



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 208 T2** 2007.03.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 490 427 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 208.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/23360**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 771 866.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/011536**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.07.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.02.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 7/04 (2006.01)**

C09D 201/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

205178 25.07.2002 US

265576 07.10.2002 US

(73) Patentinhaber:

Lord Corp., Cary, N.C., US

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**HALLADAY, R., James, Harborcreek, PA 16421,
US; Krakowski, Frank J., Erie, Pennsylvania
16509, US; Caster, Kenneth C., Apex, North
Carolina 27502, US; Troughton Jr., Ernest Barritt,
Raleigh, North Carolina 27606, US**

(54) Bezeichnung: **UNTER UMGEBUNGSBEDINGUNGEN GEHÄRTETE ÜBERZÜGE UND BESCHICHTETE KAUT-
SCHUKPRODUKTE DARAUS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische Lösungen mit einer niedrigen Viskosität als bei Umgebungstemperatur härtbare Beschichtungen, die auf Substrate wie kautschukartige Elastomere, starre Metalle oder biegsam-starre thermoplastische Substrate durch Streichen, Tauchen oder Spritzen aufgetragen werden, wodurch ein verbessertes Aussehen, eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Treibstoffen und eine verbesserte Ozonbeständigkeit des Substrats erhalten werden. Eine solche Beschichtung ist biegsam und kann werkseitig auf ein Originalgerät aufgetragen oder als Aftermarket-Beschichtung oder Reparaturlack bereitgestellt werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Schnell reagierende Dichtmittel, die durch Feuchtigkeit aushärtbar sind und weichgemachte, kautschukartige Polymere und reaktive Silane zusammen mit Katalysatoren enthalten, sind bekannt. Siehe beispielsweise U.S.-A-6,335,412, 5,051,463, 6,025,445 und 6,410,640. Ihre Rheologie und der Weichmacher machen diese Zusammensetzungen als streichfähige, zum Tauchen geeignete und spritzbare Beschichtungen und Weichmacher ungeeignet. Weil die Filmbeschichtungen von 25,4–127 μm (1–5 mil) dünn sind, wäre zu erwarten, dass der Weichmacher die Haftung und den Abrieb beeinträchtigt. Weiterhin verursachen in solchen Dichtmitteln verwendete Katalysatoren Probleme hinsichtlich der Topfzeit.

[0003] US-A-4,670,496 offenbart einen beschichteten Kautschukgegenstand mit einer Beschichtung, die ein organisches Lösungsmittel und ein Blend umfasst, das unvulkanisierten Dienkautschuk und modifiziertes EPDM umfasst.

[0004] Beschichtungen, bei denen der Auftrag durch Streichen, Tauchen und Spritzen erfolgt, erfordern Lösungen mit einer niedrigen Viskosität mit einer ausreichenden Topfzeit, so dass die Gelierung nicht erfolgt, sobald die Beschichtungszusammensetzung gegenüber der Atmosphäre offen ist. Beschichtungen, die eine Härtungsgeschwindigkeit aufweisen, durch die sie in einigen Stunden handtrocken sind, und eine ausreichende Topfzeit aufweisen, wären brauchbar.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung macht eine bei Umgebungstemperatur härtbare Beschichtung und beschichtete Gegenstände daraus in einer kautschukartigen, witterungsbeständigen Zusammensetzung mit einer hohen Dehnung verfügbar, die auf biegsame, elastomere Substrate für eine Vielzahl von Zwecken aufgetragen werden kann. Bevorzugte in der Zusammensetzung verwendete filmbildende Polymere ergeben eine Beständigkeit gegenüber Ozon, Ölen und Lösungsmitteln, und andere Ausführungsformen können zu Zwecken der Verbesserung des kosmetischen Aussehens des Substratkautschuks aufgetragen werden. Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung ist gegenüber einer Langzeit-Ermüdung durch Biegen beständig und ergibt eine hervorragende Haftung an biegsamen, elastomeren Substraten und weist im gehärteten Zustand eine Dehnung von wenigstens 100% als trägerloser Film auf.

[0006] Insbesondere macht die vorliegende Erfindung einen beschichteten Kautschukgegenstand mit einer Beschichtung verfügbar, die als Mischung von zwei Teilen aufgetragen und gehärtet ist, wobei die Beschichtung als ersten Teil (A) ein organisches Lösungsmittel, ein biegsames, filmbildendes Polymer, das eine T_g von weniger als 0°C und von 0 bis 20% einer Ungesättigtheit aufweist und funktionelle Gruppen enthält, die mit einer Härtungskomponente coreaktiv sind, und als zweiten Teil (B) von 25 bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des filmbildenden Polymers eine Silan-Härtungskomponente, die wenigstens eine silicongebundene Gruppe enthält, die bei Raumtemperatur mit der funktionellen Gruppe des filmbildenden Polymers coreaktiv ist, enthält, wobei die gehärtete Beschichtung eine Dehnung von wenigstens 100% aufweist.

[0007] Weiterhin macht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Bildung eines wärmeabgebenden Kautschukgegenstandes verfügbar, umfassend das durch Spritzen, Tauchen oder Streichen erfolgende Beschichten der Oberfläche eines geformten Elastomers mit einer bei Raumtemperatur härtenden Beschichtung auf der Grundlage von Lösungsmittel, die 20 Gew.-Teile bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile eines filmbildenden Polymers Metallteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 25 bis 100 μm in Beimischung mit 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, eines organischen Lösungsmittels, eines biegsamen, funktionalisierten, filmbildenden Polymers, das eine T_g von weniger als 0°C und eine Ungesättigtheit von 0 bis 20% und

bei Raumtemperatur mit dem Härtungsmittel in Teil (B) coreaktive Gruppen aufweist, umfasst, wobei Teil (B) 25 bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des filmbildenden Polymers eines Silan-Härtungsmittels enthält, das wenigstens eine siliconebundene, mit den Gruppen des filmbildenden Polymers coreaktive Gruppe enthält, wobei die gehärtete Beschichtung eine Dehnung von 100% oder mehr aufweist.

[0008] Bevorzugte Ausführungsformen gehen aus den jeweiligen Unteransprüchen hervor.

[0009] Die härtbare Beschichtungszusammensetzung ist eine Mischung aus zwei Teilen, wobei ein Teil eine Lösung eines funktionalisierten, filmbildenden Polymers enthält und der andere Teil die mit dem funktionalisierten Polymer coreaktive Härtungskomponente ergibt. Die Stabilität als vorgemischte, einteilige Lösung ist auf mehrere Monate beschränkt. Der härtbare Filmbildner und die härtende Komponente werden bei einem Gesamt-Feststoffgehalt von 4% bis 25% miteinander vermischt. Die Viskosität kann in Abhängigkeit von den ausgewählten Komponenten variieren und muss weniger als 20 000 mPas (20 000 cPs) (Brookfield) betragen, so dass die Beschichtung unter Bildung dünner Beschichtungen von 0,0254–0,508 µm (0,001–0,020 mil) gespritzt, gestrichen oder zum Tauchen verwendet werden kann.

[0010] Insbesondere umfasst die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung eine verdünnte, spritzbare Zusammensetzung, die einen Feststoffgehalt von 4 bis 25% in einer organischen Lösung beim wesentlichen Fehlen (< 1000 ppm) von Wasser und bei weniger als 1000 ppm freien Isocyanatgruppen und ohne einen Kondensationskatalysator enthält, wobei Teil (A) 100 Teile eines funktionalisierten, hydrophoben Filmbildners mit einer T_g von weniger als 0°C, (b) 25 bis 150 Teile einer coreaktiven Silan-Härtungskomponente auf 100 Gew.-Teile des Filmbildners als Rest wenigstens ein organisches Lösungsmittel für den Filmbildner enthält. Das Silan bindet chemisch an funktionellen Stellen des filmbildenden Polymers und härtet beim Kondensieren von hydrolysierbaren Gruppen bei der Einwirkung von Luft auf den beschichteten Gegenstand unter Bildung von Siloxanbindungen aus.

[0011] In einer anderen speziellen Ausführungsform weisen metallgefüllte, emissive, elastomere Beschichtungen ohne Kautschukbeschleuniger, die ohne Wärme härtbar sind, eine haltbare, witterungsbeständige Haftung und eine Langzeit-Wärmeabfuhr auf, wenn sie auf biegsame, polymere Substrate, insbesondere vulkanisierte Kautschukgegenstände, aufgetragen werden.

[0012] Die hier offenbarten bevorzugten Beschichtungen härten unter Umgebungsbedingungen und sind gegenüber Lösungsmitteln und Kraftstoffen beständig und weisen eine verstärkte Ozonbeständigkeit auf. Das verwendete gehärtete, filmbildende Polymer hat eine Lichtdurchlässigkeit oder Transparenz von wenigstens 90%, enthält im gehärteten Zustand eine Ungesättigtheit von nicht mehr als 90% und ergibt eine Matrix, durch die strahlende wärmereflektierende (emissive) und thermische Übertragungseigenschaften vom thermisch leitfähigen, aus Teilchen bestehenden Metall-Füllmittel eine signifikante Wärmemenge ablenken und ableiten können, wobei die Beschichtung permanent haftet und kein Spannungsreißen oder Reißen infolge Umwelteinflüssen und keine Versprödung erfährt. Solche Beschichtungen sind zur Beschichtung von geformten Kautschukgütern wie luftgefüllten oder nicht luftgefüllten Rädern und Reifen, Schläuchen, Riemen, Befestigungen und dergleichen insbesondere bei einer Verwendung neben heißen Körpern wie Motorblöcken oder anderen industriellen, Strahlungswärme emittierenden Komponenten brauchbar.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Funktionalisierter Filmbildner und Verfahren zur Funktionalisierung

[0013] Mit "hydrophob" ist gemeint, dass wenigstens 80% des filmbildenden Polymers von wasserunlöslichen Monomeren stammen. Filmbildner schließen die Polyoxyalkylen-Copolymere aus.

[0014] Hier verwendete funktionalisierte, elastomere Filmbildner härten mit der Härtungskomponente über eine oder mehrere Reaktionswege. Mischungen aus zwei verschiedenen funktionalisierten Filmbildnern sind geeignet, wobei jeder denselben oder einen verschiedenen Typ von funktionellen Gruppen am Polymer hat. Zum Beispiel funktioniert eine Mischung aus carboxyliertem, hydriertem Nitrilbutadien und Ethylen-Acryl-Polymer. Salzbildende Reaktionen und Kondensationsreaktionen können zwischen dem filmbildenden Polymer und der Härtungskomponente auftreten. Die Wechselwirkung zwischen der Härtungskomponente und den funktionellen Gruppen am filmbildenden Polymer umfassen elektrophile-nucleophile Wechselwirkungen. Funktionelle Gruppen am Filmbildner ergeben Härtungswege zwischen der Härtungskomponente und dem filmbildenden Polymer zusätzlich zum Härten des Polymers und der Härtungskomponente mit sich selbst und an den Beschichtungssubstraten. Am filmbildenden Polymer können funktionelle Gruppen bereitgestellt werden, etwa

durch eine Copolymerisation eines eine reaktive Gruppe tragenden Comonomers und durch verschiedene Verfahren, wodurch filmbildende Polymere durch die Einarbeitung von funktionellen Gruppen am Polymer nach der Polymerisation modifiziert werden.

[0015] Der Begriff "funktionalisiert" bedeutet (1), dass ein elektrophiler, nucleophiler, insbesondere ein aktiven Wasserstoff tragender Rest Teil eines ethylenisch ungesättigten Comonomers ist, das copolymerisiert wird, oder (2) eine elektrophile, nucleophile, insbesondere eine aktiven Wasserstoff tragende Verbindung Teil einer pfropfbindenden Verbindung oder eines ethylenisch ungesättigten Comonomers ist, das durch eine Nachpolymerisation an das filmbildende Grundpolymer pfropfgebunden wird, (3) eine Gruppe, die gegenüber einer aktiven Wasserstoffgruppe als Teil einer pfropfbindenden Comonomer-Verbindung reaktiv ist und durch eine Nachpolymerisation an das filmbildende Grundpolymer pfropfgebunden wird. Das Comonomer oder die gepfropfte Verbindung wird ionisch und/oder kovalent an die filmbildende Polymerstruktur gebunden und ergibt eine seitenständige Gruppe, die dazu fähig ist, mit der Härtungskomponente zu reagieren, die bei Umgebungstemperaturen damit coreaktiv ist.

[0016] Herkömmliche Wege zur Einarbeitung einer aktiven Wasserstoff tragenden, funktionellen Gruppe oder einer coreaktiven Gruppe in ein polymerisiertes, nichtfunktionelles Elastomer wie durch die Umwandlung einer funktionellen Gruppe tragenden Verbindung zu einer geeigneten Vorstufe einer funktionellen Gruppe oder durch die direkte Einarbeitung eines geeigneten Vorstufenrests können, wenn das Elastomer in Lösung oder im geschmolzenen Zustand vorliegt, mittels der "En"-Reaktion, bei der eine Übertragung von allylischem Wasserstoff auf ein Enophil, gefolgt von einer Kupplung von zwei ungesättigten Enden, erfolgt, oder mittels einer radikalischen Reaktion an einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder im geschmolzenen Zustand bewerkstelligt werden. Wenn das Polymer aber im geschmolzenen Zustand vorliegt, werden Mittel, die zum Verleihen einer hohen mechanischen Scherung fähig sind, wie ein Extruder, verwendet, um die gewünschte Reaktion zur Einarbeitung der umzuwandelnden funktionellen Gruppe oder zur direkten Einarbeitung eines geeigneten Vorstufenrests zu bewirken. Wenn die umzuwandelnde funktionelle Gruppe eine geeignete Vorstufe ist oder der direkte eingearbeitete Vorstufenrest mit Techniken wie einer Metallierung, gefolgt von einer Reaktion mit einem geeigneten Elektrophil, eingearbeitet wird, wird die Einarbeitung andererseits vorzugsweise bewerkstelligt, wenn das Polymer in Lösung ist.

[0017] Von den mehreren Verfahren, die zur Einarbeitung einer funktionellen Gruppe oder einer Vorstufe für eine funktionelle Gruppe verfügbar sind, sind diejenigen Verfahren, bei denen die Neigung besteht, dass eine einzige funktionelle Gruppe oder Vorstufeneinheit einer funktionellen Gruppe an jeder Einarbeitungsstelle eingearbeitet wird, wobei eine minimale Kupplung des Elastomerpolymers wie durch die En-Reaktion erfolgt, und das Verfahren, bei dem eine Metallierung, gefolgt von einer Reaktion mit einem Elektrophil erfolgt, bevorzugt. Wenn eine zu einer geeigneten Vorstufe umzuwandelnde funktionelle Gruppe in das Elastomer eingearbeitet wird, wird die Umwandlung der funktionellen Gruppe zum Vorstufenrest gewöhnlich auch bewerkstelligt, wenn das Polymer in Lösung ist. Im Allgemeinen kann jedes der Lösungsmittel, von denen bekannt ist, dass sie zur Herstellung solcher elastomerer Polymere in Lösung geeignet sind, zur Bewerkstelligung dieser Reaktionen oder Umwandlungen verwendet werden.

[0018] Es ist eine Vielzahl von Nachpolymerisierungs-Funktionalisierungstechniken bekannt, die zuvor nichtfunktionelle Additionspolymere mit nucleophilen oder elektrophilen Vernetzungs-Härtungsstellen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ergeben. Hydroxylgruppen sind brauchbare funktionelle Gruppen zur Bewerkstelligung der Vernetzungsreaktionen mit hier verwendeten Härtungskomponenten. U.S.-A-4,118,427 offenbart hydroxylhaltige, härtbare, flüssige Kohlenwasserstoff-Prepolymere durch das Ozonisieren eines gesättigten Kohlenwasserstoffpolymers mit einer hohen Molmasse wie Polyisobutylen oder Ethylen-Propylen-Kautschuk, gefolgt von einer Reduzierung des ozonisierten Materials beispielsweise durch die Verwendung von Reduktionsmitteln wie Diisobutylaluminiumhydrid zur Bildung des hydroxylhaltigen Polymers.

[0019] Eine Teilliste von nucleophilen Gruppen und/oder funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff, die in das filmbildende Polymer eingearbeitet werden können und mit durch elektrophile Gruppen substituierten Härtungskomponenten oder hydrolysierbaren Gruppen coreaktiv sind, sind Hydroxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Amino-, Phenol- und Carboxylgruppen. Beispielhafte elektrophile Gruppen, die in den Filmbildner eingearbeitet und mit durch nucleophile Gruppen substituierte Härtungskomponenten coreaktiv sind, sind Alkylhalogenid-, Benzylhalogenid-, Allylhalogenid-, Ester-, Ether-, Anhydridgruppen und dergleichen. Wenn das filmbildende Polymer eine seitenständige nucleophile Gruppe enthält, kann die entsprechende Gruppe an wenigstens einer Valenz des Siliciumatoms der Silan-Härtungskomponente auch eine Alkoxy-, Hydroxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Amino-, Phenol-, Glycido-, Carboxyl-, Oxiran-, Benzylhalogenid-, Allylhalogenid-, Alkylhalogenid-, Ester-, Ether- und/oder Anhydridgruppe einschließen.

(A) FUNKTIONALISIERTE COMONOMERE

[0020] Das hier verwendete härtbare, filmbildende Polymer kann durch eine Copolymerisation von elastomerbildenden Monomeren zusammen mit funktionalisierten Comonomeren oder durch die Reaktion eines Polymers mit einem eine funktionelle Gruppe enthaltenden Monomer oder einer reaktiven Verbindung gebildet werden. Die eingearbeitete reaktive Gruppe härtet anschließend das Polymer durch eine Reaktion der hier beschriebenen Härtungskomponente. Beim Härtungsverfahren werden Reaktionen einer vernetzenden Komponente mit einer aktiven Wasserstoff tragenden, funktionellen Gruppe oder einer gegenüber aktivem Wasserstoff reaktiven Gruppe, die mit der entsprechenden reaktiven, funktionellen Gruppe am Copolymer oder seitenständig zum Copolymer vernetzt. Es ist zweckmäßig, eine funktionelle, ein Comonomer tragende Gruppe bei der Polymerisation des filmbildenden Polymers einzuführen, wie üblicherweise praktiziert wird. Die verschiedenen Wege der radikalischen Additionspolymerisation, der anionischen Additionspolymerisation, des radikalischen Pfropfens, des Metathese-Pfropfens und des hydrolytischen Pfropfens sind im Fachgebiet bekannt. Die funktionelle Gruppen enthaltenden Polymere oder Copolymere umfassen Polymere, die durch ihre Hauptbestandteile gekennzeichnet sind, wie α -Olefin-Elastomere, Dienelastomere, hydrierte Dienelastomere, Fluorelastomere, vernetzbare α -Olefin-Copolymer-Elastomere, Acrylkautschuk, Acrylat- oder Methacrylat-Acrylat-Copolymere und Ethylen-Carboxylate etc.

[0021] Bevorzugte Beispiele für kautschukartige Copolymer-Elastomere umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, anionisch polymerisierte olefinische Elastomere. Beispiele für anionisch polymerisierte olefinische Kautschuke umfassen Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dienmonomer-Kautschuk, Polyisobutylen oder "Butylkautschuk" oder jedes andere Isoolefin-Polymer, das gegebenenfalls mit einem konjugierten Dien (wie Isopren) copolymerisiert ist und gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% eines α,β -ethylenisch ungesättigten Nitril- und/oder Styrol-Comonomers (wie Styrol und/oder ein alkylsubstituiertes Styrol) und dergleichen enthält. Besonders bevorzugte Elastomere umfassen Isobutylen-Isopren-Copolymer, Isobutylen-para-Methylstyrol-Copolymer und dergleichen.

[0022] Eine geeignete seitenständige funktionelle Gruppe mit aktivem Wasserstoff wird durch Verfahren zur Bildung von aminfunktionalisierten Ethylen-Propylen-Dienmonomer-Kautschuk (EPDM) durch das in U.S.-A-4,987,200 beschriebene Verfahren erhalten. Gleichermaßen können Isobutylen-Copolymere mit einer höheren Molmasse, die mit Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, unter Verwendung des in EP-A-325 997 beschriebenen Verfahrens hergestellt werden. Weiterhin kann jedes kommerziell verfügbare Polymer auf der Grundlage von Isobutylen, das eine niedrige Halogenkonzentration, typischerweise 0,5 bis 2,0 mol-%, enthält, mit einem Alkylamin bzw. einem Aminoalkohol kombiniert werden, um die funktionelle Amin- oder Hydroxylgruppe zu erzeugen.

[0023] Funktionalisierte Elastomere mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 1000 bis zu 200 000, die funktionelle Hydroxyl- und/oder Amingruppen enthalten, sind bekannt. Polyisobutylen mit Hydroxy am Kettenende wird üblicherweise hergestellt, indem Hydroxygruppen an den terminalen Positionen von kationisch polymerisiertem Isobutylen durch eine Dehydrochlorierung, Hydroborierung und Oxidation von Polyisobutylen mit Chlor am Kettenende eingeführt wird. Polyisobutylene mit Chlor am Kettenende, die durch eine kationische Polymerisation eines Isobutylen-Monomers erhalten werden, sind bekannt. Siehe Faust und Kennedy in "Living Carbocationic Polymerization: III. Demonstration of the Living Polymerization of Isobutylene", Polym. bull. 15: 317-23 (1986), wo eine lebende carbokationische Polymerisation von Isobutylen und das Quenchen der lebenden Rezeptur mit Methanol und anderen Reagenzien wie Aminen offenbart ist.

[0024] Verfahren zur Lebendpolymerisation, von denen einige in U.S.-A-5,350,819, 5,169,914 und 4,910,321 offenbart sind, sind bevorzugte Techniken zur Bildung des filmbildenden Polymers. Allgemeine Bedingungen, unter denen lebende Polymerisationen erreicht werden können, zum Beispiel unter Verwendung von Isobutylen, umfassen: (1) einen Initiator wie ein tertiäres Alkylhalogenid, einen tertiären Alkylether, einen tertiären Alkylester oder dergleichen, (2) einen Lewisäure-Coinitiator, der typischerweise ein Halogenid von Titan, Bor oder Aluminium umfasst, (3) einen Protonenfänger und/oder Elektronendonator, (4) ein Lösungsmittel, dessen Dielektrizitätskonstante unter Berücksichtigung der Auswahl der Lewisäure und des Monomers gemäß bekannter kationischer Polymerisationssysteme und des Monomers ausgewählt wird.

Terminale funktionelle filmbildende Polymere

[0025] Elektrophile Gruppen, nucleophile Gruppen, Gruppen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine aktive Wasserstoffgruppe oder mit aktiven Wasserstoffgruppen reaktive Gruppen tragen, können am Ende der hier brauchbaren filmbildenden Polymere eingearbeitet werden. Terminale Gruppen, die mit aktiven Wasser-

stoffgruppen an einer Härtungskomponente coreaktiv sind, sind brauchbar. Diese filmbildenden Polymere werden mit bekannten Verfahren hergestellt.

[0026] U.S.-A-5,448,100 offenbart ein sulfoniertes, telecheles Polyisobutylen, das durch die "inifer" (Initiator-Übertragungsmittel-)initiierte, carbocationische Polymerisation von Isobutylen mit einer Lewissäure unter Bildung eines Polymers, gefolgt vom endgültigen Quenchen mit Acetylsulfat und dem Ausfällen durch Abtreiben mit Dampf oder mit Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol oder Aceton hergestellt wird. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise in einem chlorierten Lösungsmittel, am meisten bevorzugt in einem Lösungsmittelgemisch, wie Methylenchlorid, Methylchlorid oder einer aliphatischen oder alicyclischen, fünf bis 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung. Bei der Lewissäure kann es sich beispielsweise um Bortrichlorid oder Titan-tetrachlorid oder ein anderes Metallhalogenid (einschließlich Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid oder ein Alkylaluminium) handeln. Das endgültige Quenchen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -90°C bis 0°C und am meisten bevorzugt bei der Polymerisationstemperatur oder der Zersetzungstemperatur des Komplexes. Das Stoffmengenverhältnis von Polyisobutylen zu Acetylsulfat beträgt vorzugsweise 1:1 oder mehr.

[0027] Ein anderes Beispiel, mit dem ein filmbildendes Polymer wie Polyisobutylen mit terminalen, aktiven, gegenüber einer Härtungskomponente reaktiven Wasserstoffgruppen erhalten wird, ist eine terminale Silangruppe, die eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe oder eine andere hydrolysierbare Gruppe trägt. Diese können durch einen bekannten Weg zur Dehydrohalogenierung einer terminalen, tertiären Kohlenstoff-Chlor-Bindung, gefolgt von einer Additionsreaktion mit einem ethylenisch ungesättigten Silan, der Reaktion eines Polymers mit einer terminalen, tertiären Kohlenstoff-Chlor-Bindung mit Allyltrimethylsilan unter Erhalt eines Polyisobutylen mit einer terminalen ungesättigten Gruppe und die anschließende Additionsreaktion zwischen der terminalen, ungesättigten Gruppe und einer Hydrosilanverbindung unter Verwendung eines Platin-Katalysators erhalten werden.

[0028] Als Hydrosilanverbindung können halogenierte Silane wie Trichlorsilan, Methylchlorosilan, Dimethylchlorosilan, Phenylchlorosilan, Alkoxysilane wie Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Methyl-diethoxysilan, Methyl-dimethoxysilan, Phenyl-dimethoxysilan etc; Acyloxysilane wie Methyl-diacetoxysilan, Phenyl-diacetoxysilan etc. und Ketoximsilane wie Bis(dimethylketoximat)methylsilan, Bis(cyclohexylketoximat)methylsilan etc. erwähnt werden. Von diesen sind halogenierte Silane und Alkoxysilane bevorzugt.

[0029] Solche Herstellungsverfahren sind beispielsweise in der japanischen Kokoku-Veröffentlichung Hei-4-69659, der japanischen Kokoku-Veröffentlichung Hei-JP-A-108928, der japanischen Kokai-Veröffentlichung Sho-JP-A-63-254149, der japanischen Kokai-Veröffentlichung Sho JP-A-64-22904 und der japanischen Patentveröffentlichung JP-A-2539445 beschrieben.

(i) Dienelastomere

[0030] Funktionalisierte, hydrierte Dien-Copolymere, die hier zur Verwendung als filmbildendes Polymer geeignet sind, sind Festphasen-Hochpolymere mit einer Molmasse von 50 000 und mehr, noch typischer von 200 000 bis 500 000, und sie enthalten nicht mehr als 10 Gew.-% konjugierte Diensegmente. Diese Polymere unterscheiden sich von flüssigen, funktionalisierten Oligomeren, wie den mit einer reaktiven Endgruppe funktionalisierten, flüssigen Polymeren, z.B. ATBN und CTBN, die hier nicht als das einzige filmbildende Polymer geeignet sind, aber mit einem filmbildenden Polymer mit einer höheren Molmasse (50 000 oder mehr) mischbar sind. Das ungesättigte, funktionalisierte Polymer zur Herstellung des hydrierten Beschichtungspolymers umfasst im Wesentlichen von 50 bis 85 Gew.-% konjugierte Dienmonomer-Einheiten, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer nichtkonjugierter, ethylenisch ungesättigter Monomereinheiten und 1 bis 20 Gew.-% eines funktionellen Comonomers oder pfropfgebundenen, eine reaktive Vernetzungsstelle tragenden Verbindung. Die bevorzugten konjugierten Dienmonomer-Einheiten stammen von 1,3-Butadienmonomer, und die nicht konjugiert ethylenisch ungesättigten Monomereinheiten stammen von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, die aus ungesättigten Acrylestern, Methacrylestern, Nitrilen wie Acrylnitril und Methacrylnitril und aromatischen Monovinyl-Kohlenwasserstoffen wie Styrol und Alkylstyrolen und Vinyliden-Comonomeren ausgewählt sind. Aromatische Divinyl-Kohlenwasserstoffe wie Divinylbenzol, Dialkenyl-Aromaten wie Diisopropenylbenzol fehlen vorzugsweise. Andere Comonomere umfassen Alkyl(meth)acrylate wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, Vinylpyridin und Vinylester wie Vinylacetat. Die bevorzugten funktionellen Comonomere sind aus ungesättigten Carbonsäuren und Estern davon, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Maleinsäure, ausgewählt. Die bevorzugte Glasübergangstemperatur der funktionalisierten Dienelastomer-Filmbildner darf 0°C nicht übersteigen und ist vorzugsweise niedriger als -25°C , damit in der Beschichtung eine Beständigkeit gegenüber einer Biegerissbildung/Ermüdung durch Biegen erhalten wird. Ein bevorzugter Emulsionspolymerlatex um-

fasst.

[0031] Carboxyl-Endgruppen können an Dienelastomer-Hochpolymeren, die eine Ungesättigtheit vom -C-CH=CH-C--Typ enthalten, durch Kettenspaltungsverfahren, bei denen ein Kautschukozonid gebildet wird, gebildet werden, und Aldehyd-Endgruppen werden mit einem Peroxid oder einer Persäure zu Carboxylgruppen oxidiert. Alternativ können Hydroxyl-Endgruppen am Kautschukozonid durch reduktive Techniken mittels einer katalytischen Hydrierung oder mittels Reduktionsmitteln wie Metallhydriden oder Borhydriden und dergleichen gebildet werden. Siehe beispielsweise das britische Patent Nr. 884,448. Auf vergleichbare Weise offenbart U.S.-A-4,118,427 flüssige, hydroxylhaltige, härtbare, flüssige Kohlenwasserstoff-Prepolymere durch die Ozonisierung eines gesättigten Kohlenwasserstoff-Polymers mit hoher Molmasse, wie Polyisobutylen oder Ethylen-Propylen-Kautschuk, gefolgt von einer Reduktion des ozonisierten Materials beispielsweise unter Verwendung von Reduktionsmitteln, vorzugsweise Diisobutylaluminiumhydrid, wodurch die oben aufgeführten hydroxylhaltigen, flüssigen Prepolymere mit einer wesentlich niedrigeren Molmasse als das Ausgangspolymer gebildet werden.

[0032] Eine Einarbeitung von Mercaptoalkohol oder Mercaptocarboxylaten als funktionalisierte Pfropfverbindungen ist zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung leicht anpassbar. Geeignete Hydroxymercaptane und/oder Mercaptocarbonsäureester enthalten Hydroxyl. NS-R-OH-Verbindungen umfassen diejenigen, in denen R eine lineare, verzweigte oder cyclische C_1-C_{36} -Alkylgruppe ist, die gegebenenfalls durch bis zu 6 weitere Hydroxylgruppen substituiert oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann. Geeignet sind Mercaptocarboxylate wie $HS(CHR_2)_n-(C(O)OR_3OH)_m$, wobei R_2 Wasserstoff oder eine C_1-C_6 -Alkylgruppe ist, R_3 eine lineare, verzweigte oder cyclische C_2-C_{36} -Gruppe ist, die gegebenenfalls durch bis zu 6 weitere Hydroxylgruppen substituiert oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, -OH vorzugsweise primär ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und m eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist.

[0033] Bevorzugte Hydroxymercaptane sind Mercaptoethanol, 1-Mercapto-3-propanol, 1-Mercapto-4-butanol, α -Mercapto- ω -hydroxyoligoethylenoxide, z.B. α -Mercapto- ω -hydroxyoctaethylenglycol oder die entsprechenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolyether. Mercaptoethanol und α -Mercapto- ω -hydroxyoligoethylenoxide sind bevorzugt. Bevorzugte Hydroxylgruppen enthaltende Mercaptocarbonsäureester sind Ester von Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptouttersäure mit Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Octaethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol und N-Methyldiethanolamin. Die entsprechenden Ester von Mercaptoessigsäure und 3-Mercaptopropionsäure sind besonders bevorzugt. Geeignete Typen von elastomeren, filmbildenden, mit der Mercaptoverbindung umgesetzten Grundpolymeren umfassen Polymere von Isobutylen, Chloropren, Polybutadien, Isobutylen/Isopren, Butadien/Acrylnitril, Butadien-Acrylat-Copolymere, S-B-Copolymere, Copolymere vom Butadien-Vinylidenchlorid-Acrylat-Typ. Verfahren zur Einarbeitung von Mercaptoverbindungen zur Herstellung eines funktionellen filmbildenden Polymers sind in U.S.-A-6,252,008 beschrieben. Der Kautschuk enthält im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene Hydroxylgruppen. Die Molmasse des in Lösung polymerisierten Dienkautschuks, der Hydroxylgruppen enthält, die gemäß dem Verfahren von U.S.-A-6,252,008 eingearbeitet sind, sollte in einem Bereich liegen, bei dem verdünnte Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 15% erhalten werden und spritzfähig, streichfähig oder zum Tauchen geeignet sind, wie eine M_n von 10 000 bis 200 000 (Gelpermeationschromatographie).

[0034] Es sind andere Wege zur Einarbeitung von OH-Gruppen in hier verwendete, geeignete filmbildende Polymere bekannt, wie durch Additionsreaktionen mit Formaldehyd, eine Umsetzung mit Kohlenmonoxid, gefolgt von einer Hydrierung, und einer Hydroborierung, gefolgt von einer Hydrolyse und Copolymerisation unter Verwendung von Silanen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Repräsentative Silan-Comonomere umfassen Vinylsilan oder Allylsilan mit einer reaktiven Silicongruppe, und es können Vinyltrichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Divinyldichlorsilan, Divinyldimethoxysilan, Allyltrichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Allyldimethylchlorsilan, Allyldimethylmethoxysilan, Diallyldichlorsilan, Diallyldimethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und γ -Metacryloyloxypropylmethyldimethoxysilan erwähnt werden.

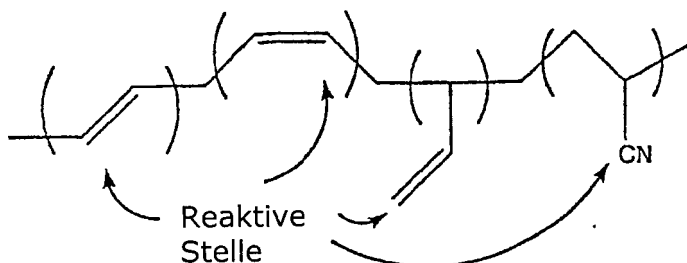
[0035] Das funktionalisierte Dienelastomer wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die am meisten bevorzugte Ausführungsform für Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung für eine Beschichtung auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels, ein funktionalisiertes Butadien-Acrylnitril-Copolymer, beschrieben, die Beschreibung betrifft aber gleichermaßen die Herstellung der Unzahl von anderen geeigneten funktionalisierten Dien-Copolymeren im Licht der hier aufgeführten Lehren. Nitrilelastomere bieten vorteilhafte Merkmale wie Biegsamkeit bei tiefer Temperatur, Öl-, Kraftstoff- und Lösungsmittel-Beständigkeit sowie gute Abrieb- und Wasserbeständigkeitsqualitäten, wodurch sie zur Verwendung in einer weiten Vielzahl von Beschich-

tungsanwendungen gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

[0036] Die vorliegende Erfindung wird am meisten bevorzugt mit einem funktionalisierten, hydrierten Nitrilkautschuk durchgeführt. Die Funktionalisierung von HNBR mit einer reaktiven Funktionalität ergibt kritisch befähigende Methoden zur Vernetzung der Beschichtungszusammensetzung und zum Erhalt eines wesentlichen Haftungsgrades an den Elastomersubstraten. Ohne eine ausreichende Haftung am Elastomersubstrat weisen Beschichtungen eine vorzeitige Biegerissbildung und/oder Delaminierung auf. Die funktionellen Gruppen für HNBR können gewöhnlich dahingehend klassifiziert werden, dass sie aktive Wasserstoffgruppen, ethylenisch ungesättigte Gruppen oder hydrolysierbare Gruppen enthalten. Eine Vernetzung kann durch die Addition von hier erwähnten Vernetzungskomponenten, durch die Einwirkung von Feuchtigkeit, Wärme (Infrarot, thermisch), durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlung in Abhängigkeit von der reaktiven Funktionalität, die in das Dien-Copolymer eingearbeitet wird, bewirkt werden. Einige funktionalisierte hier unten erwähnte HNBR-Ausführungsformen sind ohne zugegebenen Vernetzer selbsthärtend, und alle können mit geeigneten Vernetzungskomponenten, die zum funktionalisierten HNBR gegeben werden, wie Dinitrosobenzol, ZnO, γ -POM, Resole, ein multifunktionelles Amin, Isocyanate, Acrylate, Dicyandiamid, Dicarboximide und Formaldehyd-(oder UF-, MF-)Harze, ohne darauf beschränkt zu sein, gehärtet werden.

[0037] Als weiteres Beispiel kann ein funktionalisiertes HNBR auf eine Vielzahl von im Fachgebiet bekannte Arten hergestellt werden. Funktionelle Gruppen können unter Verwendung von funktionelle Gruppen enthaltenden Comonomeren oder unter Verwendung von zur Pfropfbindung geeigneten, funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen und durch eine Funktionalisierung von NBR unter Anwendung einer Metathese, gefolgt von einer Hydrierung des modifizierten NBR unter Erhalt eines funktionalisierten HNBR oder einer Umsetzung von NBR mit methylierten Phenolen, gefolgt von einer Hydrierung des modifizierten NBR unter Erhalt eines funktionalisierten HNBR, eingearbeitet werden.

[0038] Funktionalisiertes HNBR enthaltende, aktiven Wasserstoff tragende, funktionelle Gruppen sind bevorzugte vernetzbare Filmbildner in der härtbaren, emissiven Beschichtungszusammensetzung. Das Vorhandensein von ungesättigten Gruppen (d.h. Vinyl und disubstituierten Olefinen, Nitrilen) im NBR ergibt reaktive Stellen, an denen eine reaktive Funktionalität gebunden sein kann und die zur weiteren Vernetzung, nachträglichen Funktionalisierung des Polymers und für Pfropfreaktionen verwendet werden können. Diese reaktiven Stellen können entweder durch eine katalytische oder eine nichtkatalytische Chemie modifiziert werden. Durch eine solche Modifikation kann eine beliebige Anzahl von funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wie Epoxide durch eine Epoxidierung von olefinischen Stellen, eingeführt werden. Epoxide werden über ringöffnende Reaktionen leicht in andere funktionelle Gruppen umgewandelt. Zum Beispiel werden Glycole durch eine Ringöffnung mit einer Base, Glycolether mit Alkoxiden oder Phenoxiden, Alkohole mit Carbanionen oder Hydriden erzeugt. Darüber hinaus dienen Epoxide als vernetzbare Stellen, wobei eine dem Fachmann verfügbare Chemie eingesetzt wird. Viele andere funktionelle Gruppen können durch eine Reaktion der Rückgrat-Olefine eingeführt werden: Hydroformylierung (Aldehyde, Alkohole, Carbonsäuren), Hydrocarboxylierung (Carbonsäuren), Hydroveresterung (Ester), Hydrosilylierung (Silane), Hydroaminierung (Amine), Halogenierung (Halogene), Chlorsulfonierung (Chlor, Sulfonsäuren), Hydroborierung (Borane, Alkohole, Amine). Beispiele für solche Umwandlungen sind von Tremont (M. P. McGrath, E. D. Sall, S. U. Tremont "Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes", Chem. Rev. 1995, 95, 381) angegeben worden. Die Nitrilgruppe von NBR-Elastomeren kann durch eine Umsetzung mit Alkoholen in einem säurekatalysierten Verfahren auch in ein Amid und mittels einer Hydrolyse in Carbonsäuren umgewandelt werden.



[0039] Die Vernetzung kann durch die Zugabe einer vernetzenden Komponente, Feuchtigkeit, Wärme, UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung bewirkt werden. In Abhängigkeit von der an HNBR gebundenen reaktiven Funktionalität und dessen vorgesehener Verwendung können geeignete Vernetzungskomponenten wie Dinitrosobenzol, ZnO, γ -POM, Resole, ein multifunktionelles Amin, Isocyanate, Acrylate und Dicyandiamid zum funktionalisierten HNBR gegeben werden. Besonders bevorzugte Vernetzungskomponenten sind diejenigen Komponenten, von denen im Fachgebiet bekannt ist, dass sie gute Bindungen an elastomere Gegenständen

de ergeben. Diese Komponenten umfassen DNB, ZnO und QDO, und sie können zugegeben werden, um die Haftung der funktionalisierten HNBR an einer weiten Vielzahl von elastomeren Materialien zu verstärken.

[0040] Die in das Dien-Elastomer eingearbeitete reaktive Funktionalität umfasst als nicht einschränkende Beispiele für die oben erwähnten funktionellen Gruppen phenolisches OH, aliphatisches OH, ein Amin, Isocyanat, Epoxy, Acrylat, Silylether, Silylchloride, Anhydride, Maleinsäureimide und Diels-Alder-Dienophile.

[0041] Die zweckmäßigen Härtungskomponenten und Hilfsmittel für die Härtungsreaktionen sind in der Literatur und den Patenten des Standes der Technik auf dem Gebiet der Klebstoffe und Beschichtungen zum Härten der R. F. dieser Erfindung wohlbekannt. Wenn die funktionelle Gruppe am Polymer beispielsweise Phenol ist, sind ein Isocyanat, ein Dicarboximid, eine Formaldehyd-Quelle und Resole geeignete Härtungskomponenten, die zum Vernetzen des phenolfunktionalisierten HNBR brauchbar sind. Gleichmaßen können aminfunktionalisierte HNBR unter Verwendung beispielsweise eines Isocyanats oder Dicarboximids, einer Formaldehyd-Quelle und Resolen vernetzt werden. Ein epoxyfunktionalisiertes HNBR kann mit zweckmäßigen Amin- und Dicyandiamid-Komponenten vernetzt und gehärtet werden, wie im Fachgebiet der Epoxy-Klebstoffe und Beschichtungen bekannt ist. Isocyanatfunktionalisiertes HNBR ist besonders interessant, weil es mit Feuchtigkeit oder durch die Zugabe anderer Härtungsmittel wie einem Amin oder Polyolen vernetzt oder gehärtet werden kann. Eine Einarbeitung des Isocyanats als Teil des HNBR ist besonders wünschenswert, weil dadurch die Menge des freien, monomeren und daher flüchtigen Isocyanats, über dessen Gesundheits- und Sicherheitsprobleme berichtet wurde, vermindert wird. Ein latentes isocyanatfunktionalisiertes HNBR kann durch eine Umsetzung eines aminfunktionalisierten HNBR (oder NBR) mit einem Diarylcarbonat hergestellt werden, wodurch ein urethanfunktionalisiertes HNBR (oder NBR) erhalten wird. Durch ein thermisches Cracken des Urethans wird das isocyanatfunktionalisierte HNBR (oder NBR) gebildet (siehe zum Beispiel: K. Kothandaraman, A. S. Nasar "The Thermal Dissociation of Phenol – Blocked Toluene Diisocyanate Crosslinkers", J. M. S – Pure Applied Chem. 1995, A32, 1009; D. A. Wicks, Z. W. Wicks, "Blocked Isocyanates III: Part A. Mechanisms and Chemistry", Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148; S. Mohanty, N. Krishnamurti, "Synthesis and Thermal Deblocking of Blocked Diisocyanate Adducts", Eur. Polym. J. 1998, 34 (77). Die Anhydridfunktionalität des filmbildenden Polymers kann an Härtungskomponenten mit Aminfunktionalität binden. In anderen Ausführungsformen können Silylether und Chlorsilane zum Vernetzen des filmbildenden Polymers verwendet werden.

[0042] Beispielhafte Einzelheiten der oben erwähnten Pflöpfverfahren zur Einarbeitung von funktionellen Gruppen in ein filmbildendes Elastomer sind die Schmelzverarbeitung eines geschmolzenen filmbildenden Elastomers mit einem polyfunktionellen, zur Pflöpfbindung geeigneten Material wie einem polyfunktionellen Acrylat, einem maleierten Polybutadien und Metallsalzen von difunktionellen Acrylaten. Zum Beispiel kann ein Olefinelastomer wie EPDM in einer Zweiwalzenmühle mit 5 Teilen eines Säurefängers wie Zinkoxid, 1 Teil Stearinsäure, einem Antioxidans und einem Peroxid mastiziert werden, gefolgt von der Zugabe von 5 bis 10 Teilen einer mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindung wie einem Trimethylolpropantriacyrlat, einem maleierten flüssigen Polybutadien oder Zinkdiacrylat zur Schmelzwalze.

[0043] Funktionalisiertes HNBR kann durch die oben erwähnte Metathese, gefolgt von einer Hydrierung des modifizierten NBR unter Erhalt eines funktionalisierten HNBR und (2) die Umsetzung von NBR mit methylolierten Phenolen, gefolgt von einer Hydrierung des modifizierten NBR unter Erhalt eines funktionalisierten HNBR, hergestellt werden.

[0044] Ein neues Verfahren zur Einarbeitung einer reaktiven, seitenständigen, funktionellen Gruppe wie einer Carboxy-, Anhydrid-, Hydroxyfunktionalität in ein NBR-Elastomer ist wie folgt:

Eine direkte Funktionalisierung eines beliebigen geeigneten ungesättigten, hier verwendbaren filmbildenden Polymers und insbesondere von NBR wird unter Verwendung der Olefinmetathese-Chemie bewerkstelligt. Hier werden die olefinischen C=C-Doppelbindungen mit einem Katalysator und einem Monomer umgesetzt. Der Olefinmetathese-Katalysator muss dazu fähig sein, Metathesereaktionen in Gegenwart von funktionellen Nitrilgruppen zu katalysieren. Beim Monomer kann es sich um jedes Cycloolefin, Olefin oder α,ω -Dien handeln, das eine Olefinmetathesereaktion (z.B. eine ringöffnende Metathesepolymerisation [ROMP], eine Kreuzmetathese, eine ringöffnende Kreuzmetathese und eine acyclische Dienmetathesepolymerisation [ADMET]) eingehen kann. Diese Monomere werden mit Gruppen derivatisiert, die eine Funktionalität tragen (z.B. Carbonsäuren, Amidien, Estern, Anhydriden, einem Epoxy, einem Isocyanat, einem Silyl, Halogenen, einem Diels-Alder-Dien und Dienophilen etc.), wodurch Härtungsstellen für sekundäre Vernetzungsreaktionen des gehärteten Films erhalten oder dem Polymer neue Eigenschaften verliehen werden. In kinetischer Hinsicht greift der Metathesekatalysator wahrscheinlich zuerst die Vinyl-C=C-Bindungen an, wobei durch deren niedrige Konzentrationen im HNBR-Copolymer ein Angriff auf die Rückgrat-C=C-Doppelbindung kompetitiv wird. Ein solcher Angriff auf die Ungesättigtheit des Rückgrats bewirkt wahrscheinlich einen Abfall der Molmasse des NBR, wo-

bei dem Ausmaß eines solchen Vorgangs aber durch die Verwendung hoher Verhältnisse von NBR zum Katalysator minimiert werden kann. Nach der Reduktion des modifizierten NBR unter Verwendung beispielsweise der oben erwähnten katalytischen Hydrierungsverfahren wird ein reaktives, modifiziertes HNBR-Polymer erhalten. Das Polymer kann unter Verwendung von Feuchtigkeit, einem ausgewählten Härtungsmittel oder einer externen Energiequelle (UV oder Elektronenstrahl) vernetzt werden. Ein besonders bevorzugter Vorteil der Metathesekatalyse besteht darin, dass sie ein einzigartiges Mittel zur Einführung einer reaktiven Funktionalität in NBR unter milden Bedingungen in Wasser oder in einem Lösungsmittel ergibt. So kann sogar NBR-Kautschuk mit einer reaktiven Funktionalität modifiziert werden, ohne dass der Latex durch den Metathesekatalysator destabilisiert wird. Dieses Merkmal ermöglicht die Funktionalisierung einer Vielzahl von bekannten NBR-Polymeren in Lösung oder als wässrige Dispersionen und von Latices (Polymerisat auf der Grundlage von Wasser), gefolgt von einer Hydrierung unter Erhalt funktionalisierter HNBR.

Hydrierte Dienpolymere mit einer protischen Gruppe am Kettenende

[0045] Hydrierte Dienpolymere mit Hydroxy oder Carboxy am Kettenende sind allein oder in Blends mit filmbildenden Polymeren mit einer hohen Molmasse (einer M_n von 10 000 oder mehr) auch als härtpolymere, in der emissiven Beschichtung der vorliegenden Erfindung verwendeter Filmbildner geeignet. Im Wesentlichen gesättigte, polyhydroxylierte Polydien-Polymere sind bekannt und kommerziell verfügbar. Diese stellen anionische, polymerisierte, konjugierte Dien-Kohlenwasserstoffe wie Butadien oder Isopren mit Lithiuminitiatoren und mit OH-Gruppen am Kettenende dar. Die Verfahrensschritte sind bekannt, wie in U.S.-A-4,039,593 beschrieben ist, siehe Re. 27,145 und 5,376,745 bezüglich der Herstellung von polyhydroxylierten Polydien-Polymeren. Solche Polymere sind mit einem Dilithiuminitiator wie der Verbindung, die durch die Umsetzung von 2 mol sec-Butyllithium mit 1 mol Diisopropylbenzol gebildet wird, hergestellt worden. Eine solche Polymerisation von Butadien ist in einem Lösungsmittel durchgeführt worden, das aus 90 Gew.-% Cyclohexan und 10 Gew.-% Diethylether besteht. Das Stoffmengenverhältnis des Diinitiators zum Monomer legt die Molmasse des Polymers fest. Das Polymer ist mit 2 mol Ethylenoxid verkappt und weist am Kettenende 2 mol Methanol auf, wodurch Dihydroxypolybutadien erzeugt wird. Das hydroxylierte Polydien-Polymer wird hydriert, wobei im Wesentlichen alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen gesättigt werden. Die Hydrierung ist von den Fachleuten mit etablierten Verfahren durchgeführt worden, die eine Hydrierung in Gegenwart solcher Katalysatoren wie Raney-Nickel, Edelmetallen wie Platin und dergleichen, löslichen Übergangsmetallkatalysatoren und Tankatalysatoren wie in U.S.-A-5,039,755 einschließen. Geeignete polyhydroxylierte Polydiene sind diejenigen, die von der Shell Chemical Company in den USA unter der Handelsbezeichnung KRATON LIQUID® POLYMERS, Produkte der Serie HPVM 2200 und von ATOCHEMIE unter der Marke PolyBD® erhältlich sind. Die Polymere mit hoher Molmasse, die in Blends mit den hydrierten Hydroxybutadien-Polymeren verwendbar sind, sind nicht eingeschränkt und umfassen zum Beispiel das oben erwähnte carboxymodifizierte, chlorierte Polyethylen, chloriertes Polyethylen, Polymere von Epichlorhydrin, Ethylen-Acryl-Copolymere, SBR, SBS, Nitrilkautschuk (NBR), SIBS, EPDM, EPM, Polyacrylate, halogeniertes Polyisobutylen und Polypropylenoxid und andere hier erwähnte und bekannte. Der Gewichtsanteil des flüssigen, hydrierten Polybutadienpolyols zum Filmbildner mit einer hohen Molmasse ist dahingehend begrenzt, dass der Prozentwert der Ungesättigtheit in der Kombination insgesamt weniger als 20%, vorzugsweise weniger als 10% beträgt. Daher ist, wenn Mischungen des hydrierten Polydienpolyols mit ungesättigten Hochpolymeren ($M_n > 50\,000$) wie SBR, NBR und dergleichen hergestellt werden, der Anteil des ungesättigten Polymers dahingehend eingeschränkt, dass ein Gesamt-Sättigungsgrad von wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90% aufrechterhalten wird. Modifizierte chlorierte Polyolefine können diejenigen einschließen, die mit einer Säure- oder Anhydridgruppe modifiziert sind. Einige Beispiele für modifizierte chlorierte Polyolefine sind in U.S.-A-4,997,882 (Spalte 1, Zeile 26, bis Spalte 4, Zeile 63), 5,319,032 (Spalte 1, Zeile 53, bis Spalte 2, Zeile 68) und 5,397,602 (Spalte 1, Zeile 53, bis Spalte 2, Zeile 68) beschrieben. Die chlorierten Polyolefine haben vorzugsweise einen Chlorgehalt von 10 bis 40 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Ausgangs-Polyolefins. Ein geeignetes Beispiel für ein modifiziertes chloriertes Polyolefin ist das modifizierte chlorierte Polyolefin, das einen Chlorgehalt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des nicht mit einem Amin neutralisierten Polyolefins, und eine Säurezahl im Bereich von 50 bis 100 hat.

Hydrierte Block-Copolymere

[0046] Geeignete, anpassbare Filmbildner gemäß der vorliegenden Erfindung sind hydrierte Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymere, hydrierte Styrol-Isopren-Styrol-Block-Copolymere, die gemäß den hier oben offenbarten Verfahren modifiziert sind, für chloriertes Polyethylen angepasst sind und ansonsten eine Härtungsfunktionalität am Block-Copolymer zur Wechselwirkung mit dem Härtungsmittel ergeben. Einige elastomere, Carboxylgruppen enthaltende Block-Copolymere sind kommerziell erhältlich. Diejenigen Block-Copolymere, die eine Ungesättigtheit von mehr als 20% enthalten, können nach bekannten Hydrierungsverfahren ein-

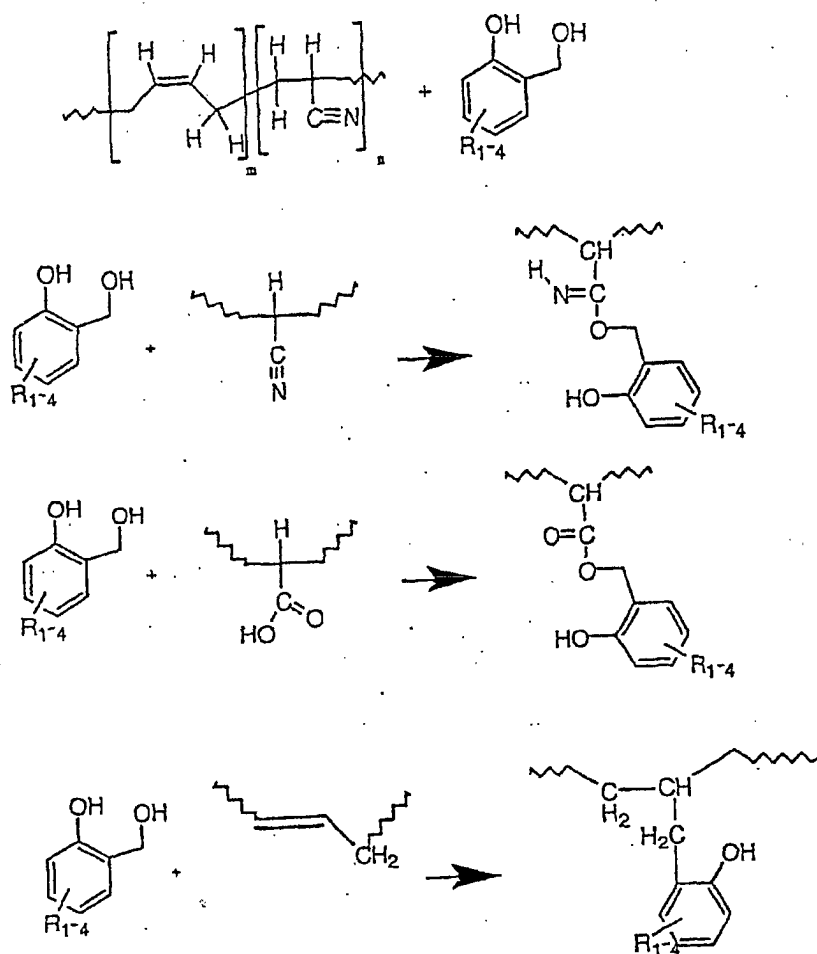
schließlich hier aufgeführter Verfahren hydriert werden.

Elastomer mit Phenolfunktionen

[0047] Eine Funktionalisierung von HNBR mit einer Phenolfunktionalität kann durch die Vereinigung eines methylierten Phenols und des NBR, gefolgt von einer Hydrierung der phenolmodifizierten NBR-Zwischenstufe, durchgeführt werden. Methylierte Phenole können mit NBR und NBR-Copolymeren mittels einer Vielzahl von chemischen Reaktionen kovalente Bindungen bilden, wie in der Literatur beschrieben ist [A. Knop und L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance", Springer-Verlag, New York 1985, Kapitel 19, S. 288–297].

[0048] Verschiedene bekannte, gegenüber Isocyanat reaktive, funktionelle Gruppen können in ein funktionalisiertes elastomeres, filmbildendes Polymer eingearbeitet werden. Die oben erwähnten Elastomere mit Carboxy-Funktionalität, Hydroxy-Funktionalität und Aminfunktionalität sind am leichtesten anpassbar. Funktionelle Comonomere sind – wie Comonomere mit Carboxy-Funktionalität – leicht dahingehend anpassbar, dass sie ein Copolymer eines carboxylierten, hydrierten Nitrilkautschuks bilden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann der funktionalisierte, hydrierte Nitrilkautschuk als Polymer definiert werden, das wenigstens ein Dienmonomer, ein Nitrilmonomer und eine funktionelle Gruppe tragende Verbindung wie ein Comonomer oder eine funktionelle Gruppe enthaltende Vernetzungskomponente oder eine Kombination davon umfasst. Wenn die Abkürzung HNBR hier verwendet wird, gilt als vereinbart, dass dieser Begriff sich auf Kautschuke bezieht, die ein von 1,3-Butadien verschiedenes Dienmonomer und von Acrylnitril verschiedene Comonomere einschließen können, sofern nichts anderes speziell aufgeführt ist. Es ist auch wichtig, darauf hinzuweisen, dass zusätzliche Monomere zusammen mit dem Dienmonomer polymerisiert oder daran gepfropft werden können, um das funktionalisierte HNBR zu bilden. Die zusätzlichen Monomere können beispielsweise wenigstens eine funktionelle Gruppe zur Erleichterung der Vernetzung ergeben.

[0049] Eine Funktionalisierung von HNBR mit phenolischer Funktionalität kann mit dem ungesättigten, nicht hydrierten Polymer oder einem partiell hydrierten XHNBR-Polymer (Hydrierungsgrad 80–97%) durch die Zugabe von Methylolphenol oder einem Etherderivat unter Wärme und gegebenenfalls durch eine geeignete Lewisäure katalysiert erfolgen. Vorzugsweise wird eine blockierende Ethergruppe an der Methylolphenol-Verbindung bereitgestellt, wodurch die Leichtigkeit der Nachreaktions-Hydrierung gefördert wird. Eine Addition kann über die Nitril- oder die Carboxylgruppen durch eine Esterbildung oder mittels der oben erwähnten Addition an Allylstellen erfolgen. Vorzugsweise kann eine Metathesereaktion einer ethylenisch ungesättigten, eine Phenolgruppe tragenden Verbindung in einem Lösungsmittel oder in Wasser erfolgen. Alternativ kann ein methylierter Phenylether oder ein methyliertes Phenol, der bzw. das ein Olefin trägt, mit NBR metathesiert werden, gefolgt von einer Hydrierung. Das NBR mit Phenolfunktionalisierung wird anschließend hydriert. Eine Methylierungsreaktion kann unter Verwendung eines NBR oder HNBR mit Phenolfunktionalisierung durchgeführt werden, wodurch eine methylierte Phenolfunktionalität im NBR oder HNBR erzeugt wird. Methylierte Phenole können mit NBR und mit NBR-Copolymeren durch eine Vielzahl von chemischen Reaktionen kovalente Bindungen bilden, wie in der Literatur aufgeführt ist. Siehe A. Knop und L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance", Springer Verlag, New York 1985, Kapitel 19, S. 288–297. Die folgenden Strukturdiagramme veranschaulichen die Funktionalisierung mit einer repräsentativen, ein Phenol tragenden Verbindung.



[0050] Obwohl es möglich ist, jedes beliebige methylierte Phenol mit NBR zu kombinieren, sind monomethylierte Phenole besonders bevorzugt. Die Kombination von monomethylierten Phenolen mit NBR-Polymeren ergibt NBR-Produkte mit Phenolfunktionalisierung, die stabil sind. Nach einer Hydrierung des phenolmodifizierten NBR mit im Fachgebiet bekannten Verfahren (z.B. einer katalytischen Hydrierung) wird ein stabiles phenolmodifiziertes HNBR-Copolymer erhalten. Das HNBR-Copolymer mit Phenolfunktionalität kann mit einer Vielzahl von wohlbekannten Vernetzungsmitteln für Phenolharze einschließlich derjenigen, die aus der Klasse der chemischen Verbindungen der Dicarboximide, einem Isocyanat und einer Formaldehyd-Quelle (para-Formaldehyd, γ-POM, Hexamethylenamin, Phenolharze oder veretherte Phenole) ausgewählt sind, vernetzt werden.

[0051] HNBR mit Phenolfunktionalität, das zuerst zur Herstellung eines Polymers mit Phenolfunktionalität über ein Phenolmonomer mit einem methylierten BNR/HNBR mit Phenolfunktionalität dient, kann durch im Fachgebiet bekannte Verfahren hergestellt werden. Das NBR/HNBR mit Phenolfunktionalisierung kann entweder über das monomethylierte Phenol oder mittels einer das ungesättigte Monomer mit dem ungesättigten NBR einschließenden Metathese hergestellt werden. Bei dem mittels Metathese hergestellten methylierten NBR/HNBR mit Phenolfunktionalisierung wird ein methyliertes phenolisches Monomer mit NBR eingesetzt. Diese Materialien sind nicht nur als Beschichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung, sondern auch als Komponenten von Elastomer/Metall-Klebstoffen, autophoretische Materialien, RFL-Tauchbädern und Reaktiv-Härtungsmitteln (z.B. Epoxylebstoffen) brauchbar, wobei ihre einzigartigen Härtungs-, filmbildenden, Metallhaftungs- und Verträglichkeitseigenschaften ausgenutzt werden. Methylierte NBR/HNBR mit Phenolfunktionalisierung sind zur Selbsthärtung (d.h. ohne externes Härtungsmittel) fähig. Methylierte NBR/HNBR-Derivate mit Phenolfunktionalisierung sind zur Härtung mit anderen Beschichtungskomponenten wie phenolischen Novolaken, gegenüber aktivem Sauerstoff reaktiven oder aktiven Wasserstoff enthaltenden Vernetzungsmitteln und Kautschuk/Elastomer-Schlagfestmachern fähig. Methyliertes HNBR mit Phenolfunktionalisierung kann mit bekannten Vulkanisierungsmitteln für Kautschuk verwendet werden. Die Vulkanisierungsreaktion basiert auf der Bildung entweder eines Chinonmethids oder eines benzyllischen Carbeniums, das durch eine thermische oder katalytische Aktivierung der methylierten Phenole gebildet wird. Die Chinonmethid-Zwischenstufe reagiert durch eine Abspaltung von allylischem Wasserstoff. Alternativ können methylierte Phe-

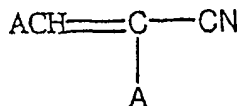
nole unter sauer katalysierten Bedingungen reaktive Benzylcarbeniumionen erzeugen, die mit ungesättigten Polymeren im Substrat reagieren.

[0052] HNBR mit Isocyanat-Funktionalisierung können mit Feuchtigkeit und beim Kontakt mit Silanen mit Carboxy-, Amin- oder Polyolfunktionalisierung vernetzt oder gehärtet werden. Eine Einarbeitung des Isocyanats als Teil des HNBR ist besonders wünschenswert, weil dadurch die Menge an freien, monomeren Isocyanatgruppen und daher an flüchtigem Isocyanat, dessen Gesundheits- und Sicherheitsproblemen bekannt sind, vermindert wird. HNBR mit Maleinsäureimid-Funktionalisierung kann entweder durch die Michael-Additionsreaktionen mit geeigneten härtenden, nucleophilen Gruppen am Silan-Härtungsmittel vernetzt werden. Ethylenisch ungesättigtes HNBR mit Acrylatfunktionalität kann sowohl radikalisch als auch mittels UV und Elektronenstrahlen gehärtet werden. HNBR mit Anhydridfunktionalität kann unter Verwendung von Aminen und im Fachgebiet beschriebenen Komponenten wie Silanen mit Epoxylfunktionalität gehärtet werden. Silylether und -chloride sind feuchtigkeitshärtend.

[0053] Zum Erhalt des ethylenisch ungesättigten, nitrilkonjugierten Dienkautschuks mit hoher Sättigung wird der Nitrilkautschuk mit herkömmlichen Mitteln hydriert. Gewöhnlich kann jedes der zahlreichen bekannten Verfahren zur Hydrierung angewandt werden, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, einer Hydrierung in Lösung und einer Oxidations/Reduktions-Hydrierung. Die Hydrierung dient zur Sättigung von wenigstens 80% der ungesättigten Bindungen des Kautschuks. Wenn der Sättigungsgrad weniger als 80% beträgt, ist die Wärmebeständigkeit des Kautschuks niedrig. Der mehr bevorzugte Sättigungsgrad des Kautschuks beträgt 95–99,99%.

[0054] Die bevorzugten konjugierten Dienmonomere, die zur Herstellung der carboxylierten, weiter hydrierten Acrylnitril-Butadien-Copolymere brauchbar sind, können beliebige der wohlbekannten konjugierten Diene einschließlich von Dienen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,4-Hexadien, 1,3-Heptadien, Piperylen und Isopren sein, ohne darauf beschränkt zu sein, wobei 1,3-Butadien gegenwärtig bevorzugt ist.

[0055] Die ungesättigten Nitrilmonomere, die unter Bildung eines carboxylierten Acrylnitril-Dien-Copolymers copolymerisiert werden, entsprechen typischerweise der folgenden Formel:



wobei jedes A Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für A-Gruppen umfassen ein Alkyl und ein Cycloalkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, Octyl, Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl etc., und Aryle wie Phenyl, Toly, Xyl, Ethylphenyl, t-Butylphenyl etc. Acrylnitril und Methacrylnitril sind die gegenwärtig bevorzugten ungesättigten Nitrile.

[0056] Das HNBR der vorliegenden Erfindung umfasst auch eine funktionelle Gruppe, die Monomere enthält, die in das Rückgrat des HNBR polymerisiert sind, oder eine funktionelle Gruppe, die Verbindungen enthält, die an das HNBR gepfropft wurden, oder eine Kombination davon.

[0057] Gegebenenfalls werden Carboxygruppen enthaltende Monomere in den Kautschuken der vorliegenden Erfindung verwendet. Carboxylgruppen stammen von α,β -ungesättigten Monocarbonsäure-Monomeren mit 3 bis 5 C-Atomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure, und/oder anderen bekannten Carboxygruppen enthaltenden Monomeren wie, ohne darauf beschränkt zu sein, α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 5 oder 6 C-Atomen, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Die gebundene ungesättigte Carbonsäure kann in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% des Copolymers vorhanden sein, wobei diese Menge eine entsprechende Menge des konjugierten Diolefins ersetzt. Vorzugsweise ist das Monomer ein ungesättigtes Carbonsäurederivat (z.B. Ester, Amide und dergleichen). Funktionen der Carboxylgruppen enthaltenden Monomere umfassen die Verfügbarkeit als Vernetzungsstelle und eine Verstärkung der Haftung.

[0058] Darüber hinaus können funktionalisierte Comonomere in das Rückgrat des HNBR-Copolymers polymerisiert werden. Beispiele für die funktionellen, ethylenisch ungesättigten Monomere, die mit den Nitrilmonomeren und den konjugierten Dienmonomeren copolymerisierbar sind, sind: Hydrazidylgruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere, Aminogruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere, Thiolgruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere, ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure und deren Salze, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren wie verschiedene Acrylate, zum Beispiel Methylacrylat und Butylacrylat, Alkoxyalkylester von ungesättigten Carbonsäuren

wie Methoxyacrylat, Ethoxyethylacrylat, Methoxyethylacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, Chlordimethylvinylsilan, Trimethylsilylacetylen, 5-Trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien, 3-Trimethylsilylallylalkohol, Trimethylsilylmetacrylat, 1-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien, 1-Trimethylsilyloxycyclopenten, 2-Trimethylsilyloxyethylmethacrylat, 2-Trimethylsilyloxyfuran, 2-Trimethylsilyloxypropen, Allyloxy-t-butyldimethylsilan und Allyloxytrimethylsilan.

[0059] Auch geeignet als funktionelle Comonomere sind verschiedene Klassen von Monomeren wie N,N-disubstituierten Aminoalkylacrylaten, N,N-disubstituierten Aminoalkylmethacrylaten, N,N-disubstituierten Aminoalkylacrylamiden, N,N-disubstituierten Aminoalkylmethacrylamiden, hydroxylsubstituierten Alkylacrylaten und hydroxylsubstituierten Alkylmethacrylaten, N-alkylolsubstituierten Acrylamiden wie N-Methylolacrylamid, N,N'-Dimethylolacrylamid und N-Ethoxymethylolacrylamid, N-substituierten Metacrylamiden wie N-Methylolmethacrylamid, N,N'-Dimethylolmethacrylamid und N-Ethoxymethylmethacrylamid, insbesondere, wenn die radikalisch initiierte Copolymerisation in Gegenwart einer Alkylthiolverbindung mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und drei tertiären Kohlenstoffatomen erfolgt.

[0060] Von diesen polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren sind N,N-disubstituierte Aminoalkylacrylate, N,N-disubstituierte Aminoalkylmethacrylate, N,N-disubstituierte Aminoalkylacrylamide und N,N-disubstituierte Aminoalkylmethacrylamide bevorzugt.

[0061] Als spezielle Beispiele für N,N-disubstituierte Aminoalkylacrylate können Acrylsäureester wie N,N-Dimethylaminomethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminobutylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminobutylacrylat, N-Methyl-N-ethylaminoethylacrylat, N,N-Dipropylaminoethylacrylat, N,N-Dibutylaminoethylacrylat, N,N-Dibutylaminopropylacrylat, N,N-Dibutylaminobutylacrylat, N,N-Dihexylaminoethylacrylat, N,N-Dioctylaminoethylacrylat und Acryloylmorpholin erwähnt werden. Von diesen sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Dipropylaminoethylacrylat, N,N-Dioctylaminoethylacrylat und N-Methyl-N-ethylaminoethylacrylat bevorzugt.

[0062] Als spezielle Beispiele für N,N-disubstituierte Aminoalkylmethacrylate können Methacrylsäureester wie N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Dimethylaminobutylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminobutylmethacrylat, N-Methyl-N-ethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dipropylaminoethylmethacrylat, N,N-Dibutylaminoethylmethacrylat, N,N-Dibutylaminopropylmethacrylat, N,N-Dibutylaminobutylmethacrylat, N,N-Dihexylaminoethylmethacrylat und N,N-Dioctylaminoethylmethacrylat erwähnt werden. Von diesen sind N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dipropylaminoethylmethacrylat, N,N-Dioctylaminoethylmethacrylat und N-Methyl-N-ethylaminoethylmethacrylat bevorzugt.

[0063] Als spezielle Beispiele für N,N-disubstituierte Aminoalkylacrylamide können Acrylamid-Verbindungen wie N,N-Dimethylaminomethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminobutylacrylamid, N,N-Diethylaminoethylacrylamid, N,N-Diethylaminopropylacrylamid, N,N-Diethylaminobutylacrylamid, N-Methyl-N-ethylaminoethylacrylamid, N,N-Dipropylaminoethylacrylamid, N,N-Dibutylaminoethylacrylamid, N,N-Dibutylaminopropylacrylamid, N,N-Dibutylaminobutylacrylamid, N,N-Dihexylaminoethylacrylamid, N,N-dihexylaminopropylacrylamid und N,N-Dioctylaminopropylacrylamid erwähnt werden. Von diesen sind N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Diethylaminopropylacrylamid und N,N-Dioctylaminopropylacrylamid bevorzugt.

[0064] Als spezielle Beispiele für N,N-disubstituierte Aminoalkylmethacrylate können N,N-Dimethylaminomethylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminobutylmethacrylamid, N,N-Diethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Diethylaminobutylmethacrylamid, N-Methyl-N-Ethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dipropylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dibutylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dibutylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dibutylaminobutylmethacrylamid, N,N-Dihexylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dihexylaminopropylmethacrylamid und N,N-Dioctylaminopropylmethacrylamid erwähnt werden. Von diesen sind N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid und N,N-Dioctylaminopropylmethacrylamid bevorzugt.

[0065] Als spezielle Beispiele für die hydroxysubstituierten Alkylacrylate und die hydroxysubstituierten Methacrylate können Hydroxymethylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat, 3-Phenoxy-2-hydroxypropylacrylat, Hydroxymethylmethacrylat, 2-Hy-

droxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-chlor-2-hydroxypropylmethacrylat und 3-Phenoxy-2-hydroxypropylmethacrylat erwähnt werden. Von diesen sind Hydroxymethylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxymethylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat bevorzugt.

[0066] Die NBR-Copolymere werden durch eine Reaktion eines beliebigen der oben erwähnten, beispielhaften konjugierten Diene, ungesättigten Nitrile und ungesättigte funktionelle Gruppen enthaltenden Comonomere in Gegenwart eines radikalischen Initiators mittels den Fachleuten wohlbekannten Verfahren polymerisiert. Geeignete radikalische Initiatoren liegen außerhalb des Rahmens dieser Offenbarung und sind typischerweise organische Oxide, Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen etc. wie Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert-butylperoxid, Ascaridol, Acetylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Trimethylaminoxid, Dimethylanilinioxid, Isopropylperoxydicarbonat, Diisobutyleneoxid, Peressigsäure, Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Azobisisobutyronitril etc.

[0067] Die Hydrierung von Nitrilkautschuk ist im Fachgebiet und in der Literatur bekannt. Zum Beispiel wird ein bevorzugtes, kommerziell erhältliches X-HNBR (carboxyliertes HNBR) aus einem carboxylierten Nitril-Dien-Copolymer hergestellt, das in zwei Stufen hydriert wird. Es ist bekannt, dass C-C-Doppelbindungen der 1,2-vinylkonfigurierten Butadieneinheiten in NBR sehr schnell hydriert werden, gefolgt von den 1,4-cis-konfigurierten Einheiten. Die 1,4-trans-konfigurierten Butadieneinheiten werden vergleichsweise langsam hydriert. Die zur Hydrierung verwendeten NBR-Produkte zeichnen sich durch einen hauptsächlichlichen Anteil an 1,4-trans-konfigurierten Doppelbindungen aus.

[0068] Bei der zweistufigen Hydrierung werden zuerst Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen reduziert, gefolgt von einer Reduktion der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. Wie im Fachgebiet bekannt ist, wird durch dieses Verfahren die Gelierung der hydrierten Polymere verhindert, die auftreten kann, wenn diese Reduktion in einem Schritt durchgeführt wird. Im ersten Schritt kann ein anderer Katalysator, zum Beispiel ein Palladium- oder Ruthenium-Katalysator, verwendet werden. Bei Bedarf können aber die Nitrilgruppen allein durch die richtige Wahl Katalysators reduziert werden, wodurch ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der linearen Polymerkette verbleiben. Es ist möglich, eine Kombination aus einem Edelmetall und Nickel oder Kobalt zu verwenden, wobei zuerst bei einer relativ niedrigen Temperatur, dann bei einer höheren Temperatur gearbeitet wird. Andere Techniken zur Hydrierung von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren sind beispielsweise in U.S.-A-4,581,417, 4,631,315 und 4,795,788 offenbart.

[0069] Ein teilweise oder vollständig hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR) ist auch in mehreren Patentbeschreibungen (zum Beispiel DE-A-2 539 132, DE-A-3 329 974, DE-A-3 046 008 und 3 046 251 und im europäischen Patent Nr. EP-A-111 412) beschrieben. Alle diese Patentbeschreibungen beschreiben ein Verfahren zur Herstellung eines teilweise oder vollständig hydrierten NBR, der (beispielsweise mit Hilfe von Schwefel-Vulkanisationssystemen oder Peroxid-Vulkanisationssystemen) vulkanisiert werden kann.

[0070] Eine Hydrierung von X-HNBR-Latex kann mit bekannten, herkömmlichen Techniken durchgeführt werden. Ein auf herkömmliche Weise unter Verwendung von anionischen Tensiden hergestellter carboxylierter NBR-Polymerlatex wird mit (1) einem aus der aus Sauerstoff, Luft und Hydroperoxiden bestehenden Gruppe ausgewählten Oxidans, (2) einem aus Hydrazin und dessen Hydraten ausgewählten Reduktionsmittel und (3) einem Metallionen-Aktivator vereinigt, und (b) wird die Mischung auf eine Temperatur von 0°C bis zur Rückflusstemperatur der Reaktionsmischung erwärmt. Diese Technik wird in U.S.-A-4,452,950, übertragen an die Goodyear Tire and Rubber Co., gelehrt.

[0071] Weiterhin ist ein in einer organischen Lösung durchgeführtes Hydrierungsverfahren aus U.S.-A-4,207,409 für NBR-Polymere bekannt, die mittels anionischer Polymerisation hergestellt sind, in Lösung in Gegenwart einer Katalysatormischung, die eine lösliche Verbindung von Eisen, Kobalt oder Nickel, eine aluminiumorganische Verbindung und Wasser enthält, aufgenommen werden.

[0072] Die am meisten bevorzugten Acrylnitril-Butadien-Copolymere sind typischerweise in einem solchen Maße hydriert, dass das Endprodukt einen Ungesättigtheitsgrad von 1 bis 20 mol-%, wünschenswerterweise von 1 bis 10 oder 15 mol-% und vorzugsweise von 1 bis 5 mol-% hat.

[0073] Ein geeigneter carboxylierter, hydrierter X-HNBR-Nitrilkautschuk wird von Bayer unter der Handelsbezeichnung "Therban[®]", zum Beispiel Therban KA 8889, hergestellt. X-HNBR kann eine Iodzahl von vorzugsweise 50% oder weniger, noch mehr bevorzugt 1 bis 40%, am meisten bevorzugt von 1 bis 20% haben. Die Beständigkeit gegenüber Wärme und schwierigen Lösungsmitteln kann erhöht werden, wenn X-HNBR mit einer Iodzahl von 50% oder weniger (hohes Hydrierungsverhältnis) verwendet wird, und die Kautschukelastizität

bei tiefen Temperaturen kann durch die Verwendung eines X-HNBR-Kautschuks mit einem niedrigen Hydrierungsverhältnis beibehalten werden. Der Mittelwert des Nitrilgehalts von HNBR beträgt vorzugsweise 15 bis 60%, noch mehr bevorzugt von 25 bis 50%, am meisten bevorzugt von 30 bis 40%. Die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln kann durch die Verwendung von HNBR mit einem Nitrilgehalt von 15% oder mehr, insbesondere 30% oder mehr, erhöht werden, und die Biegsamkeit bei tiefen Temperaturen kann durch die Verwendung eines Kautschuks mit einem Nitrilgehalt von 60% oder weniger, insbesondere 50% oder weniger, erhalten werden. Darüber hinaus beträgt die Mooney-Viskosität als Mittelwert von ML_{1+4} (100°C) (hiernach als "Mooney-Viskosität" bezeichnet) vorzugsweise von 40 bis 100, und für eine Beschichtung ist eine niedrigere Mooney-Viskosität von 40–60 bevorzugt. Wenn ein X-HNBR mit einer in diesen Bereich fallenden Mooney-Viskosität verwendet wird, weist die Beschichtungszusammensetzung eine hohe Beständigkeit gegenüber organischen Flüssigkeiten und eine gute Biegsamkeit und Tieftemperaturbeständigkeit auf.

[0074] Das HNBR der vorliegenden Erfindung kann auch gegenüber Vernetzungsmitteln reaktive, funktionelle Gruppen aufweisen, die durch die oben erwähnten Verfahren entweder vor oder nach der Hydrierung daran gepfropft werden. Als Beispiele für die ungesättigte Verbindung mit einer funktionellen Gruppe können Vinylverbindungen mit einer funktionellen Gruppe und Cycloolefine mit einer funktionellen Gruppe erwähnt werden. Die Einführung der funktionellen Gruppe durch das pfpfmodifizierende Verfahren kann durchgeführt werden, indem das HNBR mit einer funktionellen Gruppen enthaltenden, ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines organischen Peroxids umgesetzt wird. Die funktionelle Gruppen enthaltende, ungesättigte Verbindung ist keiner besonderen Einschränkung unterworfen. Eine Epoxygruppe enthaltende ungesättigte Verbindungen, eine Carboxygruppe enthaltende ungesättigte Verbindungen, eine Hydroxylgruppe enthaltende ungesättigte Verbindungen, eine Silylgruppe enthaltende ungesättigte Verbindungen, ungesättigte Organosilicon-Verbindungen etc. sind aus Gründen der Verbesserung der Vernetzungsdichte und der Haftung an Substraten mit einer niedrigen Modifizierungsgeschwindigkeit erwähnt.

[0075] Beispiele für die eine Epoxygruppe enthaltenden ungesättigten Verbindungen oder die Epoxygruppen enthaltenden Cycloolefine umfassen Glycidylether von ungesättigten Carbonsäuren wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Glycidyl-p-styryl-carboxylat, Mono- oder Polyglycidylester von ungesättigten Polycarbonsäuren wie Endo-cis-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure und Endo-cis-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2-methyl-2,3-dicarbonsäure, ungesättigte Glycidylether wie Allylglycidylether, 2-Methylallylglycidylether, der Glycidylether von o-Allylphenol, der Glycidylether von m-Allylphenol und der Glycidylether von p-Allylphenol und 2-(o-Vinylphenyl)ethylenoxid, 2-(p-Vinylphenyl)ethylenoxid, 2-(o-Allylphenyl)ethylenoxid, 2-(p-Allylphenyl)ethylenoxid, 2-(o-Vinylphenyl)propylenoxid, 2-(p-Vinylphenyl)propylenoxid, 2-(o-Allylphenyl)propylenoxid, 2-(p-Allylphenyl)propylenoxid, p-Glycidylstyrol, 3,4-Epoxy-1-buten, 3,4-Epoxy-3-methyl-1-buten, 3,4-Epoxy-1-penten, 3,4-Epoxy-3-methyl-1-penten, 5,6-Epoxy-1-hexen, Vinylcyclohexenmonoxid und Allyl-2,3-epoxycyclopentylether. Diese Epoxygruppen enthaltenden ungesättigten Verbindungen können entweder allein oder in jeder beliebigen Kombination davon verwendet werden.

[0076] Beispiele für die eine Carboxylgruppe enthaltenden ungesättigten Verbindungen umfassen zum Beispiel ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und α -Ethylacrylsäure und ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Endo-cis-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure und Methyl-endo-cis-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure. Weiterhin können als Beispiele für die ungesättigten Carbonsäurederivate Anhydride, Ester, Halogenide, Amide und Imide von ungesättigten Carbonsäuren erwähnt werden, und spezielle Beispiele dafür umfassen Säureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, Butenylbernsteinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid, Ester wie Monomethylmaleat, Dimethylmaleat und Glycidylmaleat und Maleylchlorid und Maleimid. Von diesen sind ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Anhydride aus Gründen der leichten Einführung der funktionellen Gruppe durch eine Pfpfreaktion und dergleichen bevorzugt, wobei Säureanhydride wie Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid besonders bevorzugt sind.

[0077] Beispiele für die eine Hydroxylgruppe enthaltenden ungesättigten Verbindungen umfassen Allylalkohol, 2-Allyl-6-methoxyphenol, 4-Allyloxy-2-hydroxybenzophenon, 3-Allyloxy-1,2-propandiol, 2-Allyldiphenol, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol und 5-Hexen-1-ol.

[0078] Beispiele für die ungesättigten Organosilicon-Verbindungen umfassen Trisalkoxyvinylsilane wie Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyvinylsilan, Tris(methoxyethoxy)vinylsilan. Die Alkoxygruppen in solchen ungesättigten Organosilicon-Verbindungen können zu Silanolgruppen hydrolysiert sein.

[0079] Das pfpfmodifizierte HNBR gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch eine Pfpfreaktion einer der oben erwähnten ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe mit dem HNBR

unter Erzeugung eines Radikals erhalten werden. Als Verfahren zur Erzeugung des Radikals können (i) ein Verfahren, bei dem ein organisches Peroxid genutzt wird, (ii) ein Verfahren, bei dem ein lichtinduzierter Radikalgeber genutzt wird, (iii) ein Verfahren mittels Bestrahlung mit Energiestrahlen und (iv) ein Verfahren unter Erwärmung erwähnt werden.

[0080] Verfahren, bei dem ein organisches Peroxid genutzt wird: Als organisches Peroxid können beispielsweise organische Peroxide, organische Perester etc. vorzugsweise verwendet werden. Als spezielle Beispiele für ein solches organisches Peroxid können Benzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Ditertbutylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(peroxidbenzoat)hexin-3, 1,4-Bis(tertbutylperoxyisopropyl)benzol, Lauroylperoxid, tert-Butylperacetat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, tert-Butylperbenzoat, tert-Butylperphenylacetat, tert-Butylperisobutytrat, tert-Butylpersecocooat, tert-Butylperpivalat, Cumylperpivalat und tert-Butylperdiethylacetat erwähnt werden. In der vorliegenden Erfindung können Azoverbindungen auch als die organischen Peroxide verwendet werden. Als spezielle Beispiele für die Azoverbindungen können Azobisisobutyronitril und Dimethylazoisobutytrat erwähnt werden. Von diesen werden Benzoylperoxid und Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid, Ditert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxid)hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 1,4-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol bevorzugt verwendet.

[0081] Diese organischen Peroxide können entweder einzeln oder in jeder Kombination davon verwendet werden. Der Anteil des verwendeten organischen Peroxids liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, noch mehr bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des unmodifizierten HNBR. Wenn der Anteil des verwendeten organischen Peroxids in diesen Bereich fällt, werden die Reaktionsgeschwindigkeit der eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Verbindung und verschiedene Eigenschaften des resultierenden, eine funktionelle Gruppe enthaltenden Polymers miteinander auf einem hohen Niveau ausgeglichen. Daher ist es bevorzugt, das organische Peroxid in einem solchen Bereich zu verwenden.

[0082] Die pfpfmodifizierende Reaktion unterliegt keiner besonderen Einschränkung, und die Reaktion kann gemäß einem der an sich im Fachgebiet bekannten Verfahren durchgeführt werden. Die Pfpfreaktion kann bei einer Temperatur von gewöhnlich 0 bis 400°C, vorzugsweise 60°C bis 350°C durchgeführt werden. Die Reaktionszeit liegt gewöhnlich in einem Bereich von 1 min bis 24 h, vorzugsweise 30 min bis 10 h. Nach dem Abschluss der Reaktion wird ein Lösungsmittel wie Methanol in einer großen Menge zum Reaktionssystem gegeben, um das gebildete Polymer abzuscheiden, und das Polymer kann durch Filtration isoliert, gewaschen und dann unter reduziertem Druck getrocknet werden.

[0083] Ein Anteil des lichtinduzierten Radikalgenerators kann zum Pfpfen normalerweise in einem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, noch mehr bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-Teilen, bezogen auf den geladenen Anteil während der Reaktion, auf 100 Gew.-Teile des unmodifizierten HNBR verwendet werden. Wenn der Anteil des verwendeten lichtinduzierten Radikalgenerators in diesen Bereich fällt, sind die Reaktionsgeschwindigkeit der eine funktionelle Gruppe enthaltenden ungesättigten Verbindung und verschiedene Eigenschaften des resultierenden, eine funktionelle Gruppe enthaltenden Polymers miteinander auf hohem Niveau ausgeglichen. Somit ist es bevorzugt, den lichtinduzierten Radikalgenerator innerhalb eines solchen Bereichs zu verwenden.

[0084] Verfahren mit Einstrahlung von Energiestrahlen: Dieses unter Einstrahlung von Energiestrahlen erfolgende Verfahren ist ein öffentlich bekanntes Verfahren, bei dem aktive Energiestrahlen wie α -Strahlen, β -Strahlen und γ -Strahlen eingestrahlt werden, um ein Radikal zu erzeugen. Insbesondere ist es unter den Gesichtspunkten der Effizienz, der Durchführbarkeit und des Profits erwünscht, dass Ultraviolettlicht verwendet wird.

[0085] Verfahren unter Erwärmung: Das Verfahren zur Erzeugung von Radikalen durch Erwärmung wird durch eine Erwärmung in einem Temperaturbereich von 100 bis 390°C durchgeführt. Sowohl das öffentlich bekannte Lösungsverfahren als auch das Schmelz- und Knetverfahren können verwendet werden. Von diesen ist das Schmelz- und Knetverfahren, bei dem ein Extruder oder dergleichen verwendet wird, der beim Erwärmen eine Scherbelastung ausübt, vom Standpunkt der Reaktionseffizienz aus bevorzugt.

[0086] Eine direkte Modifikation von ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im NBR oder HNBR kann auch verwendet werden, um diesen um funktionelle Gruppen zu ergänzen. Die ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind im Vorstufen-NBR und als restliche Ungesättigtheit im HNBR vorhanden, wodurch das modifizierte HNBR gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden kann, indem die ungesättigt-

ten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen so modifiziert werden, dass das Additionspolymer um eine funktionelle Gruppe ergänzt wird.

[0087] Das Verfahren zur Einführung der funktionellen Gruppe in das filmbildende Polymer ist keiner speziellen Einschränkung unterworfen, und Beispiele dafür umfassen auch (a) ein Verfahren durch eine Oxidation von ungesättigten Bindungen, (b) das oben erwähnte Verfahren durch eine Additionsreaktion einer Verbindung, die wenigstens eine funktionelle Gruppe in ihrem Molekül enthält, an ungesättigte Bindungen, (c) die hier erwähnten Verfahren der Einführung einer Epoxygruppe, Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe oder der oben erwähnten Umsetzung einer olefinischen Bindung des NBR- oder HNBR-Polymers mit einem ungesättigten, vorzugsweise einem einfach ungesättigten Carboxyl-Reagens und die Endgruppenaddition an ein lebendes, kationisch initiiertes Polymer. Alternativ kann das Polymer mittels chlor- oder bromhaltigen Verbindungen halogeniert werden. Das halogenierte Polymer kann dann mit der einfach ungesättigten Carbonsäure umgesetzt werden. Das Polymer und das einfach ungesättigte Carboxylreagens können auch bei erhöhten Temperaturen miteinander in Kontakt gebracht werden, wodurch das Stattfinden der oben erwähnten thermischen "En-"Reaktion bewirkt wird. Alternativ kann die einfach ungesättigte Carbonsäure mittels eines radikalisch induzierten Pfropfens mit dem Polymer umgesetzt werden. Der in der vorliegenden Erfindung verwendete funktionalisierte Filmbildner kann durch einen Kontakt mit einer hydroxyaromatischen Verbindung in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge wenigstens eines sauren Alkylierungskatalysators funktionalisiert werden. Die alkylierte hydroxyaromatische Verbindung kann dann weiter umgesetzt werden, wodurch mittels einer Mannich-Basenkondensation mit einem Aldehyd und einem Aminreagens ein Mannich-Basenkondensat erhalten wird. Bei noch einem anderen Mittel zum Funktionalisieren des Polymers kann dieses in Gegenwart eines Säurekatalysators unter Bedingungen der Koch-Reaktion mit Kohlenmonoxid umgesetzt werden, wodurch ein mit Carbonsäuregruppen substituiertes Polymer erhalten wird. Zusätzlich zu den obigen Funktionalisierungsverfahren kann das Polymer der vorliegenden Erfindung durch Verfahren der Luftoxidation, Ozonolyse, Hydroformylierung, Epoxidierung und Chloraminierung oder dergleichen durch jedes andere Verfahren (zum Beispiel die japanische Offenlegungsschrift Nr. JP-A-172423/1994) funktionalisiert werden.

(ii) Fluorelastomere

[0088] Fluorkohlenstoff-Elastomere (Fluorelastomere) stammen von Kohlenwasserstoffen einschließlich Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen ab und sind von einer Reihe von Zulieferern kommerziell erhältlich. Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Fluorelastomertypen ist in einem Artikel von R. G. Arnold, A. L. Barney und D. C. Thompson enthalten, der in der Ausgabe vom Juli 1973 eines Journals mit dem Titel "Rubber Chemistry and Technology (Band 46, s. 619–652) erschien. Ein Fluorelastomer unterscheidet sich von einem thermoplastischen Fluorpolymer hauptsächlich dadurch, ob beim Belasten des Fluorelastomers auf eine Dehnung von 100% eine plastische Verformung auftritt. Fluorkunststoffe erfahren beim Strecken eine Deformation und sind ungeeignete Beschichtungsmaterialien für elastomere Substrate gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0089] Die hier verwendeten repräsentativen Fluorelastomere umfassen Polymere, die von einem oder mehreren fluorierten Monomeren stammen. Beispielhafte Polymere, die von einem fluorierten Monomer oder von Kombinationen aus zwei oder mehr fluorierten Monomeren stammen, umfassen 1,1-Dihydroperfluorbutylacrylat, Copolymere von Vinylidenfluorid und Chlortrifluorethylen, Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorid und Hydropentafluorpropylen, Tetrafluorethylen und Propylen und Terpolymere von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Perfluorvinylether, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Propylen, Vinylidenfluorid und Hydropentafluorpropylen und Tetrafluorethylen. Die oben offenbarten Maßgaben für eine Einarbeitung von funktionellen Gruppen sind auf Fluorelastomere anwendbar. Das am meisten bevorzugte Fluorelastomer, das gemäß der Erfindung modifiziert ist, ist von DuPont unter der Bezeichnung Viton®, wie ein Copolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen oder ein Terpolymer von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, kommerziell erhältlich. Andere geeignete Fluorelastomere sind von Dyneon unter der Marke FLUOREL® und von Ausimont unter der Marke TECHNIFLON® erhältlich.

[0090] Die hier verwendete pfropffunktionalisierte Fluorelastomer-Ausführungsform des Filmbildners ist das Produkt der Umsetzung eines Fluorelastomer-Polymers und eines Pfropfmittels, das eine Pfropf-Verbindungsgruppe enthält, die an das Fluorelastomer kovalent gebunden wird, und wenigstens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppe, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, Hydroxyl-, Thiol- oder Carboxylgruppen, die eine Bindungsbildung an einer der reaktiven Gruppen der Härtungskomponente erfahren. Das pfropfmodifizierte Fluorelastomer wird mit der in Beimischung befindlichen Härtungskomponente innerhalb des Zeitraums der Topfzeit (vor der Gelierung) der Mischung vor dem Zeitpunkt der Beschichtung des biegsamen Substrats vereinigt.

[0091] Bevorzugte Pfpfropfkomponenten für Fluorelastomere umfassen eine pfpfropfbindende Gruppe und eine aktiven Wasserstoff tragende Gruppe. Das bevorzugte Pfpfropfmittel enthält eine primäre Aminogruppe und eine aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppe. Beispiele umfassen Hydroxyamine, Aminoisocyanat wie $(R_2)_2NCH_2CH_2NCO$, wobei R_2 beispielsweise Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, Hydroxyalkylamine, Aminocarboxylate, Aminosilan, Aminosilanol, Aminothiole und dergleichen. Andere geeignete Pfpfropfmittel, die kein primäres Amin als pfpfropfbindende Gruppe enthalten, sind Mercaptohydroxy, wie Mercaptoalkohole und Mercaptosilanoole und Mercaptothiole. Die bevorzugten Pfpfropfmittel werden bei relativ milden Temperaturen ($< 60^\circ C$) an das Fluorelastomer gepfpfropft und können monomer, oligomer oder polymer sein und enthalten wenigstens eine aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppe und nicht mehr als eine primäre Aminogruppe, können aber gegebenenfalls sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder andere Gruppen, die zur Pfpfropfverbindung und Vernetzung des Fluorelastomers nicht fähig sind, enthalten. Es wird angenommen, dass ein optionales sekundäres Amin die Geschwindigkeit der Pfpfropfreaktion der pfpfropfbildenden Gruppen des primärenamins an das Fluorelastomer erhöht. Spezielle Beispiele für Pfpfropfmittel umfassen die verschiedenen Hydroxyalkylamine, z.B. 3-Amino-1-propanol, Aminoalkylsilanoole, z.B. Aminoalkylsilantriol oder die Vorstufe Aminoalkyl-Alkoxysilane, die in jedem Molekül wenigstens einen basischen Stickstoff enthalten, der zur Katalysierung der Hydrolyse der Alkoxysilangruppen unter Erzeugung des reaktiven Silantriols fähig ist; Amin-N-oxide, Amino(hydroxy)carbonsäuren, Amido(hydroxy)amine, Polyoxyalkylenpolyethermono(primäre)amine und Polyole mit Amin am Kettenende. Solche Polyole mit Amin am Kettenende können durch die bekannten Aminierungsverfahren zur Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid an Amino-Starterverbindungen hergestellt werden. Gewöhnlich wird das Polyol wie ein Polyetherpolyol mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators wie eines nickelhaltigen Katalysators, z.B. eines Ni/Cu/Cr-Katalysators, aminiert. Die bekannten Verfahren sind in U.S.-A-4,960,942, U.S.-A-4,973,761, U.S.-A-5,003,107, U.S.-A-5,352,835, U.S.-A-5,422,042 und U.S.-A-5,457,147 gelehrt. Bei den verwendeten Starterverbindungen handelt es sich um Ammoniak oder Aminogruppen enthaltende Verbindungen, die im Reaktionsprodukt nicht mehr als eine primäre Aminogruppe ergeben, wie beispielsweise aliphatische Polyamine wie Ethylendiamin, Ethylendiamin-Oligomere (beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Pentaethylenhexamin), Ethanolamin, 1,3-Propylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-Hexamethylendiamin und dergleichen. Geeignete Polyetherblöcke für die Polyethermonoamine umfassen Polyethylenglycol und Polypropylenglycol, Copolymere von Polyethylenglycol und Polypropylenglycol, Poly(1,2-butylenglycol) und Poly(tetramethylenglycol).

[0092] Die bevorzugten Aminohydroxy-Pfpfropfmittelverbindungen sind Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als 1000, vorzugsweise 500, noch mehr bevorzugt weniger als 250. Noch mehr bevorzugte Aminohydroxy-Pfpfropfmittel enthalten 2 bis 16 Kohlenstoffatome. Bei Pfpfropfmitteln mit einer Molmasse von mehr als 1000 sind der Grad der Biegsamkeit und die Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung vermindert. Beispiele für mehr bevorzugte Pfpfropfmittel umfassen 3-Amino-1-propanol, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol und ein Aminoalkylsilanol, z.B. Aminopropylsilantriol. Die effektive Menge des verwendeten Pfpfropfmittels in Bezug auf das Gewicht des Fluorelastomers beträgt 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.

[0093] Andere beispielhafte Pfpfropfmittel, die Fluorelastomere mit Hydroxy-Funktionalität ergeben, obwohl sie weniger bevorzugt sind, umfassen pfpfropfende ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit Hydroxy-Funktionalität über eine Pfpfropf-Additionsreaktion. Die oben erwähnten Mercaptohydroxy- und Mercaptocarboxy-Verbindungen sind geeignet. Hydroxy- oder Carboxygruppen enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomere sind geeignet und umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 1-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylvinylether, N-Methylol(meth)acrylamid, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid, und sie können in Gegenwart eines radikalischen Initiators mittels Techniken, die im Fachgebiet der Reaktivverarbeitung von Polymeren wohlbekannt sind und bei Thermoplasten wie Polyolefinen weithin praktiziert werden, an das Fluorelastomer gepfpfropft werden.

[0094] In einer anderen Ausführungsform wird ein Fluorkohlenstoff-Elastomer durch eine Additionsreaktion mit einem Hydroxy(alkyl)mercaptan, einem Aminothiol oder einer Mercaptocarbonsäure, die gegebenenfalls (eine) Hydroxygruppe(n) enthalten, pfpfropffunktionalisiert. Geeignete Mercaptane, die gebundene Hydroxygruppen zur Addition an Fluorelastomere ergeben, umfassen Hydroxymercaptane wie Mercaptoethanol, Hydroxyalkylmercaptane wie 1-Mercapto-3-propanol, Mercaptoethanolamin, 1-Mercapto-4-butanol, α -Mercapto- ω -hydroxyoligoethylenoxide, z.B. α -Mercapto- ω -hydroxyoctaethylenglycol, oder die entsprechenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolyether. Mercaptoalkoxy-Verbindungen, die bei der Hydrolyse Hydroxygruppen ergeben, umfassen γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und γ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, um einige zu nennen. Geeignete Mercaptocarbonsäuren und entsprechende Ester sind die oben erwähnte Mercaptoessigsäure und Ester von Mercaptoessigsäure.

säure, Mercaptopropionsäure und -ester, Mercaptobutansäure und -ester. Veresternde, Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen umfassen Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Octaethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol und N-Methyldiethanolamin.

[0095] Mercaptoverbindungen, insbesondere Mercaptosäuren und Mercaptoalkohole können in effektiven Mengen für eine anschließende Reaktion mit dem Härtungsmittel an jedes hier geeignete Kohlenwasserstoff-Elastomer gepfropft werden. Besonders brauchbar bei der Herstellung von funktionalisierten Fluorelastomeren, Dienelastomeren, α -Olefin-Copolymeren können Mercaptoverbindungen bei milden Temperaturen oder bei Umgebungstemperaturen eingearbeitet werden. Die Zugabe der Mercaptoverbindungen zum Pfropfen des Fluorelastomers kann gegebenenfalls mit einem radikalischen Initiator in Lösung bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Initiators, wobei beispielsweise ein Azo-Initiator wie Azobisisobutyronitril und Azobiscyclohexannitril, ein Peroxid wie Dilauroylperoxid, Benzpinacolsilylether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von UV- oder sichtbarem Licht verwendet werden, durchgeführt werden. Diacylperoxide, insbesondere Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Di(3,3,5-trimethylhexanoyl)peroxid, Disuccinoylperoxid und Dibenzoylperoxid sind geeignet. Eine wirksame Menge des radikalischen Initiators beträgt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mercaptoverbindung. Eine bevorzugte Mercaptoverbindung ist ein Mercaptoalkohol wie Mercaptoethanol. Eine wirksame Menge der Mercapto-Ausgangsverbindung beträgt 3% bis 10%, bezogen auf das Gewicht des Fluorelastomers, und ist ausreichend, um bei einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% gebundene Hydroxylgruppen an das Fluorelastomer zu binden.

[0096] Die noch mehr bevorzugten Fluorelastomer-Pfropfmittel sind diejenigen, die bei Raumtemperatur an das Fluorelastomer pfropfen und durch die Verwendung von Verbindungen erhältlich sind, wie 2-(2-Aminoethylamino)ethanol ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) (CAS-Nr. 111-41-1) und Aminopropylsilantriol, wie dasjenige, das in einer 22–25%igen Lösung in Wasser von Gelest, Inc., als SIA0608.0 (CAS-Nr. 29159-37-3) geliefert wird.

Vernetzbare α -Olefin-Copolymerelastomere

[0097] Filmbildende Poly(olefin/acrylester/carboxylat)-Copolymer-Elastomere sind Copolymere, die durch die Polymerisation wenigstens eines α -Olefins mit wenigstens einem $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl(meth)acrylat und einer kleineren Menge eines ungesättigten funktionellen Gruppen tragenden Comonomers, das dahingehend zugänglich ist, dass es mit solchen Stoffen wie Polyisocyanaten, Carbodiimiden und anderen Mitteln Vernetzungen bildet, hergestellt werden. Funktionelle Gruppen tragende Comonomere können eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine Gruppe, die eine Säure-, Hydroxy-, Epoxy-, Isocyanat-, Amin-, Oxazolin-, Dien- oder andere reaktive Gruppe trägt, umfassen. Beim Fehlen eines solchen funktionalisierten Monomers können Vernetzungsstellen in einem α -Olefin-Ester-Copolymer beispielsweise durch eine partielle Hydrolyse seitenständiger Estergruppen erzeugt werden. Geeignete α -Olefine zur Polymerisation solcher filmbildenden Olefin-Copolymer-Elastomere umfassen Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobutylen, Pentene, Heptene, Octene und dergleichen einschließende Kombinationen. $\text{C}_1\text{-C}_4$ - α -Olefine sind bevorzugt, und Ethylen ist am meisten bevorzugt.

[0098] Das funktionalisierte Comonomer ergibt copolymerisierte α -Olefinpolymere, die eine nucleophile Gruppe oder eine elektrophile Gruppe, z.B. eine aktive Wasserstoffgruppe, eine Halogengruppe oder eine Gruppe, die wie durch eine Transamidierung oder Hydrolyse umgewandelt werden kann, tragen, oder umgekehrt enthält das funktionalisierte Comonomer eine Gruppe, die gegenüber Vernetzungsmitteln, die eine entsprechende coreaktive Gruppe wie eine aktive Wasserstoffgruppe tragen, reaktiv ist. Die Alkyl- oder Alkoxy(meth)acrylsäuren und -ester sind beispielhafte funktionalisierte Comonomere. Konkrete Beispiele für Alkylgruppen sind eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Isobutylgruppe, sec-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Pentylgruppe, Hexylgruppe, Octylgruppe, 2-Ethylhexylgruppe und Decylgruppe, eine Cycloalkylgruppe wie eine Cyclopentylgruppe und Cyclohexylgruppe, eine Arylgruppe wie eine Phenylgruppe und Tolygruppe und eine Aralkylgruppe wie eine Benzylgruppe und eine Neophylgruppe.

[0099] Beispiele für Alkoxygruppen umfassen die Methoxygruppe, Ethoxygruppe, n-Propoxygruppe, Isopropoxygruppe, n-Butoxygruppe, Isobutoxygruppe, sec-Butoxygruppe, t-Butoxygruppe, Pentoxygruppe, Hexoxygruppe und Octoxygruppe.

[0100] Geeignete Alkyl- oder Alkoxy(meth)acrylate, in die gegebenenfalls ein α -Olefin eingearbeitet ist, umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methoxyacrylat, Ethoxyethylacrylat, Methoxyethylacrylat, Acrylamid und Methacrylamid und dergleichen oder eine Mischung davon. Spezielle Beispiele für funktionelle

ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den α -Olefinmonomeren copolymerisierbar sind, sind: ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure und deren Salze, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren wie Methylacrylat und Butylacrylat.

[0101] Ein bevorzugter α -Olefin-Acrylester-Copolymer-Kautschuk umfasst eine ungesättigte Carbonsäure-Monomereinheit, wie Säureeinheiten, die z.B. von (Meth)Acrylsäure oder Maleinsäure stammen, oder Anhydrid-Einheiten, die z.B. von Maleinsäureanhydrid stammen, oder Partialester-Einheiten, die z.B. von Monoethylmaleat stammen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Terpolymer von Ethylen, einem C_1 - C_4 -Alkylacrylat und einer Carboxyl-Monomereinheit, noch mehr bevorzugt umfasst ein solches Terpolymer wenigstens 30 mol-% Ethylen, 10 bis 69,5 mol-% Monoethylmaleat. In allen Fällen ist es bevorzugt, dass der α -Olefinacrylatkautschuk im Wesentlichen nichtkristallin ist und eine Glasübergangstemperatur (T_g) unterhalb der Raumtemperatur, d.h. unterhalb von etwa 20°C, hat.

[0102] Andere Comonomere, die eine funktionelle Säure-, Hydroxy-, Epoxy-, Isocyanat-, Amin-, Oxazolin-, Dien- oder andere reaktive funktionelle Gruppe enthalten, umfassen die Dienmonomere, wie die nichtkonjugierten Diene wie Alkylidennorbornen, Alkenylnorbornen, Dicyclopentadien, Methylcyclopentadien und ein Dimer davon und konjugierte Diene wie Butadien und Isopren. Beispiele für das eine Dihydrodicyclopentadienyl-Gruppe enthaltende (Meth)Acrylat umfassen Dihydrodicyclopentadienyl(meth)acrylat und Dihydrodicyclopentadienylalkoxyethyl(meth)acrylat.

[0103] Weitere Beispiele für funktionelle Comonomere umfassen die N-Alkylol- und N-Alkoxyamide von α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylolacrylamid, N-Ethanolacrylamid, N-Propanolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethanolmethacrylamid, N-Butoxyacrylamid und Isobutoxyacrylamid, N-Methylolmaleimid, N-Methylolmaleamid, N-Methylolmaleinursäure, N-Methylolmaleinursäureester, die N-Alkylolamide der vinylaromatischen Säuren wie N-Methylol-p-vinylbenzamid und dergleichen und andere. Die bevorzugten Monomere des N-Alkylolamid-Typs sind N-Methylolacrylamid, N,N'-Dimethylolacrylamid und N-Ethoxymethylolacrylamid und N-substituierte Methacrylamide wie N-Methylolmethacrylamid, N,N'-Dimethylolmethacrylamid und N-Ethoxymethylmethacrylamid. Aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit und ihrer relativ niedrigen Kosten sind die bevorzugten N-Alkylolamide von α,β -monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren N-Methylolacrylamid und N-Methylol- und n-Butoxymethacrylamid.

[0104] Andere Beispiele für funktionelle Comonomere, die Gruppen tragen, die entweder gegenüber aktiven Wasserstoffen reaktiv sind oder selbst aktive Wasserstoffgruppen enthalten, sind eine Epoxygruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Verbindungen einschließlich Allylglycidylether, Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Spezielle Beispiele für die ein aktives Halogen enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Verbindungen umfassen Vinylbenzylchlorid, Vinylbenzylbromid, 2-Chlorethylvinylether, Vinylchloracetat, Vinylchlorpropionat, Allylchloracetat, Allylchlorpropionat, 2-Chlorethylacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, Chlormethylvinylketon und 2-Chloracetoxymethyl-5-norbornen. Spezielle Beispiele für übliche eine Carboxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Verbindungen umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

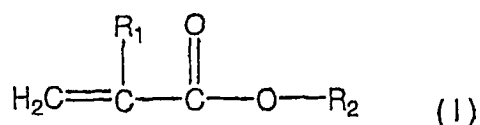
[0105] Beispiele für die anderen ethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylsäureester-Comonomere umfassen Octylmethacrylat, cyanosubstituierte Alkyl(meth)acrylate wie 2-Cyanoethylacrylat, 3-Cyanopropylacrylat und 4-Cyanobutylacrylat, aminosubstituierte Alkyl(meth)acrylate wie Diethylaminoethylacrylat, fluorhaltige Acrylate wie 1,1,1-Trifluorethylacrylat, durch Hydroxylgruppen substituierte Alkyl(meth)acrylate wie Hydroxyethylacrylat, Alkylvinylketone wie Methylvinylketon, Vinyl- oder Allylether wie Vinylethylether und Allylmethylether, vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol und Vinyltoluol, Vinylamide wie Acrylamid, Methacrylamid und N-Methylolacrylamid und Ethylen, Propylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylacetat, Alkylfumarat etc.

[0106] Wenn die Acrylsäuren und Acrylate ein Teil des den elastomeren Film bildenden Copolymer-Rückgrates sind, können Transamidierungsreaktionen in Schmelzverarbeitungstechniken durchgeführt werden, von denen bekannt ist, dass dabei eine seitenständige Hydroxylfunktionalität erzeugt wird, wie durch die Verwendung eines Aminoalkohols, z.B. 2-Amino-1-ethanol. Eine weitere Reaktion der seitenständigen Hydroxyle kann erfolgen, z.B. eine Umesterung mit einer anderen Acrylatbindung, was zu einer Vernetzung und einer Erhöhung der Viskosität des Produkts führt, was vorzugsweise vermieden wird.

ACRYLELASTOMERE

[0107] Funktionalisierte Acrylatelastomere sind geeignet, wenn die Glasübergangstemperatur weniger als

–10°C beträgt, und sie sind als Additionspolymere definiert, die von einer größeren Menge (mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers) eines oder mehrerer copolymerisierbarer, α,β -ungesättigter Estermonomere mit der allgemeinen Struktur



stammen, wobei R_1 Wasserstoff oder Methyl ist, R_2 ein C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_7 -Alkyl, C_2 - C_7 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_7 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_7 -Cyanoalkyl und eine kleinere Menge des eine aktive Wasserstoffgruppe tragenden Comonomers oder der eine aktive Gruppe tragenden, pfropfbindenden, funktionellen Stelle ist. Die Acrylate sind in festen Ballen und als Emulsionen oder Latices von einer Vielzahl von kommerziellen Quellen erhältlich. Kleinere Mengen von bis zu etwa 35% des Gesamtgewichts des Acrylatkautschuks, der härtenden oder die T_g erhöhenden Comonomeren, z.B. Methylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylidenchlorid und/oder Styrol, um einige zu nennen, können eingeschlossen werden. Wünschenswerterweise ist das Härtungsmittel, das eine funktionelle Gruppe tragende Comonomer mit aktivem Wasserstoff oder einer gegenüber aktivem Wasserstoff reaktiven Gruppe enthält, eine ungesättigte Monocarbonsäure (z.B. Acryl- oder Methacrylsäure) oder eine Polycarbonsäure (z.B. Itaconsäure, Citraconsäure etc.) oder Anhydride von Polycarbonsäuren.

[0108] Spezielle Beispiele für geeignete Acryl- oder Methacrylmonomere allein und in Kombinationen umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Ethylhexylacrylat und dergleichen. Ein bevorzugtes Copolymer umfasst ein oder zwei verschiedene copolymerisierbare Monomere, die jeweils die Struktur (I) aufweisen, wobei R_1 Wasserstoff ist und R_2 ein C_4 - C_8 -Alkyl oder ein C_2 - C_8 -Alkoxyalkyl ist, das jeweils ein primäres, sekundäres oder tertiäres C-Atom enthalten kann. Beispiele für noch mehr bevorzugte C_4 - C_8 -Alkylacrylate sind n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Pentylacrylat, Isoamylacrylat, Hexylacrylat, 2-Methylpentylacrylat, n-Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, die bevorzugten C_4 - C_8 -Alkoxyalkylacrylate sind Methoxyacrylat und Ethoxyethylacrylat, das bevorzugte Alkylthioalkylacrylat ist Methylthioethylacrylat, die bevorzugten C_2 - C_7 -Cyanoalkylacrylate sind Cyanoethylacrylat und Cyanopropylacrylat, und Mischungen von zwei oder mehr der oben erwähnten können verwendet werden.

[0109] Bevorzugte aktiven Wasserstoff tragende Comonomere für Acrylelastomere umfassen viele der oben erwähnten funktionellen, aktiven Wasserstoff tragende Comonomere, von denen hier einige wiederholt werden und Comonomere einschließen, die ein Carbonsäureanhydrid, Carbonsäureamid, N-substituiertes Carbonsäureamid, einen Aldehyd, ein Alkyl und ein Arylketon, Hydroxylreste, allylische Chlorreste, Methylol, Maleinsäureimid, Bismaleinsäureimid, Alkyl-N-methylol, phenolisches Methylol, Thiolreste, Aminoreste, Isocyanatreste, Alkoxyalkylreste, Oxiranreste und dergleichen enthalten. Die α,β -ungesättigten Hydroxycarbonsäuren oder Anhydride von Dicarbonsäuren sind bevorzugt. Wenn die Polymere nur Copolymere eines Acrylatesters und einer Carbonsäure oder Anhydrid-Comonomere sind, haben sie wünschenswerterweise von 90 bis 98 mol-% Repetiereinheiten des Acrylatesters, noch wünschenswerter von 92 bis 97 oder 98 mol-% des Esters und von 2 bis 10% der Carbonsäure oder des Anhydrids, noch mehr bevorzugt von 3 bis 8% der Carbonsäure oder des Anhydrids.

[0110] Beispielhafte funktionelle Comonomere, die bei der Additionspolymerisation des Copolymers statistisch eingearbeitet werden, umfassen Glycidylmethacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, ein N-Alkylmaleinsäureimid, Acrylamid, N-Alkoxyalkylacrylamide wie N-Isobutoxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylacrylamid und dergleichen, Methylvinylketon, Acrolein, Vinylisocyanat, Hydroxyalkylacrylate wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und dergleichen. Auch eingeschlossen sind Mischungen von zwei oder mehr solcher funktionellen Monomere.

[0111] Eingeschlossen in Acrylelastomere sind die sogenannten Kern-Schale-Polymere. Die kautschukartigen, in Weichschalen-Copolymeren brauchbaren Copolymere umfassen Copolymer-Zusammensetzungen wenigstens eines Acrylmonomers, dessen Homopolymer- T_g weniger als 10°C beträgt, und einem zweiten copolymerisierbaren funktionellen Monomer. Diese Monomere können in Gegenwart kleinerer Anteile von oben aufgeführten Monovinyl- oder Vinylidenmonomeren wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und dergleichen polymerisiert werden, wobei der Anteil des Acryl-Comonomers (der Acryl-Comonomere) mit einer niedrigen T_g so ausgewählt ist, dass die T_g des resultierenden Acryl-Copolymers nicht auf mehr als –10°C steigt.

[0112] Ein Kern-Schale-Acryl-Additions-Copolymer kann weiterhin ein zweites copolymerisierbares, funktionelles Monomer einschließen, das als monoethylenisch ungesättigtes, wenigstens einen reaktiven funktionel-

len Rest enthaltendes Monomer definiert ist. Das zweite funktionelle Monomer kann jedes von denjenigen sein, die oben als brauchbar zur Herstellung des Kern-Copolymers definiert wurden, einschließlich von Mischungen, die zwei oder mehr solcher funktionellen Monomere enthalten, mit der Maßgabe, dass der reaktive funktionelle Rest des zweiten funktionellen Monomers dazu fähig sein muss, mit dem reaktiven funktionellen Rest des im Kern-Copolymer enthaltenen ersten funktionellen Monomers zu reagieren. In diesem Sinne sind das im Kern-Copolymer enthaltene reaktive funktionelle Monomer und das im Schalen-Copolymer enthaltene reaktive funktionelle Monomer komplementär oder interaktiv. Das Schalen-Copolymer kann nicht mehr als 2 Gew.-% copolymerisierbare Di- oder Trivinylmonomere wie ein Glycoldiacrylat, Divinylbenzol, Trialkylcyanurat oder dergleichen zum Erhalt weiterer Pfropfstellen enthalten, wie im Fachgebiet weithin praktiziert wird.

[0113] Das Schalen-Copolymer ist ein Additionspolymer und kann über einen weiten Zusammensetzungsbe-
reich variiert werden, wobei das Copolymer für die meisten Zwecke aber von 99,9 bis 95 Gew.-% wenigstens
eines kautschukartigen Monomers und von 0,1 bis 5 Gew.-% eines zweiten copolymerisierbaren funktionellen
Monomers umfasst. Die bevorzugten Schalen-Copolymere sind Copolymere eines Alkylacrylats und von 2-Hy-
droxyethylmethacrylat.

[0114] Die elastomeren Beschichtungen dieser Erfindung auf der Grundlage von sequentiell polymerisierten
funktionalisierten Additionspolymeren kann zwei Glasübergangstemperaturen aufweisen, wobei eine unter-
halb von 0°C und eine oberhalb von 0°C liegt. Die Menge der kautschukartigen Schalen-Copolymerkomponente
sowie der Anteil der harten Komponente und der kautschukartigen Komponente können jedoch variiert werden,
wobei in den meisten Fällen das Verhältnis der starren Copolymer-Komponente zur kautschukartigen
Schalen-Copolymer-Komponente weniger als 1 beträgt, was bedeutet, dass die Menge der kautschukartigen
Komponente in einem Hauptanteil von mehr als 50% vorliegt.

[0115] Acryl-Additionspolymere mit einer Doppel-(Halogen-, Carboxy-)Funktionalität sind auch als Filmbild-
ner für eine mit organischen Lösungsmitteln verdünnbare Ausführungsform der Erfindung brauchbar und um-
fassen Repetiereinheiten aus Acrylester-Monomeren oder Monomermischungen, und sie weisen eine Glasü-
bergangstemperatur im Elastomer von weniger als -20°C auf. Die funktionelle Gruppe stammt von einer Kom-
bination von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 Gew.-% bis 15 Gew.-% eines ein aktives Halo-
gen enthaltenden Comonomers und von 0,1 bis 20 Gew.-% eines eine Carboxylgruppe enthaltenden Como-
nomers. Bei der bevorzugten Konzentration des halogenhaltigen Comonomers beträgt der Halogengehalt von
0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des funktionalisierten Acrylkautschuks. Die Halogengrup-
pen des halogenhaltigen Comonomers können Chlor, Brom oder Iod sein. Chlorhaltige Comonomere sind auf
der Grundlage der Wirtschaftlichkeit, der Verfügbarkeit und der Sicherheit bevorzugt. Beispiele für halogenhal-
tige Comonomere sind Vinylchloracetat, Vinylbromacetat, Allylchloracetat, Vinylchlorpropionat, Vinylchlorbuty-
rat, Vinylbrombutyrat, 2-Chlorethylacrylat, 3-Chlorpropylacrylat, 4-Chlorbutylacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat,
2-Bromethylacrylat, 2-Iodethylacrylat, 2-Chlorethylvinylether, Chlormethylvinylketon, 4-Chlor-2-butenylacrylat,
Vinylbenzylchlorid, 5-Chlormethyl-2-norbornen, 5- α -Chloracetoxymethyl-2-norbornen, 5(α,β -Dichlorpropio-
nylmethyl)2-norbornen und dergleichen. Die bevorzugten Monomere sind Vinylchloracetat, Allylchloracetat,
2-Chlorethylacrylat, 2-Chlorethylvinylether, Vinylbenzylchlorid, 5-Chlormethyl-2-norbornen und 5-Chloraceto-
xymethyl-2-norbornen.

[0116] Ein bevorzugtes aktiven Wasserstoff tragendes Comonomer für Acrylkautschuk ist von 0,1 Gew.-% bis
20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%
wenigstens eines eine Carboxylgruppe enthaltenden Comonomers vorhanden. Das Carboxyl-Comonomer ist
vorzugsweise monocarboxylisch, kann aber polycarboxylisch sein. Bevorzugte Carboxyl-Comonomere enthal-
ten von 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche bevorzugten Comonomere sind Acrylsäure, Methacryl-
säure, Ethacrylsäure, β,β -Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, 2-Pentensäure, 2-Hexensäure, Maleinsäure, Fu-
marsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, 3-Buten-1,2,3-tricarbonsäure und dergleichen. Die am
meisten bevorzugten Comonomere sind die Monocarbonsäure-Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure,
Itaconsäure und dergleichen.

[0117] Die oben eingeführten, eine funktionelle Gruppe enthaltenden Comonomere werden am zweckmä-
ßigsten während der Additionspolymerisation von Acrylatelastomeren eingearbeitet. Geeignet ist eine Polyme-
risation mittels herkömmlicher Suspensions-, Emulsions-, Lösungs- und Masse-Verfahren. Diese Polymerisa-
tionen werden mit radikalischen Initiatoren initiiert. Das Emulsions-Polymerisationsverfahren ist bevorzugt.
Verschiedene herkömmliche Seifen, Emulgatoren und Tenside, die im Fachgebiet und in der Literatur bekannt
sind, können bei der emulsionspolymerisierten Synthese von funktionalisierten Acrylatkautschuken verwendet
werden. Das Massenmittel der Molmasse des doppelt funktionalisierten Acrylatelastomers beträgt gewöhnlich
mehr als 100 000. Kommerzielle Qualitäten sind von Zeon Chemicals unter der Marke HYTEMP® erhältlich.

[0118] Eine Vielzahl von C_2 - C_8 -Alkylester-Copolymerlatizes, die funktionelle Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthalten, sind bekannt und von einer Vielzahl von kommerziellen Quellen erhältlich. Ein bevorzugter Acrylkautschuk in Latexform ist von Noveon® unter der Marke HYSTRETCH erhältlich. Ein emulsionspolymerisiertes Copolymer von n-Butylacrylat, Acrylnitril, N-Methylolacrylamid und Itaconsäure, das eine T_g von weniger als 20°C aufweist, ist ein bevorzugter Filmbildner zur Verwendung in wässrigen Beschichtungs-Ausführungsformen.

Vernetzbare α -Olefin-Copolymere

[0119] Poly(olefin/acrylester/carboxylat)-Copolymere sind im ungehärteten Zustand thermoplastisch und zur Verwendung hier ausreichend biegsam. Dabei handelt es sich prinzipiell um Copolymere, die durch die Polymerisation wenigstens eines α -Olefins mit wenigstens einem C_1 - C_{18} -Alkyl(meth)acrylat und einer kleineren Menge eines ungesättigten, protischen, eine funktionelle Gruppe tragenden Comonomers hergestellt werden, das dahingehend zugänglich ist, dass es Vernetzungsstellen mit Stoffen wie Polyisocyanaten, Carbodiimiden und anderen Härtungsmitteln bildet. Funktionelle Gruppen tragende Comonomere können eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine Gruppe, die eine Säure-, Hydroxy-, Epoxy-, Isocyanat-, Amin-, Oxazolin-, Dien- oder andere reaktive Gruppen trägt, umfassen. Beim Fehlen eines solchen funktionalisierten Monomers können Vernetzungsstellen in einem α -Olefin-Ester-Copolymer beispielsweise durch eine partielle Hydrolyse seitenständiger Estergruppen erzeugt werden. Geeignete α -Olefine zur Polymerisation solcher filmbildender Olefin-Copolymer-Elastomere umfassen Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobutylen, Pentene, Heptene, Octene und dergleichen einschließlich Kombinationen. C_2 - C_4 - α -Olefine sind bevorzugt, und Ethylen ist am meisten bevorzugt.

[0120] Die Alkyl- oder Alkoxy(meth)acrylsäuren und -ester sind beispielhafte funktionalisierte Comonomere zur Einarbeitung in α -Olefin-Polymere. Konkrete Beispiele für Alkylgruppen sind die Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Isobutylgruppe, sec-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Pentylgruppe, Hexylgruppe, Octylgruppe, 2-Ethylhexylgruppe und Decylgruppe, eine Cycloalkylgruppe wie die Cyclopentylgruppe und die Cyclohexylgruppe, eine Arylgruppe wie die Phenylgruppe und die Tolygruppe und eine Aralkylgruppe wie die Benzylgruppe und die Neophylgruppe. Beispiele für Alkoxygruppen umfassen die Methoxygruppe, Ethoxygruppe, n-Propoxygruppe, Isopropoxygruppe, n-Butoxygruppe, Isobutoxygruppe, sec-Butoxygruppe, t-Butoxygruppe, Pentoxygruppe, Hexoxygruppe und Octoxygruppe.

[0121] Geeignete Alkyl- oder Alkoxy(meth)acrylate zur Copolymerisation mit dem α -Olefin umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methoxyacrylat, Ethoxyethylacrylat, Methoxyethylacrylat, Acrylamid und Methacrylamid und dergleichen oder eine Mischung davon. Spezielle Beispiele für funktionelle, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den Olefinmonomeren copolymerisierbar sind, sind: ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure und deren Salze gegebenenfalls in Kombination mit Alkylestern von ungesättigten Carbonsäuren wie Methylacrylat und Butylacrylat.

[0122] Andere Comonomere, die eine funktionelle Säure-, Hydroxy-, Epoxy-, Isocyanat-, Amin-, Oxazolin-, Dien- oder andere reaktive funktionelle Gruppe enthalten, umfassen die Dienmonomere wie nichtkonjugierte Diene wie Alkyldennorbornen, Alkenylnorbornen, Dicyclopentadien, Methylcyclopentadien und ein Dimer davon und konjugierte Diene wie Butadien und Isopren. Beispiele für das eine Dihydrodicyclopentadienylgruppe enthaltende (Meth)Acrylat umfassen Dihydrodicyclopentadienyl(meth)acrylat und Dihydrodicyclopentadienyl-oxethyl(meth)acrylat.

[0123] Weitere Beispiele für funktionelle Comonomere umfassen die N-Alkylol- und N-Alkoxyamide von α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylolacrylamid, N-Ethanolacrylamid, N-Propanolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethanolmethacrylamid, N-Butoxyacrylamid und Isobutoxyacrylamid, N-Methylolmaleinsäureimid, N-Methylolmaleinsäureamid, N-Methylolmaleinursäure, N-Methylolmaleinursäureester, die N-Alkylolamide der vinylaromatischen Säuren wie N-Methylol-p-vinylbenzamid und dergleichen und andere. Die bevorzugten Monomere vom Typ des N-Alkylolamids sind N-Methylolacrylamid, N,N'-Dimethylolacrylamid und N-Ethoxymethylolacrylamid und N-substituierte Methacrylamide wie N-Methylolmethacrylamid, N,N'-Dimethylolmethacrylamid und N-Ethoxymethylmethacrylamid. Aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit und relativ niedrigen Kosten sind die bevorzugten N-Alkylolamide von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren N-Methylolacrylamid und N-Methylol- und n-Butoxymethacrylamid.

[0124] Andere Beispiele für funktionelle, aktive Wasserstoffgruppen tragende Comonomere sind eine Epoxygruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Verbindungen einschließlich Allylglycidylether, Glycidylme-

thacrylat und Glycidylacrylat. Spezielle Beispiele für die ein aktives Halogen enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Verbindungen umfassen Vinylbenzylchlorid, Vinylbenzylbromid, 2-Chlorethylvinylether, Vinylchloracetat, Vinylchlorpropionat, Allylchloracetat, Allylchlorpropionat, 2-Chlorethylacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, Chlormethylvinylketon und 2-Chloracetoxymethyl-5-norbornen. Spezielle Beispiele für die eine Carboxylgruppe enthaltende, ethylenisch ungesättigte Verbindung umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

[0125] Beispiele für die anderen ethylenisch ungesättigten (Meth)Acrylester-Comonomere umfassen Octylmethacrylat, cyansubstituierte Alkyl(meth)acrylate wie 2-Cyanoethylacrylat, 3-Cyanopropylacrylat und 4-Cyanobutylacrylat, aminosubstituierte Alkyl(meth)acrylate wie Diethylaminoethylacrylat, fluorhaltige Acrylate wie 1,1,1-Trifluorethylacrylat, durch Hydroxylgruppen substituierte Alkyl(meth)acrylate wie Hydroxyethylacrylat, Alkylvinylketone wie Methylvinylketon, Vinyl- oder Allylether wie Vinylethylether und Allylmethylether, vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol und Vinyltoluol, Vinylamide wie Acrylamid, Methacrylamid und N-Methylolacrylamid und Ethylen, Propylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylacetat, Alkylfumarat etc.

[0126] Ein bevorzugter Olefin/Acrylester-Copolymer-Kautschuk umfasst ungesättigte Carbonsäure-Monomereinheiten wie Säureeinheiten, die beispielsweise von (Meth)Acrylsäure oder Maleinsäure stammen, Anhydrideinheiten, die beispielsweise von Maleinsäureanhydrid stammen, oder Partialester-Einheiten, die beispielsweise von Monoethylmaleat stammen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Terpolymer von Ethylen, einem C_1 - C_4 -Alkylacrylat und einer Carboxyl-Monomereinheit, noch mehr bevorzugt umfasst ein solches Terpolymer wenigstens 30 mol-% Ethylen, 10 bis 69,5 mol-% Monoethylmaleat. In allen Fällen ist es bevorzugt, dass der α -Olefin-Acrylat-Kautschuk im Wesentlichen nichtkristallin ist und eine Glasübergangstemperatur (T_g) unterhalb von 20°C hat. Ethylen-Carboxylat-Copolymere sind kommerziell unter der Marke VA-MAC[®] erhältlich.

[0127] Wenn die Acrylsäuren und Acrylate Teil eines α -Olefin-Copolymer-Rückgrates sind, können mit Schmelzverarbeitungstechniken, von denen bekannt ist, dass sie eine seitenständige Hydroxylfunktionalität erzeugen, wie durch die Verwendung eines Aminoalkohols, z.B. 2-Amino-1-ethanol, Transamidierungsreaktionen durchgeführt werden. Eine weitere Reaktion der seitenständigen Hydroxyle, d.h. eine Umesterung mit einer anderen Acrylatbindung, kann erfolgen, was zur Vernetzung und einer Erhöhung der Viskosität des Produkts führt.

Acrylurethane

[0128] Urethanmodifizierte Acrylmaterialien, die den hier aufgeführten Anforderungen an den Filmbildner entsprechen, sind ebenfalls vorgesehen. Die urethanmodifizierten Acrylatpolymere werden mit dem Härtungsmittel durch Feuchtigkeit gehärtet. Die Glasübergangstemperatur solcher urethanmodifizierter Acrylate muss 0°C oder weniger betragen, und sie bestehen aus einer größeren Menge (mehr als 50 Gew.-% oder mol-%) C_2 - C_8 -Acryl- oder Methacrylestern. Ein Beispiel für bevorzugte urethanmodifizierte Acrylharze, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, ist ein Acryl-Copolymer, das durch die Copolymerisation von 60 bis 70 mol Methyl-, Ethyl- oder Butylacrylat oder Mischungen davon mit 5 bis 50 mol Methacrylsäure und 30 bis 80 mol 2-Hydroxymethylmethacrylat erzeugt wird. Einige Hydroxyl- und Carboxylgruppen oder alle davon werden in einer Reaktion mit einem α,β -ethylenisch ungesättigten Isocyanat, beispielsweise Methacryloyloxyethylisocyanat (2-Isocyanatethylmethacrylat) verkappt. Dieses Material ist feuchtigkeitshärtbar und durch eine Einarbeitung eines herkömmlichen Photoinitiators mittels UV härtbar. In feuchtigkeitshärtbaren Acrylurethan-Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass wenigstens 10 mol-%, vorzugsweise wenigstens 50 mol-% der Hydroxylgruppen der 2-Hydroxyethylmethacrylat-Einheiten mit dem Methacryloyloxyethylisocyanat umgesetzt worden sind. Das α,β -ethylenisch ungesättigte Isocyanat beruht vorzugsweise auf dem Produkt der Umsetzung eines Isocyanats mit hydroxylhaltigen Monomeren, wie N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat, und kann gegebenenfalls mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan oder 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, primär-sekundären Aminen wie N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, sekundären Aminen wie N-Methyl- oder N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, kondensierten Aminoalkylsilanen wie Bis(3-aminopropyl)tetramethoxy oder Tetraethoxydisiloxan, $NH_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2-O-(CH_3O)_2Si-(CH_2)_3NH_2$, durch einen Polyglycolether modifizierte Aminosilane wie diejenigen, die unter der Marke "Dynasylan 121" verkauft werden, und Propyltrimethoxysilanen mit einer Triaminofunktionalität, wie "Dynasylan TRIAMO", erhältlich von der Huls AG, verwendet werden. Ähnliche Silane mit zwei oder drei Siliciumatomen können auch verwendet werden.

Maleierte elastomere Materialien

[0129] Verschiedene Polymerblends, -legierungen und dynamisch vulkanisierte Composite aus maleierten Polymeren auf der Grundlage von Polyethylenen, wie maleierte Polypropylene, maleierte Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Block-Copolymere, maleierte Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymere, maleierte Ethylen-Propylen-Kautschuke und Blends davon können als das funktionalisierte filmbildende Elastomer gemäß der Erfindung verwendet werden. Die maleierten Elastomere werden in einem zweckmäßigen organischen Lösungsmittelsystem gelöst.

Ethylen-Vinylester-Copolymere

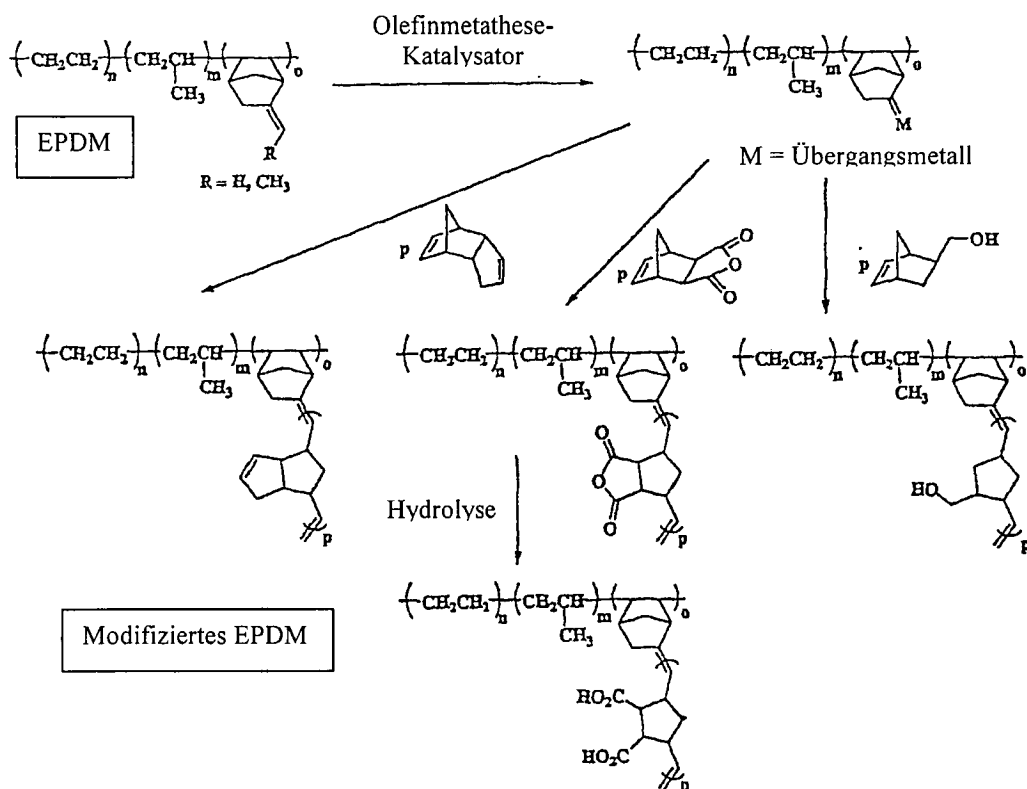
[0130] Filmbildende, in Lösungsmittel lösliche, OH-funktionelle Ethylen-Copolymere sind in verschiedenen Qualitäten erhältlich, die Gruppen mit einer Carboxyl- oder Hydroxylfunktionalität enthalten und auch als hier verwendete Filmbildner geeignet sind. Üblicherweise werden einige dieser Polymere als vernetzbare Schmelzkleber verwendet, wobei diese Polymere aber für bei Umgebungstemperatur gehärteten, emissiven Beschichtungsfilme hierin sogar, obwohl das Kohäsionsvermögen bei erhöhter Temperatur relativ niedrig ist, leicht anpassbar sind. Die eine Hydroxylfunktionalität enthaltenden Ethylen-Vinylester-Polymere können zur Verwendung in der emissiven Beschichtungszusammensetzung angepasst und mit unblockierten Isocyanaten gehärtet werden und ergeben für bestimmte Umgebungstemperaturen, die die Temperatur, bei der die gehärtete Beschichtung fließt, nicht übersteigt, ausreichende Eigenschaften. Ein OH-Gruppen enthaltendes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer beruht auf einem Polymer mit den Monomereinheiten Ethylen und Vinylalkohol und gegebenenfalls Vinylacetat, wobei die Schmelzviskosität bei 180°C vorzugsweise von 4 bis 40 Pa·s beträgt. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere weisen vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten auf. Ein Beispiel ist ein Terpolymer (Viskosität 20 Pa·s bei 180°C, Schmelzflussindex (MFR) bei 125°C bei einer Belastung von 325 g von 6,4 g/10 min) mit 10% Vinylalkohol, 88,75% Ethylen und 1,2 Gew.-% Vinylacetat. Der (mittels DSC bestimmte) Schmelzpunkt beträgt 101,5°C. Ein anderes Terpolymer enthält 13,7 Gew.-% Vinylalkohol, 82,3% Ethylen und 4,0 Gew.-% Vinylacetat (Viskosität 5,8 Pa·s bei 180°C, Schmelzflussindex (MFR) bei 125°C bei einer Belastung von 325 g von 30,4 g/10 min, mittels DSC bestimmter Schmelzpunkt 91°C). In einem bevorzugten Netzwerk vom interpenetrierenden Typ wird ein olefinisches Kautschukpolymer als statistische oder Block-Copolymere, z.B. SBS, EBS, EPM und EPDM, hydriertes Polydien-Copolymer, Acrylkautschuk und andere der oben erwähnten Filmbildner entweder mit oder ohne funktionelle Gruppen, mit einem partiell hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Polymer in einem Anteil von jeweils 10–90 Gew.-% bis 90–10 Gew.-% vermischt und mit einem beliebigen der hier offenbarten geeigneten Härtungsmittel und Äquivalenten davon gehärtet.

Funktionalisierte EPM- und EPDM-Elastomere

[0131] Funktionalisierte EPM- und EPDM-Elastomere sind geeignete filmbildende Elastomere, die in der emissiven Beschichtung als Filmbildner verwendet werden. Diese umfassen zwei oder mehr α -Monoolefine, die mit einem Polyen, gewöhnlich einem nichtkonjugierten Dien-Comonomer, copolymerisiert sind. Brauchbare Polyene umfassen 5-Ethyliden-2-norbornen, 1,4-Hexadien, 5-Methylen-2-norbornen, 1,6-Octadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 1,3-Cyclopentadien, 1,4-Cyclohexadien, Dicyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen etc. oder eine Kombination davon. Bevorzugte Polyene für die Elastomere mit EPM- und EPDM-Funktionalität sind 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen und 1,4-Hexadien. Funktionelle Gruppen können über die oben erwähnten, herkömmlichen Wege und über die hier offenbarte Metathese-Route eingearbeitet werden.

[0132] In einem Aspekt der in dieser Erfindung offenbarten Verfahren wird ein besonders brauchbares Schema zur Herstellung von Polymeren, die eine organische Säurefunktionalität wie die Carboxylfunktionalität, eine aliphatische oder aromatische Hydroxylfunktionalität und dergleichen und eine anorganische Säurefunktionalität wie die Sulfonsäurefunktionalität, die Phosphorsäurefunktionalität und dergleichen enthalten, verfügbar gemacht.

[0133] Ein solches Schema ist unten für EPM- und EPDM-Kautschuk zur Einarbeitung einer seitenständigen Carboxyl-, Hydroxyl- oder einer nicht sterisch gehinderten, seitenständigen Olefinfunktionalität veranschaulicht,

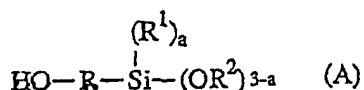


wobei n eine übliche Anzahl von Ethylen-Repetiereinheiten darstellt, m eine übliche Anzahl von Propylen-Repetiereinheiten darstellt, o eine Anzahl von herkömmlichen Dienmonomer-Repetiereinheiten darstellt und p die von 1 bis 100 reichende Anzahl von Repetiereinheiten von maleiertem Dicyclopentadien darstellt. Derselbe Weg, der oben für die Modifizierung von EPDM veranschaulicht ist, kann zur Einarbeitung einer funktionellen Gruppe in ein konjugiertes Dienpolymer, wie ein Butadien-Acrylnitril-Copolymer, das eine Vinyl-Ungesättigkeit enthält, verwendet werden.

[0134] Beispiele für bevorzugte funktionalisierte filmbildende Polymere mit einer T_g von weniger als 0°C umfassen carboxylierten, hydrierten Nitrilkautschuk und Ethylen-Carboxyl-Copolymere (von DuPont unter der Handelsbezeichnung Vamac® verkauft).

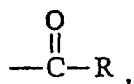
HÄRTUNGSKOMPONENTE

[0135] Die Härtungskomponente ist eine vierwertige Silanverbindung, die wenigstens eine an Silicium gebundene Gruppe enthält, die mit funktionellen Gruppen am filmbildenden Polymer coreaktiv ist. Eine solche Gruppe ist eine hydrolysierbare Gruppe oder eine Gruppe, die mit der funktionellen Gruppe am filmbildenden Polymer über eine Kondensation in Wechselwirkung tritt. Die an Silicium gebundene Gruppe ist eine aktiven Wasserstoff tragende Gruppe, die mit der coreaktiven Gruppe am filmbildenden Polymer coreaktiv ist, oder die an Silicium gebundene Gruppe ist mit den aktiven Wasserstoff tragenden Gruppen am filmbildenden Polymer coreaktiv. Reaktive Gruppen, die in der silangebundenen Gruppe verfügbar gemacht werden, umfassen Alkoxy, Hydroxy, Mercapto, Isocyanato, Halogen, Amino, Phenol, Glycido und dergleichen. Diese Silanverbindungen sind alle bekannt und von einer Reihe von kommerziellen Quellen erhältlich. Repräsentative Hydroxyalkylgruppen enthaltende Silane haben die allgemeine Struktur:



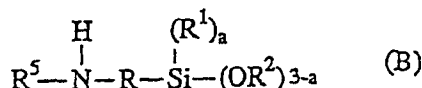
wobei R in allen Fällen hier ein zweiwertiger aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer gesättigter oder ungesättigter Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 9, am meisten bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R^1 ein einwertiger aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise aus der aus Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylresten mit 4 bis 7 Ring-Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 6, 10 oder 14 Kern-Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei solche Arylreste eingeschlossen sind, die einen oder mehr Substituenten-Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten, R^2 ein einwertiger aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer organischer, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltender Rest ist, der vorzugs-

weise aus der aus Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3-O-R^4 , wobei R^3 eine Alkylengruppe,



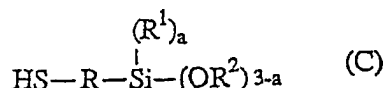
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) ist und R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, bestehenden Gruppe ausgewählt ist und a 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist.

[0136] Aminofunktionelle Silane umfassen diejenigen mit der Struktur (B)



wobei R, R^1 und R^2 und a wie oben für (A) definiert sind und R^5 aus der aus Wasserstoff, einwertigen aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einwertigen cycloaliphatischen Resten mit 4 bis 7 Ring-Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkylresten mit 6 Kern-Kohlenstoffatomen, die eine oder mehrere Substituenten-Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten, und $-R^6\text{---NH---R}^7$ bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei R^6 aus der aus zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei vorzugsweise wenigstens zwei Kohlenstoffatome ein beliebiges Paar von Stickstoffatomen trennen, wobei R^6 vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen ist und R^7 dasselbe wie R^5 und vorzugsweise Wasserstoff ist.

[0137] Silane mit Mercaptofunktionalität umfassen diejenigen mit der Struktur (C)

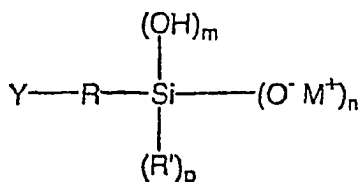


wobei R, R^1 und R^2 wie zuvor wie (A) definiert sind.

[0138] Andere Organosilan-Verbindungen haben eine einzelne organische Kette mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wenigstens ein abspaltbares Wasserstoffatom, das vorzugsweise an eine funktionelle Gruppe gebunden ist, die vom Siliciumatom durch eine Kette von wenigstens 3 miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen getrennt ist.

[0139] Repräsentative, Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthaltende Organosilane sind Hydroxypropyltrimethoxysilan, Hydroxypropyltriethoxysilan, Hydroxybutyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan γ -Aminopropyltriethoxysilan, Methylaminopropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltripropoxysilan, γ -Aminoisobutyltriethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, γ -Aminopropylethyldiethoxysilan, γ -Aminopropylphenyldiethoxysilan, δ -Aminobutyltriethoxysilan, δ -Aminobutylmethyldiethoxysilan, δ -Aminobutylethyldiethoxysilan, γ -Aminoisobutylmethyldiethoxysilan, N-Methyl- γ -aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl- γ -aminoisobutylmethyldiethoxysilan, N-Ethyl- δ -aminobutyltriethoxysilan, N- γ -Aminopropyl- γ -aminopropyltriethoxysilan, N- β -Aminoethyl- γ -aminoisobutyltriethoxysilan, N- γ -Aminopropyl- δ -aminobutyltriethoxysilan, N-Aminohexyl- γ -aminoisobutylmethyldiethoxysilan, Methylaminopropyltriethoxysilan, γ -Aminopropylmethoxydiethoxysilan und dergleichen.

[0140] Auch geeignet als Härtungsmittel oder in Kombination mit anderen funktionelle Gruppen enthaltenden Härtungsmitteln sind Hydroxysilane (mit einer Si-OH-Bindung), wie Silandiole oder Silantriole unabhängig vom Neutralisationsgrad. Die Silanole enthalten vorzugsweise wenigstens ein Nucleophil, das über eine erste Verbindungsgruppe an Silicium gebunden ist. Der hier verwendete Begriff "neutralisiert" bedeutet, dass wenigstens einige der Silanolgruppen in Form von ein-, zwei- oder dreibasigen Metallsalzen vorliegt. Das Ausmaß der Neutralisation ist diejenige Menge, die ausreichend ist, um nicht mehr als 50% der Kondensation von kondensierbaren Gruppen des Silanols zu hemmen. Das Härtungsmittel kann ein partiell neutralisiertes Silanol sein, das wie folgt veranschaulicht ist:



wobei n 1, 2 oder 3 ist, m 0, 1 oder 2 ist p 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, mit der Maßgabe, dass $m + n + p = 3$,

R die erste Verbindungsgruppe ist, M^+ ein ein Alkalisalz bildendes Metall ist, Y eine nucleophile Gruppe enthält und R' eine lineare, verzweigte oder cyclische C_1 - C_8 -Alkylgruppe ist, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, noch mehr bevorzugt Methyl.

[0141] Die Verbindungsgruppe R ist vorzugsweise eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe oder Arylengruppe oder eine Kombination davon und kann ein oder mehrere Heteroatome enthalten, die ihrerseits nucleophil sein können. Noch mehr bevorzugt ist X eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe oder $-R'-NH-R'$, wobei jedes R' unabhängig eine C_2 - C_4 -Alkylengruppe ist.

[0142] Beispiele für geeignete nucleophile Gruppen umfassen Amine, Phenole, Mercaptane und Carboxylate, wobei primäre und sekundäre Amine und Mercaptane bevorzugt sind, primäre und sekundäre Amine noch mehr bevorzugt sind und ein primäres Amin am meisten bevorzugt ist. Ein spezielles Beispiel für partiell neutralisierte Aminosilantriole sind typischerweise Kalium- oder Natriumsalze von 3-Aminopropylsilantriol und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylsilantriol.

[0143] Die bevorzugte Härungskomponente hat wenigstens eine siliciumgebundene Gruppe, die eine substituierte oder unsubstituierte Alkylaminogruppe und hydrolysierbare, siliciumgebundene, zur Kondensation mit Silan fähige Gruppen enthält. Die Aminogruppe kann in freier, unblockierter Form oder als blockierte Aminogruppe vorliegen. Ein Blockieren der Aminogruppe kann durch eine Umsetzung mit Methylisobutylketon oder Methylamylketon bewerkstelligt werden. Die bevorzugten, gegenüber der Silanverbindung reaktiven Gruppen sind vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkoxygruppen. Beispiele für Härungskomponenten umfassen, ohne auf die Klasse der Aminosilane beschränkt zu sein, Aminopropyltriethoxysilan oder -methoxysilan und Aminoethylaminopropyltriethoxysilan oder -methoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan oder 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, ein primäre, sekundäre Amine enthaltendes Silan wie N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, sekundäre Amine wie N-Methyl- oder N-phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, kondensierte Aminoalkylsilane wie Bis(3-aminopropyl)tetramethoxydisiloxan oder -tetraethoxydisiloxan, $NH_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2-O-(CH_3O)_2Si-(CH_2)_3-NH_2$, durch einen Polyglycolether modifizierte Aminosilane wie diejenigen, die unter der Marke "Dynasylan 121" verkauft werden, und Propyltrimethoxysilane mit Triamino-Funktionalität wie "Dynasylan TRIAMO", die von der Hüls AG erhältlich sind. Ähnliche Silane mit zwei oder drei Siliciumatomen können verwendet werden.

[0144] Der Begriff "hydrolysierbare Gruppe" bedeutet jede an das Silicium gebundene Gruppe, die bei Raumtemperatur durch Wasser hydrolysiert wird. Die hydrolysierbare Gruppe X umfasst Wasserstoff, Halogenatome wie F, Cl, Br oder I, Gruppen der Formel $-OY$, wobei Y eine beliebige Kohlenwasserstoff- oder halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, Octadecyl, Allyl, Hexenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, β -Phenylethyl, ein beliebiger Kohlenwasserstoffether-Rest wie 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyisopropyl, 2-Butoxyisobutyl, p-Methoxyphenyl oder $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$ oder jeder N,N-Aminorest wie Dimethylamino, Diethylamino, Ethylmethylamino, Diphenylamino oder Dicyclohexylamino. X kann auch jeder Aminorest wie NH_2 , Dimethylamino, Diethylamino, Methylphenylamino oder Dicyclohexylamino, jeder Ketoximrest der Formel $-ON=CM_2$ oder $-ON=CM'$, wobei M ein beliebiger einwertiger Kohlenwasserstoff- oder halogenierter Kohlenwasserstoffrest ist und M' ein beliebiger zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, dessen zwei Valenzen an den Kohlenstoff gebunden sind, wie Hexylen, Pentylen oder Octylen, Ureidogruppen der Formel $-N(M)CONM''_2$, wobei M ein Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoffrest ist und M'' H oder ein beliebiger der M-Reste ist, Carboxylgruppen der Formel $-OOCMM''$, wobei M und M'' wie oben definiert oder ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest sind, oder Carbonsäureamidesterreste der Formel $-NMC=O(M'')$, wobei M und M'' wie oben definiert sind, sein. X kann auch eine Sulfatgruppe oder Sulfatestergruppen der Formel $-OSO_2(OM)$, wobei M der oben definierte Kohlenwasserstoff- oder halogenierte Kohlenwasserstoffrest ist, die Cyangruppe, die Isocyanatgruppe und die Phosphatgruppe oder die Phosphatestergruppen der Formel $-OPO(OM)_2$, wobei M wie oben definiert ist, sein.

[0145] Die Menge der verwendeten Härungskomponente muss größer als die stöchiometrische Menge des den funktionellen Film bildenden Polymers sein. Der Überschuss des Härungsmittels ist diejenige Menge, die dazu führt, dass wenigstens 50% des freien Silans, nachdem die Mischung aus den Teilen A und B hergestellt ist, nicht am funktionellen Polymer härten. Die Äquivalenzmasse der Härungskomponente beträgt weniger als 200, wobei die Äquivalenzmasse der coreaktiven Gruppen am filmbildenden Polymer in der Größenordnung von 1000 oder mehr liegt. Bezogen auf das Gewicht, sind 25 bis 150 Teile der Härungskomponenten auf 100 Gew.-Teile des Filmbildners vorhanden, wobei der Filmbildner nicht mehr als 10 Gew.-% funktionelle Gruppen enthält, die mit der Härungskomponente härten. Dies ist wesentlich, um eine ein Streichen, Sprühen oder Tauchen ermöglichende Viskosität und eine ausreichende Topfzeit zu erhalten. Gegebenenfalls kann ein niedriger aliphatischer Alkohol zugegeben werden. Das bevorzugte Lösungsmittel ist MIBK und/oder Aceton.

[0146] In denjenigen Ausführungsformen, in denen emissive Eigenschaften verfügbar gemacht werden, ist eine wirksame Menge eines leitfähigen Metallpigments so eingeschlossen, dass für effektive Strahlungswärme emittierende Eigenschaften eine vollständige Oberflächenabdeckung in der Beschichtung erhalten wird. Der Begriff "Teilchen" umfasst unregelmäßige Formen, kornförmige Formen, blattförmige Formen oder komplexe, assoziierte Formen. Wärmereflektierende Pigmente sind in vielen Formen als feingemahlene Feststoffe oder Blätter in Form eines trockenen Pulvers oder als Dispersion oder als Pasten in einem Lösungsmittel oder einem Weichmacher, z.B. Leichtbenzin, erhältlich. Flocken, die von fein zerteilten, aus der Gasphase abgeschiedenen Filmen stammen, sind geeignet. Thermisch leitfähige Metallteilchen umfassen fein zerteilte, unregelmäßige Teilchen oder blattförmige Teilchen aus Messing, Titan, Silber oder Aluminium. Eingeschlossen sind metallbeschichtete Teilchen/metallbeschichtete Folien, die vorzugsweise als Leafing- oder Non-Leafing-Aluminiumflocken eingeführt werden. Leafing-Flocken wie Leafing-Aluminiumteilchen oder -flocken sind kommerziell mit einer Beschichtung, z.B. Stearinsäure, erhältlich, und wenn die Teilchen auf eine Oberfläche aufgetragen werden, orientieren sie sich in einer überlappenden Struktur parallel zur Oberfläche der fertigen emissiven Beschichtung. Metallteilchen mit einer Teilchengröße von 5 bis 25 µm, die mit einer Konzentration von 10 bis 100 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des filmbildenden Elastomers verwendet werden, ergeben, wenn sie zu einem dünnen Film von 5 mil (0,01 cm) gegossen werden, ein effektives Emissionsvermögen für Strahlungsenergie und dennoch eine Biegeermüdungsbeständigkeit, die ausreichend ist, damit er kein Spannungsreißen erfährt. Metallteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 25 bis 100 µm müssen mit einer Konzentration von wenigstens 20 Gew.-Teilen und bis zu 150 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Filmbildners verwendet werden, um ein ausreichendes Emissionsvermögen für Strahlungsenergie aufzuweisen, ohne dass ein Spannungsreißen erfolgt. Aluminiumflocken sind normalerweise in einer mittleren Teilchengröße eines Durchmessers von weniger als 300 µm erhältlich. Der maximale Durchmesser der metallischen Teilchen mit einem hohen Aspektverhältnis ist für zwei Hauptrichtungen (Breite und Länge) und einer Nebenrichtung (Dicke), die um das Mehrfache von Größenordnungen kleiner als die Hauptrichtungen sein kann, ziemlich unbestimmt. Hier wird auf die Spezifikationen des Zulieferers zur Charakterisierung der mittleren Teilchengröße gebaut. Vorzugsweise haben Aluminiumflocken ein Zahlenmittel der Teilchengröße von 1 bis 100 µm, noch mehr bevorzugt zwischen 5 und 60 µm und immer noch mehr bevorzugt zwischen 10 und 45 µm. Bevorzugte Aluminiumteilchen sind Flocken mit einer Größe, die so beschaffen ist, dass 99,9% durch eine Siebgröße von 44 µm (ein Sieb mit 325 mesh) gelangen, d.h. mit einem Durchmesser von weniger als etwa 45 µm, am meisten bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße von 8 und 35 und insbesondere von 10 und 20 µm.

[0147] Die Leafing-Metallflocken können als trockene Flocken statt als eine Paste aus Aluminium und Lösungsmitteln mit wenigstens 40 Gew.-% Aluminiumflocken und noch mehr bevorzugt 60 bis 70 Gew.-% Aluminiumflocken eingeführt werden, wie in U.S.-A-5,045,114 beschrieben ist. Die Metallteilchen werden in der oben erwähnten Menge in Bezug auf das filmbildende Polymer verwendet, damit sie eine emissive Leistung aufweisen. Die bevorzugte Menge an Metallteilchen liegt in einem Bereich von 15 bis 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Filmbildners. Bei diesem Anteil sind Oberflächenadditive, z.B. Tenside, oder Haftungsvermittler, z.B. Silane, berücksichtigt.

Beschichtete Gegenstände

[0148] Eine Unzahl von Gegenständen, die biegsame Polymere einschließen, werden gemäß der Erfindung beschichtet. Eingeschlossen sind konstruierte elastomere Produkte, die dahingehend konstruiert sind, dass sie gefaltet und gebogen, deformiert werden und/oder Kräfte einschließlich einer wiederholten Absorption eines Drehmoments oder einer Vibration während ihrer Betriebsdauer dämpfen und in zahlreichen industriellen Anwendungen verwendet werden. Spezielle Beispiele sind Reifen, Schläuche, Dichtungen, Befestigungen wie Motoraufhängungen, Dämpfer und Isoliervorrichtungen, um nur einige zu nennen. Bei Formteilen wie Gummischläuchen, Kunststoffgehäusen, Riemen, verschiedenen Befestigungen, Abdeckteilen, Dichtungen, Durchführungshülsen, Scheiben, Distanzstücke, Abdeckungen und Gehäusen etc., die notwendigerweise kautschukartig sind und aus thermoplastischen Elastomeren oder aus den warmhärtenden (vulkanisierten) Kautschukmaterialien bestehen, sind die Haftung der Beschichtungen und die physikalischen Eigenschaften der Beschichtung im gehärteten Zustand von wesentlicher Bedeutung. Die Beschichtungen müssen im gehärteten Zustand zu einer Dehnung von 100% fähig sein und dürfen keine Deformation aufweisen. Das heißt, dass die Beschichtungen sich vollständig erholen, wenn sie bis zu einer Dehnung von 100% gestreckt werden, ohne zu reißen oder vom biegsamen Polymersubstrat zu delaminieren.

Festigkeit des Beschichtungsfilms

[0149] Wenn amorphe Ethylen-Acrylat-Polymere wie Vamac® ohne verstärkende Füllstoffe gehärtet werden, haben sie Zugfestigkeiten von typischerweise 2,76 MPa (400 psi). Eine Lösungsmittel-Lösung von unverstärk-

tem X-HNBR, das mit einem Diisocyanat gehärtet ist, hat eine Zugfestigkeit von 4,14 bis 6,89 MPa (600 bis 1000 psi). Jedes dieser Polymere, das unter Verwendung der spezifizierten Konzentration an monomeren Silan-Härtungskomponenten gehärtet ist, hat überraschende Zugfestigkeiten. Wenn die Silankonzentrationen unterhalb der spezifizierten Konzentration liegen, härten die Beschichtungen, wobei es ihnen aber an der Festigkeit mangelt, die bei den höheren Konzentrationen erhalten wird. Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung des Anteils der Härungskomponente.

Beispiel 1

Bestandteil	Gew.-Teile				
	1A	1B	1C	1D	1E
MIBK	190,0	190,0	190,0	190,0	190,0
Therban® KA-8889 (X-HNBR)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Aminopropyltriethoxysilan	7,5	10,0	12,5	-	-
Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan	-	-	-	2,5	7,5
Zugfestigkeit MPa (psi)	21,7 (3150)	25,9 (3765)	22,1 (3205)	4,2 (605)	3,6 (1975)
Dehnung (%)	365	390	355	280	400

[0150] Wie aus den obigen Ergebnissen hervorgeht, ist ein Minimum von 25 effektiven Gew.-Teilen der Härungskomponente auf 100 Teile des filmbildenden Polymers erforderlich, um Beschichtungen mit einer ausreichenden Festigkeit zu erhalten, wobei die Dehnung ausreichend bleibt, um die Dehnungseigenschaften für eine ausreichende Biegefähigkeit zu ergeben.

Bestandteil	Gew.-Teile				
	1A	1B	1C	1D	1E
MIBK	145,0	145,0	145,0	145,0	145,0
Vamac® (Ethylenacrylat)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Aminopropyltriethoxysilan	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Zugfestigkeit MPa (psi)	12,4 (1800)	13,2 (1915)	26,0 (3770)	18,9 (2745)	19,7 (2865)
Dehnung (%)	565	560	660	580	545

Beispiele für beschichtete Substrate

[0151] Elastomere Beschichtungen wurden hergestellt, indem Therban® KA-8889, ein carboxylierter, hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk, oder Vamac®, ein Ethylen-Acrylat-Elastomer in Methylisobutylketon (MIBK, CAS-Nr. 108-10-1) mit einem Feststoffgehalt von 10,0 bis 25 Gew.-% gelöst wurde.

[0152] Zu dieser Lösung wurde Aminopropyltriethoxysilan oder Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan mit Konzentrationen zwischen 25 Gew.-% und 125 Gew.-%, bezogen auf das Feststoffgewicht des Elastomers in der Lösung, gegeben. Diese Beschichtungen wurden zur Beschichtung von Gummisubstraten auf der Grundlage von natürlichem Kautschuk, Vamac®, und Fluorkohlenstoff-Elastomer (Viton®) verwendet. Die Beschichtung wurde unter Anwendung des Gitterschnitt-Band-Haftungstests (gemäß der Spez. GM9770P, Methode B, von General Motors) ausgewertet. Die Haftung an den Viton®- und Vamac®-Gummisubstraten war ohne eine Oberflächenbehandlung auf den Substraten hervorragend. Die Haftung an natürlichem Kautschuk war nach einer Behandlung mit Chemlok® 7701 (Chlorierungsersatz) hervorragend. Diese Beschichtungen bestanden auch den Beschichtungs-Härtungstest gemäß der Spez. GM9770P, Methode A von General Motors, dem Wat-test-Äbchen-Reibtest mit Benzin) und den Reibtest mit Benzin gemäß der Ford-Spez. BN 107-01. Die Beschichtung ergibt eine halbgänzende Deckfarbe, die visuell ansprechend ist.

Patentansprüche

1. Beschichteter Kautschukgegenstand mit einer Beschichtung, die als Mischung von zwei Teilen aufgetragen und gehärtet ist, wobei die Beschichtung als ersten Teil (A) ein organisches Lösungsmittel, ein biegsames, filmbildendes Polymer, das eine T_g von weniger als 0°C und von 0 bis 20% einer Ungesättigtheit aufweist und funktionelle Gruppen enthält, die mit einer Härungskomponente coreaktiv sind, und als zweiten Teil (B) von 25 bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des filmbildenden Polymers eine Silan-Härungskomponente, die wenigstens eine silicongebundene Gruppe enthält, die bei Raumtemperatur mit der funktionellen Gruppe des filmbildenden Polymers coreaktiv ist, enthält, wobei die gehärtete Beschichtung eine Dehnung von wenigstens 100% aufweist.
2. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei die Härungskomponente eine silicongebundene, aktiven Wasserstoff tragende Gruppe enthält und das filmbildende Polymer eine seitenständige Gruppe enthält, die mit der aktiven Wasserstoff tragenden Gruppe an der Härungskomponente coreaktiv ist.
3. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Polymer ein carboxyliertes, hydriertes, statistisches oder Block-Dien-Copolymer mit einer Molmasse von 20 000 bis 200 000 ist und die Härungskomponente ein Aminosilan ist.
4. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung 20 Gew.-Teile bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Metallteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 25 bis 100 μm enthält.
5. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Polymer von einem ethylenisch ungesättigten Monomer und einer α,β -ungesättigten Carbonsäure stammt.
6. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei die funktionelle Gruppe am filmbildenden Polymer aus der aus einer Sulfonsäure, Sulfonsäurederivaten, Chlorsulfonsäure, einem Vinylether, einem Vinylylester, einem primären Amin, einem sekundären Amin, einem tertiären Amin, einer Monocarbonsäure, einer Dicarbonsäure, partiell oder vollständig esterderivatisierten Monocarbonsäure, partiell oder vollständig esterderivatisierten Dicarbonsäuren, einem Anhydrid von Dicarbonsäuren, cyclischen Imiden von Dicarbonsäuren und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist und wobei die Härungskomponente eine elektrophile, mit dem filmbildenden Polymer coreaktive Gruppe enthält.
7. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner ein hydriertes Dienelastomer ist, das funktionelle Methylolgruppen umfasst.
8. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 6, wobei der Filmbildner ein hydriertes Dienelastomer ist, das phenolmethylolfunktionelle Gruppen umfasst.
9. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner das thermisch gecrackte Produkt der Reaktion eines aminfunktionalisierten HNBR mit einem Diarylcarbonat ist.
10. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 6, wobei der Filmbildner ein Terpolymer von Ethylen, einem $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylacrylat und einer Carbonsäure-Monomereinheit umfasst.
11. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 6, wobei der Filmbildner wenigstens 30 mol-% Ethylen und 10 bis 70 mol-% Monoethylmaleat umfasst.
12. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner ein carboxyliertes Block-Copolymer ist, das von einem Elastomer stammt und aus der aus hydrierten Styrol-Butadien-Styrol-Block-Copolymeren und hydrierten Styrol-Isopren-Styrol-Block-Copolymeren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
13. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Elastomer ein Poly- α -olefin-Acrylester-Acrylcarboxylat-Terpolymer ist.
14. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner ein Hydroxylgruppen enthaltendes hydriertes Nitril-Butadien-Polymer ist.
15. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner eine Mischung aus ei-

nem hydrierten Hydroxybutadien und einem Filmbildner ist, der aus der aus carboxymodifiziertem, chlorierten Polyethylen, chloriertem Polyethylen, Polyepichlorhydrin, Polyethylen-Acrylsäure, SBR, SBS, NBR, SIBS, EPDM, EPM, Polyacrylaten, halogeniertem Polyisobutylen und Polypropylenoxid bestehenden Gruppe ausgewählt ist und wobei der Gesamtanteil der Ungesättigtheit in der Mischung nicht mehr als insgesamt 10% beträgt.

16. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner Hydroxylgruppen umfasst, die durch die Behandlung eines Kohlenwasserstoff-Polymers unter Ozonierungsbedingungen eingearbeitet werden, wodurch ein ozonisiertes, gesättigtes Kohlenwasserstoff-Polymer gebildet wird, gefolgt von einer Reduktion des ozonisierten, gesättigten Kohlenwasserstoff-Polymers.

17. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner Carboxylgruppen enthält, die durch die Behandlung eines gesättigten Kohlenwasserstoff-Polymers unter Ozonierungsbedingungen eingearbeitet werden, wodurch ein ozonisiertes, gesättigtes Kohlenwasserstoff-Polymer gebildet wird, gefolgt von einer Reduktion des ozonisierten, gesättigten Kohlenwasserstoff-Polymers.

18. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei das filmbildende Polymer zwei oder mehr α -Monoolefine und ein nichtkonjugiertes Dien-Comonomer umfasst und wobei funktionelle Gruppen darin eingearbeitet sind, die aus der aus Carboxyl-, Anhydrid-, Epoxy-, Phosphor-, Sulfon-, Sulfenat-, Sulfinat-, Hydroxy-, Epoxy-, Isocyanat-, Amin- und Oxazolingruppen bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

19. Beschichteter Kautschukgegenstand nach Anspruch 1, wobei der Filmbildner Polyisobutylen mit Hydroxy am Kettenende umfasst, das hergestellt wird, indem Hydroxygruppen durch Dehydrochlorieren, Hydroborieren und Oxidieren von Polyisobutylen mit Chlor am Kettenende an den terminalen Positionen von kationisch polymerisiertem Isobutylen eingeführt werden.

20. Verfahren zur Bildung eines wärmeabgebenden Kautschukgegenstandes, umfassend das durch Spritzen, Tauchen oder Streichen erfolgende Beschichten der Oberfläche eines geformten Elastomers mit einer bei Raumtemperatur härtenden Beschichtung auf der Grundlage von Lösungsmittel, die 20 Gew.-Teile bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile eines filmbildenden Polymers Metallteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 25 bis 100 μm in Beimischung mit 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, eines organischen Lösungsmittels, eines biegsamen, funktionalisierten, filmbildenden Polymers, das eine Tg von weniger als 0°C und eine Ungesättigtheit von 0 bis 20% und bei Raumtemperatur mit dem Härtungsmittel in Teil (B) coreaktive Gruppen aufweist, umfasst, wobei Teil (B) 25 bis 150 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des filmbildenden Polymers eines Silan-Härtungsmittels enthält, das wenigstens eine silicongebundene, mit den Gruppen des filmbildenden Polymers coreaktive Gruppe enthält, wobei die gehärtete Beschichtung eine Dehnung von 100% oder mehr aufweist.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei der elastomere Gegenstand ein Elastomer umfasst, das aus der aus natürlichem Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Polybutadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Polyisobutylen-Isopren-Kautschuk, Polychloropren und Nitril-Butadien-Kautschuk bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

22. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das filmbildende Polymer aus der aus einem Ethylen-Acryl-Copolymer und einem carboxylierten, hydrierten Nitril-Butadien bestehenden Gruppe ausgewählt ist und das Härtungsmittel aus der aus Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(3-aminopropyl)tetramethoxy- und Bis(3-aminopropyl)tetraethoxydisiloxan bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen