retardante y/o un disolvente.

50 El componente "endurecedor" puede comprender también además un agente retardante de tipo vinilsiloxano (tal como el 1,3-diviniltetrametilsiloxano), polivinilsiloxano (tal como el 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclosiloxano).

55 El componente "endurecedor" también puede comprender un disolvente seleccionado de entre el agua, los alcanos alifáticos y aromáticos, ésteres, cetonas, siloxanos de bajo peso molecular, y sus mezclas.

60 El componente "base" y/o el componente "endurecedor" puede eventualmente comprender además un catalizador. Dicho catalizador se puede seleccionar de entre cualquier catalizador utilizado para favorecer las reacciones en frío o en caliente, tales como los derivados de platino, titanio o estaño, en particular el dibutildiacetato de estaño. El catalizador puede estar comprendido a razón del 0 al 10% en peso de la "base". Generalmente, el catalizador se añade en una cantidad tal que la relación (peso) catalizador:aglutinante es inferior al 0,5%, preferentemente comprendida entre el 0,1 y el 0,2%.

Generalmente, la relación en peso de los componentes "base": "endurecedor" está comprendida entre 1 y 100.

65 La relación endurecedor:aglutinante está generalmente comprendida entre el 10 y el 70% (peso). Generalmente, la cantidad de endurecedor se puede adaptar en función del porcentaje de funciones reactivas en la "base" y el

endurecedor.

5 Generalmente, las composiciones según la invención son tales que la relación pigmento:aglutinante está comprendida entre 1 y 7 (peso). Preferentemente, dicha relación pigmento:aglutinante en peso está comprendida entre 1 y 4, aún más preferentemente entre 1 y 2.

10 Sin embargo, sin estar ligados a ninguna teoría, los inventores han identificado que la relación pigmento:aglutinante permitía en particular ajustar las propiedades de adherencia y de resistencia eléctrica de la composición. Así, cuando esta relación aumenta, la adherencia de la composición disminuye. A la inversa, cuando esta relación disminuye, la resistencia eléctrica aumenta.

15 Por supuesto, las composiciones de la invención pueden comprender en la "base" y/o el componente "endurecedor" cualquier adyuvante deseado empleado comúnmente en las formulaciones de revestimientos, con la condición, por supuesto, de que no degraden excesivamente las especificaciones técnicas antes citadas. Se pueden así citar, por ejemplo, los agentes de reología y adyuvantes que permiten mejorar los rendimientos de adherencia, cobertura, secado o conservación en particular. La proporción de estos agentes puede variar entre el 0,5 y el 25% (peso) de la composición total.

20 Según otro objeto, la invención se refiere también al procedimiento de preparación de una composición según la invención.

El procedimiento comprende la preparación de la "base", por un lado, por mezcla de sus constituyentes, y la preparación del "endurecedor", por otro lado, por mezcla de sus constituyentes.

25 Según otro objeto, la presente invención se refiere también al procedimiento de preparación de un revestimiento que comprende la mezcla de los componentes "base" y "endurecedor" de una composición según la invención.

30 Esta mezcla consiste en mezclar el componente "base" y el componente "endurecedor". Esto se realiza habitualmente bajo agitación manual o mecánica.

El tipo de equipamiento y herramientas, así como la velocidad de cizallamiento pueden ser adaptados por el experto en la materia según unas prácticas habituales con el fin de obtener una dispersión homogénea propicia para la obtención de una película conductora.

35 La presente invención se refiere también al revestimiento susceptible de ser obtenido de esta manera.

El revestimiento según la invención cumple en particular las especificaciones siguientes requeridas para los artefactos espaciales, a saber:

- 40
- factor de absortividad solar α inferior o igual a 0,3;
 - emisividad infrarroja ϵ superior o igual a 0,8;
- 45
- resistencia eléctrica superficial comprendida entre 1 y 1000 M Ω/\square según la norma ASTM D 257-97 o -98, -99 o ASTM D257-07, tal como se mide a la presión atmosférica o bajo vacío primario (10^{-3} Torr);
 - y adherencia de clase 0 o 1 sobre 5, preferentemente 0, según la norma NFEN ISO2409 (clasificación 30-038).
- 50
- las pinturas para satélites deben, por otro lado, presentar una baja desgasificación al vacío (Norma ESA ECSS-Q-70-02A) y una radio-transparencia en una banda de frecuencias que va de algunos kHz a 20 GHz, tal que la atenuación de la señal debida al revestimiento no exceda -0,1 dB.

55 Los revestimientos según la invención pueden presentar una viscosidad comprendida entre 10 y 30 s corte AFNOR n° 6 o 10 a 30 s corte AFNOR n° 4. Tienen generalmente un comportamiento reológico de tipo newtoniano o tixotrópico.

60 Según otro objeto, la presente invención se refiere también a los sustratos revestidos de un revestimiento según la invención. Dichos sustratos son generalmente cualquier soporte metálico o dieléctrico que necesita este tipo de revestimiento, en particular en los campos aeronáutico, aeroespacial, militar fotovoltaico, eléctrico y químico.

65 El revestimiento de la invención se puede aplicar sobre cualquier tipo de sustrato tales como poliimidas, compuestos de poliimidas o de epóxidos reforzados de fibras de vidrio, de fibras de aramida (Kevlar®), de fibras de carbono, vidrio, Kapton®, siliconas y compuestos de siliconas, etc., o de metales.

Así, se pueden citar los satélites, las lanzaderas, o cualquier elemento de estos satélites o lanzaderas así

revestidos.

Los revestimientos de la invención pueden aplicarse en una o varias capas sobre el sustrato a pintar, y su grosor puede variar de algunos micrómetros a algunos milímetros según las aplicaciones consideradas. Generalmente, el grosor por capa está comprendido ventajosamente entre 5 y 250 μm , con una resistencia eléctrica superficie comprendida entre 1 y 1000 $\text{M}\Omega/\square$.

La aplicación de la capa de revestimiento de la invención sobre un sustrato se realiza en forma de película de pintura y se puede efectuar por pulverización mecánica manual o automática con pistola de pintura, con brocha, pincel, plantilla, o cualquier otra técnica conocida.

Si se desea o si es necesario, se puede aplicar una capa de imprimación de enganche, o cualquier otra capa de imprimación, por ejemplo imprimación de adherencia o anti-corrosión, antes de aplicar el revestimiento de la invención. Más particularmente, en el caso de los sustratos metálicos, se podrán aplicar las imprimaciones de adherencia y anticorrosión MAPSIL® P255 red/clear, Alu-D, E' y MAPSIL® SILICo, comercializadas por la compañía MAP. En el caso de soportes dieléctricos, se podrán aplicar ventajosamente unas imprimaciones de adherencia (MAPSIL® P255 clear, Alu-D, Kapt A y E' en particular comercializados por la compañía MAP).

Los siguientes ejemplos se dan a título ilustrativo y no limitativo de la presente invención.

Ejemplo 1

Se mezcla en 100 g de polidimetilsiloxano con terminación silanol (DMS-S42 Gelest) 210 g de pigmento ZnO dopado con un 2% de Ga_2O_3 , en una mezcla de 363 g de hexametildisiloxano (DC200 Dow Corning) y de 121 g de octametilciclotetrasiloxano (tetrámero D4 Bluestar Silicones). Esta mezcla A se tritura con 794 g de bolas durante 3 minutos en un triturador de bolas Red Devil. Se separa la composición obtenida de las bolas por tamizado. Se prepara por otro lado la mezcla B compuesta por 17 g de polidietoxisiloxano (AB106292 ABCR), 23 g de metiltrimetoxisilano (AB111244 ABCR) y después por 0,16 g de dibutildiacetato de estaño (8.20386 MERCK). Se mezclan A y B antes de la aplicación.

Ejemplo 2

Se mezclan en 100 g de polidimetilsiloxano con terminación silanol (DMS-S35 Gelest) 286 g de pigmento ZnO dopado con un 2% de Ga_2O_3 , en una mezcla de 450 g de hexametildisiloxano (DC200 Dow Corning) y de 150 g de octametilciclotetrasiloxano (tetrámero D4 Bluestar Silicones). Esta mezcla A se tritura con 986 g de bolas durante 3 minutos en un triturador de bolas Red Devil. Se separa la composición obtenida de las bolas por tamizado. Se prepara por otro lado la mezcla B compuesta por 43 g de polidietoxisiloxano (AB106292 ABCR) y por 0,3 g de dibutildiacetato de estaño (8.20386 MERCK). Se mezclan A y B antes de la aplicación.

Ejemplo 3

Se mezclan en 100 g polidimetilsiloxano con terminación silanol (DMSS35), 300 g de pigmento ZnO dopado con un 1,5% de Ga_2O_3 en 215 g de disolventes [octametiltrisiloxano + n-heptano]. Por otro lado, se mezclan 10 g de polidietoxisiloxano (AB106292 ABCR) y trazas (<0,15 g) del catalizador dibutildiacetato de estaño (8.20386 MERCK), en 10 g de disolventes [octametiltrisiloxano + n-heptano]. Se mezclan los dos constituyentes así formados en el momento justo antes de la aplicación.

Ejemplo 4

Se aplica la composición de los ejemplos 1 a 3 en las condiciones siguientes:

- sustrato: AU4G para el ensayo de adherencia, vidrio para medir la resistencia eléctrica, sobre Kapton (ejemplos 1 y 2) y sobre compuesto de silicona (ejemplo 3) para las mediciones alfa y épsilon)
- imprimación E' según la ficha técnica del fabricante (ejemplos 1 y 2)
- condiciones de secado: de 2 a 5 días a 20°C / 50% HR

Ejemplo 5

- las composiciones según los ejemplos 1a 3 anteriores se ensayaron por su grosor, adherencia, absorptividad, emisividad y resistencia eléctrica superficial. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

ES 2 713 478 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Grosor de la pintura	74 μm	96 μm	<u>75 μm</u>
Adherencia	0/5	0/5	0/5
Ap	0,28	0,26	0,29
ϵ_n	0,91	0,91	0,91
Rs	20 a 30 $\text{M}\Omega/\square$	50 a 60 $\text{M}\Omega/\square$	15 a 45 $\text{M}\Omega/\square$

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende un componente "base" y un componente "endurecedor" tal que el componente "base" comprende por lo menos un pigmento a base de óxido de zinc dopado con óxido de galio Ga_2O_3 al 1-5% (en peso), un aglutinante de tipo polímero de silicio y un disolvente de este aglutinante, y el componente "endurecedor" comprende por lo menos un agente endurecedor.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, tal que dicho aglutinante se selecciona de entre las resinas poliméricas de silicona.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, tal que dicho aglutinante se selecciona de entre los polisiloxanos $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{SiR}'_3$ en la que R y R' representan un grupo de tipo metilo, vinilo, fenilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, hidruro o halogenado, y n una cifra o un número comprendido entre 1 y 10000.
- 20 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que el aglutinante comprende un polidimetilsiloxano con terminación silanol.
- 25 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el componente "base" y/o "endurecedor" comprende además un catalizador.
- 30 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el agente endurecedor se selecciona de entre los monómeros, oligómeros o polímeros siloxanos, mono, di, tri o cuatri sustituidos por unos grupos hidroxilo, alcoxi, hidruro, epoxi o vinilo.
- 35 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el agente endurecedor se selecciona de entre los polisiloxanos $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{SiR}'_3$ en la que R y R' pueden ser un grupo de tipo metilo, vinilo, fenilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, hidruro o halogenado, y n una cifra o un número comprendido entre 1 y 10000.
- 40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que el componente "endurecedor" comprende además un agente retardador y/o un disolvente.
- 45 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que la relación pigmento:aglutinante está comprendida entre 1 y 7 (peso).
- 50 10. Procedimiento de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la preparación del componente "base" por un lado mediante la mezcla de sus constituyentes y la preparación del componente "endurecedor", por otro lado por mezcla de sus constituyentes.
- 55 11. Procedimiento de preparación de un revestimiento que comprende la mezcla de los componentes "base" y "endurecedor" de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Revestimiento susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 11.
13. Revestimiento según la reivindicación 12, tal que presenta las características siguientes:
- factor de absorptividad solar α inferior o igual a 0,3;
 - emisividad infrarroja (ϵ) superior o igual a 0,8;
 - resistencia eléctrica superficial comprendida entre 1 y 1000 $\text{M}\Omega/\square$ según la norma ASTM D 257-97, -98, -99 o ASTM D 257-07, tal como se mide a la presión atmosférica o al vacío primario (10^{-3} Torr);
 - adherencia de clase 0 o 1 sobre 5 según la norma NFEN ISO2409 (clasificación 30-038).
14. Sustrato revestido de un revestimiento según la reivindicación 12 o 13.
15. Sustrato según la reivindicación 14, seleccionado de entre los satélites, lanzaderas o cualquier elemento de este tipo de satélites o lanzaderas.