

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 496**

51 Int. Cl.:

H01Q 17/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011** **E 11382066 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015** **EP 2367234**

54 Título: **Procedimiento de integración de microhilos metálicos amorfos en una pintura**

30 Prioridad:

15.03.2010 ES 201030378

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

04.03.2016

73 Titular/es:

**MICROMAG 2000, S.L. (100.0%)
José Abascal 53, 3º
28003 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**CORTINA BLANCO, DANIEL;
MARÍN PALACIOS, PILAR;
HERNANDO GRANDE, ANTONIO y
GONZÁLEZ GORRITI, AINHOA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 562 496 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

Procedimiento de integración de microhilos metálicos amorfos en una pintura

Campo de la invención

La invención se encuadra dentro del campo técnico de los metamateriales o composites, cubriendo también aspectos de electromagnetismo, de absorbentes magnéticos y de metalurgia.

Antecedentes de la invención

Son conocidas múltiples aplicaciones que requieren eliminar las reflexiones de la radiación electromagnética.

Así, por ejemplo, los absorbedores de microondas se hacen por sintonización de las propiedades electromagnéticas, o lo que es lo mismo, la permitividad eléctrica o la permeabilidad magnética, de ciertos materiales. Para ello, es necesario dispersar elementos metálicos de pequeño tamaño en una matriz dieléctrica. Diversas invenciones muestran este tipo de soluciones, como es el caso de la patente estadounidense US-5147718, en la que se describe un absorbente radar basado en la dispersión de polvo de hierro carbonilo en una pintura. O también en el documento de patente WO03/004202, que muestra un método para hacer un absorbente de radiación electromagnética basado en la dispersión de escamas de una aleación de hierro-silicio. O también en la patente estadounidense US5085931 en la que un absorbente de la radiación electromagnética se prepara dispersando filamentos aciculares magnéticos en una matriz dieléctrica.

Entre los absorbedores de tipo magnético se pueden incluir aquellos basados en microhilos magnéticos amorfos obtenidos por la técnica de Taylor ("The preparation, properties and applications of some glass coated metal filaments prepared by the Taylor-wire process"; W. Donald et al., Journal of Material Science, 31, 1996, pp. 1139-1148). Este tipo de absorbedor puede ser una matriz dieléctrica en la que se distribuyen aleatoriamente microhilos magnéticos amorfos con elevada anisotropía magnética que presentan propiedades de resonancia magnética, tal y como se describe en la patente europea EP-1675217.

Se conoce por el documento EP 1675217 A1 una estructura que comprende tres capas: Dieléctrica, Composite, Dieléctrica, frecuencias de atenuación entre 0,5 y 20 GHz, en una sola banda de absorción. Sin embargo, en este documento no se divulga el método de integración y aplicación de RAMs específicas de pintura.

También es conocido a partir del documento US 5085931 A, que describe una estructura que tiene como inclusiones: filamentos metálicos magnético acicular de longitud <10 µm, relaciones de aspecto (longitud/diámetro) entre 10:1 y 50:1, con una fracción de volumen que puede ser menor de 35%. La pintura resultante se forma disolviendo el absorbedor (aglutinante dieléctrico + inclusiones) en la pintura por una metodología compleja. La fracción de volumen de inclusiones son bastante grandes en comparación con nuestra tecnología propuesta.

El documento WO93/22774 describe una mezcla de material de matriz polimérica o líquida y una combinación de polvos conductores, fibras y opcional componente escama, con: 1 a 10% de uno o más fibras conductoras, 10 a 60% de uno o más conductor de metal polvo, 0 a 35% de material de escamas de metal conductor, de 0 a 25% de compuesto orgánico, longitud de fibra de 0,1 a 0,5 pulgadas (2,5 a 13 mm), diámetro de aproximadamente 3-15 micras y láminas de material compuesto de 1/8 pulgadas (3,2 mm) con amplias banda de propiedades de apantallamiento. Sin embargo, esta estructura no se puede implementar en una estructura de capa fina, y actúa como un apantallamiento, no como un absorbente.

Se conoce a partir del documento US2009/0075068 A1 inclusiones en escamas (metal o ferrita) con una fracción de masa alta, en un material compuesto en un apantallamiento de ondas EM, aplicadas a cables de comunicaciones para reducir el ruido entre los dispositivos de comunicación. El espesor total de la capa es de entre 17 y 70mm. Sin embargo, esta estructura tiene una fracción de masa alta, y no se puede implementar en una estructura de capa fina.

El documento GB 2450593 A de la técnica anterior describe un multiplexor óptico para recibir y transmitir la señal óptica a través de cables de fibra óptica, con una pintura eléctricamente conductora, polímero o adhesivo que cubre al menos porciones de una de las superficies externas. La conductividad se selecciona para apantallar EMI, EMP o ESD. Pintura, polímero, elastómero o adhesivo cargado con al menos un tipo de las siguientes partículas eléctricamente conductoras: fibras de carbono, escamas y partículas, carbón negro, grafito, nanopartículas, perlas metálicas, escamas o partículas, y vidrio de metal o perlas de cerámica, escamas o partículas recubiertas con metal, tal como plata, cobre, níquel, estaño, zinc o aluminio, son divulgadas. Una vez más, esta estructura tiene una fracción de masa alta, y no se puede implementar en una estructura de capa fina. Además, es de diseño para actuar como un apantallamiento, de manera que no permitirá que la radiación electromagnética atravesase el mismo, pero la reflejará, no absorberá.

El documento US 2002/2046846 A1 en la técnica anterior da a conocer pantallas de EMI para paneles de acceso y puertas en recintos de equipos electrónicos, con el sustrato eléctricamente no conductor en combinación con un elemento eléctricamente conductor. Esta estructura tiene cuatro aspectos: sustrato + capa conductora, lana metálica

+ mezcla espumante, poliol + isocianato + partículas conductoras (partículas metálicas, polímeros conductores, ..), tela de fibra polimérica + sin electrodos plateados. Sin embargo, este documento se refiere a la fabricación de una capa de material que es altamente conductor, pero también se le puede dar forma para puertas o paneles en recintos de equipos electrónicos, por lo tanto, cualquier onda GHz será reflejada por la superficie, no atenuada.

5 Descripción de la invención

La invención se refiere a un proceso de integración de microhilos metálicos amorfos en pinturas de acuerdo con la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

Un primer aspecto de la invención se refiere a una pintura con microhilos metálicos amorfos para atenuar la reflectividad de una radiación electromagnética, teniendo la pintura una determinada constante dieléctrica ϵ_r ; la pintura comprende:

- una proporción X de microhilos metálicos amorfos que tienen una longitud ℓ y un núcleo metálico de diámetro d_c ;
- un disolvente correspondiente a dicha pintura en una cantidad inferior al 20%;

teniendo la máxima frecuencia de atenuación de la reflectividad de dicha radiación electromagnética un rango que está determinado por la longitud ℓ y el diámetro d_c del núcleo de microhilos metálicos amorfos, por la proporción de microhilos metálicos amorfos en la pintura, y por la constante dieléctrica de la pintura sin microhilos metálicos amorfos.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de integración de microhilos metálicos amorfos en una pintura para atenuar la reflectividad de radiación electromagnética, teniendo la pintura una determinada constante dieléctrica ϵ_r ; el procedimiento comprende:

- licuar la pintura con un disolvente correspondiente a dicha pintura;
- añadir a dicha pintura licuada microhilos metálicos amorfos en una proporción X, teniendo los microhilos una longitud ℓ y un núcleo metálico de el diámetro d_c ;
- batir la mezcla de pintura con los microhilos metálicos amorfos a una velocidad máxima que depende de la longitud de los microhilos metálicos amorfos;

estando el rango de frecuencias de máxima atenuación de la reflectividad de dicha radiación electromagnética determinado por la longitud ℓ y el diámetro d_c del núcleo metálico de microhilos metálicos amorfos, por la proporción X de microhilos metálicos amorfos en la pintura, y por la constante dieléctrica de la pintura sin microhilos metálicos amorfos.

La cantidad de disolvente utilizado para la licuación de la pintura no debe ser superior al 20%.

Preferiblemente el microhilo metálico utilizado en la presente invención es un filamento metálico de elevada conductividad eléctrica o de una aleación magnética amorfa con cubierta de Pyrex, en el que los diámetros del núcleo y el diámetro total no son mayores de 100 y 200 μ m, y con una longitud comprendida entre 0.1 y 20mm.

El batido para la integración del microhilo en la pintura se realiza preferiblemente con varilla mezcladora a una velocidad máxima de 2500r.p.m..

Otro aspecto de la invención se refiere a la aplicación de dicha pintura con microhilos sobre una superficie metálica para la atenuación de la reflectividad de una radiación electromagnética que comprende:

- aplicar una primera capa de imprimación sobre la superficie metálica, teniendo dicha primera capa una primera constante dieléctrica ϵ_{r1} y un primer espesor $d1$;
- aplicar sobre la primera capa una segunda capa de pintura, teniendo dicha segunda capa una segunda constante dieléctrica ϵ_{r2} y un segundo espesor $d2$;
- aplicar sobre dicha segunda capa una tercera capa activa de pintura conteniendo microhilos metálicos según ha sido definida antes, es decir, una pintura con microhilos metálicos con composición conocida y que proporciona un rango de frecuencias de máxima atenuación de reflectividad de una radiación electromagnética, teniendo dicha tercera capa una tercera constante dieléctrica ϵ_{r3} y un tercer espesor $d3$; y

• lijar dicha tercera capa activa con lija de grano fino para retirar los microhilos metálicos amorfos orientados perpendicularmente al plano de la superficie metálica, estando determinada la frecuencia de máxima atenuación de la reflectividad de dicha radiación electromagnética, dentro del rango de frecuencias de máxima atenuación dado por la pintura con microhilos, por el primer, segundo y tercer espesor, $d1$, $d2$, $d3$ y por las primera, segunda y tercera constantes dieléctricas ϵ_{r1} , ϵ_{r2} , ϵ_{r3} de las diferentes capas.

Preferiblemente el procedimiento incluye una etapa adicional de:

- aplicar una cuarta capa de pintura de acabado, teniendo dicha cuarta capa una cuarta constante dieléctrica ϵ_{r4} y un segundo espesor d_4 .

5 La superficie metálica puede ser un composite con alta conductividad, o también puede ser plástico metalizado, por ejemplo, mediante cintas adhesivas metálicas o con pintura metálica. La aplicación de pintura puede realizarse por método de pistola de spray, rodillo o sistema sin aire.

Preferiblemente los microhilos metálicos amorfos utilizados en el método de aplicación con pistola de spray o pistola sin aire no tienen longitudes superiores a 5mm.

10 Preferiblemente la longitud de los microhilos metálicos amorfos utilizados en el método de aplicación con rodillo no tienen longitudes superiores a 20mm.

En lo que se refiere a las etapas de aplicación debe considerarse lo siguiente:

- La primera capa de imprimación tiene una constante dieléctrica, ϵ_{r1} con parte real comprendida preferiblemente entre 2 y 4, se aplica sobre la superficie metálica y su espesor puede estar comprendido entre 20 y 100µm.
- La segunda capa de pintura puede tener un espesor entre 25µm y 5000µm con una parte real de la constante dieléctrica ϵ_{r2} , entre 2 y 9 y se aplica sobre la primera capa de imprimación.

Esta segunda capa de pintura puede contener microhilos metálicos amorfos; en tal caso, su constante dieléctrica ϵ_{r2} puede variar entre 2 y 500.

Los valores de la parte real de la constante dieléctrica de la segunda capa ϵ_{r2} se pueden modificar variando el porcentaje en peso de microhilos metálicos amorfos entre 0,5 y 5%.

- La tercera capa activa puede tener un espesor entre 75 y 500µm, y la parte real de su constante dieléctrica ϵ_{r3} puede estar entre 9 y 1000, y se modifica en base a un porcentaje en peso de microhilos metálicos amorfos comprendido entre 0,5 y 10 % en peso.
- La cuarta capa de pintura de acabado puede tener un espesor entre 25 y 100µm, y la parte real de su constante dieléctrica ϵ_{r4} puede estar comprendida entre 2 y 9.

25 Preferiblemente la cuarta capa de pintura de acabado no contiene una alta densidad de partículas metálicas ni de carbono; de otra forma, puede reflejar la radiación electromagnética.

El espesor de la segunda capa, que es la que principalmente determina a qué distancia está la tercera capa activa con los microhilos metálicos amorfos de la superficie metálica, influye en gran medida en la frecuencia de sintonización para la atenuación de la radiación electromagnéticas.

30 La frecuencia de sintonización puede variar entre 0,1 y 70GHz para una suma de espesores de la segunda y tercera capas entre 25 y 5000µm.

Breve descripción de los dibujos

35 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con una realización práctica preferente del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

- Las Figuras 1 y 2 muestran una vista en sección de sendas superficies metálicas pintadas según el procedimiento de la invención, con una variación en la segunda capa.
- la Figura 3 se muestra el espectro de atenuación resultante tras aplicar el procedimiento de pintado de la invención mostrado en la Figura 1.
- la Figura 4 se muestra el espectro de atenuación resultante tras aplicar el procedimiento de pintado de la invención mostrado en la Figura 2.

Realización preferente de la invención

45 A continuación se describe una realización preferida del procedimiento de integración de microhilos metálicos amorfos en pintura. Este procedimiento incluye:

- licuar la pintura con un disolvente que sea adecuado a dicha pintura, en una cantidad no superior al 20%;

- añadir a la pintura previamente disuelta una cantidad determinada de microhilos metálicos amorfos con longitud l y un diámetro de núcleo metálico d_c determinados;

- batir la mezcla utilizando varilla mezcladora a bajas revoluciones (preferiblemente a una velocidad no superior a 2500rpm) para no romper los microhilos.

5 El procedimiento objeto de la invención ha sido confirmado como efectivo realizándose el pintado sobre una superficie metálica en dos casos: ambos con microhilos metálicos amorfos con la misma composición, $\text{Fe}_{89}\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_3\text{Mn}_4$ y variando la geometría de los mismos.

10 En el primer caso se utilizaron microhilos metálicos amorfos con un diámetro del núcleo metálico de $20\mu\text{m}$ y una longitud de 3mm . La integración de los microhilos metálicos amorfos en la pintura se realizó batiendo con una varilla mezcladora a 1700rpm pintura con parte real de la constante dieléctrica, ϵ_r de valor 4 rebajada con un 5% de disolvente.

Se aplicó sobre la superficie metálica 1 una primera capa 2 de imprimación de $30\mu\text{m}$, y con parte real de la constante dieléctrica ϵ_r de valor 4.

15 A continuación se aplicó una segunda capa 3 de pintura sin microhilos metálicos amorfos con un espesor de $700\mu\text{m}$ y resultando con una parte real de la constante dieléctrica ϵ_r de 6,5.

Seguidamente se aplicó una tercera capa 4 activa sobre la segunda capa 3, conteniendo la tercera capa activa microhilos metálicos amorfos en una densidad de 2% de porcentaje en peso, con un espesor de $300\mu\text{m}$, y resultando con una parte real de la constante dieléctrica ϵ_r de 75.

20 A continuación se aplicó una cuarta capa 5 de acabado sobre la tercera capa activa, teniendo esta capa un espesor de $100\mu\text{m}$, y una constante dieléctrica ϵ_r de 6,5.

La pintura así obtenida presenta una reflectividad con una atenuación centrada en 5,3GHz con un nivel de 18dB y con un nivel de atenuación superior a 10dB para un ancho de banda de 1,6GHz centrado en los 5,3GHz, tal y como se muestra en la gráfica de la figura 3.

25 En la figura 1 se muestra una vista seccionada del resultado de pintar a superficies metálicas según el procedimiento de la invención. En esta figura se puede ver:

- la superficie metálica 1 ,
- la primera capa 2 de imprimación,
- la segunda capa 3 de pintura (sin microhilos metálicos amorfos),
- la tercera capa 4 "activa"; que contiene microhilos metálicos amorfos, y
- 30 • la cuarta capa 5 de acabado.

En el segundo caso se utilizaron microhilos metálicos amorfos con un diámetro del núcleo metálico de $8\mu\text{m}$ y una longitud de 2mm . La integración de los microhilos metálicos amorfos en la pintura se realizó batiendo con una varilla mezcladora a 1000 rpm pintura con parte real de la constante dieléctrica, ϵ_{r1} , de valor 4 rebajada con un 10% de disolvente.

35 Se aplicó sobre la superficie metálica 1 una primera capa 2 de imprimación de $900\mu\text{m}$ con parte real de la constante dieléctrica ϵ_r de valor 4.

A continuación se aplicó una segunda capa 3' de pintura conteniendo microhilos metálicos amorfos en una densidad de un 4% de porcentaje en peso, con un espesor de $200\mu\text{m}$ y resultando con una parte real de la constante dieléctrica ϵ_r de 60.

40 La capa activa 4 se aplicó sobre la segunda capa 3'; esta capa activa contenía microhilos metálicos amorfos en una densidad de 2% de porcentaje en peso.

La capa de acabado 5 aplicada sobre la capa activa 4 tenía un espesor de $75\mu\text{m}$ y una constante dieléctrica ϵ_r de 4.

45 En este caso la pintura obtenida presenta una curva de atenuación de las ondas electromagnéticas centrada en 9GHz con un nivel de -18dB y con un nivel de atenuación superior a 10dB para un ancho de banda de 1 GHz centrado en los 9GHz, tal y como se puede observar en la gráfica de la figura 4.

En la figura 2 se muestra una vista seccionada del resultado de pintar una superficie metálica según el procedimiento de la invención. En esta figura se puede ver:

- la superficie metálica 1,
 - la primera capa 2 de imprimación, que tiene mayor espesor que en el caso mostrado en la figura 1,
 - la segunda capa 3' de pintura que contiene microhilos metálicos amorfos y tiene un espesor menor que en el caso mostrado en la figura 1,
- 5
- la tercera capa 4 "activa"; que contiene microhilos metálicos amorfos, y
 - la cuarta capa 5 de acabado.

A la vista de esta descripción y juego de figuras, el experto en la materia podrá entender que las realizaciones de la invención que se han descrito pueden ser combinadas de múltiples maneras dentro del objeto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de integración de microhilos metálicos amorfos en una pintura para atenuar la reflectividad de radiación electromagnética, teniendo la pintura una determinada constante dieléctrica ϵ_r , el procedimiento comprende las etapas de:
 - 5 • licuar la pintura con un disolvente correspondiente al tipo de dicha pintura en una cantidad inferior al 20%;
 - añadir a dicha pintura licuada microhilos metálicos amorfos en una proporción X, teniendo los microhilos metálicos amorfos una longitud l y un núcleo metálico de diámetro d_c ,
 - batir la mezcla de pintura con los microhilos metálicos amorfos a una velocidad máxima inferior a 2500 rpm que depende de la longitud l de los microhilos metálicos amorfos;
 - 10 • teniendo la frecuencia de máxima atenuación de la reflectividad de dicha radiación electromagnética un rango que está determinado por la longitud l y el diámetro d_c del núcleo metálico de los microhilos metálicos amorfos, por la proporción de X microhilos metálicos amorfos en la pintura, y por la constante dieléctrica ϵ_r de la pintura sin microhilos metálicos amorfos.
2. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, en el que se utilizan microhilos metálicos amorfos con núcleo metálico de diámetro d_c y un diámetro total menor de 100 y 200 μm , respectivamente.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2; en el que se utilizan microhilos metálicos amorfos con una longitud l comprendida entre 0.1 y 20mm.

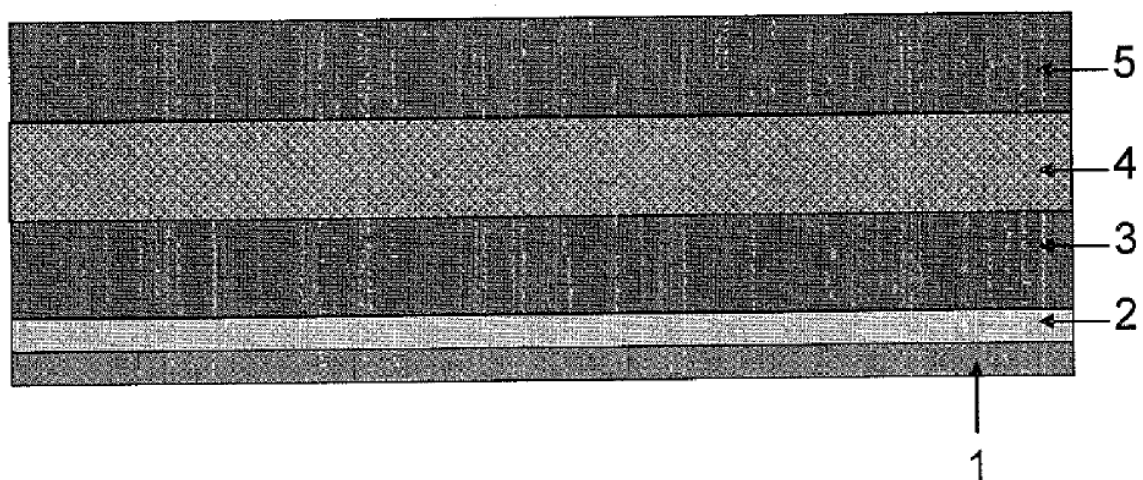


FIG. 1

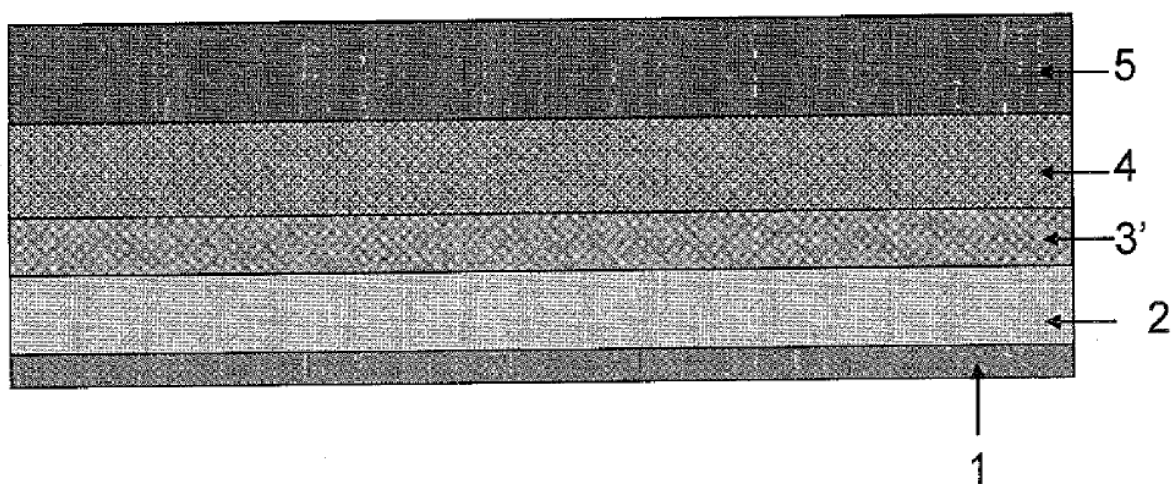


FIG. 2

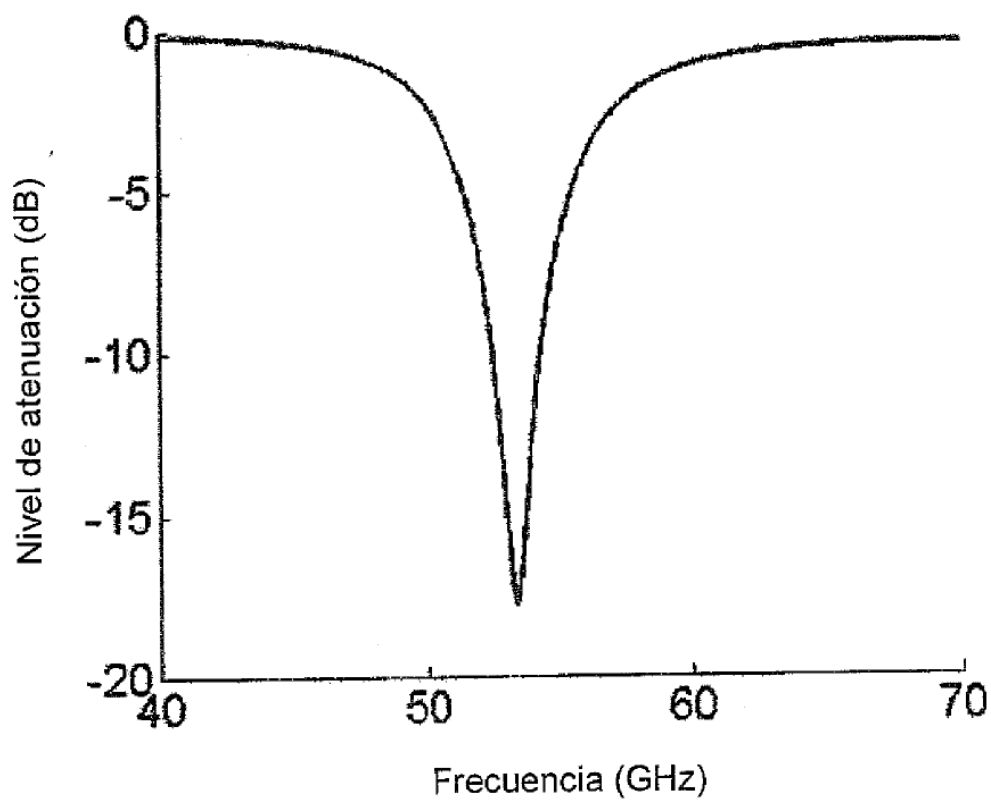


FIG. 3

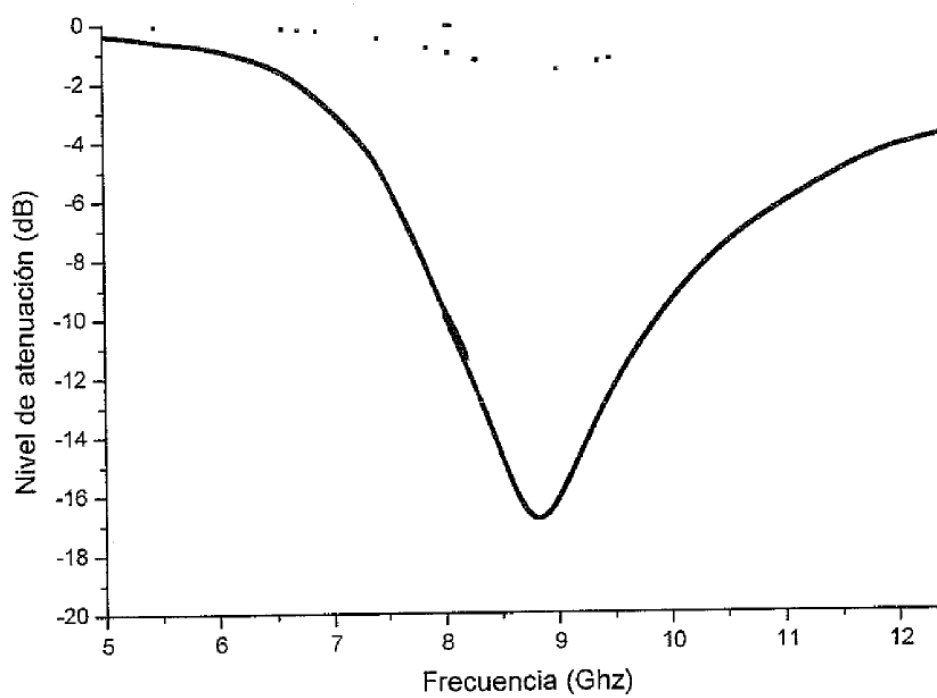


FIG. 4