

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 482**

51 Int. Cl.:

**C09D 201/00** (2006.01)

**C09J 201/00** (2006.01)

**C08G 83/00** (2006.01)

**C08G 63/12** (2006.01)

**C08G 63/42** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2014 PCT/FR2014/050858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14174174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2014 E 14720674 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2989170**

54 Título: **Estructura multicapa que comprende una capa de material supramolecular y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

**26.04.2013 FR 1353890**

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

**14.02.2020**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes , FR**

72 Inventor/es:

**DISSON, JEAN-PIERRE y  
VAN HEMELRYCK, BRUNO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 742 482 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

Estructura multicapa que comprende una capa de material supramolecular y su procedimiento de fabricación

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a una estructura multicapa que asocia al menos una capa de material supramolecular con una capa de material rígido y a su procedimiento de fabricación. La invención tiene más particularmente como objeto los usos de tal estructura, especialmente para aplicaciones en que se busca una amortiguación de choques, vibraciones y/u ondas sonoras, por ejemplo, para fabricar vehículos de transporte, tales como automóviles, ferroviarios, náuticos, aeronáuticos o aeroespaciales, o también para la construcción.

**Antecedentes técnicos**

10 Numerosas aplicaciones recurren a estructuras multicapa que asocian al menos una capa de material elastomérico a una o varias capas de materiales rígidos para conferir a la estructura capacidad de amortiguación. Se pueden citar a este respecto topes de amortiguadores para motores, capas de elastómeros aplicadas sobre planchas, por ejemplo, para capós de automóviles o cárteres.

15 Los materiales elastoméricos se elaboran generalmente a partir de masas pastosas o sólidos viscoelásticos y solo adquieren su propiedad de amortiguación después de reticulación o vulcanización. Es por eso difícil fabricar estructuras multicapa que comprenden una capa de material elastomérico distribuida de forma homogénea y continua. Además del aspecto estético, la presencia de burbujas de aire en la capa elastomérica tiene la capacidad de fragilizar la estructura. Las técnicas clásicas como el moldeo por inyección están poco adaptadas para la fabricación de piezas de geometría compleja.

20 Más aún, la fabricación de estructuras multicapa amortiguadoras requiere habitualmente un gran número de etapas: son generalmente necesarias al menos una etapa de moldeo de una pieza elastomérica no reticulada de la geometría deseada, una etapa de reticulación o vulcanización de esta pieza y una etapa de ensamblaje de esta pieza con otra u otras piezas de la estructura. La etapa de ensamblaje, que se efectúa lo más a menudo por encolado, es una operación crítica, ya que condiciona la resistencia posterior de la estructura: se necesita efectuar una primera etapa de  
25 preparación de la superficie de las piezas para ensamblar, por ejemplo, por desengrasado, arenado o ataque químico, una segunda etapa consistente en la aplicación de un imprimador de agarre y por último una tercera etapa de aplicación de una cola adecuada. Por otro lado, la presencia de capas intermedias, como la imprimación de agarre y la cola, entre el material elastomérico y los demás materiales constitutivos de la estructura, tiene la capacidad de reducir considerablemente la eficacia amortiguadora del sistema.

30 Como alternativa, la masa pastosa de elastómero no reticulada puede aplicarse sobre las superficies a tratar y después poner a cocer el conjunto a presión, pero esta técnica no permite llenar los intersticios de acceso difícil.

35 Sí que existen ciertos materiales elastoméricos, como los poliuretanos, que presentan la ventaja de poder emplearse en estado líquido, y por tanto rellenar fácilmente los moldes para fabricar piezas de geometría compleja, pero son sistemas muy reactivos y requieren el uso de equipos de protección en su empleo debido a la toxicidad de ciertos reactivos.

Otro problema reside en la falta de adherencia y humectabilidad de los materiales elastoméricos convencionales, lo que está en el origen de una rotura prematura de la estructura en la interfase entre el material elastomérico y los demás materiales que la constituyen.

40 Por otro lado, una vez los elastómeros clásicos se dañan por desgarros o microfisuras, su uso para amortiguación puede alterarse considerablemente, lo que necesita operaciones de desmontaje y reparación.

Por último, las estructuras multicapa conocidas no consiguen, o al menos no con el tiempo, un potencial de amortiguación suficiente.

45 El documento JP2005097874 A describe una estructura multicapa que contiene una capa decorativa formada sobre al menos un lado de una capa central y un papel impregnado de resina amortiguadora situado al lado de la capa decorativa, en que el papel impregnado de resina amortiguadora se obtiene por impregnación del papel con una resina impregnadora que comprende una matriz y un compuesto fenólico de bajo peso molecular que forma interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, que producen también una estructura supramolecular.

50 El documento EP 0 167 455 A2 describe una estructura multicapa para amortiguar vibraciones en que la estructura comprende dos capas metálicas y una capa que comprende una composición polimérica viscoelástica intercalada entre estas dos capas de metal y obtenida mezclando polivinilacetato y carbono en forma de partículas.

Existe por tanto la necesidad de resolver, al menos parcialmente, los problemas anteriormente mencionados.

**Compendio de la invención**

La presente invención lo logra mediante una estructura multicapa y su procedimiento de fabricación, como se manifestará claramente con la lectura de la descripción que sigue.

5 La invención tiene así por objeto el uso de una estructura multicapa, o de un objeto que comprende al menos una estructura multicapa, para amortiguar choques, vibraciones y/u ondas sonoras, constando dicha estructura multicapa de al menos dos capas contiguas, denominadas primera y segunda capas, comprendiendo la primera capa al menos un material rígido y comprendiendo la segunda capa al menos un material supramolecular que tiene una buena adherencia a la capa que comprende material rígido.

Dicha estructura multicapa se obtiene según un procedimiento que comprende al menos las etapas siguientes:

10 (i) una etapa de vertido de una composición que comprende al menos un precursor de material supramolecular en contacto con una capa que comprende al menos un material rígido, para formar conjuntamente dos capas contiguas, obteniéndose dicho precursor mediante al menos las etapas sucesivas siguientes:

15 (a) reacción de al menos un compuesto al menos trifuncional (A), elegido entre trímeros o mezclas de trímeros y dímeros de ácidos grasos de origen vegetal, con al menos un compuesto (B) portador, por un lado, de al menos un grupo reactivo con la capacidad de reaccionar con las funciones reactivos de (A) y, por otro lado, de al menos un grupo asociativo elegido entre los grupos imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bisureilo y ureidopirimidilo,

20 (b) mezclado del compuesto o compuestos obtenidos en la etapa (a) con al menos un compuesto al menos difuncional (C), cuyas funciones reactivas tienen la capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) en el transcurso de la etapa de cocción (ii), para formar puentes de éster o tioéster, solos o en combinación con puentes de amida o urea,

estando elegido dicho material rígido entre vidrio, madera, metales o sus aleaciones, cerámicas, polímeros termoplásticos polares, cargados o no, resinas termoendurecibles, hormigones, morteros, yesos y

25 (ii) una etapa de cocción efectuada de forma que se convierta dicho precursor en material supramolecular que presenta una tangente delta superior a 0,5, en un rango de temperatura amplio de 30 °C al menos, tal como medido por análisis termomecánico dinámico.

La invención se dirige también al uso de la estructura multicapa o de un objeto que comprende la estructura multicapa para fabricar vehículos de transporte, tales como automóviles, ferroviarios, náuticos, aeronáuticos o aeroespaciales, o también para la construcción.

30 Se entiende por capas "contiguas" capas adyacentes que se extienden, al menos parcialmente hasta totalmente, en contacto entre sí.

Se entiende por material "rígido" un material cuyo módulo de flexión a la temperatura de uso de la estructura multicapa de la invención es superior a 1800 MPa, preferiblemente superior a 2500 MPa, más preferiblemente superior a 3000 MPa.

35 Se entiende por "material supramolecular" un material que comprende moléculas arborescentes constituidas cada una por fragmentos al menos difuncionales y fragmentos al menos trifuncionales unidos entre sí por puentes de éster o tioéster, solos o en combinación con puentes de amida o urea, estando formados dichos puentes a partir de dos funciones portadas por fragmentos diferentes, constando dichas moléculas además, en los fragmentos situados en los extremos de las arborescencias, de grupos asociativos terminales capaces de asociarse entre sí por enlaces de hidrógeno y ligados de forma covalente con funciones que no participan en dichos puentes. Se han descrito realizaciones de este material supramolecular por la solicitante, por ejemplo, en las solicitudes WO 2009/071554 y WO 2010/112743.

45 En la solicitud WO 2010/112743, la preparación del material supramolecular comprende una etapa de vertido en un soporte no adherente de tipo PTFE, de forma que se permita el desmoldeo del material supramolecular cocido en el molde de PTFE. El material supramolecular final no es una estructura multicapa y no consta de una capa de material rígido adherente de una capa supramolecular.

50 En la solicitud WO 2012/152859 A1, se describe un material termoendurecido que puede usarse para fabricar estructuras multicapa a partir de láminas de este material termoendurecido que se intercalan y funcionan como cola entre materiales de tipo madera, vidrio, plástico o metal. El material descrito es un material supramolecular que comprende moléculas arborescentes.

Se entiende por "arborescente" según la invención una molécula ramificada cuyo esqueleto consta de al menos dos ramificaciones. Esta definición no excluye que puedan reunirse diversas ramificaciones de una misma molécula para formar bucles.

Se entiende por “grupos asociativos” grupos con capacidad de asociarse entre sí por enlace de hidrógeno, ventajosamente por 1 a 6 enlaces de hidrógeno. Los grupos asociativos según la invención son los grupos imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bisureilo y ureidopirimidilo, prefiriéndose los grupos imidazolidonilo. Se prefiere que el número medio de grupos asociativos terminales por molécula del material sea de al menos 3. Es ventajosamente de como máximo 6. Estos están ligados de forma covalente a la molécula. Se entiende por “de forma covalente” que los grupos asociativos están ligados a funciones terminales de la molécula a través de un enlace directo o, preferiblemente, a través de una cadena especialmente de alquileo.

Se entiende por “funciones” o “grupos reactivos” funciones químicas con capacidad de reaccionar con otras funciones químicas para formar enlaces covalentes, conduciendo especialmente a la formación de puentes de éster, tioéster, amida, urea o uretano y en particular a puentes de éster o amida. Un compuesto “difuncional” designa un compuesto que porta dos funciones reactivas idénticas o diferentes. Un compuesto “al menos trifuncional” designa un compuesto que porta al menos tres funciones reactivas idénticas o diferentes.

Se entiende por “fragmento” en el sentido de la invención un motivo de una molécula situado entre dos o tres puentes tales como se definen anteriormente. Un fragmento “difuncional” puede obtenerse a partir de un compuesto difuncional y un fragmento “trifuncional” puede obtenerse a partir de un compuesto trifuncional. Las moléculas arborescentes según la invención comprenden fragmentos al menos difuncionales, ventajosamente difuncionales, y fragmentos al menos trifuncionales, ventajosamente trifuncionales.

Es una ventaja del material supramolecular empleado en la invención y de su precursor que los enlaces de hidrógeno son enlaces físicos reversibles, especialmente bajo la influencia de la temperatura o por la acción de un disolvente selectivo.

Al contrario que las composiciones clásicas para preparar elastómeros, el precursor de material supramolecular de la invención tiene la ventaja de poder fluidificar por encima de una cierta temperatura, lo que facilita su empleo, en particular su buena distribución para formar una capa homogénea continua dentro de la estructura de la invención, así como el reciclado de la estructura. Además, demuestra una excelente humectación y una buena adherencia a la capa que comprende el material rígido, conduciendo a la estructura multicapa según la invención.

Gracias al procedimiento de fabricación por vertido de la invención, es así posible fabricar una estructura multicapa que asocia al menos un material amortiguador con al menos un material rígido de forma simple; especialmente es posible a partir de ahora omitir las etapas anteriores de formación y ensamblaje de una pieza de material elastomérico así como los tratamientos de superficie clásicos.

El material supramolecular empleado en la invención es capaz, como los elastómeros clásicos, de presentar una estabilidad dimensional un tiempo muy largo y de recuperar su forma inicial después de grandes deformaciones.

Las estructuras multicapa usadas según la invención demuestran, después de la cocción, una excelente capacidad de amortiguación de choques, vibraciones y/u ondas sonoras en una amplia gama de temperaturas, una excelente cohesión de las capas constituyentes y una buena resistencia a las tensiones mecánicas, especialmente a la compresión, flexión, cizallamiento y tracción.

Dentro de la estructura multicapa usada según la invención, la capa que comprende el polímero supramolecular demuestra además capacidad de autocatricación en caso de desgarrado ocasionado por las fuertes cargas mecánicas de la estructura, especialmente por tracción, flexión o cizallamiento. En comparación con el material supramolecular usado solo (conocido por las solicitudes WO 2009/071554 y WO 2010/112743), que necesita volver a poner en contacto las superficies fracturadas para que funcione la cicatrización, dentro de la estructura multicapa de la invención la capa que comprende el material supramolecular es capaz una vez desgarrado de autorrepararse, sin necesidad de una intervención exterior para volver a poner en contacto las partes fracturadas, ni de calentar ni aplicar una presión alta ni efectuar ninguna reacción química. La capa así reparada conserva ventajosamente su función amortiguadora dentro de la estructura. El uso según la invención se refiere a una estructura en la que una o varias capas que comprenden un material rígido se extienden de forma contigua a una capa que comprende un material supramolecular de forma que ejercen sobre ella una tensión suficiente para mantener en contacto sus partes fracturadas y permitir así su cicatrización.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra la viscosidad de precursores de materiales supramoleculares empleados en la invención (en Pa.s) en función de la temperatura (en °C), tal como medida por reometría de placa-placa a un cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>.

Las figuras 2 y 3 son fotografías de estructuras tricapa de acuerdo con la invención, emparedándose el material supramolecular entre dos capas rígidas.

La figura 4 ilustra la ruptura cohesiva de la capa que comprende el material supramolecular dentro de una estructura de acuerdo con la invención.

**Descripción detallada**

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes de material mencionados son porcentajes en peso.

Cuando se hace referencia a intervalos, las expresiones de tipo “que va de... a...” incluyen los extremos del intervalo. Por el contrario, las expresiones de tipo “comprendido entre... y...” excluyen los extremos del intervalo.

- 5 La estructura según la invención consta de al menos una capa que comprende, hasta que está constituida por, al menos un material rígido.
- Se usan como materiales rígidos vidrio, madera, metales o sus aleaciones, cerámicas, polímeros termoplásticos polares, cargados o no, resinas termoendurecibles, hormigones, morteros y yesos. Estos materiales pueden usarse solos, o en mezclas, o ensamblados en materiales compuestos, eventualmente reforzados por cargas o fibras cortas o largas, tejidas o no, naturales o sintéticas.
- 10 La madera puede ser maciza, laminada, contrachapada o aglomerada.
- Como metales y aleaciones, se pueden citar aceros, latón, bronce, cobre, hierro colado, aluminio, titanio, estaño y sus combinaciones.
- 15 Como cerámicas, se pueden usar especialmente alúmina ( $Al_2O_3$ ), nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ), sialón, carburo de boro ( $B_4C$ ), carburo de silicio (SiC), cordierita (silicato aluminoso de ferromagnesio), mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), nitruro de aluminio (AlN), circonia ( $ZrO_2$ ) eventualmente estabilizada con itrio ( $ZrO_2/Y_2O_3$  denominada Y-TZP) o magnesia ( $ZrO_2/MgO$  denominada PSZ), nitruro de boro (NB), boruro de aluminio ( $AlB_2$ ), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido de hierro magnético ( $Fe_3O_4$ ), perovskitas tales como  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $(PbSr)TiO_3$  o  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ , esteatita ( $SiO_4Mg_2$ ), silicatos de aluminio (arcillas), cerámicas de tipo terracota, loza, gres, porcelana, esmaltes, cementos, aglutinantes hidráulicos y sus combinaciones.
- 20 Como polímeros termoplásticos polares, se pueden citar policarbonatos, poliamidas, acrolonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), poliésteres como poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEKK), poli(naftalato de etileno) (PEN), polietersulfonas, poliimidias, poliacetales, poliestirenos, poliaramidas y sus combinaciones.
- 25 Se entiende por “resina termoendurecible” un polímero que puede reticularse químicamente por un endurecedor a una resina termodura que, una vez obtenida, no puede transformarse más por la acción del calor. Como resinas termoendurecibles que pueden emplearse según la invención, se pueden citar especialmente las resinas de epóxido, poliéster, viniléster, formofenólicas, de poliuretano, urea-formol y sus mezclas.
- 30 Como fibras, se pueden usar especialmente fibras de vidrio, carbono, poliéster, poliamida, aramida, fibras celulósicas, nanocelulósicas o también fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú...) y sus mezclas.
- Según una realización, dicho material rígido es un material compuesto elaborado a partir de al menos una resina termoendurecible y fibras, pudiendo elegirse la resina y las fibras ventajosamente entre las citadas anteriormente.
- 35 Según una realización, el material rígido se elige de forma tal que la capa que comprende demuestre un módulo de flexión superior a 1800 MPa, preferiblemente superior a 2500 MPa, más preferiblemente superior a 3000 MPa. La estructura de la invención demuestra en estas condiciones una excelente capacidad de amortiguación. Es especialmente posible usar materiales muy rígidos tales como cerámicas, vidrios y aleaciones metálicas “duras” como aceros, hierros colados, aleaciones de aluminio y sus combinaciones.
- 40 El grosor de la capa que comprende material rígido no está limitado a ningún valor. Puede ser constante o variable, según las aplicaciones pretendidas.
- 45 La estructura multicapa usada según la invención consta de al menos una capa que comprende, hasta que está constituida por, al menos un material supramolecular tal como se define anteriormente. Esta capa se obtiene por vertido de una composición que comprende al menos un precursor de dicho material supramolecular, en contacto con una capa que comprende un material rígido, y después cocción, de forma que se convierta este precursor en material supramolecular de acuerdo con el procedimiento de fabricación de la estructura según la invención.
- Dicho precursor se prepara siguiendo un procedimiento que comprende al menos las etapas sucesivas siguientes:
- (a) reacción de al menos un compuesto al menos trifuncional (A) con al menos un compuesto (B) portador de, al menos, un grupo reactivo con la capacidad de reaccionar con las funciones reactivas de (A) y, por otro lado, al menos un grupo asociativo,
- 50 (b) mezclado del compuesto o compuestos obtenidos en la etapa (a) con al menos un compuesto al menos difuncional (C), cuyas funciones reactivas tienen capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) en el transcurso de la etapa posterior de cocción (ii) del procedimiento de fabricación de la estructura de la

invención, para formar puentes de éster o tioéster, solos o en combinación con puentes de amida o urea.

El compuesto (A) empleado porta al menos tres funciones idénticas o diferentes elegidas entre las funciones ácido. Comprende ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 12 a 100 y más preferiblemente de 24 a 90 átomos de carbono.

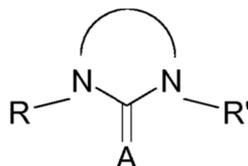
5 El compuesto (A) puede emplearse en forma de mezcla con compuestos monofuncionales y difuncionales, tales como monoácidos y diácidos, en particular monómeros y dímeros de ácidos grasos.

El compuesto (A) se elige especialmente entre trímeros (oligómeros de 3 monómeros idénticos o diferentes) y mezclas de dímeros y trímeros de ácidos grasos de origen vegetal.

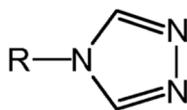
10 Estos compuestos son el resultado de la oligomerización de ácidos grasos insaturados tales como: ácido undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eicosenoico y docosenoico, que se encuentran habitualmente en los aceites de pino (*Tall oil fatty acids*), colza, maíz, girasol, soja, semilla de uva, lino, jojoba, así como los ácidos eicosapentaenoico y docosahexaenoico que se encuentran en los aceites de pescado.

15 El compuesto (B) porta al menos un grupo reactivo que puede elegirse especialmente entre los grupos amina primaria o secundaria o alcohol, estando elegido ventajosamente entre los grupos amina primaria o secundaria. Como variante, el compuesto (B) puede portar al menos dos de tales grupos, idénticos o diferentes.

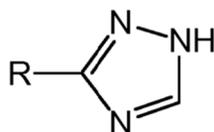
El compuesto (B) puede responder especialmente a una cualquiera de las fórmulas (B1) a (B3):



(B1)



(B2)



(B3)

donde;

R designa un motivo que contiene al menos un grupo amina primaria o secundaria o alcohol,

20 R' designa un átomo de hidrógeno,

A designa un átomo de oxígeno o azufre o un agrupamiento -NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

25 Son ejemplos preferidos de compuestos (B) 2-aminoetilimidazolidona (UDETA), 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), 1-(2-[2-[(2-aminoetilamino)etil]amino]etil)imidazolidona (UTEPA), 3-amino-1,2,4-triazol y 4-amino-1,2,4-triazol. Más preferiblemente, el compuesto (B) es 2-aminoetilimidazolidona (UDETA).

El compuesto (C) porta al menos dos funciones, idénticas o diferentes, pudiendo elegirse especialmente entre las funciones epóxido, alcohol y amina; siendo ventajosamente funciones epóxido.

El compuesto (C) es preferiblemente un diepóxido o un poliepóxido que incluye al menos tres funciones epóxido. Como otra variante, el compuesto (C) puede ser un diol o un poliol que incluye al menos tres funciones alcohol.

30 El compuesto (C) es preferiblemente un diepóxido. Puede elegirse así también entre: bisfenol A-diglicidiléter, bisfenol F-diglicidiléter, tetrabromobisfenol A-diglicidiléter o hidroquinonadiglicidiléter, etilenglicoldiglicidiléter,

propilenglicoldiglicidiléter, butilenglicoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, politetrametilenglicoldiglicidiléter, resorcinoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, bisfenol A-polietilenglicoldiglicidiléter, bisfenol A-polipropilenglicoldiglicidiléter, éster de diglicidilo del ácido tereftálico, ácidos grasos poliinsaturados epoxidados y limoneno epoxidado; y sus mezclas.

Como variante, el compuesto (C) puede ser un poliepóxido que incluye al menos tres funciones epóxido, elegido por ejemplo entre: triglicidiléter de aceite de ricino, 1,1,1-tris(hidroximetil)propanotriglicidiléter, trisfenoltriglicidiléter, gliceroltriglicidiléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, etoxilato de glicerol-triglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, poliglicerolpoliglicidiléter, pentaeritritolpoliglicidiléter, poli(acrilato de glicidilo), poli(metacrilato de glicidilo), ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados, aceites de pescado epoxidados y limoneno epoxidado.

Como variante, el compuesto (C) puede ser un diol. En este caso, el compuesto (C) puede elegirse entre: etilenglicol y propilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, poliésteres de extremos hidroxil, polibutadienos de extremos hidroxil, polidimetilsiloxanos de extremos hidroxil, poliisobutilenos de extremos hidroxil, copolímeros de polibutadieno-co-acrilonitrilo de extremos hidroxil, dioles diméricos procedentes de ácidos grasos y sus mezclas.

Como variante, el compuesto (C) puede ser un poliol que incluye al menos tres funciones alcohol. Son ejemplos de tales compuestos especialmente: azúcares tales como sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano así como glicerol y sus derivados etoxilados y propoxilados, aceite de ricino (*castor oil*) y dioles diméricos procedentes de ácidos grasos tales como Pripol® 2033 de Croda.

Según una realización particular del precursor empleado en la invención:

- el compuesto (A) es un trímero de uno al menos de los ácidos siguientes; ácido undecilénico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido ricinoleico, ácido eicosanoico, ácido docosenoico, ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico,

- el compuesto (B) se elige entre: 2-aminoetilimidazolidona (UETA), 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino]etil)amino]etil}imidazolidona (UTEPA), 3-amino-1,2,4-triazol y 4-amino-1,2,4-triazol, y

- el compuesto (C) se elige entre bisfenol A-diglicidiléter, bisfenol F-diglicidiléter, tetrabromobisfenol A-diglicidiléter o hidroquinonadiglicidiléter, etilenglicoldiglicidiléter, propilenglicoldiglicidiléter, butilenglicoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, politetrametilenglicoldiglicidiléter, resorcinoldiglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, bisfenol A-polietilenglicoldiglicidiléter, bisfenol A-polipropilenglicoldiglicidiléter, éster de diglicidilo del ácido tereftálico, triglicidiléter de aceite de ricino, 1,1,1-tris(hidroximetil)propanotriglicidiléter, trisfenoltriglicidiléter, gliceroltriglicidiléter, propoxilato de glicerol-triglicidiléter, etoxilato de glicerol-triglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, sorbitolpoliglicidiléter, poliglicerolpoliglicidiléter, pentaeritritolpoliglicidiléter, poli(acrilato de glicidilo), poli(metacrilato de glicidilo), ácidos grasos poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados, aceites de pescado epoxidados, limoneno epoxidado; y sus mezclas.

La capacidad de absorción de choques de la estructura multicapa puede ajustarse mediante la elección del compuesto (C) para una proporción dada de compuestos (A), (B) y (C), o mediante la elección del compuesto (A) para una proporción dada de compuestos (A), (B) y (C), o también mediante la elección de la relación de compuestos (B) y (C).

La capacidad de absorción de choques de la estructura multicapa puede reforzarse especialmente cuando el compuesto (C) se elige entre: aceite de soja epoxidado, bisfenol A-diglicidiléter y bisfenol F-diglicidiléter.

Según una realización, el compuesto (B) se introduce en la etapa (a) en subestequiometría en relación con el compuesto (A), de modo que ciertas funciones reactivas del compuesto (A) quedan disponibles al término de la reacción entre los compuestos (A) y (B). Así, la relación molar del número de grupos reactivos del compuesto (B) con capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) al número de funciones reactivas del compuesto (A) está ventajosamente comprendida entre 0,1 y 0,8, y más preferiblemente entre 0,2 y 0,6.

Según una realización, la relación molar del número de funciones reactivas del compuesto (C) con capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) al número de funciones reactivas del compuesto (A) está comprendida entre 0,1 y 0,9, y más preferiblemente entre 0,4 y 0,8.

El ajuste de las relaciones anteriores permite un buen compromiso en términos de capacidad de autocicatrización del material supramolecular y de cohesión de la estructura multicapa.

Según una realización, la relación molar del número de grupos reactivos del compuesto (B) y de funciones reactivas del compuesto (C) con capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) al número de funciones

reactivas del compuesto (A) está comprendida entre 0,8 y 1,2, y más preferiblemente entre 0,9 y 1,1.

Según un modo de preparación del precursor, la etapa (b) de mezclado del compuesto (C) con el compuesto o compuestos procedentes de la etapa (a) se pone en práctica a una temperatura que va de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 70 °C a 130 °C.

5 La composición que comprende el precursor puede comprender eventualmente además al menos un compuesto elegido entre cargas, pigmentos, colorantes, polímeros, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, sintéticas o naturales, elegidas por ejemplo entre las anteriormente citadas, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes u otros aditivos clásicos de la formulación de polímeros o destinados a ajustar las propiedades de la capa que incorpora el precursor dentro de la estructura multicapa. La composición que comprende el precursor puede comprender igualmente al menos un catalizador destinado a acelerar la reticulación posterior en la etapa de cocción (ii).

15 La composición que comprende el precursor se vierte a continuación en contacto con la capa que comprende material rígido. Se pone en práctica ventajosamente el vertido de forma tal que la viscosidad de la composición sea inferior a 50 Pa.s, preferiblemente inferior a 30 Pa.s, preferiblemente inferior a 10 Pa.s y lo más preferiblemente a una viscosidad que va de 0,1 a 5 Pa.s, tal como se mide por reometría de placa-placa a un cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>. La temperatura de la composición puede ajustarse especialmente para alcanzar la fluidez requerida mediante cualquier medio apropiado.

20 Según una realización, la composición que comprende el precursor se vierte en un espacio al menos parcialmente delimitado por la capa que comprende el material rígido y una junta puesta en contacto con la capa que comprende el material rígido. Preferiblemente, este espacio está delimitado por al menos otra capa, puesta en relación con la capa que comprende material rígido y en contacto con la junta. En una primera variante, esta otra capa es parte integrante de la estructura multicapa. Como alternativa, está destinada a retirarse al término de la etapa de cocción (ii) de la estructura. Tal capa puede ser, por ejemplo, una película antiadhesiva, especialmente una película de silicona.

25 La junta asegura la hermeticidad del dispositivo durante la etapa de cocción (ii) de la estructura. Es preferiblemente de un material flexible que puede ser de cualquier naturaleza conocida por el especialista en la materia a condición de ser estable a la temperatura de cocción. Este material se selecciona preferiblemente por su aptitud para despegarse fácilmente de las capas con las que se encuentra en contacto, después de la etapa de cocción (dicho de otro modo, al menos la capa que comprende el material supramolecular y la capa que comprende el material rígido). Se puede usar, por ejemplo, una junta de PVC, teflón, PVDF, silicona, etc.

30 Según una realización, la capa o capas que comprenden material rígido y junta se mantienen en contacto durante la etapa de vertido (ii) con la ayuda de cualquier medio de sujeción, por ejemplo, abrazaderas y/o una o varias planchas rígidas dispuestas a un lado y otro de las caras externas de mayores dimensiones de la estructura multicapa.

35 Según una realización, se vierte el precursor por al menos, y preferiblemente, un orificio que atraviesa lateralmente la junta. La composición que comprende precursor puede inyectarse especialmente con la ayuda de una pistola provista en uno de sus extremos de una boquilla de inyección y ligada por el otro de sus extremos con una caldera. Pueden usarse una boquilla tal como las usadas para aplicaciones de "fusión en caliente" o un capilar apto para clavarse en el orificio o una jeringa automatizada o manual.

Según una realización, la composición que comprende el precursor se distribuye en contacto con la capa rígida con la ayuda de cualquier medio apropiado, por ejemplo, un cepillo, un rodillo, un pincel o un dispositivo de revestimiento. Se pueden realizar así estructuras que comprenden capas de materiales supramoleculares particularmente finas.

40 La estructura multicapa se somete a continuación, local o totalmente, a una etapa de cocción, de manera que se transforme dicho precursor en material supramolecular que presenta una tangente delta superior a 0,5 en un rango de temperatura amplio de 30 °C al menos, tal como medido por análisis termomecánico dinámico. Se obtiene así una estructura que demuestra especialmente las propiedades de amortiguación, de cicatrización y/o de cohesión buscadas. Esta etapa se pone en práctica preferiblemente a una temperatura que va de 80 °C a 180 °C, ventajosamente de 100 °C a 150 °C, más ventajosamente de 110 °C a 130 °C. Según una realización, se expone el conjunto formado por la estructura multicapa, la junta y los medios de sujeción eventuales a esta temperatura. Como alternativa, es posible someter localmente el precursor a la etapa de cocción, sin exponer el resto de la estructura. Se puede usar, por ejemplo, un medio de calentamiento por soplado, una pistola térmica o un medio de calentamiento infrarrojo.

50 Así, se obtiene una estructura multicapa que comprende una capa que comprende un material supramolecular que comprende puentes de enlace, preferiblemente de amida, ventajosamente formados en la etapa (a) de preparación del precursor mediante reacción de grupos reactivos (ventajosamente amina primaria o secundaria) del compuesto (B) con funciones reactivas (ventajosamente funciones ácido) del compuesto (A), y puentes de enlace (ventajosamente de éster) ventajosamente formados en la etapa de cocción (ii) mediante reacción de las funciones reactivas (preferiblemente ácidos) restantes del compuesto (A) con las funciones reactivas (ventajosamente epóxido) del compuesto (C). Este material incluye igualmente enlaces de hidrógeno entre los agrupamientos asociativos portados por las moléculas que los constituyen.

- La estructura multicapa usada según la invención presenta una gran capacidad de absorción de choques en una amplia gama de temperaturas. Esta capacidad de absorción de choques depende especialmente del factor de pérdida (o tangente delta) de la capa que comprende el material supramolecular. La capa que comprende el material supramolecular presenta una tangente delta superior a 0,5 en un rango de temperaturas amplio de 30 °C al menos, tal como medida por análisis termomecánico dinámico (DMTA, *Dynamic Mechanical ThermoAnalysis*), para diferentes cargas (torsión rectangular, tracción y compresión). La tangente delta de la capa que comprende el material supramolecular puede ajustarse especial y ventajosamente mediante la elección y las proporciones de los compuestos (A), (B) y (C), o también mediante la adición de aditivos a la composición destinada a formar la capa que comprende material supramolecular, tales como cargas o desplastificantes.
- La capa que comprende material supramolecular puede comprender llegado el caso otros materiales, especialmente procedentes de aditivos de formulación presentes en la composición de la que procede esta capa, como se explica anteriormente. Como variante, el material supramolecular puede estar presente en la capa en estado dispersado o en fase bicontinua con al menos otro material, por ejemplo, polimérico.
- Según una realización, la estructura multicapa usada según la invención consta de al menos dos capas que comprenden un material supramolecular, adyacentes o no. Esto puede permitir conferir a la estructura multicapa la propiedad de amortiguación en una gama más amplia de temperaturas o de frecuencias de cargas, en comparación con una estructura que comprende únicamente de una u otra de estas capas. Por ejemplo, el material supramolecular de al menos una de estas capas que comprende un material supramolecular se elige de modo que la capa que lo incorpora presente una tangente delta superior a 0,5 en un rango de temperaturas o de frecuencias de carga diferente de la tangente delta de, al menos, una de las otras capas que comprenden un material supramolecular.
- Se comprende por otro lado que el material supramolecular presente en la estructura multicapa de la invención puede incluir moléculas distintas de las moléculas arborescentes descritas anteriormente, en particular en el caso de que el compuesto (A) incluya trímeros de ácidos grasos mezclados con monómeros y/o dímeros de ácidos grasos. Ventajosamente, el material empleado en la invención incluye al menos un 25 %, y mejor al menos un 50 %, en número de dichas moléculas arborescentes.
- Se prefiere según la invención que este material incluya igualmente enlaces hidrófobos intermoleculares, ventajosamente debidos a interacciones entre grupos alquilo portados por cada de las moléculas arborescentes descritas anteriormente. Se entiende por "alquilo" en el sentido de la invención grupos laterales ( $C_nH_{2n+1}$ ) y no cadenas alquilenas ( $C_nH_{2n}$ ), por ejemplo. De forma particularmente preferida, cada una de estas moléculas consta de cadenas alquilo  $C_6-C_{24}$ , ventajosamente en mayor número que dichos grupos asociativos terminales. Pueden aportarse especialmente por los compuestos (A), en particular cuando se trata de trímeros de ácidos grasos.
- El material supramolecular empleado en la invención presenta ventajosamente propiedades elastoméricas, es decir, la propiedad de poder someterse a una deformación uniaxial a temperatura ambiente y recuperar, una vez relajada esta tensión, su dimensión inicial con una deformación remanente inferior al 10 %, y preferiblemente inferior al 5 %, de su dimensión inicial, según la deformación aplicada inicialmente.
- Según una realización, el módulo de cizallamiento  $G'$  de la capa que comprende material supramolecular va de 1 a 500 MPa, y preferiblemente de 3 a 100 MPa. Se obtiene así una flexibilidad satisfactoria de la estructura multicapa.
- Según una realización, la capa que comprende material supramolecular presenta al menos una porción cuyo grosor va de 5  $\mu m$  a 20 mm, preferiblemente de 5  $\mu m$  a 10 mm. Se considera "porción" cualquier sección de la estructura delimitada por dos planos perpendiculares a sus caras de mayores dimensiones. La capa que comprende material rígido puede presentar ciertamente un grosor constante comprendido en las gamas anteriormente citadas. La capa que comprende material supramolecular puede presentar especialmente una porción más gruesa allí donde se busca la amortiguación máxima. Esta variante de realización es más fácil de poner en práctica con el procedimiento de fabricación de la invención, que permite verter el material supramolecular en intersticios de geometría compleja. Se obtiene un buen compromiso en términos de calidad de capa (continuidad, regularidad del grosor) y rigidez del conjunto de la estructura con estas gamas de grosores.
- Cuando se aplica a bajo grosor, ventajosamente de 5 a 200 micrómetros, especialmente de 15 a 50 micrómetros, la capa que comprende material supramolecular puede usarse como adhesivo, además o como alternativa a su función amortiguadora.
- Según una realización, la estructura multicapa adhesiva usada según la invención consta de al menos una tercera capa contigua a la capa que comprende material supramolecular, de forma que la capa que comprende material supramolecular se empareda, al menos parcialmente o si no totalmente, entre la capa que comprende material rígido (denominada primera capa) y esta tercera capa.
- La tercera capa puede constar o hasta estar constituida por cualquier material en función de las aplicaciones pretendidas. Puede tratarse ventajosamente de un material rígido, idéntico o diferente del presente en la primera capa, ventajosamente elegido entre los enumerados anteriormente. Como variante, puede tratarse de un material flexible, ventajosamente elegido entre elastómeros que confieren a la estructura propiedades mecánicas adicionales con respecto a las aportadas por la capa supramolecular, tal como una mejor resistencia a la abrasión o una mayor

resistencia química. Se pueden citar en este sentido los elastómeros basados en poliuretano, los NBR (cauchos de nitrilo-butadieno), el caucho natural, los SBR (cauchos de estireno-butadieno), los elastómeros termoplásticos, los elastómeros estirénicos y sus combinaciones.

5 Según una realización particular, la capa que comprende material supramolecular se extiende entre una capa de material conductor, por ejemplo, un metal, y una capa de material aislante, por ejemplo, un vidrio, cerámica, hormigón o un material compuesto que asocia diferentes materiales aislantes.

La estructura multicapa puede constar ciertamente, además de las capas descritas anteriormente, de una o varias capas suplementarias, de cualquier naturaleza conocida por el especialista en la materia, en la medida en que su presencia no altere las propiedades ventajosas de la estructura obtenidas de acuerdo con la invención.

10 La capa que comprende material rígido puede portar especialmente, sobre cualquier porción de cara que no se encuentre en contacto con la capa que comprende material supramolecular, un recubrimiento eventual o haber experimentado un tratamiento de superficie eventual.

Se aplica también a la capa que comprende polímero supramolecular, para cualquier porción de sus caras que no esté en contacto con la capa o capas que comprenden material rígido, tal como se definen anteriormente.

15 La estructura multicapa usada según la invención puede incorporarse en sí a un objeto o una estructura de tamaño mayor. A este respecto, pueden superponerse o yuxtaponerse al menos dos estructuras multicapa. Se puede usar ventajosamente el material supramolecular definido anteriormente como junta entre estas estructuras.

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

20 Ejemplo 1: Procedimiento de síntesis de un precursor de material supramolecular según la invención

En un reactor Schott de volumen útil de 4000 ml colocado sobre una manta calefactora eléctrica y equipado con una sonda de temperatura, una agitación mecánica con una parte móvil de tipo ancla de politetrafluoroetileno, un embudo de adición, un refrigerador condensador, un Dean-Stark y una entrada de nitrógeno terminada en una caña sumergida de politetrafluoroetileno, se introducen 1000 g de Pripol® 1040 de Croda (índice de acidez 186), o sea 3,32 mol de ácido carboxílico y 245 g de 2-aminoetilimidazolidona (UDETA) al 87,6 % de pureza en peso, o sea 1,66 mol de amina. Se supone que las impurezas de UDETA pueden aportar el equivalente a 0,13 mol suplementarios. Se calienta la mezcla a 170 °C para eliminar el agua de condensación. Cuando se elimina el agua de condensación y se atrapa en la Dean-Stark, se enfría el medio a 80 °C. A 80 °C, se añaden 294 g de una resina epóxido de tipo DGEBA, Epikote® 828 EL de Resolution® (tasa de epóxido de 5,2 mol/kg), o sea 1,53 mol y se deja bajo agitación a 80 °C durante 15 minutos. Se vacía el producto así obtenido del reactor. Se mide su viscosidad por reometría de placa-placa a un cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>. La figura 1 muestra que en un rango de temperaturas que se extiende al menos de 80 °C a 120 °C el producto obtenido es líquido. Se almacena a continuación sin cocción en botes de polipropileno.

Ejemplo 2: Procedimiento de síntesis de un precursor de material supramolecular según la invención

35 En un reactor Schott de volumen útil de 4000 ml colocado sobre una manta calefactora eléctrica y equipado con una sonda de temperatura, una agitación mecánica con una parte móvil de tipo ancla de politetrafluoroetileno, un embudo de adición, un refrigerador condensador, una Dean-Stark y una entrada de nitrógeno terminada en una caña sumergida de politetrafluoroetileno, se introducen 1000 g de Pripol® 1040 de Croda (índice de acidez 186), o sea 3,32 mol de ácido carboxílico y 245 g de 2-aminoetilimidazolidona (UDETA) al 87,6 % de pureza en peso, o sea 1,66 mol de amina. Se supone que las impurezas de UDETA pueden aportar el equivalente a 0,13 mol suplementarios. Se calienta la mezcla a 170 °C para eliminar el agua de condensación. Cuando se elimina el agua de condensación y se atrapa en la Dean-Stark, se enfría el medio a 120 °C. A 120 °C, se añaden 414 g de aceite de soja epoxidado Ecepox® PB 3 de Arkema (tasa de epóxido de 3,7 mol/kg), o sea 1,53 mol y se deja bajo agitación a 120 °C durante 15 minutos. Se vacía el producto así obtenido del reactor. Se mide su viscosidad por reometría de placa-placa a un cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>. La figura 1 muestra que en un rango de temperaturas que va de al menos 50 °C a 120 °C el producto obtenido es líquido. Se almacena a continuación sin cocción en botes de polipropileno.

Ejemplo 3: Realización de una estructura bicapa de aluminio/material supramolecular obtenido a partir del precursor del ejemplo 1

Se realiza el montaje siguiente: se coloca una plancha de acero rígida de 20 cm por 20 cm y de 2 mm de grosor sobre la que se aplica una película de silicona antiadherente de las mismas dimensiones. Se realiza un contramolde con una plancha de acero comparable a la precedente sobre la que se aplica un fleje de aluminio de las mismas dimensiones y un grosor de 0,5 mm. Se dispone a continuación en forma de U, con un espaciamiento entre las ramas de 18 cm, entre el fleje de aluminio y la película de silicona una junta de PVC de 2,5 mm de diámetro, para garantizar la hermeticidad del montaje. Se mantiene el montaje así realizado (plancha de acero/película de silicona/junta de PVC/fleje de aluminio/plancha de acero) en posición sujeta por abrazaderas. Se pone el precursor obtenido en el ejemplo 1 en una caldera a 80 °C y se vierte entonces en la abertura en U formada por la junta de PVC, entre el fleje

de aluminio y la película de silicona. Después del relleno, se pone el montaje en una estufa ventilada durante 24 h a 120 °C. Al término de este tratamiento, se sueltan las abrazaderas y se retiran las planchas de acero, la película de silicona y la junta de PVC. El material supramolecular cocido se despegará fácilmente de la película de silicona y de la junta de PVC, en contraposición se adhiere fuertemente al fleje de aluminio. Se obtiene así una estructura bicapa compuesta por una capa de 2,5 mm de material supramolecular acoplada a una capa de aluminio de 0,5 mm de grosor.

Ejemplo 4: Realización de una estructura bicapa de aluminio/material supramolecular obtenido a partir del precursor del ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 3, reemplazando el precursor por el obtenido en el ejemplo 2 y poniendo el montaje después del relleno en una estufa ventilada durante 48 h a 120 °C. Se obtiene así una estructura bicapa compuesta por una capa de 2,5 mm de material supramolecular acoplada con una capa de aluminio de 0,5 mm de grosor.

Ejemplo 5: Realización de una estructura emparedada tricapa de aluminio/material supramolecular obtenido a partir del precursor del ejemplo 1/aluminio

Se procede como en el ejemplo 3, reemplazando la película de silicona por un fleje de aluminio de la misma longitud y anchura y de 0,5 mm de grosor. Se pone el precursor obtenido en el ejemplo 1 en una caldera a 80 °C y se vierte entonces en la abertura en U formada por la junta de PVC, entre los dos flejes de aluminio. Después del relleno, se pone el montaje en una estufa ventilada durante 24 h a 120 °C. Al término de este tratamiento, se sueltan las abrazaderas y se retiran las planchas de acero y la junta de PVC. El material supramolecular cocido se adhiere fuertemente a los dos flejes de aluminio. Se obtiene así una estructura emparedada tricapa compuesta por una capa de 2,5 mm de material supramolecular entre dos capas de aluminio de 0,5 mm de grosor.

Ejemplo 6: Realización de una estructura emparedada tricapa de aluminio/material supramolecular obtenido a partir del precursor del ejemplo 2/aluminio

Se procede como en el ejemplo 5, reemplazando el precursor por el obtenido en el ejemplo 2 y poniendo el montaje después del relleno en una estufa ventilada durante 48 h a 120 °C. Se obtiene así una estructura emparedada tricapa compuesta por una capa de 2,5 mm de material supramolecular entre dos capas de aluminio de 0,5 mm de grosor.

Ejemplo 7. Realización de una estructura emparedada tricapa de madera/material supramolecular/madera

Se mantienen espaciadas dos planchas de madera contrachapada de 5 mm de grosor por una junta de PVC dispuesta en forma de U. Se mantiene este montaje sujeto por abrazaderas, después se precalienta en estufa a 80 °C durante 20 min. Se saca el montaje de la estufa, se mantiene en posición de U vertical y, con la ayuda de una caldera cuyo tanque se calienta a 80 °C y la boquilla a 100 °C, se vierte en la abertura de la U el precursor obtenido en el ejemplo 2. Se pone a continuación el montaje en estufa a 120 °C durante 48 horas. Al término de este tratamiento, se retiran las abrazaderas. Se obtiene así una estructura emparedada tricapa compuesta por una capa de 4 mm de material supramolecular entre dos capas de madera contrachapada de 0,5 mm de grosor. La figura 2 ilustra una vista lateral de la estructura.

Ejemplo 8: Realización de estructuras emparedadas tricapa de material rígido/material supramolecular en capa fina/material rígido. Prueba de resistencia al cizallamiento

Se preparan diferentes estructuras tricapa formadas por una capa interna del material indicado en la primera columna de la Tabla I, emparedada entre dos capas externas del material indicado en la primera línea de la Tabla I.

Con el fin de ensayar con cizallamiento estas estructuras, se ensamblan de manera que formen probetas de acuerdo con la norma NF-EN ISO 9964. Se recortan lengüetas de dimensiones  $l = 20 \times L = 50 \times e = 2$  mm en los diferentes materiales enumerados en la primera línea de la tabla I. Se aplican al extremo de ciertas lengüetas 50 mg del precursor polimérico de los ejemplos 1 y 2 o una de las colas indicadas en la primera columna de la tabla I sobre una superficie delimitada por toda la anchura de la probeta y una longitud de 15,6 mm. La superficie así recubierta es de 312,5 mm<sup>2</sup>, lo que corresponde a una capa de un grosor de aproximadamente 150 a 160 micrómetros. Cuando se usa el precursor del ejemplo 1 o 2, se precalienta anteriormente a 80 °C antes de su aplicación por vertido. Se aplica a continuación sobre la capa así formada una segunda lengüeta del mismo material que la primera lengüeta, estando orientada esta segunda lengüeta a 180° con respecto a la primera, de manera que se obtenga una probeta de medida de la resistencia al cizallamiento según la norma NF-EN ISO 9964 anteriormente citada.

Se someten las probetas que comprenden los precursores de los ejemplos 1 y 2 a cocción en horno durante 24 h a 120 °C, se retiran del horno y después se acondicionan 24 horas a 21 °C bajo una humedad relativa del 50 %.

Se efectúa a continuación una prueba de tracción con una máquina Instron de modelo 5565 y un sensor de 5 kN. La velocidad de tracción es de 10 mm/min. Se reseñan las fuerzas de cohesión medidas en la tabla I siguiente para las diversas probetas. Los valores obtenidos con las estructuras según la invención se comparan así con los que comprenden como capa interna de una cola comercial. Las estructuras de la invención demuestran un buen compromiso en términos de cohesión y de flexibilidad de la capa interna de material supramolecular.

Tabla I

Fuerza de ruptura (N)	Madera de abeto	Madera contrachapada de 3 mm	Acero	Inox	PMMA
Cola de madera <sup>(1)</sup>	850	1100			
Cola flexible <sup>(2)</sup>	130	160	35	40	
Cola flexible <sup>(3)</sup>	100	350	15	40	
Polímero del ej. 1	130		55	80	530
Polímero del ej. 2		550	170	400	320

(1) : Cola blanca vinílica de marca Sader

(2) : Cola de neopreno de contacto líquida de marca Sader

(3) : Cola de silicona Sporlit® especial para cauchos y plásticos, Henkel

5 Ejemplo 9: Prueba de pelado

Se efectúa una prueba de pelado, según la norma ASTM D429-B, de la estructura emparedada del ejemplo 5. Se realizan para ello probetas cortando esta última siguiendo un plano perpendicular a sus caras de mayores dimensiones. Se ponen mordazas a uno y otro lado de las caras externas de la probeta, sobre las caras de los flejes de aluminio que no están en contacto con el material supramolecular. Se obtiene una fuerza de ruptura de 3,1 N/mm con un aspecto de rotura 40 % cohesivo. Dicho de otro modo, en el 40 % de los casos, la ruptura se produce en la capa de material supramolecular y no en sus interfases con las capas de aluminio, lo que demuestra una adhesión satisfactoria.

Ejemplo 10: Prueba de pelado de la estructura emparedada del ejemplo 6

Se efectúa una prueba de pelado, según la norma ASTM D429-B, de la estructura emparedada del ejemplo 6 procediendo como en el ejemplo 7. Se obtiene una fuerza de ruptura de 3,1 N/mm con un aspecto de ruptura 20 % cohesivo.

Ejemplo 11. Prueba de resistencia al cizallamiento y de cicatrización de una estructura emparedada de madera/material supramolecular/madera

Se procede como en el ejemplo 7 para verter entre dos planchas de madera contrachapada el precursor de material supramolecular obtenido en el ejemplo 2. Se usa una junta de 3 mm de diámetro. Después de cocción de 48 h a 120 °C del conjunto, se corta la estructura en tiras de 14 mm de anchura y se vuelven a cortar los trozos de contrachapado de manera que se obtengan probetas de cizallamiento tales como se ilustran en la figura 3. Las 8 probetas obtenidas presentan grosores de capa de material supramolecular que van de 2,3 a 3 mm. Se pegan cuñas a uno y otro lado de las capas de madera para permitir el alineamiento de las mordazas de la máquina de tracción. Se acondicionan las probetas 24 h a 23 °C y 50 % de humedad relativa antes de someterse a ensayos de tracción según la norma DIN EN 1465. Para cada una de las probetas, se observa una ruptura cohesiva, es decir, una ruptura en el interior de la capa de material supramolecular y no en la interfase entre este material y las planchas de madera contrachapada, como se ilustra en la figura 4.

Para las 8 probetas así probadas, se obtienen alargamientos de rotura de las estructuras de 26 % (desviación estándar 3,3 %) y tensiones de rotura de 0,4 MPa (desviación estándar 0,2 MPa).

Después de la rotura, se vuelven a poner las caras rotas de las probetas cara a cara y se dejan así durante una semana. Al término de este periodo, se efectúa una nueva prueba de tracción. Se obtienen alargamientos de rotura de las estructuras de 23 % (desviación estándar 1 %) y tensiones de rotura de 0,29 MPa (desviación estándar 0,04 MPa). Así, después de la cicatrización, se han restaurado aproximadamente un 88 % del alargamiento de rotura y un 72 % de la tensión de rotura.

Ejemplo 12: Prueba de resistencia al cizallamiento y la cicatrización de una estructura emparedada de metal/material supramolecular/metal

Se procede como en el ejemplo 11, pero vertiendo el precursor del ejemplo 1 o 2 entre dos planchas metálicas idénticas

## ES 2 742 482 T3

elegidas entre planchas de acero inoxidable de 2 mm de grosor, planchas de aluminio de 2 mm de grosor y planchas de alúmina de 4 mm de grosor, de dimensiones l= 20 cm x L= 20 cm. Se usan juntas de 2, 3 y 4 mm de diámetro. Cuando se usa el precursor del ejemplo 1, se cuecen los ensamblajes 24 h a 120 °C, y cuando se usa el precursor del ejemplo 2, se cuecen los ensamblajes 48 h a 125 °C. Se reseñan los resultados de las pruebas de tracción antes y después de la cicatrización en la Tabla II.

5

Tabla II

Material rígido	Material supramolecular (ej. 1 o 2)	Grosor de la capa de material supramolecular (mm)	Resistencia a la rotura (MPa)	Alargamiento de rotura (%)	Resistencia a la rotura después de cicatrización (MPa)	Alargamiento de rotura después de cicatrización (%)
Inox	2	2,8	0,6	25,5	0,4	20
Aluminio	2	2,8	0,55	28	0,41	21
Alúmina	2	2,8	0,48	24,8	0,38	20,9
Inox	1	2,8	2,4	20	1,8	18
Aluminio	1	2,8	2,1	19	1,6	15
Alúmina	1	2,8	2,35	18,5	2,0	14,3
Aluminio	2	4	0,51	35	0,4	26
Aluminio	2	1,7	0,48	16	0,33	13

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una estructura multicapa o de un objeto que comprende al menos una estructura multicapa para amortiguar choques, vibraciones y/u ondas sonoras, constando dicha estructura multicapa de al menos dos capas contiguas, denominadas primera y segunda capas, constando la primera capa de al menos un material rígido y constando la segunda capa de al menos un material supramolecular que tiene una buena adherencia a la capa que comprende material rígido, y estando obtenida dicha estructura multicapa según un procedimiento que comprende al menos las etapas siguientes:

(i) una etapa de vertido de una composición que comprende al menos un precursor de material supramolecular en contacto con una capa que comprende al menos un material rígido, para formar conjuntamente dos capas contiguas,

obteniéndose dicho precursor mediante al menos las etapas sucesivas siguientes:

(a) reacción de al menos un compuesto al menos trifuncional (A), elegido entre trímeros o mezclas de trímeros y dímeros de ácidos grasos de origen vegetal, con al menos un compuesto (B) portador, por un lado, de al menos un grupo reactivo con capacidad de reaccionar con las funciones reactivas de (A) y, por otro lado, de al menos un grupo asociativo elegido entre los grupos imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bisuracilo y ureidopirimidilo,

(b) mezclado del compuesto o compuestos obtenidos en la etapa (a) con al menos un compuesto al menos difuncional (C) cuyas funciones reactivas tienen capacidad de reaccionar con las funciones reactivas del compuesto (A) en el transcurso de la etapa de cocción (ii), para formar puentes de éster o tioéster, solos o en combinación con puentes de amida o urea,

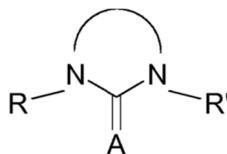
estando elegido dicho material rígido entre vidrio, madera, metales o sus aleaciones, cerámicas, polímeros termoplásticos polares, cargados o no, resinas termoendurecibles, hormigones, morteros, yesos y

(ii) una etapa de cocción efectuada de manera que se convierta dicho precursor en material supramolecular que presenta una tangente delta superior a 0,5, en un rango de temperaturas amplio de 30 °C al menos, tal como medido por análisis termomecánico dinámico.

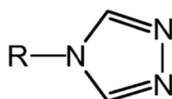
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (A) es un trímero al menos uno de los ácidos siguientes: ácido undecilénico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ricinoleico, ácido eicosanoico, ácido docosenoico, ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el compuesto (B) porta al menos un grupo reactivo elegido entre los grupos amina primaria o secundaria o alcohol, estando ventajosamente elegido entre los grupos amina primaria o secundaria.

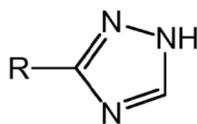
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el compuesto (B) responde a una cualquiera de las fórmulas (B1) a (B3):



(B1)



(B2)



(B3)

donde:

R designa un motivo que contiene al menos un grupo amina primaria o secundaria o alcohol,

R' designa un átomo de hidrógeno,

A designa un átomo de oxígeno o azufre o un agrupamiento -NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

- 5 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto (B) se elige entre 2-aminoetilimidazolidona (UDETA), 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino)]etil}amino)etil]imidazolidona (UTEPA), 3-amino-1,2,4-triazol y 4-amino-1,2,4-triazol, prefiriéndose 2-aminoetilimidazolidona (UDETA).
- 10 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto (C) porta al menos dos funciones, idénticas o diferentes, elegidas entre las funciones epóxido, alcohol y amina, siendo ventajosas las funciones epóxido.
- 15 7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición que comprende el precursor se vierte en la etapa (i) a una viscosidad inferior a 50 Pa.s, preferiblemente inferior a 30 Pa.s, preferiblemente inferior a 10 Pa.s, aún más preferiblemente a una viscosidad que va de 0,1 a 5 Pa.s, tal como se mide por reometría de placa-placa a un cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup>.
8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la etapa de cocción (ii) se pone en práctica a una temperatura que va de 80 °C a 180 °C, preferiblemente de 100 °C a 150 °C, más preferiblemente de 110 °C a 130 °C.
- 20 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el material supramolecular presenta un módulo de cizallamiento G' que va de 1 a 500 MPa, y preferiblemente de 3 a 100 MPa.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la capa que comprende el material supramolecular presenta al menos una porción cuyo grosor va de 5 µm a 20 mm, preferiblemente de 5 µm a 10 mm, hasta de 5 a 200 µm o incluso de 15 a 50 µm.
- 25 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la estructura multicapa y/o el objeto que comprende al menos la estructura multicapa entran en la fabricación de vehículos de transporte, tales como automóviles, ferroviarios, náuticos, aeronáuticos o aeroespaciales, o también en el campo de la construcción.

Figura 1

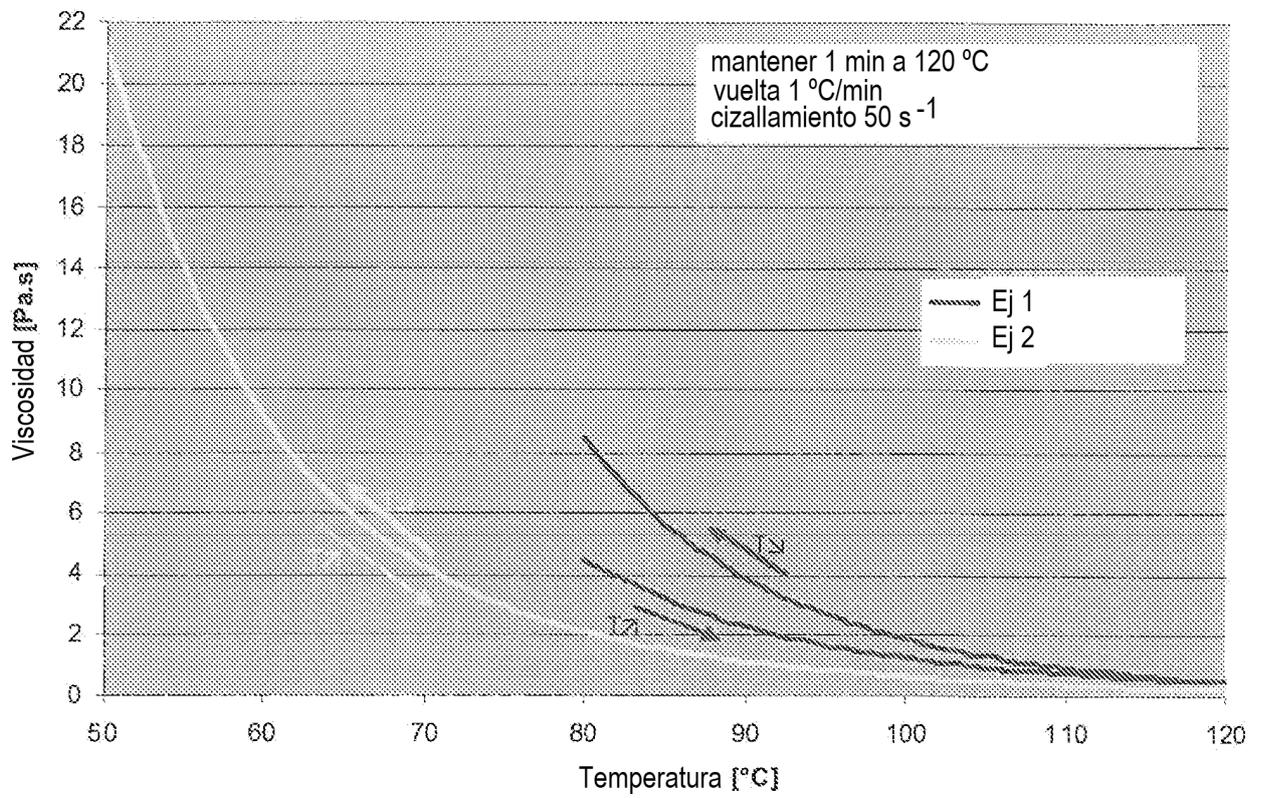


Figura 2

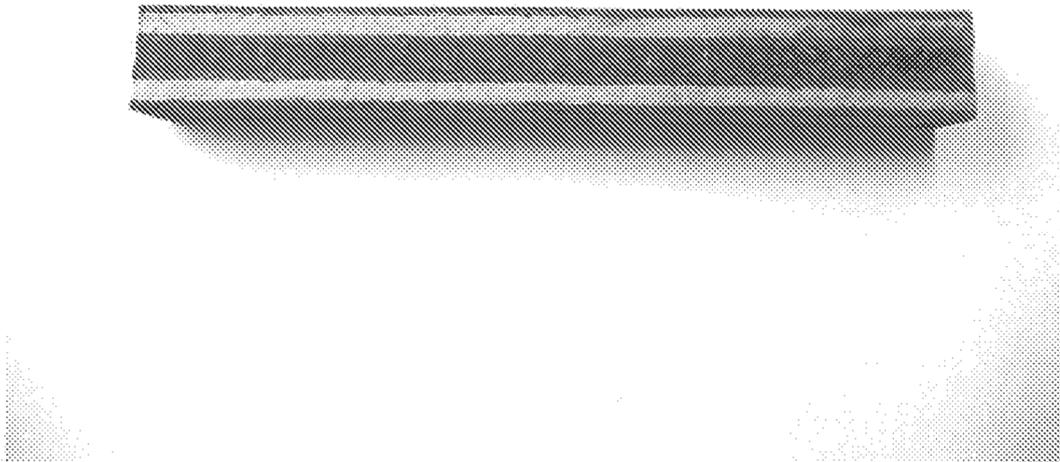


Figura 3

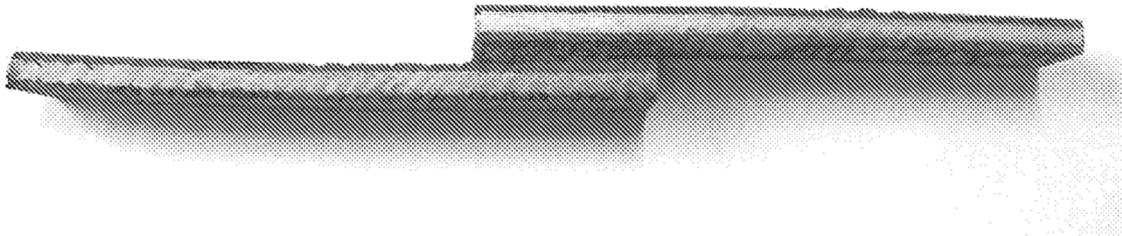


Figura 4

