(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117460778 A
(43)申请公布日 2024.01.26

(21)申请号 202280040326.X
(22)申请日 2022.07.05
(30)优先权数据
21184352.9 2021.07.07 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/068506 2022.07.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/280804 EN 2023.01.12
(71)申请人 SIKA技术股份公司
地址 瑞士巴尔
(72)发明人 R·威特 M·维多维克
F·施瓦布 C·哈特
J·斯潘格勒
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 冯奕
(51)Int.Cl.
C08L 23/22(2006.01)
C09K 3/10(2006.01)

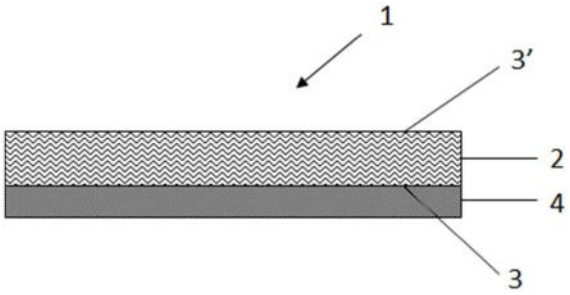
权利要求书3页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

低温粘附性改善的声阻尼材料

(57)摘要

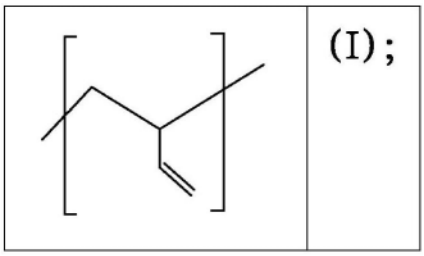
本发明涉及一种声阻尼材料,其包含至少一种聚丁二烯PB、至少一种在25℃下为液体的橡胶LR、至少一种丁基橡胶BR、至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI、至少一种烃类树脂HR和至少一种固体颗粒填料FM。该声阻尼材料适用于阻尼制品的机械结构和部件中的不期望的振动和噪声。本发明还涉及该声阻尼材料用于阻尼运输车辆和白色家电中的振动和噪声的用途,一种包含由声阻尼材料构成的粘合剂层的振动和噪声阻尼元件,一种用于将振动和噪声阻尼元件施加到基材的噪声发出表面的方法,以及一种包含基材和连接到基材的噪声发出表面的振动和噪声阻尼元件的减振系统。

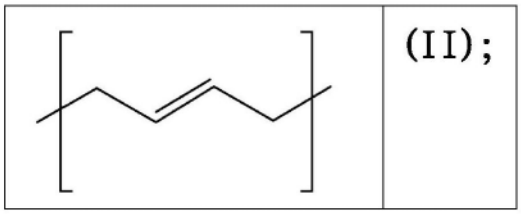


CN 117460778 A

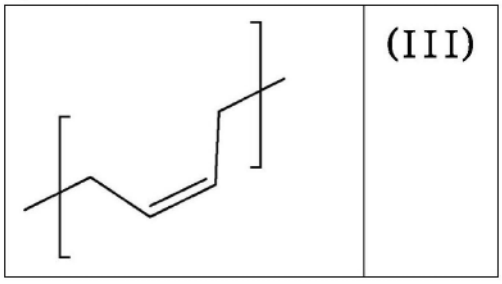
1.一种声阻尼材料,其包含:

a)基于声阻尼材料的总重量计≥0.75重量%的至少一种聚丁二烯PB,其包含衍生自1,3-丁二烯的单体单元





和



其中在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(I)的单体单元的比例为25至75摩尔%,在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(II)的单元的比例为0至10摩尔%,并且在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(III)的单体单元的比例为25至75摩尔%,其中单体单元(I)、(II)和(III)的全部合计为100摩尔%,并且聚丁二烯优选具有1000至4000g/mol的平均分子量;

b)基于声阻尼材料的总重量计≥10重量%的至少一种在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯,优选在25℃下为液体的聚异丁烯;

c)基于声阻尼材料的总重量计≥3重量%的至少一种丁基橡胶BR;

d)基于声阻尼材料的总重量计≥3重量%的至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI,优选天然聚异戊二烯,最优选天然橡胶;

e)基于声阻尼材料的总重量计4-15重量%的至少一种烃树脂HR;

f)至少一种固体颗粒填料FM。

2.根据权利要求1所述的声阻尼材料,其中在所述至少一种聚丁二烯PB中,在所述聚丁二烯中存在的全部衍生自1,3-丁二烯的单体单元中式(I)的单元的比例为50至65摩尔%、优选59至62摩尔%,在所述聚丁二烯中存在的全部衍生自1,3-丁二烯的单体单元中式(II)的单元的比例为1至8摩尔%、优选2至6摩尔%,并且在聚丁二烯中存在的全部衍生自1,3-

丁二烯的单体单元中式(III)的单元的比例为25至40摩尔%、优选35至39摩尔%,条件是所有单体单元(I)、(II)和(III)的全部合计为100摩尔%,并且聚丁二烯的平均分子量为1200至3500g/mol、优选1500至3000g/mol。

3.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中基于所述声阻尼材料的总重量,所述至少一种聚丁二烯PB的量为1-15重量%,优选1.2-10重量%,优选1.3-8重量%,优选1.5-7重量%,优选1.5-5重量%,最优选1.5-3重量%。

4.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中基于声阻尼材料的总重量,在25℃下为液体的橡胶LR的量为12.5-35重量%,优选14-30重量%,优选15-25重量%,最优选15-20重量%。

5.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中基于所述声阻尼材料的总重量,所述至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI的量为4.5-15重量%,优选5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6-8重量%。

6.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中基于声阻尼材料的总重量,所述至少一种丁基橡胶BR的量为4.5-15重量%,优选5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6-8重量%。

7.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中基于所述声阻尼材料的总重量,所述至少一种烃树脂HR的量为5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6.5-9.5重量%。

8.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中所述至少一种在25℃下为液体的橡胶LR的平均分子量不大于5000g/mol,优选不大于3000g/mol,更优选不大于2500g/mol,甚至更优选不大于2000g/mol,还更优选不大于1500g/mol。

9.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中所述至少一种丁基橡胶BR的门尼粘度(ML 1+8,在125℃下)为10-60MU(门尼单位),优选20-50MU,优选25-40MU,优选是根据ASTM D1646的。

10.根据前述权利要求中任一项所述的声阻尼材料,其中所述至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI的100℃下门尼粘度(ML 1+4)为30-120,更优选40-65,优选是根据ASTM D1646的。

11.权利要求1-10中任一项的声阻尼材料用于阻尼运输车辆或白色家电中的振动和/或噪声的用途。

12.一种振动和噪声阻尼元件(1),包含:

i)阻尼层(2),其具有第一表面(3)和第二表面(3'),以及

ii)粘合剂层(4),其覆盖阻尼层(2)的第一表面(3)的至少一部分,其中粘合剂层(4)包含根据权利要求1-10中任一项所述的声阻尼材料或由根据权利要求1-10中任一项所述的声阻尼材料构成。

13.根据权利要求12所述的振动和噪声阻尼元件(1),其中所述粘合剂层(4)的厚度为0.5-5mm、优选为0.5-3mm、更优选为0.5-2mm、甚至更优选为0.5-1mm,和/或每单位面积的质量为0.5-5kg/m^2、优选为0.6-4kg/m^2、更优选为0.7-3kg/m^2。

14.一种用于将根据权利要求12或13所述的振动和噪声阻尼元件(1)施加到基材(6)的噪声发出表面(7)的方法,所述方法包含以下步骤:

I)提供根据权利要求12或13所述的振动和噪声阻尼元件(1),

II)使所述振动和噪声阻尼元件(1)的粘合剂层(4)的外主表面与噪声发出表面(7)接触,并施加足够的压力以形成粘合连接,或者

II')加热所述粘合剂层(4)和/或所述基材(6),并使所述粘合剂层(4)的外主表面与噪声发出表面(7)接触,并通过冷却所述粘合剂层(4)形成粘合连接。

15.一种减振系统,包含具有噪声发出表面(7)的基材(6)和根据权利要求12或13所述的振动和噪声阻尼元件(1),其中阻尼层(2)的第一表面(3)的至少一部分经由粘合剂层(4)粘合连接到噪声发出表面(7),其中具有噪声发出表面(7)的所述基材(6)优选地是机动车辆或白色家电的结构的一部分。

低温粘附性改善的声阻尼材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于阻尼制品的机械结构中的振动和噪声的组合物。特别地,本发明涉及适用于汽车工业、家用电器和一般工业的制品中包含的部件和结构的振动阻尼的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 声阻尼材料广泛应用于汽车、家用电器和一般工业中,用于减少不希望的振动、结构噪声和空气噪声。例如在汽车中,希望防止由马达、泵、齿轮和其它动力发生器产生的振动通过车身传递到乘客车厢中。当由动力发生器产生的振动通过支撑结构(通常是框架或其它中空结构)传递到噪声发出表面(例如金属或塑料面板)时,产生结构噪声,这将机械振动转变为声波。通过将减振材料直接应用于受到振动干扰的部件的结构和表面,例如车辆面板的表面、地板和机器、洗衣机和烘干机壳的表面,通常可以有效地减少结构噪声和振动。

[0004] 用于阻尼面板和板的振动的声阻尼材料通常以预成型的单层和多层阻尼元件的形式或作为液体组合物提供,其直接施加在基材的表面上。设计用于阻尼中空结构(例如空腔)中的振动和噪音的阻尼材料通常以空腔填充插入件的形式提供,所述空腔填充插入件包含可膨胀组合物和一个或多个附接构件,所述附接构件能够将空腔填充插入件保持在中空结构内的期望位置。

[0005] 预成型的单层和多层阻尼元件包括阻尼层,该阻尼层与待阻尼以抵抗振动干扰的基材表面直接接触。该阻尼层能够通过阻尼层材料的拉伸和压缩将振动表面的动能耗散成热能。广泛用于阻尼层的材料包括沥青基和橡胶基组合物,该组合物包含相对大量的颗粒填料和不同量的添加剂,特别是增塑剂、流变改性剂和干燥剂。预成型的单层和多层阻尼元件通常包含粘合剂组合物的层,例如压敏粘合剂(PSA)或热熔粘合剂,以使阻尼层能够粘结到基材表面,例如机动车辆的面板或地板。液体施加的阻尼系统通常是热干燥、胶凝或反应性的组合物,其以液态施加在基材表面上,例如通过喷涂。

[0006] 用于阻尼面板和板的振动的声阻尼材料也可以以约束层阻尼元件的形式提供,约束层阻尼元件含有阻尼层和刚性外层,刚性外层“约束”阻尼层,从而将阻尼层夹在刚性外层和待阻尼的基材的表面之间。外层的刚度通常比阻尼材料层的刚度高十倍。外部顶层通常使用的材料包括例如铝和纤维玻璃织物。约束层阻尼器通常比单层阻尼元件在阻尼不期望的振动方面更有效,但它们制造起来也更昂贵。

[0007] 空腔填充插入件用于阻尼中空结构部件的空腔内的空气传播噪声并防止振动通过空腔的壁传递。空腔填充插入件通常由阻尼材料和至少一个能够将空腔填充插入件保持在中空结构内期望位置的附接构件组成。空腔填充插入件的阻尼材料通常被配置为可膨胀的组合物,其在活化下,例如在升高的温度下,膨胀并且围绕空腔的壁的内表面形成密封。适用于阻尼空腔内的空气传播噪声的可膨胀阻尼材料通常被称为“隔音板”。

[0008] 基于沥青的组合物已广泛用作汽车和家用电器工业中的声阻尼材料,因为这些是具有高振动阻尼特性以及可靠且易于控制的物理特性的低成本材料。在家用电器市场中,

基于沥青的阻尼系统目前具有几乎100％的市场份额。高度填充的沥青组合物已特别用于提供隔音覆盖物和抗震(ant i-drumming)涂层,其在机动车辆和家用电器的组装过程中施加到金属和塑料部件。根据常规程序,沥青和填料的混合物首先被挤出和/或压延以形成薄膜,由该薄膜通过冲压或模切制备适合用作阻尼元件的合适的成型部件。然后将阻尼元件粘结到待阻尼的金属或塑料片材上。还可以通过加热使成型部件进一步适应金属或塑料片材的形状。

[0009] US2017267842 A1公开了一种可热固化的组合物,其包含固体橡胶、含烯属双键的聚合物、烃、液体聚二烯和硫化体系,以及其作为车辆中的声学衰减材料的用途。还公开了一种通过在15至60℃的温度下通过泵将组合物注射到施加点并以液体或糊状状态沉积到基材上来施加组合物的方法。

[0010] US 6361643 B2公开了一种基于含有反应性烯属双键的液体橡胶和任选的固体橡胶的单组分热固化反应性组合物,并且基于硫的硫化体系在约+10℃至+40℃的宽使用温度范围内在其硫化状态下具有高的声损耗因子最大值。这些组合物任选地含有细颗粒热塑性聚合物作为附加组分。该组合物适合用作声阻尼粘合剂、密封化合物或涂料组合物。

[0011] 声阻尼元件的主要应用领域之一包括机动车辆的内部和家用电器中的洗衣机。在这些应用中,声阻尼材料暴露于低温下,尤其是在机动车辆的情况下。在汽车工业中,机动车辆中使用的部件在约-20℃至-40℃的低温下的质量和性能由汽车制造商控制。例如,在-30℃下的落球试验用于评估声学阻尼元件在低温下的粘附性。用于汽车和白色家电应用的经典材料具有在低温下,尤其是在-30℃下的落球试验中低性能的缺点。

[0012] 因此,需要一种新型声阻尼材料,其在低温下、尤其是在-30℃下的落球测试中显示出良好的性能,优选对其所施加的基材具有良好的粘附性,并且与现有技术的橡胶基阻尼材料相比提供类似或改善的振动和噪声阻尼性能。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明的目的是提供一种用于阻尼机械结构和制品的部件中的不期望的振动和噪声的材料,与现有技术的橡胶基声阻尼材料相比,该材料在低温下、尤其是在-30℃下的落球测试中还具有改善的性能。

[0015] 本发明的主题是如权利要求1中所限定的声阻尼材料。

[0016] 令人惊奇地发现,与市售橡胶基声阻尼材料相比,根据本发明的声阻尼材料表现出相似或甚至改善的振动和噪声阻尼性能。特别地,发现本发明的声阻尼材料表现出由约10-20℃温度下的损耗因子定义的高振动阻尼性能,这使得其特别适用于机动车辆的结构和部件的振动和噪声的阻尼。

[0017] 本发明的其它主题在其它独立权利要求中给出。本发明的优选方面在从属权利要求中给出。

附图说明

[0018] 图1示出了振动和噪声阻尼元件(1)的横截面,该振动和噪声阻尼元件(1)包含具有第一表面(3)和第二表面(3')的阻尼层(2),以及覆盖阻尼层(2)的第一表面(3)的粘合剂层(4)。

[0019] 图2示出了振动和噪声阻尼元件(1)的横截面,其包含具有第一表面(3)和第二表

面(3')的阻尼层(2),覆盖阻尼层(2)的第一表面(3)的粘合剂层(4),以及覆盖阻尼层(2)的第二表面(3')的约束层(5)。

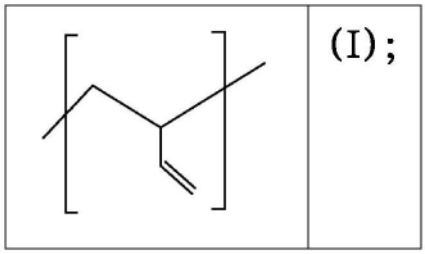
[0020] 图3示出了减振系统的横截面,该减振系统包含具有噪声发出表面(7)的基材(6)以及包含阻尼层(2)和粘合剂层(4)的振动和噪声阻尼元件(1),其中阻尼层(2)的第一表面(3)经由粘合剂层(4)粘合连接到噪声发出表面(7)。

[0021] 图4示出了减振系统的横截面,该减振系统包含具有噪声发出表面(7)的基材(6)以及振动和噪声阻尼元件(1),该振动和噪声阻尼元件(1)包含阻尼层(2)、粘合剂层(4)和约束层(5),其中阻尼层(2)的第一表面(3)经由粘合剂层(4)粘合连接到噪声发出表面(7),并且其中阻尼层(2)夹在粘合剂层(4)和约束层(5)之间。

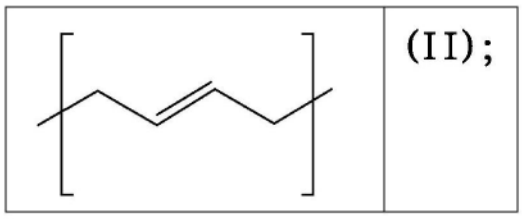
[0022] 发明详述

[0023] 本发明的主题是一种声阻尼材料,其包含:

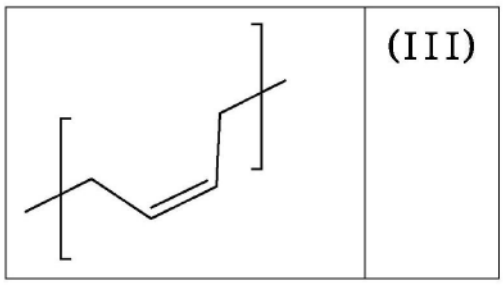
[0024] a)基于声阻尼材料的总重量,≥0.75重量%的至少一种聚丁二烯PB,其包含衍生自1,3-丁二烯的单体单元;



[0025]



和



[0026] 其中在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(I)的单体单元的比例为25至75摩尔%,在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(II)的单元的比例为0至10摩尔%,和在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(III)的单体单元的比例为25至75摩尔%,其中单体单元(I)、(II)和(III)的全部合计为100摩尔%,并且聚丁二烯优选具有1000至4000g/mol的平均分子量;

[0027] b)基于声阻尼材料的总重量计,≥10重量%的至少一种在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯,优选在25℃下为液体

的聚异丁烯;

[0028] c)基于声阻尼材料的总重量计,≥3重量%的至少一种丁基橡胶BR;

[0029] d)基于声阻尼材料的总重量计,≥3重量%的至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI,优选天然聚异戊二烯,最优选天然橡胶;

[0030] e)基于声阻尼材料的总重量计,4-15重量%的至少一种烃树脂HR;

[0031] f)至少一种固体颗粒填料FM。

[0032] 以“聚/多”开头的物质名称表示每分子形式上含有两个或更多个其名称中出现的官能团的物质。例如,多元醇是指具有至少两个羟基的化合物。聚醚是指具有至少两个醚基的化合物。

[0033] 术语“聚合物”是指通过聚合反应(聚加成、加聚、缩聚)产生的化学上均匀的大分子的集合,其中大分子在其聚合度、分子量和链长方面不同。该术语还包括由聚合反应产生的所述大分子集合的衍生物,即通过预定大分子中官能团的诸如加成或取代的反应获得的化合物,其可以是化学上均匀的或化学上不均匀的。

[0034] 术语“分子量”是指分子或分子的一部分(也称为“部分”)的摩尔质量(g/mol)。术语“平均分子量”是指分子或部分的低聚或聚合混合物的数均分子量(M_n)。分子量可以通过常规方法测定,优选通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯作为标准物,具有100埃、1000埃和10000埃的孔隙率的苯乙烯-二乙烯基苯凝胶作为柱,并且根据分子将四氢呋喃作为溶剂在35℃下或将1,2,4-三氯苯作为溶剂在160℃下测定。

[0035] 术语“玻璃化转变温度”(T_g)是指聚合物组分在该温度以上变得柔软和柔韧,在该温度以下变得硬和玻璃态的温度。玻璃化转变温度(T_g)优选通过动态力学分析(DMA)测定,其为使用1Hz的施加频率和0.1%的应变水平测量的损耗模量(G”)曲线的峰值。

[0036] 术语“软化点”是指化合物在橡胶状状态下软化的温度,或化合物中结晶部分熔化的温度。软化点可通过根据DIN EN 1238标准进行的环球测量来测定。

[0037] 术语“室温”表示23℃的温度。

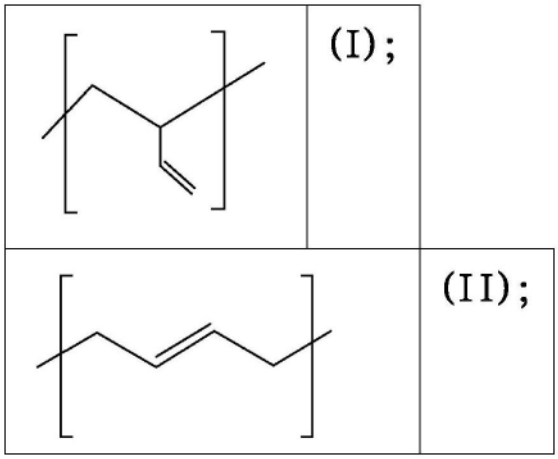
[0038] 本发明的声阻尼材料尤其适用于阻尼制品(例如机动车辆或家用电器或一般工业的产品)的机械结构部件中的不期望的振动和噪声。在这些应用中,将声阻尼材料(通常以成型制品的形式如层或垫的形式提供)直接施加到机械结构或部件的经受振动干扰的表面上。通过使用常规的挤出和/或压延或热压技术,可以将声阻尼材料制成合适形状的制品形式。可以优化声阻尼材料的组分a)至f)的类型和量,使得在应用相关的温度范围内,材料通过阻尼材料的拉伸和压缩将振动表面的动能耗散成热能的效率最大化。

[0039] 本发明的声阻尼材料优选基本上不含沥青。表述“基本上不含”应理解为意指声阻尼可仅含有痕量的沥青,例如小于0.5重量%,优选小于0.25重量%,更优选小于0.1重量%,还更优选小于0.01重量%,基于声阻尼材料的总重量计。术语“沥青”在本公开中表示重质烃的共混物,其在室温下具有固体稠度。这些通常作为来自精炼工艺的减压残留物获得,其可以是合适的原油的蒸馏(拔顶或真空)和/或转化过程,例如热裂化和减粘裂化。此外,术语“沥青”还表示天然和合成的沥青以及从焦油和沥青砂的提取获得的沥青材料。

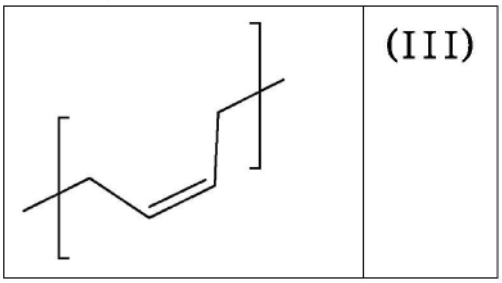
[0040] 此外,可以优选声阻尼材料基本上不含交联剂/固化剂,例如自由基交联剂,例如过氧化物。短语“基本上不含”旨在表示如果在声阻尼材料中发现一定量的交联剂,则所述量是可忽略不计的,这种量不可能获得交联剂的效果。换句话说,在声阻尼材料中发现的交

联剂的量不能引发聚合物组分的固化或仅可以引发基本上可忽略量的交联。根据一个或多个实施方案,声阻尼材料含有基于声阻尼材料的总重量计小于0.15重量%,优选小于0.1重量%,更优选小于0.01重量%,甚至更优选0重量%的交联剂/固化剂。

[0041] 声阻尼材料包含基于声阻尼材料的总重量计≥0.75重量%的至少一种聚丁二烯PB,所述聚丁二烯PB包含衍生自1,3-丁二烯的单体单元

[0042] 

和

[0043] 

[0044] 其中所述式(I)的单元在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中的比例为25至75摩尔%、优选50至65摩尔%并且优选59至62摩尔%,所述式(II)的单元在所述聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中的比例为0至10摩尔%,优选1至8摩尔%并且优选2至6摩尔%,和式(III)的单元在聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中的比例为25至75摩尔%,优选25至40摩尔%并且优选35至39摩尔%,条件是所有单体单元(I)、(II)和(III)的整体总计为100摩尔%,并且聚丁二烯优选具有1000至4000g/mol、优选1200至3500g/mol并且优选1500至3000g/mol的平均分子量。

[0045] 在本发明的上下文中,术语“聚丁二烯”应理解为意指可通过各自具有至少两个共轭双键的单体单元的聚合获得的产物,其中按优选性增加的顺序,至少80%、优选至少85%、优选至少90%、优选至少95%、优选至少98%、优选至少99%、最优选至少99.9%的单体单元优选仅为1,3-丁二烯。进一步可能的化合物(杂质)可以是例如具有3至5个碳原子的烷烃或烯烃,特别是丙烯、1-丁烯或1,2-丁二烯。

[0046] 令人惊奇地发现,小于0.75重量%的量导致在低温下的落球测试性能不足。这可以在Ref.1-3与E1-E5的比较中看出。

[0047] 优选地,至少一种聚丁二烯PB的量为1-15重量%,优选1.2-10重量%,优选1.3-8重量%,优选1.5-7重量%,优选1.5-5重量%,最优选1.5-3重量%,基于声阻尼材料的总重量。这对于良好的低温落球试验性能、高粘附性值和内聚破坏模式是有利的。这可以在

Ref.3与E1-E5的比较中看出。

[0048] 在式(I)、(II)和(II)所示的单体单元中,当本申请中选择的表达式中的方括号显示衍生自聚丁二烯中存在的1,3-丁二烯的单体单元(I)、(II)和(II)时,用相应方括号标记的键不以例如甲基封端;相反,相关单体单元经由该键连接到另一单体单元。在这种情况下,单体单元(I)、(II)和(III)可以以任何所需的顺序排列在聚合物中。优选无规排列。

[0049] 聚丁二烯PB中不符合式(I)、(II)或(III)中的任一个的单体单元的比例优选小于20摩尔%,优选小于5摩尔%,特别优选小于1摩尔%,和尤其优选小于0.1摩尔%,基于单体单元的全部计。可以在生产过程中通过使用相应地优选包含小于20摩尔%、优选小于5摩尔%、特别优选小于1摩尔%和尤其优选小于0.1摩尔%的杂质,特别是非1,3-丁二烯的二烯的1,3-丁二烯来控制聚丁二烯PB中不符合式(I)、(II)或(III)中任一个的单体单元的比例。

[0050] 根据式(I)、(II)和(III)的单体单元的摩尔比例优选通过IR光谱相对于聚丁二烯标准物来测定。为此目的,将样品(约80-250mg)溶解于10ml二硫化碳(CS_2)中。在高乙烯基含量的情况下使用低浓度并且在高顺式含量下使用较高浓度。测量在具有NaCl窗口和0.5mm路径长度的IR比色皿中进行。扣除溶剂并且光谱显示为评估范围1100至600cm^{-1}内的吸光度。在吸光度高于1时,以较低浓度重复测量。测定以下信号的基线以上的吸光度:

[0051] 反式-1,4-聚丁二烯:968cm^{-1}

[0052] 1,2-聚丁二烯:911cm^{-1}

[0053] 顺式-1,4-聚丁二烯:730cm^{-1}

[0054] 单体组分的摩尔比例优选由下式给出:

[0055] %comp(i)=Ext(i)*100%/(E(i)*c*d*)

[0056] 其中

[0057] Ext(i)=高于基线的吸光度

[0058] E(i)=消光系数(具有物质特异性,通过校准测定)[E]=L/(g*cm)

[0059] d=以cm计的比色皿的路径长度

[0060] c=以g/L计的样品浓度

[0061] 聚丁二烯PB在20℃下的粘度优选为2000-8000mPa*s、优选3000-7000mPa*s。该粘度(锥板)优选根据DIN 53018用来自ANTON PAAR Germany GmbH的流变仪Physica MCR 301测定。

[0062] 如果聚丁二烯PB具有2.1至3.0的分散度,则可能是有利的。分散度定义为数均摩尔质量(Mn)除以重均摩尔质量(Mw)。

[0063] 特别优选的聚丁二烯PB是如下的那些:其中在聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(I)单元的比例为50至65摩尔百分比并且优选59至62摩尔百分比,在聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中式(II)单元的比例为1至8摩尔%并且优选2至6摩尔%,并且式(III)的单元在聚丁二烯中存在的衍生自1,3-丁二烯的全部单体单元中的比例为25至40摩尔%且优选35至39摩尔%,条件是全部单体单元(I)、(II)和(III)总计为100摩尔%,并且聚丁二烯的平均分子量为1000至4000g/mol,优选1200至3500g/mol,优选1500至3000g/mol,并且优选20℃下的粘度为2000至8000mPa s,更优选3000至7000mPa s。

[0064] 声阻尼材料包含基于声阻尼材料的总重量计≥10重量%的至少一种在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯,优选在25℃下为液体的聚异丁烯。

[0065] 小于10重量%的量导致在低温下的落球测试性能不足。这在Ref.7与E2和E8的比较中可以看出。

[0066] 优选地,在25℃下为液体的橡胶LR的量为12.5-35重量%,优选14-30重量%,优选15-25重量%,最优选15-20重量%,基于声阻尼材料的总重量计。这对于良好的低温落球测试性能、高粘附性值和内聚破坏模式是有利的。这可以在Ref.7与E2和E8的比较中看出。

[0067] 术语“在25℃下为液体的聚丁烯”在本公开中优选表示包含异丁烯和/或1-丁烯和/或2-丁烯的烯烃低聚物。C_4-烯烃异构体的比例可根据制造商和等级而变化。

[0068] 术语“在25℃下为液体的聚异丁烯”在本公开中优选表示异丁烯的聚烯烃和烯烃低聚物,优选含有至少75%、更优选至少85%的衍生自异丁烯的重复单元。

[0069] 特别合适的在25℃下为液体的聚丁烯和聚异丁烯具有不超过5000g/mol,优选不超过3000g/mol,更优选不超过2500g/mol,甚至更优选不超过2000g/mol,还更优选不超过1500g/mol的平均分子量。

[0070] 特别合适的在25℃下为液体的聚丁烯和聚异丁烯具有不大于7.5、更优选不大于5.0、例如0.5-5.0、优选1.0-4.5、更优选1.0-3.5、甚至更优选1.25-2.5的通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的多分散指数(Mw/Mn)。

[0071] 液体聚丁烯可例如以商品名Indopol®H-和L-系列(来自Ineos Oligomers)、以商品名Infineum®C-系列和Parapol®系列(来自Infineum)和以商品名PB-系列(Daelim)商购获得。液体聚异丁烯(PIB)可例如以商品名Glissopal®V-系列(来自BASF)和以商品名Dynapak®-系列(来自Univar GmbH(德国))商购获得。

[0072] 声阻尼材料包含基于声阻尼材料的总重量计≥3重量%的至少一种丁基橡胶BR。

[0073] 小于3重量%的量导致低温落球测试性能不足。这在Ref.4和Ref.6与E2、E6和E7的比较中可以看出。

[0074] 优选地,基于声阻尼材料的总重量,至少一种丁基橡胶BR的量为4.5-15重量%,优选5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6-8重量%。这在良好的低温落球测试性能、高粘附性值和内聚断裂模式方面是有利的。这可以在Ref.4-6与E2和E6-7的比较中看出。

[0075] 术语“丁基橡胶”在本文中是指衍生自单体混合物的聚合物,所述单体混合物含有主要部分的C_4-C_7单烯烃单体,优选异烯烃单体,和次要部分,例如不超过30wt%的C_4-C_{14}多烯烃单体,优选共轭二烯烃。优选的C_4-C_7单烯烃单体可选自异丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯及其混合物,优选异丁烯。

[0076] 优选的C_4-C_{14}多烯烃包含C_4-C_{10}共轭二烯烃。优选的C_4-C_{10}共轭二烯烃可以选自异戊二烯、丁二烯、2,4-二甲基丁二烯、戊间二烯(piperylene)、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、2-新戊基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,5-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、环己二烯、1-乙烯基-环己二烯及其混合物,优选异戊二烯。

[0077] 最优选地,丁基橡胶BR是衍生自异丁烯和异戊二烯的聚合物。

[0078] 优选地,至少一种丁基橡胶BR选自丁基橡胶和卤化丁基橡胶,优选丁基橡胶、氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶,更优选丁基橡胶和溴化丁基橡胶,最优选溴化丁基橡胶。

[0079] 优选的丁基橡胶BR具有10-60MU(门尼单位),优选20-50MU,优选25-40MU的门尼粘度(ML 1+8,在125℃下)。优选地,门尼粘度是指橡胶的粘度量度。它被定义为抵抗嵌入在圆柱形空腔内的橡胶中的圆柱形金属盘(或转子)旋转的剪切扭矩。剪切圆盘粘度计的尺寸、测试温度和用于测定门尼粘度的程序在ASTM D 1646中定义。

[0080] 声阻尼材料包含基于声阻尼材料的总重量计≥3重量%的至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI,优选天然聚异戊二烯,最优选天然橡胶。

[0081] 小于3重量%的量导致低温落球测试性能不足。这在Ref.4和Ref.6与E2、E6和E7的比较中可以看出。

[0082] 优选地,基于声阻尼材料的总重量,至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI的量为4.5-15重量%,优选5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6-8重量%。这对于良好的低温落球试验性能、高粘附性值和内聚破坏模式是有利的。这可以在Ref.4-6与E2和E6-7的比较中看出。

[0083] 优选地,至少一种天然或合成的聚异戊二烯PI的平均分子量≥100000g/mol、优选100000-2000000g/mol、更优选100000-1000000g/mol。

[0084] 天然橡胶是异戊二烯(甲基丁-1,3-二烯)的聚合物,但不同于作为金属催化剂反应的产物的合成聚异戊二烯。

[0085] 优选地,天然或合成的聚异戊二烯PI在100℃下的门尼粘度(ML 1+4)为30-120,更优选40-65。本文所述的门尼粘度试验根据ASTM D-1646进行。

[0086] 声阻尼材料包含基于声阻尼材料的总重量计4-15重量%的至少一种烃树脂HR。

[0087] 优选地,基于声阻尼材料的总重量,至少一种烃树脂HR的量为5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6.5-9.5重量%。这对于良好的低温落球试验性能、高粘附性值和内聚破坏模式是有利的。这可以在Ref.8-9与E2和E9的比较中看出。

[0088] 术语“烃树脂”在本文中优选表示通过聚合从石油基原料(例如天然气液体、瓦斯油或石脑油的裂化副产物)获得的不饱和单体的混合物制备的合成树脂。这些类型的烃树脂也称为“石油树脂”或“石油烃树脂”。烃树脂还包括纯单体芳族树脂,其通过聚合芳族单体原料制备,所述芳族单体原料已被纯化以消除引起颜色的污染物并精确控制产物的组成。

[0089] 用作至少一种烃树脂HR的合适的烃树脂的实例包括C5脂族树脂、混合的C5/C9脂族/芳族树脂、芳族改性的C5脂族树脂、脂环族树脂、混合的C5脂族/脂环族树脂、混合的C9芳族/脂环族树脂、混合的C5脂族/脂环族/C9芳族树脂、芳族改性的脂环族树脂、C9芳族树脂以及上述树脂的氢化形式。符号“C5”和“C9”是指制造树脂的单体主要为分别具有4-6和8-10个碳原子的烃。术语“氢化的”包括完全、基本上和至少部分氢化的树脂。部分氢化的树脂优选具有例如50%、70%或90%的氢化水平。

[0090] 至少一种烃树脂HR的类型在本发明中没有特别限制。至少一种烃树脂HR的选择至少部分地取决于声阻尼材料的粘结剂基质中包含的其他组分的类型,特别是聚合物组分P的类型。

[0091] 优选地,所述至少一种烃树脂HR具有:

[0092] -通过使用DIN EN 1238标准中定义的环球法测定的软化点为至少70℃,优选至少80℃,更优选70-180℃,优选80-150℃,更优选90-120℃,和/或,优选和;

[0093] -平均分子量(M_n)在250-7500g/mol、优选300-5000g/mol的范围内。

[0094] 合适的烃树脂可例如以商品名Wingtack®系列、Wingtack®Plus、Wingtack®Extra和Wingtack®STS(均来自Cray Valley);以商品名Escorez®1000系列、Escorez®2000系列和Escorez®5000系列(均来自ExxonMobileChemical);以商品名Novares®T系列、Novares®TT系列、Novares®TD系列、Novares®TL系列、Novares®TN系列、Novares®TK系列和Novares®TV系列(均来自RÜTGERS Novares GmbH);以及以商品名Kristalex®、Plastolyn®、Piccotex®、Piccolastic®和Endex®(均来自Eastman Chemicals)商购获得。

[0095] 声阻尼材料包含e)至少一种固体颗粒状填料FM,优选至少一种固体颗粒状矿物填料FM。

[0096] 优选地,基于声阻尼材料的总重量,声阻尼材料包含5-75重量%,优选15-70重量%,更优选25-65重量%,甚至更优选35-65重量%,还更优选40-65重量%的至少一种固体颗粒填料FM。

[0097] 至少一种固体颗粒填料FM优选以固体颗粒的形式存在于声阻尼材料中,其优选具有不大于2.5mm,更优选不大于1.5mm的d_{90}粒径。术语"粒径d_{90}"在本公开中是指这样的粒径:低于该粒径,按体积计所有颗粒的90%具有小于d_{90}值的直径。术语"粒径"在本公开中是指颗粒的面积等价球直径($X_{面积}$)。粒径分布优选使用根据ISO13322-2:2006标准进行的动态图像分析方法来测量。为了测定粒径分布,优选将颗粒分散在空气中,优选使用空气压力分散方法。可以使用任何类型的动态图像分析装置进行测量,例如Camsizer XT装置(Retsch Technology GmbH的商标)。

[0098] 还优选的是,至少一种固体颗粒填料FM是惰性矿物填料,并且在20℃的温度下具有小于0.1g/100g水、更优选小于0.05g/100g水、甚至更优选小于0.01g/100g水的水溶解度。化合物在水中的溶解度可以作为饱和浓度测得,该情况下添加更多的化合物不增加溶液的浓度,即其中过量的物质开始沉淀。术语"惰性矿物填料"在本公开中是指矿物填料,其与矿物粘结剂不同,不是反应性的,即在水存在下不经历水合反应。

[0099] 根据一个或多个实施方案,至少一种固体颗粒填料FM选自碳酸钙、碳酸镁、氧化钙、滑石、高岭土、硅藻土、硅灰石、长石、蒙脱石、白云石、二氧化硅(优选气相二氧化硅)、方英石、氧化铁、铁镍氧化物、锶铁氧体、钡-锶铁氧体、中空陶瓷球、中空玻璃球、中空有机球、玻璃球、云母、硫酸钡和石墨。

[0100] 声阻尼材料可任选地含有添加剂,这些添加剂通常用于声阻尼材料。合适的添加剂的实例包括例如颜料、触变剂、热稳定剂、干燥剂和阻燃剂。这些添加剂,如果使用的话,优选占声阻尼材料总重量的不超过25重量%,更优选不超过15重量%,甚至更优选不超过10重量%。

[0101] 优选的声阻尼材料包含

[0102] -基于声阻尼材料的总重量,1-15重量%、优选1.5-3重量%的至少一种聚丁二烯

PB;

[0103] -基于声阻尼材料的总重量,12.5-35重量%、优选15-20重量%的在25℃下液体的橡胶LR;

[0104] -基于声阻尼材料的总重量,4.5-15重量%、优选6-8重量%的至少一种天然或合成聚异戊二烯PI;

[0105] -基于声阻尼材料的总重量,4.5-15重量%,优选6-8重量%的至少一种丁基橡胶BR;

[0106] -基于声阻尼材料的总重量计,5-12重量%,优选5.5-10重量%,最优选6.5-9.5重量%的至少一种烃树脂HR;以及

[0107] -基于声阻尼材料的总重量计,5-75重量%,优选40-65重量%的至少一种固体颗粒填料FM。

[0108] 本发明的另一主题是一种制备根据本发明的声阻尼材料的方法,该方法包含在升高的温度下,优选在120-200℃、更优选130-180℃的温度下将组分a)至f)彼此混合,直至获得均匀混合的混合物。

[0109] 术语“均匀混合的混合物”在本文中是指这样的组合物,其中各个成分基本上均匀地分布在组合物中。此外,均匀混合的混合物优选是多相混合物。对于本领域技术人员来说清楚的是,在这种混合的组合物内可能形成具有比其他区域略高浓度的成分之一的区域,并且通常不能实现所有成分的100%均匀分布。然而,根据本发明,具有“不完美”成分分布的这种混合组合物也旨在被术语“均匀混合的混合物”包括。

[0110] 在彼此混合组分a)至f)期间可以使用任何常规类型的混合装置。混合步骤可以使用间歇型混合机如Brabender、Banbury、辊式混合机作为间歇方法进行,或者使用连续型混合机如挤出机,特别是单螺杆或双螺杆挤出机作为连续方法进行。

[0111] 从混合步骤获得的均匀混合的混合物随后可以冷却至低于100℃、更优选低于80℃的温度。在混合步骤中使用挤出机设备的情况下,优选在冷却步骤之前挤出均匀混合的混合物通过挤出机模头。冷却的均匀混合的混合物在正常储存条件下是储存稳定的。术语“存储稳定的”在本公开中是指可以在特定存储条件下储存长时间,例如至少1个月,特别是至少3个月,而在材料的应用性能方面没有任何显著的改变。“典型储存条件”是指不超过60℃、特别是不超过50℃的温度。

[0112] 此外,通过使用任何常规技术,例如挤出、压延和热压技术,可以将均匀混合的混合物加工成成型制品的形式,例如片材或薄膜。成型步骤优选在冷却步骤之前进行。根据一个或多个实施方案,将均匀混合的混合物通过平模挤出以形成薄膜片材,其优选在一对压延冷却辊之间冷却。可以例如通过冲压或模切由挤出的薄膜片材生产具有特定尺寸的成型制品。

[0113] 本发明的另一个主题是根据本发明的声阻尼材料用于阻尼运输车辆或白色家电中的振动和/或噪声的用途。

[0114] 本发明的另一个主题是一种振动和噪声阻尼元件(1),包含:

[0115] i)阻尼层(2),其具有第一表面和第二表面(3,3’),以及,

[0116] ii)粘合剂层(4),其覆盖阻尼层(2)的第一表面(3)的至少一部分,其中粘合剂层(4)包含本发明的声阻尼材料或由本发明的声阻尼材料构成。

[0117] 图1中示出了根据本发明的振动和噪声阻尼元件的横截面。

[0118] 根据一个或多个实施方案,阻尼层是片状元件,其具有第一主表面和第二主表面,第一主表面和第二主表面之间限定厚度,并且长度和宽度是片状元件的厚度的至少5倍,优选地至少15倍,更优选地至少25倍。术语“厚度”优选地是指在垂直于元件的长度和宽度尺寸的平面中测量的片状元件的尺寸。在阻尼层是片状元件的实施方案中,阻尼层的第一表面和第二表面对应于片状元件的第一主表面和第二主表面。

[0119] 阻尼层和粘合剂层优选地在它们的相对表面上彼此直接连接。表述“直接连接”在本发明的上下文中应理解为意指在两个层之间不存在另外的层或物质,并且层的相对表面彼此直接粘附。根据一个或多个实施方案,粘合剂层覆盖阻尼层的第一表面的至少50%、优选地至少65%、更优选地至少75%。根据一个或多个其它的实施方案,粘合剂层基本上覆盖阻尼层第一表面的整个区域。表述“基本上整个区域”应理解为是指总面积的至少90%、优选至少95%、更优选至少98.5%。

[0120] 阻尼层优选包含选自沥青组分B、热塑性聚合物组分P和橡胶组分Ru的组分,优选橡胶组分Ru。

[0121] 优选的橡胶组分Ru选自在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯、丁基橡胶BR、天然或合成聚异戊二烯PI、丁腈橡胶NBR、乙烯-丙烯三元共聚物EPDM、乙烯-丙烯共聚物EPM和氯丁二烯橡胶CR,优选选自在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯、丁基橡胶BR和天然或合成聚异戊二烯PI。

[0122] 沥青组分B可以包含一种或多种不同类型的沥青材料,例如穿透级(蒸馏)沥青、空气提炼(半吹制)沥青和硬质沥青。

[0123] 术语“沥青(bi tumen)”在本公开中表示在室温下具有固体稠度的重质烃的共混物。它们通常作为减压渣油从炼油厂工艺中获得,所述炼油厂工艺可以是合适的原油的蒸馏(拔顶或真空)和/或转化工艺,例如热裂化和减粘裂化。此外,术语“沥青”还表示天然和合成的沥青以及从焦油和沥青砂的提取获得的沥青材料。

[0124] 术语“穿透级沥青”在此是指由原油分馏获得的沥青。在除去汽油、煤油和瓦斯油馏分后获得的由高分子量烃组成的重馏分(也称为长渣(long res idue))首先在真空蒸馏塔中蒸馏以产生更多的瓦斯油、馏出物和短渣(short res idue)。然后将短渣用作原料用于生产通过其穿透指数分类的不同等级的沥青,所述穿透指数通常由PEN值定义,所述PEN值是在标准测试方法下针穿透沥青的距离,单位为十分之一毫米(dmm)。穿透级沥青的特征在于穿透和软化点。术语“空气精馏沥青”或“空气提炼(air-refined)沥青”在本发明中是指经过温和氧化的沥青,其目的是生产符合铺路级沥青规格的沥青。术语“硬质沥青”在本发明中是指使用扩展真空蒸馏和一些空气精馏由丙烷沉淀的沥青生产的沥青。硬沥青通常具有低针入度值和高软化点。

[0125] 根据一个或多个实施方案,沥青组分B包含至少75重量%,优选至少85重量%,更优选至少90重量%的至少一种穿透级沥青,其优选具有在15-50dmm、更优选20-45dmm范围内的针入度值和/或在40-125℃、优选50-100℃范围内的根据DIN EN 1238标准进行的通过环球测量确定的软化点。

[0126] 选择优选的热塑性聚合物组分P,使得声阻尼材料的最大振动阻尼效果发生的温

度范围与待阻尼振动的基材表面在其使用期间经受的温度范围一致。由于当聚合物处于硬/玻璃态和软/橡胶态之间的过渡态时,聚合物将振动消散到热能的能力最大,因此用于声阻尼材料的优选热塑性聚合物P的玻璃化转变温度(Tg)落入预期的应用温度范围内。例如,在声阻尼材料用于阻尼机动车辆结构中的振动和噪声的情况下,应用温度通常为-40℃至60℃、特别是-35℃至50℃。另一方面,用于声阻尼材料的优选热塑性聚合物P的软化点(Ts)和/或熔化温度(Tm)高于声阻尼材料的最大应用温度。

[0127] 根据一个或多个实施方案,热塑性聚合物P具有:

[0128] -低于25℃、优选低于5℃、更优选低于0℃的玻璃化转变温度(Tg),所述玻璃化转变温度(Tg)通过动态力学分析(DMA)作为使用1Hz的施加频率和0.1%的应变水平测量的损耗模量(G")曲线的峰确定,和/或

[0129] -通过根据DIN EN 1238标准进行的环球测量确定的软化点(Ts)高于35℃,优选高于45℃,更优选高于55℃,例如在35-250℃,优选45-200℃,更优选55-180℃的范围内。

[0130] 热塑性聚合物P的类型没有特别限制。各种类型的热塑性聚合物,包括结晶、半结晶和无定形聚合物以及热塑性弹性体适合用作至少一种热塑性聚合物P。合适的热塑性聚合物P特别包括聚烯烃均聚物和共聚物、乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物和热塑性烯烃弹性体(TPE-O)。

[0131] 更优选地,阻尼层优选地包含:

[0132] 基于阻尼层的总重量,10-18重量%的至少一种在25℃下为液体的橡胶LR,其选自在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯,优选在25℃下为液体的聚异丁烯;

[0133] 基于阻尼层的总重量,2-5重量%的至少一种丁基橡胶BR;

[0134] 基于阻尼层的总重量,0.5-3重量%的至少一种天然或合成聚异戊二烯PI,优选天然聚异戊二烯,最优选天然橡胶;

[0135] 基于所述阻尼层的总重量,5-10重量%的至少一种烃树脂HR;

[0136] 基于阻尼层的总重量,50-80重量%的至少一种固体颗粒填料FM。

[0137] 优选的选自由在25℃下为液体的聚丁烯和在25℃下为液体的聚异丁烯组成的组的在25℃下为液体的橡胶LR、丁基橡胶BR、天然或合成的聚异戊二烯PI、烃树脂HR和固体颗粒填料FM是之前被指示为优选用于声阻尼材料的组合物的那些。

[0138] 根据一个或多个实施方案,阻尼层的最大厚度在0.5-10mm、优选0.5-7mm、更优选0.5-5mm、甚至更优选0.5-3mm的范围内,和/或密度在1-4g/cm^3、优选1-3g/cm^3、更优选1-2g/cm^3的范围内,和/或每单位面积的质量为1-5kg/m^2、优选1-4.5kg/m^2、更优选1.5-4.5kg/m^2、还更优选1.5-3.5kg/m^2。

[0139] 粘合剂层4包含本发明的声阻尼材料或优选由本发明的声阻尼材料组成。前述声阻尼材料的优选实施方案也适用于粘合剂层4中的声阻尼材料。

[0140] 根据一个或多个实施方案,粘合剂层的最大厚度在0.5-5mm、优选0.5-3mm、更优选0.5-2mm、甚至更优选0.5-1mm的范围内,和/或密度在1-4g/cm^3、优选1-3g/cm^3、更优选1-2g/cm^3的范围内,和/或每单位面积的质量为0.5-5kg/m^2、优选0.6-4kg/m^2、更优选0.7-3kg/m^2。

[0141] 振动和噪声阻尼元件的优选尺寸是长度和宽度为20-1000mm、更优选50-500mm、最优选100-400mm的元件。

[0142] 优选地,振动和噪声阻尼元件具有以下性质:

[0143] -测得最大损耗因子的温度(T@LF_{max})在5℃或25℃之间,优选地在15℃或25℃之间。

[0144] -最大损耗因子(LF_{max})的值≥0.3,优选≥0.35,优选≥0.39,优选≥0.40,最优选≥0.41。

[0145] 优选地,通过使用如ISO 6721标准中定义的测量方法,更优选如实验部分中所述的测量方法来确定损耗因子。

[0146] 根据一个或多个实施方案,除了阻尼层和粘合剂层之外,振动和噪声阻尼元件还包含覆盖阻尼层的第二表面的至少一部分的约束层。根据这些实施方案的振动和噪声阻尼元件通常被称为"约束层阻尼器"。所述阻尼层和约束层优选在其相对表面直接彼此连接,优选地阻尼层被夹在粘合剂层和约束层之间。根据一个或多个实施方案,约束层基本、优选完全覆盖阻尼层的第二表面的整个区域。根据这些实施方案的振动和噪声阻尼元件的横截面在图2中示出。

[0147] 根据一个或多个实施方案,约束层是金属片材,优选铝或钢板材或聚合物片材,优选玻璃纤维增强聚合物片材。约束层的厚度没有特别限制,但是通常优选使用比阻尼层薄的约束层。优选的厚度还取决于约束层的材料。根据一个或多个实施方案,约束层具有0.05-1.5mm,优选0.1-1.25mm,更优选0.1-1.0mm的厚度。根据一个或多个实施方案,约束层是厚度为0.05-0.5mm、优选0.05-0.4mm的金属片材。根据一个或多个其它的实施方案,约束层是厚度为0.1-1.2mm,优选0.25-1.0mm的聚合物片材。

[0148] 优选地,约束层的弹性模量比阻尼层的弹性模量大,例如大至少3倍,优选地至少5倍,更优选地至少10倍,其中弹性模量通过使用ISO 6892-1:2016标准(对于金属片材)中定义的方法或ISO 527-2标准(对于聚合物片材)中定义的方法测量。

[0149] 根据优选实施方案,振动和噪声阻尼元件由阻尼层、粘合剂层和约束层组成。

[0150] 本发明的另一个主题是一种用于生产本发明的振动和噪声阻尼元件的方法,该方法包含以下步骤:

[0151] i)提供具有第一表面和第二表面的阻尼层,

[0152] ii)将包含本发明的声阻尼材料或由本发明的声阻尼材料构成的粘合剂组合物施加在阻尼层的第一表面上。

[0153] 步骤i)可以通过本领域技术人员已知的任何常规技术进行。例如,声阻尼材料可以首先在挤出机设备中熔融加工,然后通过挤出机模头、优选平模头挤出成阻尼层的形式。或者,本发明的声阻尼材料可以通过使用压延或热压技术加工成阻尼层。

[0154] 步骤ii)可以通过本领域技术人员已知的任何常规技术进行。可以使用任何常规技术将粘合剂组合物施加在阻尼层的表面上。例如,可以通过喷嘴挤出、粉末分散、压延或通过喷雾层压技术,优选通过压延将粘合剂组合物施加在片材的表面上。

[0155] 本发明的另一个主题是一种用于将根据本发明的振动和噪声阻尼元件施加到基材的噪声发出表面的方法,该方法包含以下步骤:

[0156] I)提供根据本发明的振动和噪声阻尼元件,

[0157] I I)使振动和噪声阻尼元件的粘合剂层的外主表面与噪声发出表面接触并施加足够的压力以形成粘合剂连接,或者

[0158] Ⅰ Ⅰ’)加热所述粘合剂层和/或所述基材,并使所述粘合剂层的所述外主表面与所述噪声发出表面接触,并通过冷却所述粘合剂层形成粘合剂连接。

[0159] 术语粘合剂层的“外主表面”是指粘合剂层在与阻尼层侧相对的一侧上的主表面。具有噪声发出表面的基材可以是任何类型的成型制品,例如由金属、塑料或纤维增强塑料组成的面板、片材或膜。步骤Ⅰ Ⅰ’)中的粘合剂层和/或基材的加热可以使用任何常规技术进行,例如在烘箱中加热、通过空气流加热或用红外(IR)辐射加热。

[0160] 本发明的又一个主题是一种减振系统,其包含具有噪声发出表面(7)的基材(6)和根据本发明的振动和噪声阻尼元件(1),其中阻尼层(2)的第一表面(3)的至少一部分经由粘合剂层(4)粘合连接到噪声发出表面(7)。减振系统的横截面示于图3。

[0161] 根据一个或多个实施方案,振动和噪声阻尼元件(1)是包含约束层(5)的约束阻尼元件,其中阻尼层(2)夹在粘合剂层(4)和约束层(5)之间。根据这些实施方案的减振系统的横截面在图4中示出。

[0162] 根据一个或多个实施方案,具有噪声发出表面的基材是机动车辆或白色家电的结构的一部分。

实施例

[0163] 表1中所示的原材料分别用于表3和表4中所示的粘合剂层的组合物中,用于表2中所示的阻尼层的组合物中。

[0164]

PB-Ref.1	Polyvest 110, 粘度 @ 20℃为 700 - 860 mPa*s, Mn=2600 g/mol, (I) 1%, (II) 24%, (III) 75%, Evonik
PB-Ref.2	Polyvest 130, 粘度 @ 20℃为 2700 - 3300 mPa*s, Mn=4600 g/mol, (I) 1%, (II) 22%, (III) 77%, Evonik
PB	Polyvest EP MV, 粘度 @ 20℃ = 5′000-7′000 mPa*s, Mn=1′700-2′700 g/mol, Tg为-65℃, 式(I)的单元61%, 式(II)的单元2%, 式(III)的单元37%, Evonik
LR	PIB 32, 25℃下液态的合成聚异丁烯, Mn:1300 g/mol, Braskem
PI	天然橡胶, 门尼粘度: 50 +/- 5 MU (ML (1+4) 100℃)
BR	溴化异丁烯-异戊二烯共聚物, X Butyl BB 2030, 门尼粘度: 32 +/- 4 MU (ML (1+8) 125℃), Arlanxeo
HR	Wingtack 95, 烃树脂, 软化点: 98℃, Mn: 1,700 g/mol, Cray Valley
Calcit	方解石(Calcit)

[0165]

HDK	HDK，气相二氧化硅，Wacker
CaO	氧化钙
颜料	炭黑
抗氧剂	空间位阻酚类主抗氧剂
P	25℃下固态的无定型聚-α-烯烃

[0166] 表1

[0167] 组合物的制备

[0168] 根据以下程序制备粘合剂层中使用的表3和表4中所示的实施例Ex-1至Ex-6的本发明声阻尼材料以及对比例Ref.1至Ref.9。

[0169] 在第一步中,将组分BR、PI、HR和一半的calcit在间歇型混合器中混合。然后,在1小时内不断加入剩余的原料并混合20分钟。然后将混合的组合物储存在未密封的桶中并在混合后立即使用。

[0170] 在第二步中,将用于阻尼层组合物的组分与如表2所示的以下组分混合:

[0171]

组分	重量%
LR	14
PI	1.5
BR	3.0
HR	7.0
P	4.5
Calcit	66.3
HDK	0.4
CaO	2.9
颜料	0.2
抗氧剂	0.2
总计重量%	100

[0172] 表2

[0173] BR、PI、HR和一半的calcit在间歇型混合器中混合。之后,在1小时内持续加入剩余的原料并混合20分钟。然后将混合的阻尼层组合物储存在未密封的鼓中并在混合后立即使用。

[0174] 对于下面的测试,分别用由组合物EX-1至EX-6和对比实施例Ref.1至Ref.9组成的厚度为0.6mm的粘合剂层制备测试样品(振动和噪声阻尼元件)。在该粘合剂层的顶部,添加厚度为1.1mm的上述阻尼层组合物的阻尼层。在阻尼层的顶部,添加厚度为0.3mm的铝层(约束层)。测试结果示于表3和表4中。

[0175] 耐高温性(“耐ht性”)的测量

[0176] 根据BMW集团标准,Adhesives and sealing materials used in the body shop Damping pad,Requirements and Testings,GS 97028-16:2012-02,第4页,表1:Resistance to high temperature("Wärmetest"),AA-0415,第2018-10版,进行210℃

下的耐热性测试。测试样品的长/宽为16cm×7cm。

[0177] 分级系统:

[0178] 为了获得等级＝OK,应该没有起泡、没有溶解、没有滑动和没有收缩。

[0179] 通过在-30℃下的落球测试(“Bdt-30℃”)测量/测定低温下的粘附性

[0180] 根据大众集团标准,质量要求,自粘刚性垫和隔音垫,QP M 052第12页,3.7.5点,落球试验/低温粘附的测定("Kugelfall/Bestimmung der**Kältehaftung**"),PV 3971,第2020-03版,在-30℃下进行落球试验。试验样品的长度/宽度为7cm×7cm。

[0181] 分级系统:

[0182] 1级:样品没有开裂或碎裂,测试片材没有碎屑

[0183] 2级:样品开裂或碎裂,但没有来自测试片材的碎屑

[0184] 3级:测试片上没有碎屑;然而,样品可以通过小的弯曲载荷从测试片材上剥离。

[0185] 4级:样品开裂或碎裂,从测试片上有部分碎屑

[0186] 5级:样品开裂或碎裂,从测试片上有大规模碎屑

[0187] 6级:从测试片材完全分层

[0188] 粘附性/剥离强度(“剥离强度”)的测量

[0189] 剥离强度测试根据BMW集团标准,车身修理厂中所用的粘合剂和密封材料(Adhesives and Sealing Materials Used in the Body Shop)阻尼垫,要求和测试,GS 97028-16:20 12-02第4页,表1:Adhesion(“车身修理厂中的隔音和刚性材料的抗剥离性(Peel-resistance of sound deadening and stiffening materials in the body shop)”),AA-0007,2018-10版进行。测试样品的长度/宽度为20cm x 3cm。此外,目视分析断裂模式。

[0190] 分级系统:

[0191] -在涂油的钢上,室温30分钟后:>1.5N/cm

[0192] -在涂油的钢上,在195℃下30分钟后:>4N/cm

[0193] 损耗因子的测量(“损耗因子”)

[0194] 通过使用ISO 6721标准中定义的测量方法测定试样的损耗因子。使用市售的损耗因子测试仪在200Hz反共振点和20-60℃的温度范围下进行测量。测试样品具有20cm×1cm的长/宽。

[0195] 如果表1和表2中的损耗因子的最高值在10℃或20℃,优选20℃下测量,则是有利的,因为该温度是车辆中最常见的操作温度。

[0196]

粘合剂层组成	Ref.1	Ref.2	Ref.3	E1	E2	E3	E4	E5
PB-Ref.1	2							
PB-Ref.2		2						
PB			0.25	1	2	4	6	8
LR	16	16	16	16	16	16	16	16
PI	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
BR	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
HR	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Calcit	58.6	58.6	58.35	57.6	56.6	54.6	52.6	50.6

HDK	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CaO	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
颜料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
总计重量%	100	100	100	100	100	100	100	100
耐ht性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Bdt-30℃	4/4	4/4	5/5	3/3	1/1	1/1	1/1	1/1
剥离强度[N/cm]	9.3	9.7	10.2	10.5	10.1	9.5	9.8	9.4
损耗因子								
30℃	0.281	0.32	0.308	0.304	0.331	0.279	0.216	0.184
20℃	0.379	0.394	0.381	0.396	0.417	0.408	0.367	0.302
10℃	0.353	0.322	0.309	0.335	0.344	0.384	0.430	0.400
0℃	0.219	0.174	0.163	0.187	0.191	0.224	0.288	0.303
断裂模式	50%cf	50%cf	50%cf	75%cf	100%cf	100%cf	75%cf	50%cf

[0197] 表3,cf＝内聚破坏

[0198]

粘合剂层组成	Ref.4	Ref.5	Ref.6	E6	E7	Ref.7	E8	Ref.8	E9	Ref.9
PB-Ref.1										
PB-Ref.2										
PB	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LR	16	16	16	16	16	8	24	16	16	16
PI	13.2	0	2	8	12	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
BR	0	13.2	2	8	12	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
HR	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	3	6	18
Calcit	56.6	56.6	65.8	53.8	45.8	64.6	48.6	62.1	59.1	47.1
HDK	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CaO	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9

[0199]

颜料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
总计重量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐 ht 性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Bdt -30℃	5 / 5	6 / 6	6 / 6	1 / 1	1 / 1	3 / 5	1 / 1	5 / 5	1 / 1	5 / 5
剥离强度 [N/cm]	7.1	15.2	6.9	11.7	11.5	5.1	12.7	8	10.2	12.7
损耗因子										
30℃	0.226	0.435	0.364	0.273	0.244	0.324	0.243	0.269	0.295	0.303
20℃	0.338	0.440	0.434	0.392	0.35	0.373	0.387	0.334	0.375	0.495
10℃	0.392	0.268	0.279	0.367	0.386	0.267	0.422	0.314	0.336	0.331
0℃	0.292	0.130	0.134	0.24	0.28	0.152	0.267	0.208	0.215	0.18
断裂模式	100% cf	af	25% cf	100% cf	100% cf	af	100% cf	af	af	100% cf

[0200] 表4,cf＝内聚破坏,af.＝纯粘合破坏

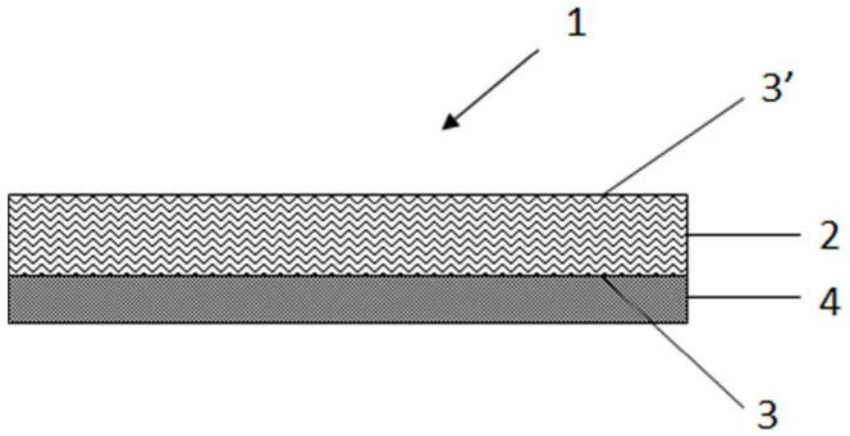


图1

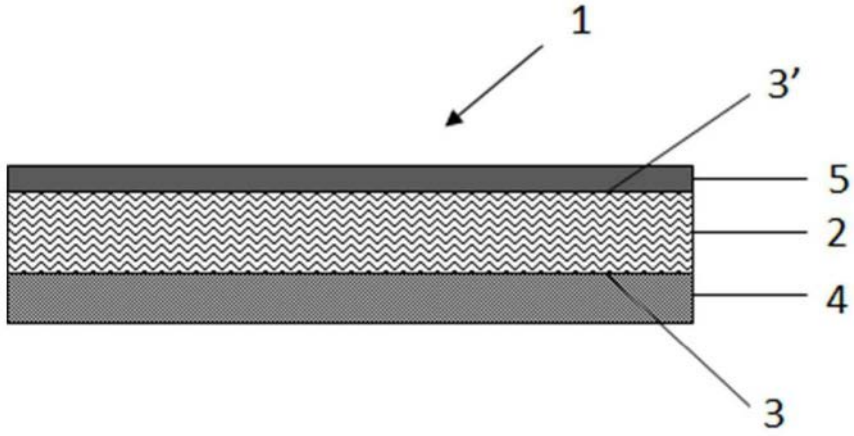


图2

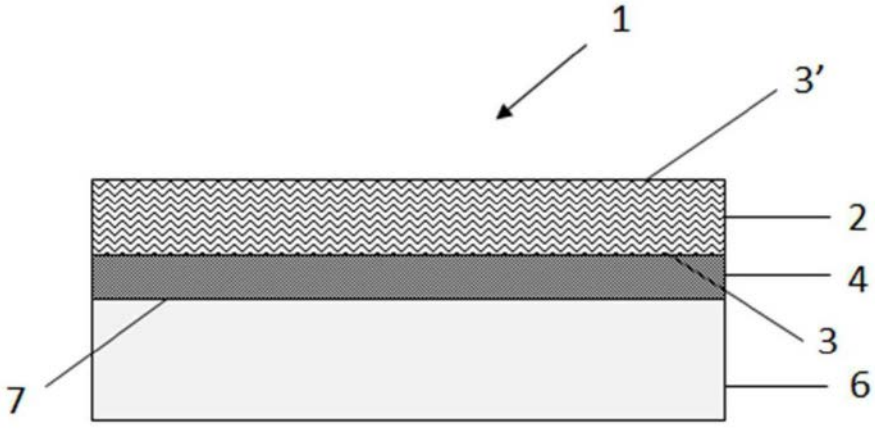


图3

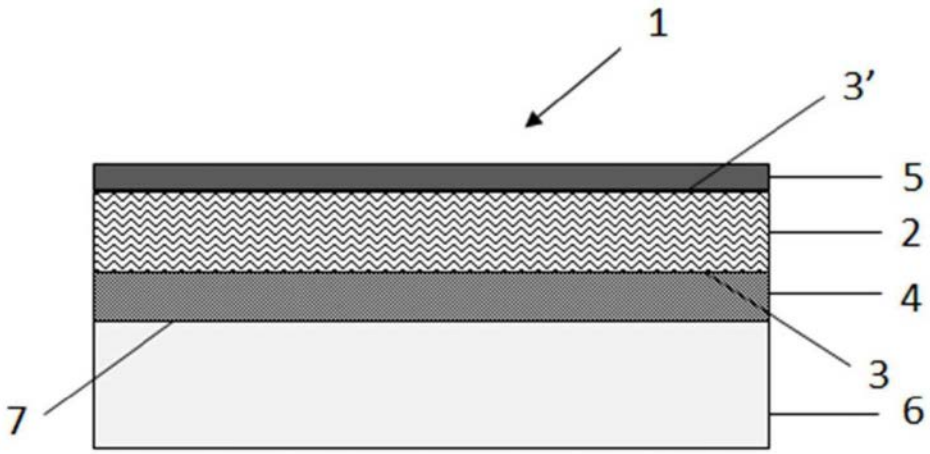


图4