

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 720 143 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.09.2000 Bulletin 2000/36

(51) Int Cl.7: **G10K 11/162**, C08L 101/00,
G10K 11/16

(21) Numéro de dépôt: **95402932.8**

(22) Date de dépôt: **22.12.1995**

(54) **Matériau absorbant les ondes acoustiques**

Absorbierendes Material für Schallwellen

Absorbing material for acoustic waves

(84) Etats contractants désignés:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorité: **26.12.1994 FR 9415646**

(43) Date de publication de la demande:
03.07.1996 Bulletin 1996/27

(73) Titulaire: **ALCATEL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Galaj, Stanislas**
F-94110 Arcueil (FR)
- **Héliodore, Frédéric**
F-75014 Paris (FR)
- **Dionnet, Vincent**
F-92120 Montrouge (FR)
- **Lemarinier, Pavel**
F-72000 Le Mans (FR)

(74) Mandataire: **Fournier, Michel Robert Marie et al**
COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL
Dépt. Propriété Industrielle,
30, avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 360 037 **EP-A- 0 653 464**
DE-A- 3 708 961 **US-A- 3 843 576**
US-A- 4 374 172

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018 no.**
572 (M-1696) ,2 Novembre 1994 & JP-A-06
210800 (NIPPON CARBIDE IND CO
INC;OTHERS: 01) 2 Août 1994,
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8702 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN
87-010871 & JP-A-61 268 439 (MITSUBISHI
PETROCH KK) , 27 Novembre 1986

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 720 143 B1

Description

[0001] La présente invention est relative à l'absorption des ondes acoustiques dans la gamme audible, comprise entre 20 Hz et 20kHz.

[0002] D'une manière générale, les matériaux absorbant les ondes acoustiques peuvent se classer, en première approximation, en deux catégories, suivant les modes d'absorption considérés:

- la résonance, mettant en oeuvre le couple masse-élasticité d'un oscillateur harmonique,
- la dissipation par effets thermique et de viscosité, qu'on rencontre par exemple dans les matériaux poreux.

[0003] C'est de cette seconde classe de matériau qu'il est question.

[0004] Un but de la présente invention est de définir un matériau absorbant les ondes sonores dans le spectre audible, qui soit aussi léger et aussi peu encombrant que possible, et qui soit efficace même dans la zone des basses fréquences du spectre sonore.

[0005] L'usage d'un matériau de structure, avec un matériau absorbant de rigidité plus faible pour dissiper l'énergie d'ondes sonores se propageant dans ladite composition est connu de US-A-4 374 172; l'usage d'un matériau thixotropique pour l'absorption acoustique est connu de EP-A-360037.

[0006] L'invention a pour objet une composition absorbante pour ondes sonores, cette composition comportant :

- un matériau de structure conférant une rigidité limitée à ladite composition, et
- un matériau absorbant présentant par lui-même une rigidité plus faible que ladite composition pour dissiper l'énergie d'ondes sonores se propageant dans cette composition, ladite composition étant caractérisée par le fait que ledit matériau absorbant est un matériau thixotropique constitué de macromolécules porteuses de charges électriques d'un même signe et dépourvues de liaisons covalentes mutuelles, ces charges électriques étant neutralisées par des contre-ions mobiles et de petite taille.

[0007] De préférence ledit matériau de structure est un matériau poreux déformable imprégné par ledit matériau thixotropique.

[0008] De préférence encore certains au moins desdits contre-ions sont porteurs de groupements hydroxyles permettant des interactions par liaisons hydrogène.

[0009] Dans un premier groupe de matériaux selon l'invention, ladite macromolécule est un polymère acide, tel que les acides polyacryliques, les acides polystyrènesulfoniques et les carboxycelluloses, les contre-ions étant issus de bases organiques telles que l'ammoniac, les amino-alcools (mono, di, ou triéthanolamine) et les

bases ammonium quaternaires.

[0010] Dans un second groupe de matériaux selon l'invention, ladite macromolécule est un polymère basique tel que le polyéthylène-imine, les contre-ions étant issus d'acides choisis dans le groupe formé notamment par les acides carboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide propionique et l'acide sébacique, et les acides sulfoniques et phosphoniques.

[0011] Le matériau selon l'invention est mis en oeuvre soit sous forme de revêtements, soit par imprégnation dans un corps poreux.

[0012] L'invention est explicitée par divers exemples de réalisation du matériau absorbant selon l'invention, et on se référera au dessin annexé dans lequel la figure unique est un diagramme montrant l'absorption sonore d'un corps poreux seul et celle du même corps poreux imprégné d'un matériau selon l'invention.

[0013] Les matériaux qui, selon l'invention, constituent des absorbants sonores ayant des propriétés extrêmement intéressantes du point de vue de la légèreté et de l'encombrement, peuvent être divisées en trois groupes.

[0014] Un premier groupe est constitué de polymères acides, tels que l'acide polyacrylique, combiné à une base telle que la triéthanolamine. Dans cet exemple, la matrice est constituée d'un ensemble de sites carboxy (de charges négatives) répartis uniformément le long des chaînes. Les contre-ions issus de la triéthanolamine (à charge unique positive) possèdent des substituants polaires pouvant donner des liaisons hydrogènes. Sous l'effet d'une force extérieure telle qu'une onde sonore, le réseau d'acide polyacrylique se déforme et les contre-ions se déplacent pour s'immobiliser près de la charge négative la plus proche dès que la contrainte cesse (effet de thixotropie, conversion mécanique-électrique). Le mouvement des contre-ions porteurs de groupements OH (par exemple groupements alcools non ionisés de type $-(CH_2)_x-OH$) va entraîner une réorganisation du réseau de liaisons hydrogène (élongation, rupture, formation), conduisant à une dissipation de type visqueux.

[0015] On voit que le matériau de l'invention permet de combiner deux comportements, l'un de type élastique concernant plus particulièrement le réseau de charges électriques pour de faibles énergie d'activation, l'autre de type thixotropique, pour les plus fortes énergies d'activation (viscosité et effet électro-mécanique).

[0016] La figure unique est un diagramme montrant en fonction de la fréquence F de l'onde sonore, exprimée en Hz, le coefficient de réflexion R exprimé en dB. La courbe en trait tireté correspond à l'absorption du son par un matériau poreux; la courbe en trait plein correspond à l'absorption du son par le même matériau poreux imprégné d'un matériau constitué d'acide polyacrylique et dont seulement 10% des sites acides sont salifiés par de la triéthanolamine. On observe un remarquable pic d'absorption centré sur 1150Hz et une très bonne atténuation entre 0 et 2000 Hz.

[0017] Le matériau de l'invention peut, comme dans

l'exemple illustré, être mis en oeuvre par imprégnation dans un matériau poreux.

[0018] Dans le premier groupe des matériaux de l'invention, on trouve, comme polymères acides, outre l'acide polyacrylique, les acides polystyrènesulfoniques et les carboxycelluloses; cette liste n'est pas limitative.

[0019] Les contre-ions (mono ou polyvalents) sont issus de petites molécules organiques (mono ou polyfonctionnelles) comprenant au moins un site basique (amine) et éventuellement les substituants capables de former les liaisons hydrogène.

[0020] On rencontre ainsi comme fournisseurs de contre-ions, non seulement la triéthanolamine, mais aussi les autres éthanolamines (mono et di), l'ammoniac et les bases ammonium quaternaires, cette liste n'étant, là encore, non limitative.

[0021] A titre d'exemple on peut citer:

NH_4^+ : ion ammonium issu de l'ammoniac

$\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3^+$: ion dodécaméthylènebis (ammonium) issu du 1,12-diaminododécane

$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: ion 2-hydroxyéthylammonium issu de la monoéthanolamine

$\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$: ion tris (2-hydroxyéthyl) ammonium issu de la triéthanolamine

$\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$: ion tétrabutylammonium issu du tétrabutylammonium hydroxyde

$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$: ion carboxyméthylammonium issu de la glycine.

[0022] A titre d'exemple, les substituants capable de former des liaisons hydrogène peuvent être:

-OH (hydroxy)

-SH (sulfhydryl)

-NH₂ (amino)

-COOH (carboxy)

[0023] Un second groupe de matériaux est constitué par un polymère basique tel que le polyéthylèneimine, les contre-ions (mono ou polyvalents) étant issus de petites molécules organiques (mono ou polyfonctionnelles) comprenant au moins un site acide [carboxy (COOH), sulfo (SO₃H), phosphono (PO₃H)] et éventuellement des substituants capables de former des liaisons hydrogène (-OH, -SH, -NH₂, -COOH, etc...).

[0024] Les contre-ions peuvent ainsi être issus de l'acide citrique, de l'acide propionique et de l'acide glycolique cette liste n'étant pas limitative.

[0025] A titre d'exemple, on peut citer les contre-ions suivants:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$: ion propionate issu de l'acide propionique

$^-\text{O}\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$: ion octaméthylènebis (carboxylate) issu de l'acide sébacique

$\text{HOCH}_2\text{COO}^-$: ion hydroxyacétate provenant de l'acide glycolique

$\text{HO}\text{CO}\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$: ion citrate provenant de l'acide citrique

$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$: ion 4-hydroxy-1-butanésulfonium provenant de l'acide 4-hydroxy-1-butanésulfonique

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3^-$: ion n-butanephosphonium provenant de l'acide n-butanephosphonique

[0026] On retrouve dans ces matériaux la double fonction d'atténuation des ondes sonores par thixotropie et par dissipation visqueuse.

[0027] L'invention n'est pas limitée aux matériaux décrits mais s'applique à tous les matériaux répondant à la définition donnée par les revendications.

Revendications

1. Composition absorbante pour ondes sonores, cette composition comportant :

- un matériau de structure conférant une rigidité limitée à ladite composition, et
- un matériau absorbant présentant par lui-même une rigidité plus faible que ladite composition pour dissiper l'énergie d'ondes sonores se propageant dans cette composition, ladite composition étant caractérisée par le fait que ledit matériau absorbant est un matériau thixotropique constitué de macromolécules porteuses de charges électriques d'un même signe et dépourvues de liaisons covalentes mutuelles, ces charges électriques étant neutralisées par des contre-ions mobiles et de petite taille.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit matériau de structure est un matériau poreux déformable imprégné par ledit matériau thixotropique.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que certains au moins desdits contre-ions sont porteurs de groupements hydroxyles permettant des interactions par liaisons hydrogène.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite macromolécule est un polymère acide, tel que les acides polyacryliques, les acides polystyrènesulfoniques et les carboxycelluloses, les contre-ions étant issus de bases organiques telles que l'ammoniac, les amino-alcools (mono, di, ou triéthanolamine) et les bases ammonium quaternaires.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite macromolécule est un polymère basique tel que le polyéthylène-imine, les contre-ions étant issus d'acides choisis notamment dans

le groupe formé par les acides carboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide propionique, l'acide glycolique et l'acide sébacique, et les acides sulfoniques et phosphoniques.

5

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die für Schallwellen absorbierend ist, wobei diese Zusammensetzung umfasst:

10

- ein Strukturmaterial, die der Zusammensetzung eine begrenzte Steifheit verleiht, und
- ein absorbierendes Material, das selbst eine viel geringere Steifheit als die Zusammensetzung aufweist, zum Dissipieren der Energie von Schallwellen, die sich in dieser Zusammensetzung ausbreiten, wobei die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass das absorbierende Material ein thixotropes Material ist, das aus Makromolekülen besteht, die elektrische Ladungen mit demselben Vorzeichen tragen und von wechselseitigen kovalenten Bindungen frei sind, wobei diese elektrischen Ladungen durch Gegenelektronen neutralisiert sind, die beweglich und klein sind.

15

20

25

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strukturmaterial ein verformbares poröses Material ist, das mit dem thixotropen Material imprägniert ist.

30

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einige der Gegenionen Träger von Hydroxylgruppen sind, die Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken gestatten.

35

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromolekül ein saures Polymer, wie Polyacrylsäuren, Polystyrolsulfonsäuren und Carboxyzellulosen, wobei die Gegenionen von organischen Basen, wie Ammoniak, Aminoalkohole (Mono-, Di- oder Triethanolamin) und quaternären Ammoniumbasen stammen.

40

45

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromolekül ein basisches Polymer ist, wie Polyethylenimin, wobei die Gegenionen von Säuren stammen, die insbesondere aus der Gruppe ausgewählt sind, die von den Carbonsäuren, wie Zitronensäure, Propionsäure, Glykolsäure und Sebacinsäure, und Sulfon- und Phosphonsäuren gebildet wird.

50

55

Claims

1. A composite material for absorbing sound waves,

the composite material comprising:

- a structural material giving the composite material limited stiffness, and
- an absorbent material which is less stiff than the composite material in order to dissipate the energy of sound waves propagating in the composite material, which composite material is characterized in that the absorbent material is a thixotropic material consisting of macromolecules which contain no mutual covalent bonds and carry electric charges of the same sign which are neutralized by small mobile counterions.

2. A composite material according to claim 1, characterized in that the structural material is a deformable porous material impregnated with the thixotropic material.

3. A composite material according to claim 1, characterized in that at least some of the counterions carry hydroxyl groups allowing interactions by hydrogen bonds.

4. A composite material according to claim 1, characterized in that the macromolecule is an acid polymer, such as polyacrylic acid, polystyrene sulphonic acid or carboxycellulose and the counterions come from organic bases such as ammonia, amino alcohols (monoethanolamine, diethanolamine or triethanolamine) and quaternary ammonium bases.

5. A composite material according to claim 1, characterized in that the macromolecule is a base polymer such as polyethyleneimine and the counterions come from acids chosen from the group comprising sulphonic acid, phosphonic acid and carboxylic acids such as citric acid, propionic acid, glycolic acid and sebacic acid.

