



NUMERO DE PUBLICATION : 1012335A4

NUMERO DE DEPOT : 09500516

Classif. Internat. : C04B C08K C08J

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance le : 03 Octobre 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Juin 1995 à 11H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : TECHSPACE AERO S.A.
route de Liers 121, B-4041 MILMORT(BELGIQUE)

représenté(e)s par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITE DE CERAMIQUE SOUPLE ET LEGER POUR PROTECTIONS THERMIQUES.

INVENTEUR(S) : Mertens Christine, Heid des Chênes 22, B-4620 Fléron (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Octobre 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


LE MINISTRE
CONSEILLER

COMPOSITE DE CERAMIQUE SOUPLE ET LEGER POUR PROTECTIONS THERMIQUES

- 5 La présente invention est relative à un composite de céramique souple et léger, dont la qualité principale est de réaliser une isolation aux sollicitations thermiques de longue durée.

Dans les industries aérospatiales performantes, on utilise différents types de
10 céramiques pour leur tendance de résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud en tant que barrières thermiques, notamment les barrières thermiques composées d'une matrice en silicone chargée par des réfractaires.

Une des meilleure est obtenue, en renforçant la matrice en silicone, par de la poudre de verre.

15

Cependant, leur résistance à haute température est relativement faible à cause de la tenue à chaud de la matrice en silicone, habituellement limitée à 200 ° C en continu. Leur altération à chaud est d'autant plus rapide et nuisible aux caractéristiques mécaniques et physico-chimiques
20 que la température est haute. Elle se traduit par l'apparition de fissures profondes et par l'effritement de la matrice en silicone, qui retourne à l'état de poudre de silice.

La présente invention a pour objet de porter remède à cet inconvénient
25 de faible résistance à haute température tout en donnant au composite de céramique revendiqué des caractéristiques mécaniques plus élevées à haute température, alliées à la légèreté et à une souplesse le rendant apte à amortir les vibrations et les ondes acoustiques. Un tel composite est destiné notamment aux industries de l'aéronautique et du spatial.

30

Ce composite de céramique souple, objet de la présente invention, est caractérisé en ce qu'il contient trois éléments principaux qui lui confèrent ses caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de base :
une matrice en silicone haute température à raison de 16 à 88 % en poids,
35 des microsphères de quartz à raison de 2 à 21 %, et de la zircone yttrée à raison de 1 à 15 % en poids, ainsi qu'au moins un additif tel que le mica, le fluorure de calcium et l'alumine.

Les microsphères de quartz sont de préférence creuses: elles présentent avantageusement un diamètre compris entre 20 et 150 µmètres .

Les microsphères de quartz , la zircone et les additifs sont de préférence
5 répartis dans la matrice en silicone . La zircone yttrée contient de 5 % à 10 % en poids d'oxyde d'yttrium et de préférence environ 7 % , rapportés au poids de zircone .

Suivant les caractéristiques supplémentaires , les additifs présentent les
10 teneurs suivantes : mica : 2 - 10 % en poids,
fluorure de calcium : 3 - 8 % en poids,
alumine : 4 - 27 % en poids,
+ substance moussante et/ou activateur de polymérisation : 0 à 3 % en poids .

15 La souplesse , la légèreté et les hautes résistances mécaniques et physico-chimique du composite de l'invention sont consolidées par les additifs précités , qui peuvent être présents seuls ou en combinaisons quelconques.

Ces gammes de compositions permettent de produire le composite sans
20 grandes difficultés par une méthode traditionnelle de coulée à l'air ou par injection et pistolage , suivant les applications désirées , suivie par un étuvage de polymérisation à température modérée .

La structure du composite de l'invention est illustrée , à titre
25 d'exemple , par la figure unique annexée , qui montre une matrice en silicone (1) dans laquelle sont dispersées des microsphères creuses de quartz (2) , des particules de zircone yttrée (3) , ainsi que des particules de mica (4) , de fluorure de calcium (5) et d'alumine (6) .

30 La formulation proposée confère à ce composite ses propriétés de barrière anti - feu incombustible , sa légèreté , son aptitude à amortir les vibrations par sa souplesse , ses capacités d'isolation thermique et acoustique .

35 Sa légèreté est obtenue par sa porosité et sa teneur en microsphères creuses de quartz . Suivant sa conception , la densité du composite de l'invention peut se situer entre 0,35 et 1,45.

Sa souplesse et son aptitude à amortir les vibrations lui sont conférées par sa teneur en silicone haute température. En épaisseur de 7 mm, il peut être replié sur lui-même sans fissuration. Il peut être soumis à plusieurs dizaines de g sans décrochage.

5

Sa résistance à chaud est excellente. Les céramiques incorporées telles que la zircone yttrée, le mica et l'alumine jouent un rôle d'isolants thermiques et de renforts mécaniques de la matrice en silicone.

10 A titre d'exemple, après 5 minutes de contact direct avec une flamme de 950°C, la face opposée, sur une épaisseur de 20 millimètres, n'atteint que 100 °C. La perte de poids à chaud est limitée en raison de l'emprisonnement de la matrice en silicone entre les grains de réfractaires et les microsphères de quartz.

15 La progression de l'onde thermique, par conduction, est freinée par les porosités et cellules de quartz creuses et fermées. Sa progression est aussi contrariée par la formation automatique, dans les zones les plus exposées, d'un écran au rayonnement thermique, en raison de la formation d'une couche pulvérulente de silice venant de la matrice et des microsphères de quartz.

20 Cette couche joue le rôle de réflecteur aux infra-rouges.

Ce phénomène est renforcé par le fluorure de calcium qui joue le rôle de pompe à chaleur lors de son évaporation. Le résultat est le ralentissement

25 de la progression de l'onde thermique par conduction. Pour ce faire, il est micronisé et finement réparti dans la matrice comme on peut le voir dans la figure.

La résistance de ce composite à la corrosion/oxydation est de loin supérieure

30 à celle de tous les alliages métalliques utilisés actuellement. Des échantillons de ce composite ont été exposés avec succès à des gaz de combustion de moteurs de lanceurs spatiaux. Ces échantillons sont restés pratiquement intacts, permettant des tirs successifs sans démontages. Par sa composition, le composite est pratiquement inerte. Il permet, dans son environnement,

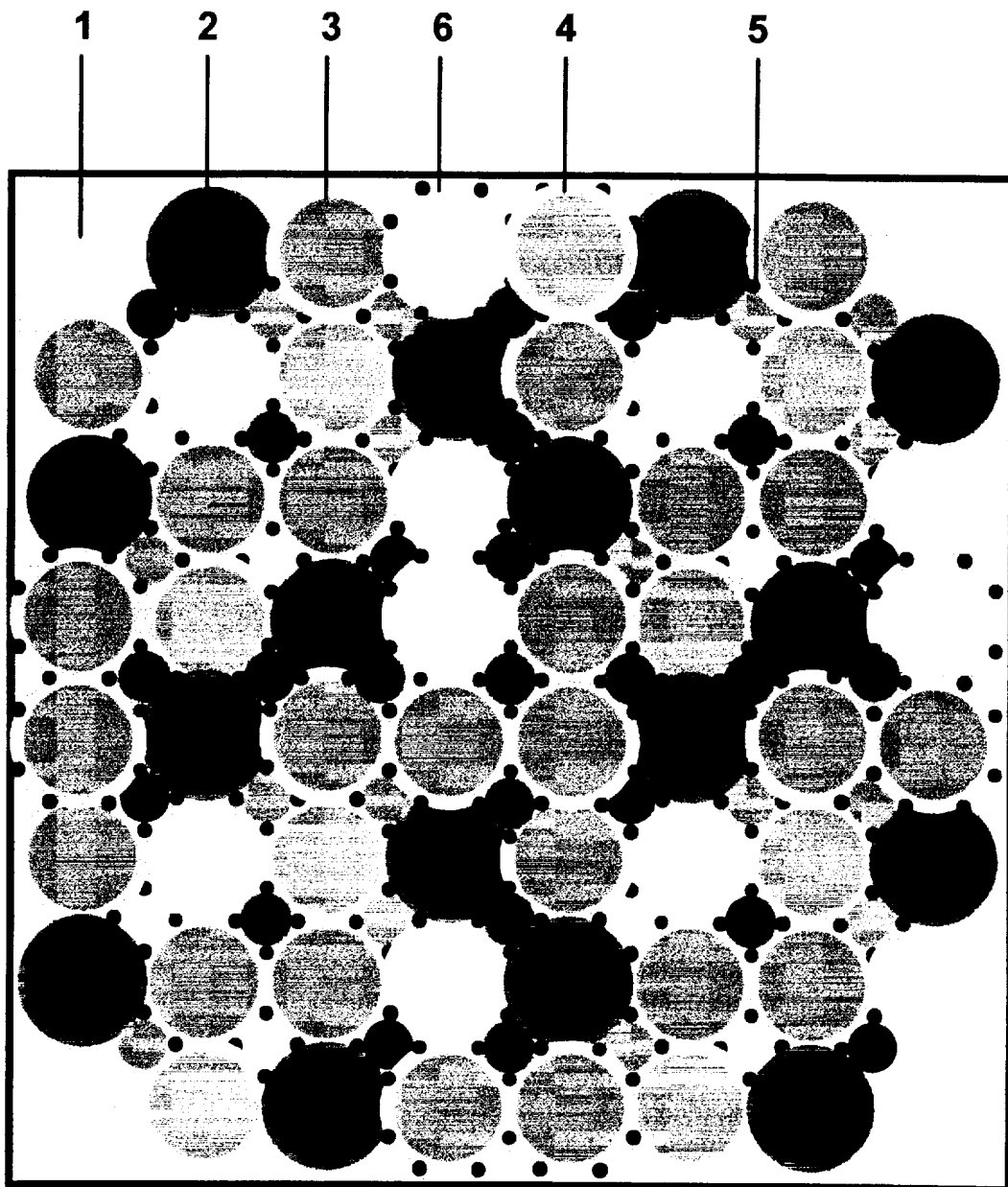
35 des moyens d'extinction tels que le CO₂, mousses, poudres, eau pulvérisée,....

REVENDEICATIONS

1. Composite de céramique souple, caractérisé en ce qu'il comporte une
5 matrice en silicone pour haute température à raison de 16 à 88 % en poids, contenant une dispersion de quartz à raison de 2 à 21 % en poids et de zircone yttrée à raison de 1 % à 15 % en poids, ainsi que d'au moins un additif choisi parmi le mica, le fluorure de calcium et l'alumine.
- 10 2. Composite suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le quartz se trouve sous forme de particules sphériques.
3. Composite suivant la revendication 2, caractérisé en ce que lesdites
particules sphériques sont creuses.
- 15 4. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que lesdites particules sphériques de quartz ont un diamètre extérieur compris entre 20 et 150 µmètres.
- 20 5. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la zircone est stabilisée à l'aide de 5 % à 10 % d'oxyde d'yttrium, rapportés au poids de zircone.
6. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5
25 caractérisé en ce qu'il contient 2 % à 10 % en poids de mica.
7. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient 3 % à 8 % en poids de fluorure de calcium.
- 30 8. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient 4 à 27 % en poids d'alumine.
9. Composite suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient 0 à 3 % en poids de substance moussante
35 et/ou d'activateur de polymérisation.

5

FIGURE





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 6265
BE 9500516

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL7)
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 93-217065 XP002013854 & JP 05 140505 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD), 8 juin 1993 (1993-06-08) * abrégé *	1-3,8	C04B26/32 C08K7/26 C08J9/32
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 6, 6 février 1984 (1984-02-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 38659t, XP000402469 * abrégé * & JP 58 161985 A (NISSAN MOTOR CO., LTD NATIONAL AEROSPACE LABORATORY) 26 septembre 1983 (1983-09-26)	1-3,8	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 80-21076C XP002013855 & JP 55 018418 A (SHINETSU CHEM IND KK), 8 février 1980 (1980-02-08) * abrégé *	1,6,8,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7) C04B C08K C08J
A	S.KENIG ET AL.: "Three-phase Silicone based Syntactic Foams" JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, vol. 20, novembre 1984 (1984-11) - décembre 1984 (1984-12), pages 423-429, XP002013853 LANCASTER, PENNSYLVANIA, US * page 423, colonne de droite - page 424, colonne de gauche * -/-	1-3,9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 février 2000		Theodoridou, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1508 08.82 (P04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numéro de la demande
nationale

BO 6265
BE 9500516

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 3 126 357 A (E. LIEBIG) 24 mars 1964 (1964-03-24) * le document en entier *	1,2,5,6, 8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 février 2000		Theodoridou, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1608 03.02 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**B0 6265
BE 9500516**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-02-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 5140505 A	08-06-1993	AUCUN	
JP 58161985 A	26-09-1983	JP 1406193 C JP 62015509 B	27-10-1987 08-04-1987
JP 55018418 A	08-02-1980	AUCUN	
US 3126357 A	24-03-1964	AUCUN	