

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

18. Juni 2015 (18.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/086465 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/14 (2006.01)

F16F 9/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/076764

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Dezember 2014 (05.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13196734.1 11. Dezember 2013 (11.12.2013) EP

14163585.4 4. April 2014 (04.04.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: DIMMER, Jörg-Alexander; R 7, 37, 68161 Mannheim (DE). WULFF, Dirk; Danziger Straße 16, 67105 Schifferstadt (DE). PREISHUBER-PFLÜGL, Peter; Haardtstr. 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ANTI-DRUMMING COMPOUNDS WITH HIGH MOLECULAR WEIGHT EMULSION POLYMERS

(54) Bezeichnung : ANTIDRÖHNMASSE MIT HOCHMOLEKULAREM EMULSIONSPOLYMERISAT

(57) Abstract: The invention relates to the use of a polymer dispersion for producing anti-drumming compounds, said polymer dispersion containing at least one polymer which can be obtained by emulsion polymerization of radically polymerisable monomers and the polymer has an average molecular weight of more than 100,000, preferably more than 100,000 to 350,000. The invention also relates to corresponding anti-drumming compounds which contain the polymer dispersion and to a method for damping vibrations or oscillations of components in vehicles.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung einer Polymerdispersion zur Herstellung von Antidröhnmassen, wobei die Polymerdispersion mindestens ein Polymer enthält welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mehr als 100000, vorzugsweise von mehr als 100000 bis 350000 aufweist. Beschrieben werden auch entsprechende Antidröhnmassen, welche die Polymerdispersion enthalten sowie ein Verfahren zur Dämpfung von Vibrationen oder Schwingungen von Bauteilen von Fahrzeugen.



WO 2015/086465 A1

Antidröhnmasse mit hochmolekularem Emulsionspolymerisat

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Polymerdispersion zur Herstellung von Antidröhnmassen, wobei die Polymerdispersion mindestens ein Polymer enthält welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mehr als 100000, vorzugsweise von mehr als 100000 bis 350000 aufweist. Die Erfindung betrifft auch entsprechende Antidröhnmassen, welche die Polymerdispersion enthalten sowie ein Verfahren zur Dämpfung von Vibrationen oder Schwingungen von Bauteilen von Fahrzeugen.

- Durch Vibration oder Schwingungen von Bauteilen von Maschinen oder Fahrzeugen werden unerwünschte Geräusche erzeugt. Zur Geräuschkinderung können die Bauteile mit sogenannten Antidröhnmassen, auch LASD-Massen (Liquid Applied Sound Damping) genannt, versehen werden. Schwingungsdämpfende Materialien sind beispielsweise beschrieben in Journal of Materials Science 36 (2001) 5733-5737, US 2004/0033354 und US 6502821. Die Ausrüstung von geometrisch komplexen, dreidimensionalen Bauteilen kann durch Aufsprühen einer Antidröhnmasse in Form einer wässrigen Dispersion erfolgen. Derartige Dispersionen enthalten in der Regel ein dispergiertes, viskoelastisches Polymer und anorganische Füllstoffe. Schwingungsdämpfende Zusammensetzungen auf Basis von wasserbasierten Polymerdispersionen und anorganischen Füllstoffen sowie weiterer Hilfsstoffe werden beschrieben in EP 1520865, WO 2007/034933, EP 2420412, WO 2012/010632 und in der europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 13179452.1. Die Güte einer Antidröhnmasse kann durch Messung der Biegeschwingungen im Resonanzkurvenverfahren nach EN ISO 6721-1:2011 und EN ISO 6721-3:1996 gemessen werden. Ein Maß für die schwingungsdämpfende Wirkung ist der Verlustfaktor $\tan \delta$. Bei der Verwendung von Antidröhnmassen auf Basis von viskoelastischen Polymeren ist der Verlustfaktor temperaturabhängig. Es werden Materialien gewünscht, die zu einem möglichst großen Verlustfaktor in dem Temperaturbereich führen, in welchem die Maschinen oder Fahrzeuge üblicherweise betrieben werden, z.B. zwischen 0 und 40 °C.

- Bei auf wässrigen Systemen beruhenden Antidröhnmassen stellt die Wasseraufnahme der getrockneten Massen bei Kontakt mit Feuchtigkeit besondere Herausforderungen dar. Beim Trocknen kann es zu einer unerwünschten Blasenbildung, der Bildung von mehr oder weniger großen Poren oder einer unerwünschten Expansion kommen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere Materialien zur Verfügung zu stellen mit guten oder verbesserten schwingungsdämpfenden Eigenschaften und insbesondere einem guten Trocknungsverhalten, einer möglichst geringen Wasseraufnahme der getrockneten Massen und einer möglichst geringen Porosität der getrockneten Masse. Ein gutes Trocknungsverhalten zeichnet sich durch eine möglichst feine Porosität und eine möglichst geringe Volumenexpansion während der Trocknung aus.

Es wurde gefunden, dass die in bekannten Antidröhnmassen auf Basis von Polymerdispersionen enthaltenen polymeren Bindemittel durch spezifische Einstellung des Molekulargewichts der Polymere in ihren technischen Eigenschaften verbessert werden können.

- 5 Es wurde gefunden, dass bei Verwendung von bestimmten Polymerdispersionen als Bindemittel Antidröhnmassen zur Verfügung gestellt werden können mit guten schwingungsdämpfenden Eigenschaften, geringer Wasseraufnahme und gutem Trocknungsverhalten.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Polymerdispersion zur Herstellung von Antidröhnmassen, wobei die Polymerdispersion mindestens ein Polymer enthält welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mehr als 100000, vorzugsweise von mehr als 100000 bis 350000 aufweist. Eine bevorzugte Verwendung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Antidröhnmasse zur Schwingungsdämpfung von Karosserieteilen eines
15 Fahrzeugs.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Antidröhnmasse, enthaltend

- (i) die hierin näher beschriebene Polymerdispersion;
(ii) anorganische Füllstoffe; und
20 (iii) optional organische Füllstoffe.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Antidröhnmasse zur Schwingungsdämpfung von Karosserieteilen eines Fahrzeugs oder als Masse für Unterbodenschutz eines Kraftfahrzeugs sowie ein Verfahren zur Dämpfung von Vibrationen oder Schwingungen von
25 Bauteilen von Fahrzeugen, wobei
(1) eine erfindungsgemäße Antidröhnmasse zur Verfügung gestellt wird, und
(2) die Antidröhnmasse auf ein Bauteil eines Fahrzeuges aufgebracht und getrocknet wird.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach der Methode der Größenausschlusschromatographie (SEC). Dabei wird die Elutionskurve mit Hilfe einer Polystyrol-Eichkurve in die Molekulargewichtsverteilungskurve umgerechnet. Die bei der Messung verwendeten Parameter sind unten bei den Beispielen genannt.
30

Hauptmonomere sind Monomere, welche insgesamt mehr als 50 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomere eines Polymers ausmachen.
35

Im Folgenden wird die Bezeichnung „(Meth)acryl...“ und ähnliche Bezeichnungen als abkürzende Schreibweise verwendet für „Acryl... oder Methacryl...“. Der Ausdruck „Cx-Alkyl(meth)acrylat“ umfasst Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit x C-Atomen in der Alkylgruppe.
40

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerdispersionen handelt es sich um Dispersionen von Polymeren in wässrigem Medium. Bei dem wässrigen Medium kann es sich z.B. ausschließlich um Wasser handeln oder auch um Mischungen aus Wasser und einem damit

mischbaren Lösemittel wie Methanol, Ethanol oder Tetrahydrofuran. Vorzugsweise werden keine organischen Lösungsmittel eingesetzt. Die Feststoffgehalte der Dispersionen betragen vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere größer 50 Gew.%. Der Feststoffgehalt kann z.B. durch entsprechende Einstellung der bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Wassermenge und/oder der Monomermengen erfolgen. Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen ist vorzugsweise kleiner 400 nm, insbesondere kleiner 300 nm. Besonders bevorzugt liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 140 und 250 nm. Unter mittlerer Teilchengröße wird hier der d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung verstanden, d.h. 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen kleineren Teilchendurchmesser als der d_{50} -Wert. Die Teilchengrößenverteilung kann in bekannter Weise mit der analytischen Ultrazentrifuge (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seite 1025 – 1039) bestimmt werden. Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 4 insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9 eingestellt.

Bei den durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymeren handelt es sich um Polymere, die durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomeren) erhältlich sind. Das Polymer ist aufgebaut vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.% oder zu mindestens 60 Gew.%, oder zu mindestens 80 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.% oder zu 100 Gew.% aus einem oder mehreren der nachfolgend beschriebenen Hauptmonomeren. Die Hauptmonomeren sind vorzugsweise ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Art und Menge der Monomeren sind vorzugsweise derart, dass die Glasübergangstemperatur des durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymers im Bereich von -60 °C bis kleiner oder gleich 70 °C oder im Bereich von -30 °C bis kleiner oder gleich 60 °C liegt, besonders bevorzugt im Bereich von -15 bis 50 °C. Die Glasübergangstemperatur lässt sich bestimmen als sogenannte „midpoint temperature“ durch Differential Scanning Calorimetrie (ASTM D 3418-08).

Geeignete Monomere sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat. Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und para-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt sind Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Geeignete Koh-

lenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen sind z.B. Butadien, Isopren und Chloropren.

5 Als Hauptmonomere bevorzugt sind C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und C₁- bis C₁₀-Alkylmethacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, 2-Propylheptylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere. Insbesondere sind die Polymere zu mindestens 60 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 oder zu mindestens 95 Gew.% aus C₁ bis C₁₀ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

15 Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen (Säuremonomere). Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

20 Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder (Meth)acrylamid. Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenylloxyethylglykolmono-(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Aminoalkyl(meth)acrylate wie z.B. 2-Aminoethyl-(meth)acrylat genannt. Alkylgruppen weisen vorzugsweise von 1 bis 20 C-Atome auf.

In einer Ausführungsform ist das Polymer aufgebaut aus

25 (a) 25 bis 75 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.% mindestens eines Monomeren, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C, vorzugsweise von kleiner als -20°C aufweist, z.B. n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat;

30 (b) 24 bis 75 Gew.% , vorzugsweise 29 bis 70 Gew.% mindestens eines Monomeren, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von größer als 0°C, vorzugsweise von größer als 50°C aufweist, z.B. Methylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Vinylacetat, (Meth)acrylamid; und

35 (c) 0 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.% mindestens eines von den Monomeren (a) und (b) verschiedenen Monomeren mit mindestens einer Säuregruppe (Säuremonomere).

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist aufgebaut aus

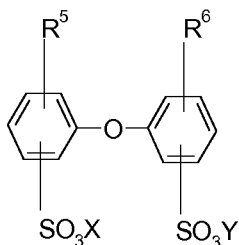
40 (a) 25 bis 75 Gew.% n-Butylacrylat

(b) 24 bis 75 Gew.% Methylmethacrylat

(c) 0,3 bis 3 Gew.% mindestens eines Säuremonomers ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemisch.

Die Herstellung der Polymere kann durch Emulsionspolymerisation erfolgen, es handelt sich dann um ein Emulsionspolymerisat. Bei der Emulsionspolymerisation werden in der Regel ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet, um die Dispergierung der Monomeren in dem wässrigen Medium zu unterstützen. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte C₈- bis C₃₆- oder C₁₂- bis C₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50 oder von 4 bis 30, ethoxylierte Mono-, Di- und Tri- C₄- bis C₁₂- oder C₄- bis C₉-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₈- bis C₁₂-Alkylsulfaten, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₁₂- bis C₁₈-Alkylsulfonsäuren und Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C₉- bis C₁₈-Alkylarylsulfonsäuren. Kationaktive Emulgatoren sind z.B. Verbindungen mit mindestens einer Amino- oder Ammoniumgruppe und mindestens einer C₈-C₂₂-Alkylgruppe.

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimettallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen, in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1. Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208. Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekani® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT

18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. Geeignet sind auch copolymerisierbare Emulgatoren, welche eine radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, z.B. reaktive anionische Emulgatoren wie Adeka® Resoap SR-10.

- 5 Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 95 °C oder 50 bis kleiner 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

- Die Emulsionspolymerisation kann in Gegenwart mindestens eines Schutzkolloids durchgeführt. Das bedeutet, dass die Schutzkolloide vorgelegt oder zusammen mit Monomeren dem Polymerisationsgefäß zugeführt werden. Sie werden vorzugsweise bei der Emulsionspolymerisation vorgelegt, während gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Emulgatoren zusammen mit den Monomeren auch im Laufe der Polymerisation zugeführt werden können.

- Bei der Emulsionspolymerisation können die üblichen und bekannten Hilfsstoffe, wie z.B. wasserlösliche Initiatoren und Regler eingesetzt werden. Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid. Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden. Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure oder tert-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit. Die genannten Verbindungen werden

meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im Allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden. Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation Initiator zugesetzt.

Bei der Polymerisation können Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, wodurch die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureester, z.B. 2-Ethylhexylthioglycolat (EHTG), Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan, n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan (t-DMK). Bevorzugt sind EHTG oder t-DMK. Weiterhin können Regler ohne Thiolgruppe verwendet werden, wie z.B. C6- bis C20-Kohlenwasserstoffe, welche bei Wasserstoffabstraktion ein Pentadienylradikal bilden, z.B. Terpinolen. In einer Ausführungsform ist das Emulsionspolymerisat hergestellt unter Verwendung von 0,05 bis 0,7 Gew.% oder von weniger als 0,4 Gew.%, bezogen auf die Monomermenge, an mindestens einem Molekulargewichtsregler.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere weisen bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewichte aus. Es hat sich gezeigt, dass Polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von größer 100000 bei Verwendung in Antidröhnmassen zu einer signifikant geringeren Wasseraufnahme führen. Die Polymere sind hochmolekular aber vorzugsweise unvernetzt oder nur geringfügig vernetzt. Die Einstellung von erfindungsgemäßen Molekulargewichten kann durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen erfolgen:

- dadurch, dass bei der Emulsionspolymerisation Molekulargewichtsregler in einer Menge von weniger als 0,4 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere oder keine Molekulargewichtsregler eingesetzt werden; und /oder
- dadurch, dass die Emulsionspolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. bei Temperaturen kleiner 90 °C durchgeführt wird; und/oder
- dadurch dass bei der Emulsionspolymerisation Initiatoren (z.B. Natriumperoxodisulfat) in einer Menge von 0,1 bis weniger als 0,7 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere eingesetzt werden; und/oder
- dadurch, dass bei der Emulsionspolymerisation keine oder nur wenig vernetzende Monomere (z.B. 1,4-Butandioldiacrylat), z.B. in einer Menge von weniger als 0,2 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere eingesetzt werden.

In einer ausführungsförm erfolgt die Emulsionspolymerisation einstufig und/oder ohne Schutzkolloid.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten. Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach der für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

In einer Ausführungsform weist das Polymer eine Kern-Schale Morphologie auf oder ist durch mindestens zweistufige Polymerisation herstellbar, wobei die Glasübergangstemperatur des den Kern bildenden Polymers (A) um mindestens 10°C, vorzugsweise um mindestens 15°C oder mindestens 20 °C, z.B. um 10 bis 50°C verschieden ist von der Glasübergangstemperatur des die Schale bildenden Polymers (B), bzw. wobei die Glasübergangstemperatur des bei der ersten Polymerisationsstufe entstehenden Polymers (B) von der Glasübergangstemperatur des bei der zweiten Polymerisationsstufe (A) entstehenden Polymers um mindestens 10°C, vorzugsweise um mindestens 15°C oder mindestens 20 °C, z.B. um 10 bis 50°C verschieden ist. Diese Ausführungsform betrifft also wässrige Polymerdispersionen, worin die Polymerteilchen mindestens zwei voneinander verschiedene Polymerphasen (A) und (B) mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass damit hergestellte Antidröhnmassen in einem größeren Temperaturbereich schwingungsdämpfende Wirkungen besitzen. Vorzugsweise ist die Glasübergangstemperatur des Kerns größer als die Glasübergangstemperatur der Schale.

Bei den Kern-Schale-Partikeln ist die Oberfläche des Kerns ganz oder mindestens teilweise mit den die Schale bildenden Polymeren bedeckt. Kern-Schale-Partikel haben vorzugsweise einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 nm bis 1 Mikrometer oder von 20 nm bis 500 nm, messbar mit einem dynamischen Lichtstreuungsphotometer. Sowohl bei Polymer (A) als auch bei dem davon verschiedenen Polymer (B) handelt es sich vorzugsweise um Acrylatcopolymere, wobei Art und Menge der Monomeren so sind, dass die Minstdifferenz der Glasübergangstemperaturen gewährleistet ist. Geeignete Acrylatcopolymere zur Bildung von mindestens zweiphasigen Polymerteilchen sind z.B. beschrieben in WO 2007/034933, EP 1520865 und DE19954619.

Polymerdispersionen mit mindestens zweiphasigen Polymerteilchen sind vorzugsweise erhältlich durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation umfassend die folgenden Schritte:

- a) Polymerisation einer ersten Monomercarge M1 zu einem Polymer P1 mit einer theoretischen Glasübergangstemperatur $T_g(1)$ (nach Fox) und

- b) Polymerisation einer zweiten Monomercharge M2 zu einem Polymer P2 mit einer von Tg(1) verschiedenen, theoretischen Glasübergangstemperatur Tg(2) (nach Fox) in der wässrigen Dispersion des Polymeren P1, wobei vorzugsweise entweder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 oder bei der Polymerisation der Monomercharge M2 wenigstens ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wird.

Unter einer theoretischen Glasübergangstemperatur versteht man hier und im Folgenden die nach Fox aufgrund der Monomerzusammensetzung der Monomercharge M1 bzw. der Monomercharge M2 berechnete Glasübergangstemperatur Tg(1) bzw. Tg(2). Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$1/T_g = x_1/T_g(1) + x_2/T_g(2) + \dots + x_n/T_g(n)$$

wobei $x_1, x_2, \dots, x_n$ die Massenbrüche 1, 2, ..., n und Tg(1), Tg(2), ..., Tg(n) die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Monomercharge M2 so gewählt, dass die theoretische Glasübergangstemperatur (nach Fox) der resultierenden Polymerphase P2 oberhalb der theoretischen Glasübergangstemperatur des zuerst hergestellten Polymeren P1 liegt. Bevorzugt weist dann die Monomercharge M2 eine Zusammensetzung auf, die zu einer theoretischen Glasübergangstemperatur Tg(2) der Polymerphase P2 führt, die oberhalb 30 °C, vorzugsweise oberhalb 40 °C und insbesondere im Bereich von 50 bis 120 °C liegt. Die Monomercharge M1 weist für den Fall, dass Tg(2) größer als Tg(1) ist, vorzugsweise eine Monomerzusammensetzung auf, die zu einer theoretischen Glasübergangstemperatur Tg(1) der resultierenden Polymerphase P1 führt, die im Bereich von -40 bis +40 °C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis +30 °C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis +25 °C liegt. Sofern Tg(1) größer als Tg(2) ist, gilt für die bevorzugten Glasübergangstemperaturen der Polymerphase P1 das zuvor für P2 im Falle von Tg(2) größer Tg(1) gesagte. Für die Glasübergangstemperaturen der Polymerphase P2 gilt dann entsprechend das zuvor für Tg(1) gesagte.

In den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen liegt das Gewichtsverhältnis der Polymerphasen zueinander im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 9 : 1 bis 1 : 9. Erfindungsgemäß werden solche Polymerdispersionen bevorzugt, worin der Anteil an Polymerphase mit der niedrigeren Glasübergangstemperatur überwiegt. Sofern P1, wie erfindungsgemäß bevorzugt, die niedrigere Glasübergangstemperatur aufweist, liegt das Verhältnis P1 : P2 insbesondere im Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 4 : 1. Die Gewichtsverhältnisse der Polymerphasen P1 und P2 entsprechen dabei näherungsweise den Mengenverhältnissen der Monomerchargen M1 und M2. Im Falle von Tg(1) größer Tg(2) liegen

die Mengenverhältnisse P1 : P2 insbesondere im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 4.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Antidröhnmasse, enthaltend

- 5 (i) eine oben näher beschriebene Polymerdispersion, enthaltend mindestens ein durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren erhältliches, in Wasser dispergiertes Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mehr als 100000, vorzugsweise von mehr als 100000 bis 350000;
- (ii) anorganische Füllstoffe; und
- 10 (iii) optional organische Füllstoffe.

Vorzugsweise enthält die Antidröhnmasse

- (a) 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% der Polymerdispersion, wobei sich die Mengenangabe auf den Feststoffgehalt der Polymerdispersion bezieht,
 - 15 (b) 40 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.% anorganische Füllstoffe,
 - (c) 0 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% organische Füllstoffe,
 - (d) 10 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 23 bis 28 Gew.% Wasser und
 - (e) 0 bis 10 oder 0 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.% Hilfsstoffe.
- 20 Geeignete anorganische Füllstoffe sind z.B. Calciumcarbonat, Kaolin, Mica, Silica, Kreide, Mikrodolomit, Quarzmehl, Glimmer, Talkum, Ton, Bariumsulfat, Tonerde, Eisenoxid, Titandioxid, Glaspulver, Glasschuppen, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Flugasche, Kieselguhr, Perlit, Ruß, Graphit, Tonmineralien, Mikrodolomit, Quarzmehl und Glimmer. Bevorzugt werden schuppenförmige Füllstoffe wie z.B. Mica eingesetzt, allein oder in Kombination mit ge-
- 25 wöhnlichen anorganischen Pigmenten wie Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Kaolin, Silica, Kreide oder Talkum.

Geeignete organische Füllstoffe sind z.B. Pulverlacke, z.B. Epoxypulverlacke, Polymerpulver aus zum Beispiel gemahlenen Ethylen/Vinylacetat Copolymer (EVA)-Festharzen, getrockneten

30 Acrylatdispersionen und Polysaccharide.

Vorzugsweise werden 50 bis 700 oder 100 bis 550 Gewichtsteile anorganischer Füllstoff auf 100 Gewichtsteile Polymerdispersion eingesetzt, wobei vorzugsweise 30 bis 150 oder 40 bis 120 Gewichtsteile schuppenförmige Füllstoffe auf 100 Gewichtsteile Polymerdispersion eingesetzt werden.

35

Hilfsstoffe, die vorzugsweise zu mindestens 0,1 Gew.%, z.B. von 0,1 bis 10 Gew.% oder von 0,2 bis 5 Gew.% oder von 0,2 bis 3 Gew.% eingesetzt werden sind z.B. Verdickungsmitteln, Harze, Weichmacher, Dispergiermittel, Cosolventien, Stabilisatoren, Benetzungsmittel, Konservierungsstoffe, Schauminhibitoren, Glas- oder Kunststoffperlen, Glas- oder Kunststoffhohlkörper, Gefrierschutzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Epoxypulverlacke, Emulgatoren, Siloxane, organisch modifizierte Siloxane und Antistatika. Von den Hilfsstoffen können eines, zwei

40 oder mehrere in Kombination eingesetzt werden. Geeignete Cosolventien sind z.B. Ethylengly-

kol, Diethylenglykol, Ethylenglykolalkylether (z.B. Cellosolve®-Typen), Diethylenglykolalkylether (z.B. Carbitol®-Typen), Carbitolacetat, Butylcarbitolacetat oder deren Mischungen. Verdickungsmittel sind z.B. Polyvinylalkohole, Cellulosederivate, Polyacrylsäuren oder Acrylsäure/Acrylatester Copolymere in Mengen von z.B. 0,01 bis 4 oder von 0,05 bis 1,5 oder von 0,1 bis 1 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Feststoff. Dispergiermittel sind z.B. Natriumhexametaphosphat, Natriumtripolyphosphate, oder Polycarbonsäuren. Gefrierschutzmittel sind z.B. Ethylenglykol oder Propylenglykol. Schauminhibitoren sind z.B. Silikone. Stabilisatoren sind z.B. polyvalente Metallverbindungen wie Zinkoxid, Zinkchlorid oder Zinksulfat.

10 In einer Ausführungsform enthält die Antidröhnmasse keine fluoridierte Verbindung.

Das Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ liegt bei erfindungsgemäßen Antidröhnmassen vorzugsweise im Bereich von -30 bis $+60^{\circ}\text{C}$. Im Falle der Verwendung von Kern-Schale-Partikeln oder von anderen Partikeln mit mehrphasiger Partikelstruktur, wobei die verschiedenen Polymerphasen unterschiedliche Glasübergangstemperaturen haben, gibt es in der Regel mindestens zwei Maxima des Verlustfaktors bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen. In diesem Fall liegen vorzugsweise alle Maxima des Verlustfaktors im Bereich von -30 bis $+60^{\circ}\text{C}$.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Antidröhnmasse zur Schwingungsdämpfung von Karosserieteilen eines Fahrzeugs oder als Masse für Unterbodenschutz eines Kraftfahrzeugs sowie ein Verfahren zur Dämpfung von Vibrationen oder Schwingungen von Bauteilen von Fahrzeugen, wobei

- (1) eine oben näher beschriebene Antidröhnmasse mit einem Gehalt an einer erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerdispersion zur Verfügung gestellt wird, und
- (2) die Antidröhnmasse auf ein Bauteil eines Fahrzeuges aufgebracht und getrocknet wird.

Das Aufbringen kann auf übliche Art erfolgen, z.B. durch Streichen, Rollen oder Sprühen. Die aufgebrachte Menge ist vorzugsweise von 1 bis 7 kg/m^2 oder von 2 bis 6 kg/m^2 nach Trocknen. Das Trocknen kann bei Umgebungstemperatur oder vorzugsweise durch Anwendung von Wärme erfolgen. Die Trocknungstemperaturen sind vorzugsweise von 80 bis 210°C oder von 90 bis 180°C oder von 120 bis 170°C .

Die Antidröhnmasse kann beispielsweise angewendet werden in Fahrzeugen aller Art, insbesondere Straßenkraftfahrzeugen, Automobilen, Schienenfahrzeugen aber auch in Schiffen, Flugzeugen, elektrischen Maschinen, Baumaschinen und Gebäuden.

Die erfindungsgemäßen Antidröhnmassen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften hinsichtlich guter Auftragbarkeit, guten schwingungsdämpfenden Eigenschaften, gutem Trocknungsverhalten, geringer Wasseraufnahme und guter Porosität der getrockneten Massen.

Beispiele

Einsatzstoffe:

EHTG	2-Ethylhexylthioglykolat
5 n-BA	n-Butylacrylat
MMA	Methylmethacrylat
SDS	Natriumdodecylsulfat
NaPS	Natriumperoxodisulfat

10 Molekulargewichtsmessung

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach der Methode der Größenausschlusschromatographie (SEC). Dabei wird die Elutionskurve mit Hilfe einer Polystyrol-Eichkurve in die Molekulargewichtsverteilungskurve umgerechnet. Es werden nur die löslichen Anteile vermessen, unlösliche Gelanteile werden abfiltriert.

15 Bei der Messung werden folgende Parameter verwendet:

Größenausschlusschromatographie:

SEC-Apparatur	Agilent 1100 Serie
Elutionsmittel	THF + 0,1% Trifluoressigsäure
Säulentemperatur	35 °C
Durchflussgeschwindigkeit	1 mL/min
Injektion	100 µl
Konzentration	2 mg/mL

Die Probelösung wurde über Sartorius Minisart SRP 25 (0,2 µm) filtriert.

20

Folgende Trennsäulenkombination (Nr. 1,2,3 in Reihe hintereinander geschaltet) wurde verwendet:

Nr.	Innendurchmesser mm	Länge cm	Trennmaterial	Ausschlußgrenze g/mol	Säulenbezeichnung
1	7,5	5	Plgel 10µ Guard Vorsäule		PLgel Vorsäule
2	7,5	30	Plgel 10µm	500 - 10000000	PLgel MIXED-B (Hersteller Agilent)
3	7,5	30	Plgel 10µm	500 - 10000000	PLgel MIXED-B (Hersteller Agilent)

Bodenzahl der Kombination bei der angegebenen Durchflussgeschwindigkeit: 40000

25 Detektor: DRI Agilent 1100UV Agilent 1100 VWD [254nm].

Die Kalibrierung erfolgt mit eng verteilten Polystyrol-Standards der Fa. Polymer Laboratories mit Molekulargewichten von $M = 580$ bis $M 6.870.000$, sowie Hexylbenzol ($M = 162$). Die Werte außerhalb des Elutionsbereiches werden extrapoliert.

Aus den Verteilungskurven lassen sich die mittleren Molmassen wie Zahlenmittel M_n (g/mol) oder Gewichtsmittel M_w (g/mol) bestimmen.

Beispiele B1 bis B7 : Herstellung der Polymerdispersionen

Die Dispersionen wurden nach folgender Rezeptur hergestellt:

Die Reaktorvorlage wird nacheinander mit 188,10 g vollentsalztem Wasser, 2,75 g Acrylsäure und 2,64 g 25-%iger wässriger NH_3 -Lösung befüllt, mit einem Ankerrührwerk mit 150 U/min gerührt und auf 92°C geheizt. Bei 92°C wird innerhalb von 3 min 5 Gew.-% des Emulsionszulaufs zugegeben und anschließend weitere 2 min gerührt. Dann wird innerhalb von 2 min die Initiatorvorlage zugegeben und weitere 3 min gerührt. Anschließend werden der Emulsionszulauf innerhalb 3,5 h und der Initiatorzulauf innerhalb 4 h zugefahren. Dann wird 10,95 g vollentsalztes Wasser zugegeben und für 30 min weitergerührt. Es werden weitere 15,90 g vollentsalztes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur gekühlt. Mit einer 10-%igen wässrigen NaOH Lösung wird der pH auf 7-9 eingestellt.

Die Zusammensetzungen der Emulsionszuläufe in Gramm sind in nachfolgender Tabelle dargestellt:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Wasser	196,38	180,02	181,83	183,15	184,09	184,53	191,26
SDS (15%)	16	14,67	14,67	14,67	14,67	14,67	14,67
n-BA	297	272,25	272,25	272,25	272,25	272,25	272,25
MMA	300	275	275	275	275	275	275
EHTG	0	0	2,20	3,85	4,95	5,50	13,75

Die Initiatorvorlage in Gramm ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
NaPS (7%)	10,29	9,43	9,43	9,43	9,43	9,43	9,43

Die Menge Initiatorlösung in Gramm die jeweils in 4 h zugefahren wird ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
NaPS (7%)	41,14	37,71	37,71	37,71	37,71	37,71	37,71

Um B1 herzustellen, wurde die Polymerisation bei 75 °C anstelle 90 °C durchgeführt. Außerdem war die Reaktorvorlage bei B1 mit 205,20 g VE-Wasser, 3,0 g Acrylsäure und 2,88 g 25-%iger wässriger NH_3 -Lösung beschickt.

Die analytischen Daten der hergestellten Dispersionen, sowie die durch GPC bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewichte der Dispersionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
FG	54,1	54,6	55,2	54,7	54	54,8	53,6
Mw	413000	330000	87000	50000	41600	42700	15900

5 Beispiele für Antidröhnmassen

Antidröhnmasse A1:

- Die wässrige Dispersion B1 wird bei Raumtemperatur im Verhältnis 25:75 (bezogen auf Feststoffe) mit den Füllstoffen Bariumsulfat, Kreide (Omyacarb® 20BG) und Epoxypulverlack (EP-Korro-Grundierung Tiefschwarz GL) im Verhältnis 46,5:46,5:7 (bezogen auf Feststoffe) sowie 4% Diethylenglycol, 0,6% Viskalex® HV30 (Verdicker), 0,4% Lumiten I-SC (Emulgator), 1% Hexamoll DINCH (Weichmacher) und 0,2% EFKA 3580 (organisch modifiziertes Siloxan) mittels eines DissolVERRührers vermischt und anschließend im Speedmixer homogenisiert.

Antidröhnmasse A2:

- 15 Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B2 statt B1.

Antidröhnmasse A3:

Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B3 statt B1.

20 Antidröhnmasse A4:

Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B4 statt B1.

Antidröhnmasse A5:

Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B5 statt B1.

25

Antidröhnmasse A6:

Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B6 statt B1.

Antidröhnmasse A7:

- 30 Wie Antidröhnmasse A1 unter Verwendung von Dispersion B7 statt B1.

Beschreibung der Mischaggregate:

Speedmixer: Es kommt ein SpeedMixer DAC 400FVZ der Firma Hausschild zum Einsatz.

- 35 DissolVERRührer: Die Apparatur besteht aus einem Rührwerk, einer damit angetriebenen Welle sowie einer Dissolverscheibe als Rührwerkzeug.

Anwendungstechnische Prüfungen

Bestimmung der Wasseraufnahme:

- 40 Die Bestimmung der Wasseraufnahme wird in Anlehnung an die DIN EN ISO 62:2008 durchgeführt. Dazu werden von den erstellten Antidröhnmassen A1 bis A7 Filme einer Stärke von ca. 2

mm und einer Seitenlänge von je 25 mm hergestellt. Die Filme werden 30 min bei 160°C getrocknet und 24h beziehungsweise 7 Tage in demineralisiertem Wasser gelagert. Bestimmt wird die relative Massezunahme bei Lagerung in Prozent.

5 Trocknungsverhalten:

i: Blasenbildung:

Die Antidröhnmasse der Stärke 3 mm und der Kantenlänge 60 mm x 100 mm wird nach 30 min Trocknung bei 160°C optisch beurteilt. Dabei findet folgende Notenskala Verwendung:

1: keine Blasen

10 2: 2-3 kleine Blasen

3: leichte Anhebung der Masse

4: große Blase, komplette Masse wölbt sich

ii: Porosität:

15 Die Antidröhnmasse der Stärke 3 mm und der Kantenlänge 60 mm x 100 mm wird nach 30 min Trocknung bei 160°C optisch beurteilt. Dabei findet folgende Notenskala Verwendung:

1: gleichmäßige, feine Poren

2: feine bis mittlere Poren

3: gleichmäßige, mittlere Poren,

20 4: mittlere bis grobe Poren.

iii: Volumenexpansion:

Die Antidröhnmasse der Stärke 3 mm und der Kantenlänge 60 mm x 100 mm wird 30 min bei 160°C getrocknet. Im Anschluss wird die Stärke der Masse erneut gemessen und die absolute

25 Höhendifferenz zur Stärke vor Trocknung in mm ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Figuren 1 und 2 aufgeführt.

Figur 1 zeigt eine graphische Darstellung der Wasseraufnahme von Antidröhnmassenbeschichtungen in Gew.% in Abhängigkeit vom gewichtsmittleren Molekulargewicht des polymeren Bindemittels. Die untere Linie stellt die Wasseraufnahme nach einem Tag (24 h) dar. Die obere

30 Linie stellt die Wasseraufnahme nach 7 Tagen dar.

Figur 2 zeigt eine graphische Darstellung der Volumenexpansion von Antidröhnmassenbeschichtungen in mm in Abhängigkeit vom gewichtsmittleren Molekulargewicht des polymeren

35 Bindemittels.

Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen:

Beispiel	Mw ¹⁾	WA-1d [%] ²⁾	WA-7d [%] ³⁾	Porosität	Blasen- bildung	Volumenexpansion [mm]
A1	413000	6	9	2	1	0,8
A2	330000	5	8	1	1	0,4 ⁵
A3	87000	7	11	1	1	0,4
A4	50000	8	13	1	3	0,7
A5	41600	10	17	1	1	0,5
A6	42700	11	20	1	1	1,0 ¹⁰
A7	15900	15	21	1	1	0,6

¹⁾ gewichtsmittleres Molekulargewicht des polymeren Bindemittels

²⁾ Wasseraufnahme nach einem Tag (24 h)

³⁾ Wasseraufnahme nach 7 Tagen

15

Die Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit vom Molekulargewicht mit erfindungsgemäßen Polymerdispersionen eine gute Wasseraufnahme (WA-1d < 7%; WA-7d < 11%), eine gute Porosität und geringe Blasenbildung (kleiner 2) der Beschichtung und eine verringerte Volumenexpansion der Beschichtung erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Polymerdispersion zur Herstellung von Antidröhnmassen, wobei die Polymerdispersion mindestens ein Polymer enthält welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mehr als 100000, vorzugsweise von mehr als 100000 bis 350000 aufweist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das durch Emulsionspolymerisation erhältliche Polymer zu mindestens 60 Gew.-% aufgebaut ist aus Hauptmonomeren, welche ausgewählt sind aus Alkyl(meth)acrylaten mit 1-20 C-Atomen in der Alkylgruppe, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
3. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew. % aus Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe aufgebaut ist.
4. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aufgebaut ist aus
 - (a) 25 bis 75 Gew.% mindestens eines Monomeren, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C, vorzugsweise von kleiner als -20°C aufweist;
 - (b) 25 bis 75 Gew.% mindestens eines Monomeren, welches, wenn es als Homopolymer polymerisiert ist, eine Glasübergangstemperatur von größer als 0°C, vorzugsweise von größer als 50°C aufweist; und
 - (c) 0 bis 5 Gew.% mindestens eines von den Monomeren (a) und (b) verschiedenen Monomeren mit mindestens einer Säuregruppe.
5. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aufgebaut ist aus
 - (a) 25 bis 75 Gew.% n-Butylacrylat,
 - (b) 24 bis 75 Gew.% Methylmethacrylat,
 - (c) 0,3 bis 3 Gew.% mindestens eines Säuremonomers ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemisch.
6. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur des durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymers im Bereich von -60 °C bis kleiner oder gleich +70 °C liegt.

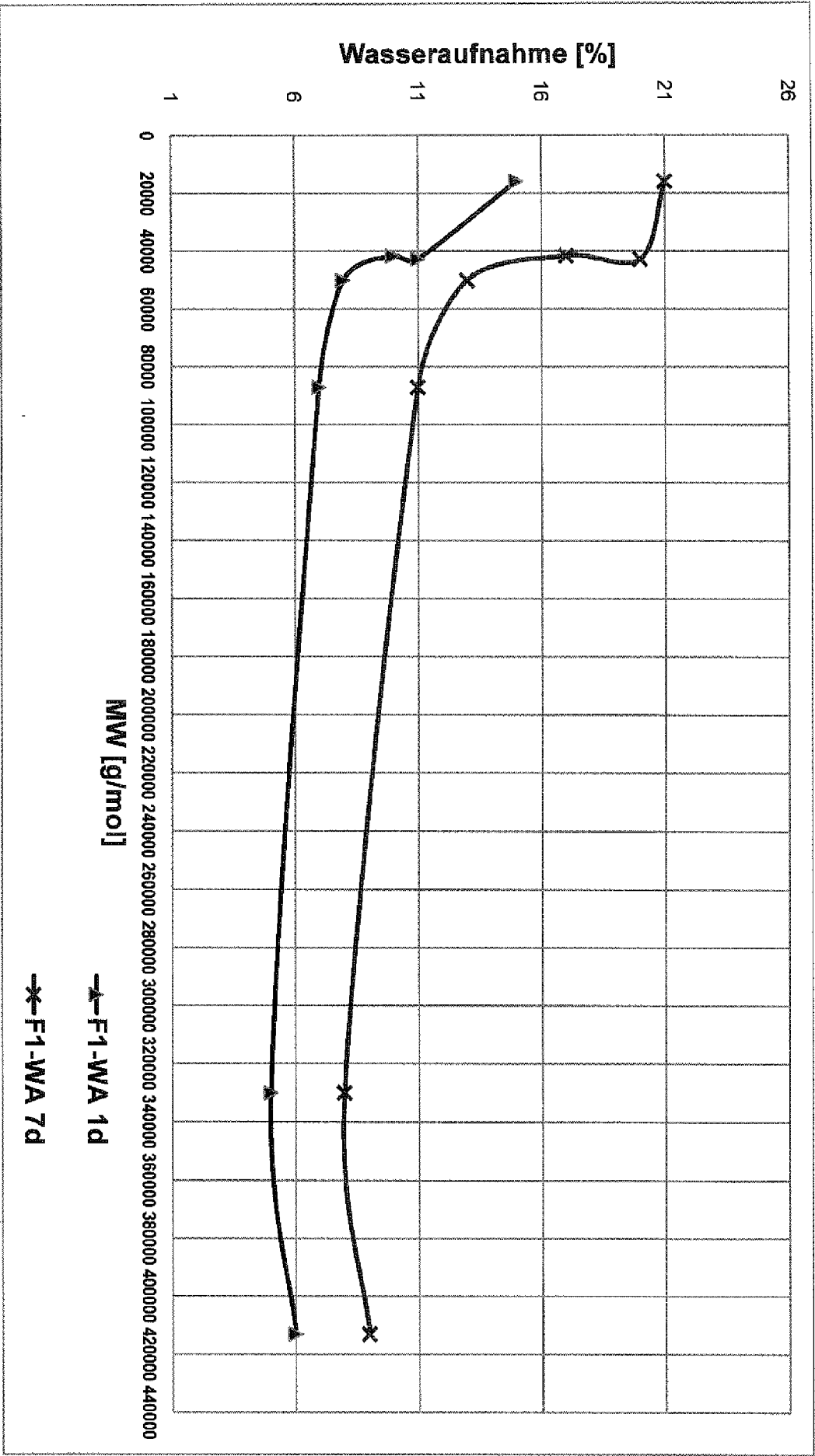
7. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Emulsionspolymerisation Molekulargewichtsregler in einer Menge von weniger als 0,4 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere oder keine Molekulargewichtsregler eingesetzt werden; und/oder dass die Emulsionspolymerisation bei Temperaturen kleiner 90 °C durchgeführt wird; und/oder dass bei der Emulsionspolymerisation Initiatoren in einer Menge von 0,1 bis weniger als 0,6 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere eingesetzt werden; und/oder bei der Emulsionspolymerisation vernetzende Monomere in einer Menge von weniger als 0,2 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Monomere oder keine vernetzende Monomere eingesetzt werden.
8. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation einstufig und/oder ohne Verwendung von Schutzkolloiden erfolgt.
9. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Antidröhnmasse keine fluoridierte Verbindung enthält.
10. Antidröhnmasse, enthaltend
- (i) eine Polymerdispersion mit den Merkmalen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche;
 - (ii) anorganische Füllstoffe; und
 - (iii) optional organische Füllstoffe.
11. Antidröhnmasse gemäß dem vorhergehenden Anspruch, enthaltend
- (a) 5 bis 50 Gew.% der Polymerdispersion, wobei sich die Mengenangabe auf den Feststoffgehalt der Polymerdispersion bezieht,
 - (b) 40 bis 80 Gew.% anorganische Füllstoffe,
 - (c) 0 bis 40 Gew.% organische Füllstoffe,
 - (d) 10 bis 40 Gew.% Wasser und
 - (e) 0 bis 10 Gew.% Hilfsstoffe.
12. Antidröhnmasse nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Füllstoffe ausgewählt sind aus Kaolin, Kreide, Bariumsulfat, Ruß, Graphit, Talkum, Tonmineralien, Mikrodolomit, Quarzmehl und Glimmer; die organischen Füllstoffe ausgewählt sind aus Pulverlacken, Polymerpulvern aus zum Beispiel gemahlenen Ethylen/Vinylacetat Copolymer-Festharzen, getrockneten Acrylatdispersionen und Polysaccharide; und die Hilfsstoffe zu mindestens 0,1 Gew.% eingesetzt werden und ausgewählt sind aus Verdickungsmitteln, Harzen, Weichmachern, Dispergiermitteln, Cosolventien, Stabilisatoren, Benetzungsmitteln, Konservierungsstoffen, Schauminhibitoren, Glas- oder Kunststoffperlen, Glas- oder Kunststoffhohlkörpern, Gefrierschutzmitteln, Antioxidantien, UV-Absorbern, Emulgatoren, Siloxanen, organisch modifizierten Siloxanen und Antistatika.

13. Verwendung einer Antidröhnmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Schwingungsdämpfung von Karosserieteilen eines Fahrzeugs oder als Masse für Unterbodenschutz eines Kraftfahrzeugs.

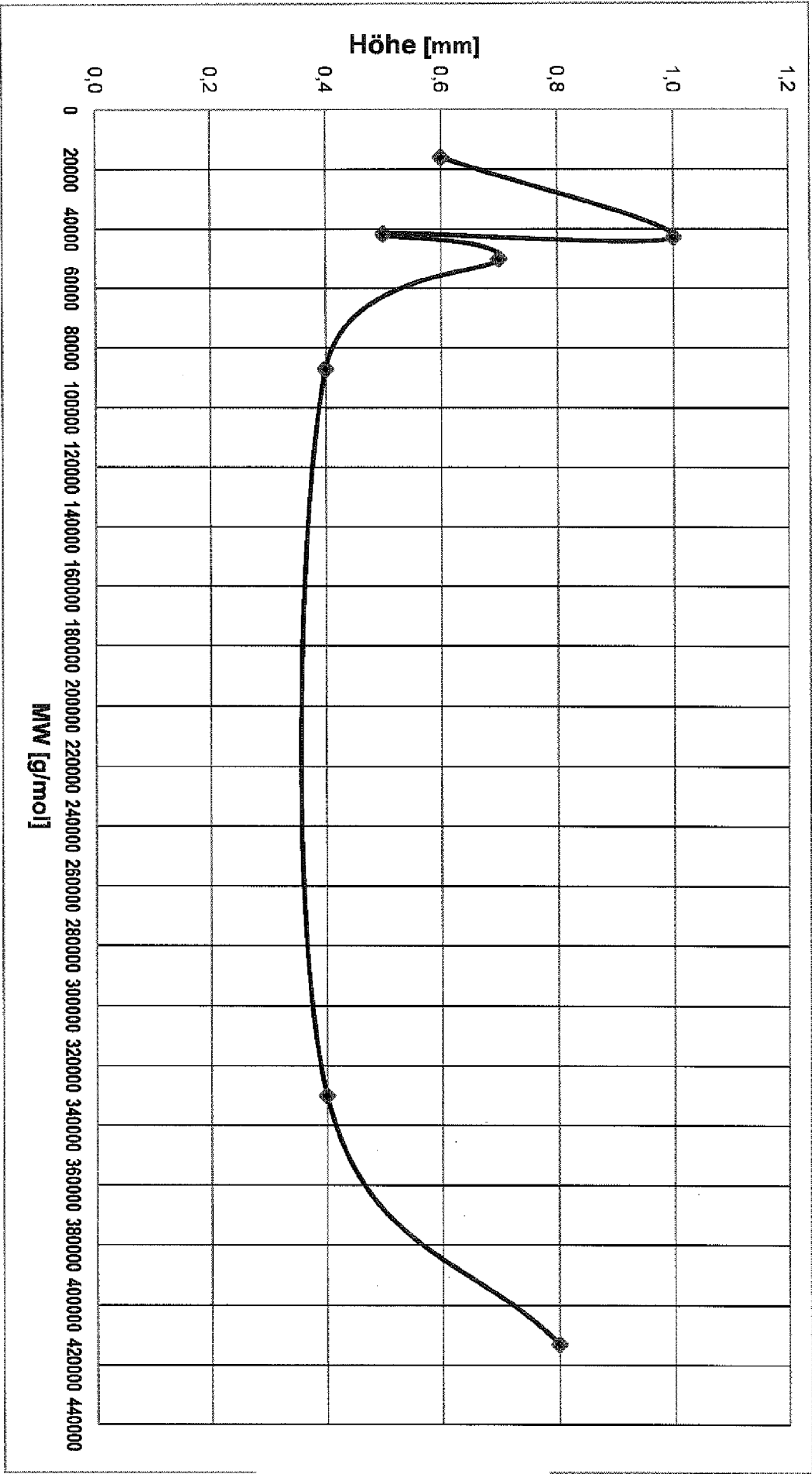
- 5 14. Verfahren zur Dämpfung von Vibrationen oder Schwingungen von Bauteilen von Fahrzeugen, wobei
- (1) eine Antidröhnmasse gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Verfügung gestellt wird, und
 - (2) die Antidröhnmasse auf ein Bauteil eines Fahrzeuges aufgebracht und getrocknet wird.

10

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/18 F16F9/30 C08F220/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F F16F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 520 865 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 6 April 2005 (2005-04-06) paragraphs [0010] - [016,] tables 5,6 paragraph [0138]; tables 7,8 -----	1-14
A	WO 2013/174611 A1 (BASF SE [DE]; BASF SCHWEIZ AG [CH]) 28 November 2013 (2013-11-28) page 1, lines 5-11 page 3, lines 8-15 page 4, lines 8-16 example 3; table 1 -----	1-14

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2015

Date of mailing of the international search report

04/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Plehiens, Mark

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076764

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1520865	A2	06-04-2005	CN 1624015 A 08-06-2005
			CN 101240100 A 13-08-2008
			EP 1520865 A2 06-04-2005
			EP 2067820 A1 10-06-2009
			EP 2287219 A2 23-02-2011
			EP 2287220 A2 23-02-2011
			KR 20050031917 A 06-04-2005
			KR 20070082071 A 20-08-2007
			US 2005101697 A1 12-05-2005

WO 2013174611	A1	28-11-2013	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076764

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F220/18 F16F9/30 C08F220/14
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F F16F

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 520 865 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 6. April 2005 (2005-04-06) Absätze [0010] - [016,] Tabellen 5,6 Absatz [0138]; Tabellen 7,8 -----	1-14
A	WO 2013/174611 A1 (BASF SE [DE]; BASF SCHWEIZ AG [CH]) 28. November 2013 (2013-11-28) Seite 1, Zeilen 5-11 Seite 3, Zeilen 8-15 Seite 4, Zeilen 8-16 Beispiel 3; Tabelle 1 -----	1-14

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2015

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Plehiers, Mark

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076764

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1520865	A2	06-04-2005	CN 1624015 A 08-06-2005
			CN 101240100 A 13-08-2008
			EP 1520865 A2 06-04-2005
			EP 2067820 A1 10-06-2009
			EP 2287219 A2 23-02-2011
			EP 2287220 A2 23-02-2011
			KR 20050031917 A 06-04-2005
			KR 20070082071 A 20-08-2007
			US 2005101697 A1 12-05-2005

WO 2013174611	A1	28-11-2013	KEINE
