

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03817756.0

[51] Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100419007C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03817756.0

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 25 [33] US [31] 10/205,178

[32] 2002.10. 7 [33] US [31] 10/265,576

[86] 国际申请 PCT/US2003/023360 2003.7.24

[87] 国际公布 WO2004/011536 英 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.25

[73] 专利权人 洛德公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 詹姆斯·R·哈拉达伊

审查员 相 欣

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 4 页 说明书 51 页

[54] 发明名称

环境固化涂料及由其形成的覆层橡胶产品

[57] 摘要

本发明提供涂有环境温度固化型涂料的制品，其中涂料为橡胶状、高伸长率、耐候的涂料组合物，其为双组分的混合物，一个组分包含官能性成膜聚合物的溶液，另一组分提供固化组分。对于预混合料单份溶液，其稳定性最多为几个月。可固化成膜剂和固化组分以总计 4 - 25 % 的固体含量混和在一起，粘度小于 20,000cps (布氏粘度)，使得该涂料可进行喷涂、刷涂或浸涂，形成 0.001 - 0.020 密耳的薄涂层。包含金属传导性粒子的覆层橡胶制品表现出热发射性质，可用于延长制品的使用期限。

1. 覆层橡胶制品，具有以双组分混合物形式施涂并固化的涂料，该涂料在第一组分(A)中包含有机溶剂；挠性成膜聚合物，该成膜聚合物表现出低于0℃的T_g和0-20%的不饱和度且包含与固化组分共同反应的官能团，和

在第二组分(B)中包含以每100重量份所述成膜聚合物计为25-150重量份的硅烷固化组分，该组分包含至少一个与硅氧烷结合的基团，该基团在环境温度下与成膜聚合物上的官能团共同反应，由此该固化的涂料表现出至少100%的伸长率。

2. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述固化组分包含与硅氧烷结合的、带有活性氢的基团，和所述成膜聚合物包含与所述固化组分上的带有活性氢的基团共同反应的侧基。

3. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物是分子量为20,000-200,000的羧基化氢化无规或嵌段二烯系共聚物，和所述固化组分为氨基硅烷。

4. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中涂料以每100重量份涂料计包含20-150重量份的平均粒度为25-100微米的金属粒子。

5. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物衍生自烯键式不饱和单体和 α,β -不饱和羧酸。

6. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物上的所述官能团选自磺酸、磺酸衍生物、氯磺酸、乙烯基醚、乙烯基酯、伯胺、仲胺、叔胺、单羧酸、二羧酸、部分或完全酯衍生化的单羧酸、部分或完全酯衍生化的二羧酸、二羧酸的酸酐、二羧酸的环状酰亚胺、及其组合，和其中所述固化组分包含与所述成膜聚合物共同反应的亲电

子基团。

7. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为包含羟甲基官能团的氢化二烯系弹性体。

8. 权利要求6的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为包含酚羟甲基官能团的氢化二烯系弹性体。

9. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为胺官能化HNBR与二芳基碳酸酯的热裂化反应产物。

10. 权利要求6的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为乙烯、C₁-C₄烷基丙烯酸酯和羧酸单体单元的三元共聚物。

11. 权利要求6的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物包括至少30摩尔%的乙烯单体单元和10摩尔%到70摩尔%的马来酸一乙基酯单体单元。

12. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为衍生自弹性体的羧基化嵌段共聚物，该嵌段共聚物选自氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、和氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

13. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中成膜聚合物为 α -烯烃-丙烯酸酯-丙烯酸羧酸酯三元共聚物。

14. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为包含羟基的氢化丁腈橡胶聚合物。

15. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为氢化羟基丁二烯和选自羧基改性氯化聚乙烯、氯化聚乙烯、聚表氯醇、聚乙烯-

丙烯酸、SBR、SBS、NBR、SIBS、EPDM、EPM、聚丙烯酸酯、卤化聚异丁烯、和聚环氧丙烷的成膜剂的混合物，其中所述混合物中不饱和度的总比例最多为10%。

16. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物包含羟基，该羟基通过在臭氧化条件下处理烃类聚合物形成臭氧化饱和烃类聚合物、然后将该臭氧化饱和烃类聚合物还原而被引入。

17. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物包含羧基，该羧基通过在臭氧化条件下处理饱和烃类聚合物形成臭氧化饱和烃类聚合物、然后将该臭氧化饱和烃类聚合物还原而被引入。

18. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物包含两种或多种 α -单烯烃，和非共轭二烯共聚单体单元，以及引入的官能团选自：羧基、酸酐、环氧基、磷酸基、磺酸基、次磺酸酯基、亚磺酸酯基、羟基、环氧基、异氰酸酯基、胺、和噁唑啉基团。

19. 权利要求1的覆层橡胶制品，其中所述成膜聚合物为羟基封端聚异丁烯，其通过对氯为端基的聚异丁烯进行脱氯化氢、硼氢化和氧化将羟基引入到阳离子聚合的异丁烯的末端位置而制备。

20. 形成热发射型橡胶制品的方法，包括以下步骤：

通过喷涂、浸涂或刷涂在成型弹性体表面上涂覆溶剂基室温固化型涂料，该涂料包括与固体含量为4-25重量%的有机溶剂、挠性官能化成膜聚合物混合的平均粒度为25-100微米的金属粒子，该金属粒子以每100重量份成膜聚合物计为20-150重量份，该成膜聚合物表现出低于0℃的T_g和0-20%的不饱和度和在环境温度下与组分(B)中的固化剂共同反应的基团；和

通过喷涂、浸涂或刷涂在所述成型弹性体表面上涂覆组分(B)中的固化剂，其中组分(B)包含以每100重量份所述成膜聚合物计为25-150重

量份的硅烷固化剂，其包含至少一个与成膜聚合物上的基团共同反应的与硅氧烷结合的基团，所述固化的涂料提供大于或等于100%的伸长率。

21. 权利要求20的方法，其中所述弹性体制品包括选自天然橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶、乙烯丙烯橡胶、乙丙二烯橡胶、聚异丁烯-异戊二烯橡胶、聚氯丁二烯、和丁腈橡胶的弹性体。

22. 权利要求 20 的方法，其中所述成膜聚合物选自乙烯-丙烯酸共聚物和羧基化氢化丁腈橡胶，和所述固化剂选自氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双(3-氨基丙基)四甲氧基二硅氧烷和双(3-氨基丙基)四乙氧基二硅氧烷。

环境固化涂料及由其形成的覆层橡胶产品

发明领域

本发明涉及作为环境温度可固化涂料的低粘度有机溶液，将其刷涂、浸涂或喷涂于基材如橡胶状弹性体、刚性金属或挠性-刚性热塑性基材上，为基材提供增强的外观、耐溶剂和燃料性、和抗臭氧性增强。这种涂料是挠性的，并可在工厂施涂于初始设备或作为售后市场涂料或修复末道漆。

发明背景

水气可固化并包含增塑橡胶状聚合物和反应性硅烷以及催化剂的快速反应密封件剂是已知的。例如，参见美国专利6,335,412、5,051,463、6,025,445和6,410,640。这种流变学和增塑剂使这些组合物不适合作为可刷涂、浸涂和喷涂的涂料和增塑剂。对于1-5密耳的薄膜涂层，认为增塑剂会影响粘合和磨损。此外，这种密封件剂中所用的催化剂产生与适用期有关的问题。

通过刷涂、浸涂和喷涂施涂的涂料需要具有足够适用期的低粘度溶液，使得一旦涂料组合物接触空气时，其不发生凝胶。具有在几小时内达到指触干燥的固化速率并具有足够适用期的涂料将是有益的。

发明概述

本发明提供橡胶状、高伸长率、耐候涂料组合物形式的环境温度可固化涂料和由其形成的覆层制品，所述涂料组合物可施涂于挠性弹性体基材上，用于多种目的。优选的组合物用成膜聚合物耐臭氧、油和溶剂，其它实施方案可用于增强基材橡胶的美学外观。本发明的涂料组合物作为非支撑式膜具有长期的耐挠曲-疲劳性，并提供与挠性弹性体基材优异的粘合性，和在固化状态下表现出至少100%的伸长率。

可固化涂料组合物是双组分的混合物，一个组分包含官能化成膜聚合物的溶液，另一组分提供可与官能化聚合物共同起反应的固化组分。对于预混合的单份溶液，其稳定性最多限于几个月。可固化的成膜剂和固化组分以总计4%到25%的固体含量混和在一起。粘度可随着所选组分的改变改变，并必须小于20,000 cps (布氏粘度)，以使涂料可被喷涂、刷涂或浸涂，形成0.001-0.020密耳的薄涂层。

更具体地，本发明的涂料组合物包括稀释的、可喷涂的涂料，其在有机溶液中包含4到25%的固体含量，并基本上不含有(<1000 ppm)水和含有少于1000 ppm的游离的异氰酸酯基，并且没有缩合催化剂，其中组分(A)包含100份的官能化疏水性成膜剂，其具有低于0°C的Tg，(b)以每100重量份成膜剂计为25-150份的共同反应的硅烷固化组分，其余为至少一种用于所述成膜剂的有机溶剂。硅烷化学性地结合于成膜聚合物的官能位点，并在覆层制品暴露于空气时通过可水解基团的缩合固化形成硅氧烷键。

在另一个具体的实施方案中，填充金属的发射型弹性体涂料，其不包含橡胶促进剂，当将其应用于挠性的聚合物基材、特别是硫化橡胶制品时，其无需加热即可固化，并表现出持久的和耐候的粘合性和长期的热散逸性。

本文公开的优选涂料在环境条件下固化，并耐溶剂和燃料和抗臭氧性增强。所用的固化的成膜聚合物具有最小约90%的透光率或透明度，在固化状态包含最多约90%的不饱和度，并提供基质，利用导热金属颗粒填料的辐射热反射(发射)性质和热转移性质，通过基质可折射和散逸大量的热，而涂料永久地保持粘合而不经历应力或环境诱发的龟裂或脆化。这种涂料可用于包覆成型橡皮制品，如充气的或非充气的车轮和轮胎、软管、带、装置等，特别是靠近热的物体如发动机组或其它发射辐射热的工业用部件。

优选实施方案详述

官能化成膜剂和官能化方法

疏水性是指至少80%的成膜聚合物衍生自不溶于水的单体。成膜剂不包括聚氧化烯共聚物。

本文使用的官能化的弹性体成膜剂与固化组分通过一种或多种反应途径固化。两种不同的官能化成膜剂的掺合物是适合的，每个成膜剂在聚合物上具有相同或不同类型的官能团。例如，使用羧基化氢化腈丁二烯和乙烯丙烯酸聚合物的掺合物。可在成膜聚合物和固化组分之间发生成盐反应和缩合反应。固化组分和成膜聚合物上的官能团之间的相互作用包括亲电体-亲核体的相互作用。除了聚合物和固化组分发生自身固化和涂覆基材之外，成膜剂上的官能团提供固化组分和成膜聚合物之间的固化途径。成膜聚合物上的官能团可通过例如带有反应性基团的共聚单体的共聚作用提供和在多种方法中通过将官能团结合到聚合后的聚合物上对成膜聚合物改性而提供。

术语“官能化”是指(1)亲电体、亲核体、特别是带有活性氢的部分是共聚的烯键式不饱和共聚单体的一部分，或(2)亲电体、亲核体和特别是带有活性氢的化合物是接枝连接的化合物或烯键式不饱和共聚单体的一部分，其在聚合后接枝连接于成膜原料聚合物上，(3)对作为共聚单体或接枝连接化合物的一部分的活性氢基团有反应性，并在聚合后接枝连接于成膜原料聚合物上的基团。共聚单体或接枝化合物离子地和/或共价地结合于成膜聚合物结构上，并提供能够与固化组分反应的侧基，所述固化组分在环境温度下与侧基共同起反应。

将带有活性氢的官能团或与其共同反应的基团结合到聚合的非官能弹性体内的常规方法可以在弹性体在溶液中或处于熔融状态时通过“ENE”反应，从而使烯丙基氢转移到亲烯体，然后通过两个不饱和末端之间发生偶联实现，或通过熔融状态下的碳-碳双键之间进行自由

基加成实现,所述常规方法如将带有官能团的化合物转化为适当的官能团前体,或将适当的前体自由基直接结合。然而,当聚合物处于熔融状态时,使用能够赋予高的机械剪切的装置如挤压机以实现所需的待转化的官能团结合到或直接结合到适当的前体自由基上的反应。另一方面,当要被转化为适当前体的官能团或直接结合的前体自由基通过如金属化、然后与适当的亲电体反应的技术结合时,优选结合在聚合物处于溶液中实现。

在可用于结合官能团或官能团前体的几个方法中,优选的是使弹性体聚合物偶联最小化,在每个结合位点结合单个官能团或官能团前体单元的那些方法如ENE反应,和包含金属化、然后与亲电体反应的方法。当将要被转化为适当前体的官能团结合到弹性体中时,官能团向前体自由基的转化也通常在当聚合物处于溶液中时实现。通常,任何已知可用于制备这种处于溶液中的弹性体聚合物的溶剂可用于实现这些反应或转化。

已知多种后聚合官能化技术,迄今为止其提供用于本发明的具有亲核或亲电交联固化位点的非官能加成聚合物。羟基是实现与本文使用的固化组分的交联反应有用的官能团。美国专利4,118,427公开了包含羟基的可固化液态烃预聚合物,其通过用臭氧处理高分子量饱和烃类聚合物,如聚异丁烯或乙丙橡胶,然后还原用臭氧处理的物质,如使用还原剂如二异丁基铝氢化物,形成包含羟基的聚合物。

可被结合于成膜聚合物上,与亲电子基团取代的固化组分或可水解基团共同反应的亲核和/或活性氢官能团的部分列表为羟基、巯基、异氰酸根合、氨基、酚基、羧基。结合到成膜剂上并与亲核基团取代的固化组分共同反应的示例性亲电子基团为烷基卤、苄基卤、烯丙基卤、酯、醚、酸酐基团等。当成膜聚合物包含侧基亲核基团时,在硅烷固化组分的硅氧烷原子的至少一个化合价上提供的相应基团还可以包括烷氧基、羟基、巯基、异氰酸根合、氨基、酚基、缩水甘油基、

羧基、环氧乙烷、苄基卤、烯丙基卤、烷基卤、酯、醚、和/或酸酐。

(A)官能化共聚单体

本文使用的可固化成膜聚合物可通过弹性体形成单体与官能化共聚单体一起共聚形成，或通过聚合物与包含官能团的单体或反应性化合物的反应形成。结合的反应性基团随后通过本文所述固化组分的反应使聚合物固化。该固化方法利用带有活性氢的官能团或活性氢反应性基团的交联组分的反应，所述基团与共聚物上或共聚物上侧基的相应反应性官能团交联。如通常所实践的，在成膜聚合物的聚合过程中引入带有官能团的共聚单体很方便。本领域中已知多种方法，自由基加成共聚、阴离子加成聚合、自由基接枝连接、复分解接枝、和水解接枝。包含官能团的聚合物或共聚物包括聚合物，其特征在于它们的主要组分，如 α -烯烃弹性体、二烯弹性体、氢化二烯弹性体、含氟弹性体、可交联的 α -烯烃共聚物弹性体、丙烯酸橡胶、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、和乙烯-羧酸酯等。

优选的橡胶状共聚物弹性体的例子包括但不限于阴离子聚合烯烃弹性体。阴离子聚合烯烃橡胶的例子包括乙丙橡胶、乙烯-丙烯-二烯系单体橡胶、聚异丁烯、或“丁基橡胶”，或异烯烃选择性地与共轭二烯(如异戊二烯)共聚的任何其它的聚合物，其选择性地包含最多30重量%的 α,β -烯键式不饱和腈和/或苯乙烯共聚单体(如苯乙烯和/或烷基取代的苯乙烯)等。特别优选的弹性体包括异丁基-异戊二烯共聚物、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物等。

适当的侧基活性氢官能团通过在美国专利4,987,200中描述的方法由形成胺官能化乙烯-丙烯-二烯系单体橡胶(EPDM)的方法提供。同样由羟基官能化的更高分子量的异丁烯共聚物可使用EPA 325 997中描述的方法生产。此外，任何市售的包含典型地为0.5到2.0摩尔%低水平卤素的卤代异丁烯基聚合物可与烷基胺或氨基醇化合，分别产生胺或羟基官能团。

已知重均分子量为1000到最多为200,000并包含羟基和/或胺官能团的官能化弹性体。羟基封端的聚异丁烯通常通过对氯为端基的聚异丁烯进行脱氯化氢、硼氢化、和氧化将羟基引入到阳离子聚合的异丁烯的末端位置而制备。通过异丁烯单体的阳离子聚合得到氯封端的聚异丁烯是已知的。参见 Faust 和 Kennedy 的“Living Carbocationic Polymerization:III. Demonstration of the Living Polymerization of Isobutylene,”Polym. Bull., 15 : 317-23(1986), 其公开了异丁烯的活性碳正离子聚合并用甲醇和其它试剂如胺猝灭活性物质。

优选的形成成膜聚合物的技术为活性聚合方法, 其中一些方法在美国专利5,350,819、5,169,914、和4,910,321中有所描述。实现活性聚合例如使用异丁烯的活性聚合的一般条件包括: (1)引发剂, 如叔烷基卤化物、叔烷基醚、叔烷基酯等; (2)路易斯酸共同引发剂, 其典型地包括钛、硼或铝的卤化物; (3)质子清除剂和/或电子供体; (4)溶剂, 考虑到路易斯酸和单体的选择, 根据已知的阳离子聚合系统和单体选择所述溶剂的介电常数。

末端官能成膜聚合物

可在本文使用的成膜聚合物的末端结合亲电子基团、亲核基团、特征在于带有活性氢基团或与活性氢基团有反应性的基团。与固化组分上的活性氢基团共同反应的末端基团是有用的。这些成膜聚合物通过已知的方法制备。

美国专利5,448,100公开了磺化的遥爪聚异丁烯, 其通过“inifer(引发-转移剂)”引发的异丁烯与路易斯酸的碳正离子聚合形成聚合物, 然后用硫酸乙酰(acetyl sulfate)进行末端猝灭(end-quenching), 和通过汽提沉淀或用甲醇、乙醇、异丙醇、或丙酮沉淀制备。聚合优选在氯化溶剂中发生, 最优选在溶剂如二氯甲烷、氯代甲烷、或包含五到十个碳原子的脂族或脂环族化合物的混合物中发生。路易斯酸可以

是例如三氯化硼或四氯化钛、或其它金属卤化物(包括四氯化锡、氯化铝、或烷基铝)。末端猝灭优选在-90到0℃的温度发生,最优选在聚合温度或络合物的分解温度发生。聚异丁烯与硫酸乙酰的摩尔比优选为1:1或更大。

提供具有与固化组分有反应性的末端活性氢基团的成膜聚合物如聚异丁烯的另一个例子为带有羟基或烷氧基或其它可水解基团的末端硅烷基团。这些可通过已知的途径得到:末端叔碳氯化物脱氯化氢,然后进行与烯键式不饱和硅烷的加成反应,具有末端叔碳氯化物键的聚合物与烯丙基三甲基硅烷的反应得到具有末端不饱和基团的聚异丁烯,随后通过使用铂催化剂使末端不饱和基团与hydrosilane化合物进行加成反应。

对于hydrosilane化合物,可提及卤代硅烷如三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基氯硅烷、苯基二氯硅烷,烷氧基硅烷如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、苯基二甲氧基硅烷等,酰氧基硅烷如甲基二乙酰氧基硅烷、苯基二乙酰氧基硅烷等,和酮肟代(ketoximate)硅烷如双(二甲基酮肟代)甲基硅烷、双(环己基酮肟代)甲基硅烷等。这其中,优选卤代硅烷和烷氧基硅烷。

这种生产方法在例如日本公报Hei-4-69659、日本公报Hei-7-108928、日本公开Sho-63-254149、日本公开Sho-64-22904和日本公开2539445中有所描述。

(i)二烯弹性体

适合于在本文中用作成膜聚合物的官能化的氢化二烯系共聚物为固态的高聚物,其具有最小约50,000的分子量,更典型地为200,000到500,000的分子量,并且包含最多10重量%的共轭二烯链段。这些聚合物不同于液态的官能化低聚物如反应性末端基团官液体聚合物,如ATBN和CTBN,所述液体聚合物不适合作为本文专用的成膜聚合物,

但起可以与具有更高分子量的成膜聚合物(最低50,000)掺合。用于制备氢化涂料聚合物的不饱和官能化聚合物广泛地包括50到85重量%的共轭二烯系单体单元、5到50重量%的一种或多种非共轭的烯键式不饱和单体单元、和1到20重量%的官能共聚单体或带有反应性交联位点的接枝连接的化合物。优选的共轭二烯系单体单元衍生自1,3-丁二烯系单体,非共轭的烯键式不饱和单体单元衍生自一种或多种选自以下的烯键式不饱和单体:不饱和的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、腈如丙烯腈和甲基丙烯腈、和单乙烯基芳香烃如苯乙烯和烷基苯乙烯、和亚乙烯基共聚单体。优选不存在二乙烯基芳香烃如二乙烯基苯、二链烯基芳族化合物如二异丙烯基苯。其它共聚单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己基酯或甲基丙烯酸-2-乙基己基酯、乙烯吡啶、和乙烯基酯如乙酸乙烯酯。优选的官能性共聚单体选自不饱和的羧酸及其酯,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、和马来酸。官能化二烯弹性体成膜剂的优选的玻璃态转化温度一定不能超过0℃,优选低于-25℃,目的在于在涂料中提供耐挠曲-龟裂/挠曲-疲劳性。优选的乳液聚合物胶乳包括

可通过断链方法在包含-C-CH=CH-C-型不饱和度的二烯弹性体高聚物上形成羧基端基,其中形成橡胶臭氧化物,并使用过氧化物或过酸使醛末端基团氧化为羧基。或者通过还原技术由催化氢化或还原剂如金属氢化物或硼氢化物等在橡胶臭氧化物上形成羟基端基。参见例如英国专利884,448。同样,美国专利4,118,427公开了液态含羟基的可固化液态烃预聚合物,其通过用臭氧处理高分子量饱和烃类聚合物如聚异丁烯或乙丙橡胶,然后通过例如还原剂优选二异丁基铝氢化物还原的臭氧化物,形成上述含羟基的液态预聚物,其具有比母体聚合物显著降低的分子量。

结合巯基醇、或巯基羧酸酯作为官能化接枝化合物可容易地适应本发明的应用。适当的包含羟基的羟基硫醇和/或巯基羧酸酯。HS-R-

OH化合物包括其中R为直链、支链或环状的C₁-C₃₆烷基的那些，其可选择性地被最多6个另外的羟基取代，或被氮、氧、或硫原子中断。巯基羧酸酯如HS-(CHR₂)_n-(C(O)OR₃OH)_m，其中R₂为氢或C₁-C₆烷基，R₃为直链、支链或环状的C₂-C₃₆烷基，其可选择性地被最多6个另外的羟基取代，或被氮、氧、硫原子中断，优选-OH是伯羟基，n为1到5的整数、m为1到2的整数较合适。

优选的羟基硫醇为巯基乙醇、1-巯基-3-丙醇、1-巯基-4-丁醇、α-巯基-ω-羟基氧乙烯低聚物如α-巯基-ω-羟基八甘醇、或相应的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚。优选巯基乙醇和α-巯基-ω-羟基氧乙烯低聚物。优选的含羟基的巯基羧酸酯包括巯基乙酸、巯基丙酸和巯基丁酸与乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、八甘醇、双丙甘醇、三丙甘醇、四丙甘醇和N-甲基二乙醇胺的酯。特别优选巯基乙酸与3-巯基丙酸的相应酯。与巯基化合物反应的适当类型的弹性体成膜剂原料聚合物包括异丁烯、氯丁二烯、聚丁二烯的聚合物；异丁烯/异戊二烯、丁二烯/丙烯腈、丁二烯-丙烯酸酯共聚物、S-B共聚物、丁二烯-偏氯乙烯-丙烯酸酯型共聚物。结合巯基化合物生产官能性成膜聚合物的方法在美国专利6,252,008中有所描述。该橡胶包含约0.1到5重量%的结合羟基。根据美国专利6,252,008的方法结合的含羟基的溶液聚合二烯橡胶的分子量应该在如10,000-200,000 Mn (凝胶渗透色谱)，其稀释溶液可得到5到15%的固形物并可以进行喷涂、刷涂或浸涂。

有其它已知方法将OH基团结合到本文使用的适当的成膜聚合物中，如通过与甲醛的加成反应、与一氧化碳反应然后氢化、硼氢化反应然后水解和使用包含烯键式不饱和基团的硅烷的共聚反应。代表性的硅烷共聚单体包括具有反应性硅基团的乙烯基硅烷或烯丙基硅烷，其中可提及乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、二乙烯基二氯硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基甲基二氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基二甲基甲氧基硅烷、二烯丙基二氯硅烷、二烯丙基二甲

氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。

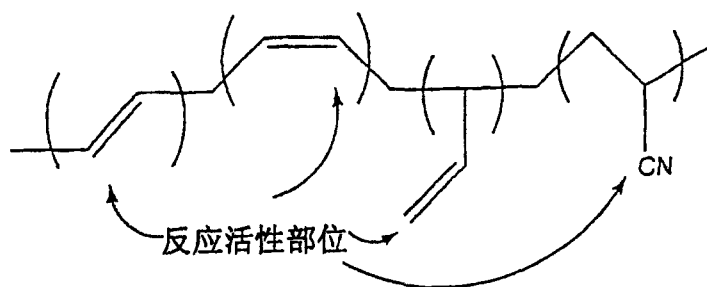
以下参考本发明的有机溶剂基涂料实施方案的最优选实施方案描述官能化二烯弹性体，其为官能化丁二烯丙烯腈共聚物，但其同样适用于根据本文的教导制备无数其它适当的官能化二烯系共聚物。腈弹性体提供有利的特征如低温挠性，耐油、燃料和溶剂性，以及良好的耐磨损性和防水性质，使它们适用于本发明的多种涂料应用。

本发明最优选使用官能化氢化丁腈橡胶进行。HNBR与反应性官能度的官能化提供了用于使涂料组合物交联和用于得到与弹性体基材粘合的基本水平的关键方法。没有对弹性体基材的充分粘合，涂料表现出早期的挠曲-龟裂和/或层离。HNBR的官能团通常分类为：包含活性氢的基团、烯键式不饱和基团或可水解基团。可通过加入本文提及的交联组分，通过暴露于水气、热(红外、热)、通过紫外辐射、或通过电子束辐射实现交联。取决于结合到二烯系共聚物中的反应性官能度。本文以下提及的一些官能化HNBR实施方案无需加入交联剂而自动固化，并且所有的官能化HNBR都可以在将适当的交联组分加入到官能化HNBR而固化，HNBR例如但不限于二亚硝基苯、ZnO、 γ -POM、甲阶酚醛树脂、多官能性胺、异氰酸酯、丙烯酸酯、双氰胺、二甲酰亚胺、和甲醛(或UF、MF)树脂。

作为另一个例子，可通过本领域已知的多种方法制备官能化HNBR。可通过使用含官能团共聚单体结合官能团，或通过使用可接枝交联的、带有官能团的化合物结合官能团，和使用复分解使NBR官能化然后使改性NBR氢化得到官能化HBNR，或使NBR与羟甲基化酚反应然后使改性NBR氢化得到官能化HBNR。

含带有活性氢的官能团的官能化HNBR在可固化的发射型涂料组合物中是优选的可交联成膜剂。NBR中的不饱和基团(即乙烯基和二取

代烯烃、腈类)的存在提供反应性位点,其中可附着反应性官能度并用于进一步交联、后聚合物官能化、和接枝反应。这些反应性位点可通过催化或非催化化学改性。这种改性可引入任意多的活性氢官能团,如通过烯烃位点的环氧化形成环氧化物。环氧化物容易通过开环反应转化为其它官能团。例如,用碱开环产生二醇,用醇盐或酚盐产生二醇醚、用碳负离子或氢化物产生醇。另外,环氧化物作为可交联的位点,其使用本领域技术人员现有的化学。可通过骨架烯烃的反应引入许多其它官能团:加氢甲酰化(醛、醇、羧酸)、氢化羧基化(羧酸)、氢化酯化(酯)、氢化硅烷化(硅烷)、氢化氨基化(胺)、卤化(卤素)、氯磺酰化(氯、磺酸)、硼氢化(硼烷、醇、胺)。这种转换的例子已经由 Tremont(McGrath, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J.在“Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes,” Chem. Rev. 1995, 95, 381中)综述。NBR弹性体的氰基也可通过与醇在酸催化方法中转化为酰胺和通过水解转化为羧酸。



可通过加入交联组分、水气、热、紫外辐射、或电子束辐射实现交联。取决于附着于HNBR的反应性官能度及其预定用途,可将适当的交联组分加入到官能化HNBR,如二亚硝基苯、ZnO、 γ -POM、甲阶酚醛树脂、多官能化胺、异氰酸酯、丙烯酸酯、和双氰胺。特别优选的交联组分为本领域已知用于得到与弹性体制品结合良好的那些组分。这些组分包括DNB、ZnO、和QDO,并可被加入以增强官能化HNBR与多种弹性体材料的粘合。

作为非限制性例子,结合到二烯弹性体上的反应性官能度包括上述官能团中的酚OH、脂肪族OH、胺、异氰酸酯、环氧、丙烯酸酯、

甲硅烷基醚、甲硅烷基氯化物、酸酐、马来酰亚胺、和第尔斯-阿尔德亲二烯体。

用于固化反应的适当的固化组分和助剂在用于固化本发明的R.F.的粘合剂和涂料领域的现有文献和专利中是公知的。例如，当聚合物上的官能团为苯酚时，则异氰酸酯、二甲酰亚胺、甲醛物质源、和甲阶酚醛树脂是适当的固化组分，其用于交联苯酚官能化HNBR。同样，作为例子，胺官能化HNBR的交联可使用异氰酸酯或二甲酰亚胺、甲醛物质源、和甲阶酚醛树脂。如环氧粘合剂和涂料领域已知的，环氧官能化HNBR可使用适当的胺和双氰胺组分交联并固化。异氰酸酯官能化的HNBR具有特别的益处，因为其可通过水气交联或固化，或通过加入其它固化剂如胺或多元醇交联或固化。特别希望结合有异氰酸酯作为HNBR的一部分，因为其减少游离单体的量并因此减少挥发性的异氰酸酯，起与健康和安全问题的报导有关。潜在的异氰酸酯官能化的HNBR可通过胺官能化HNBR (或NBR)与二芳基碳酸酯反应得到氨基甲酸酯官能化的HNBR(或NBR)制备。氨基甲酸酯的热裂化形成异氰酸酯官能化的HNBR (或NBR) (例如参见, Kothandaraman, K.、Nasar, A. S. "The Thermal Dissociation of Phenol-Blocked Toluene Diisocyanate Crosslinkers", J. M. S. - Pure Applied Chem., 1995, A32, 1009; Wicks, D. A.、Wicks, Z.W., "Blocked Isocyanates III: Part A. Mechanisms and Chemistry", Progress in Organic Coatings 1999,36, 148; Mohanty, S.、Krishnamurti, N., "Synthesis and Thermal Deblocking of Blocked Diisocyanate Adducts," Eur. Polym. J., 1998,34,77)。成膜聚合物上的酸酐官能度可交联于胺官能性固化组分上。甲硅烷基醚和氯硅烷可在其它实施方案中使用，以使成膜聚合物交联。

对于使官能团结合于成膜弹性体上的上述接枝方法的示例性详述为熔融的成膜弹性体与多官能型可接枝连接的物质的熔融处理，所述多官能化可接枝连接的物质如多官能性丙烯酸酯、马来酸酯化的聚丁二烯、和双官能性丙烯酸酯的金属盐。例如可在两辊轧制机上撕捏烯

烃弹性体如EPDM与5份除酸剂如氧化锌、1份硬脂酸、抗氧化剂和过氧化物，然后向熔剂辊加入5到10份的多烯键式不饱和化合物如三(羟)甲基丙烷三丙烯酸酯、马来酸酯化的液态聚丁二烯、或二丙烯酸锌。

官能化HNBR的制备可通过上述复分解，然后对改性NBR氢化以得到官能化HNBR，和(2)使NBR与羟甲基化酚反应，然后对改性NBR氢化以得到官能化HNBR。

在NBR弹性体上结合反应性侧链官能团如羧基、酸酐、羟基官能度的新方法如下：

通过使用烯烃复分解化学实现本文可使用的任何适当的不饱和成膜聚合物特别是NBR的直接官能化。此时，烯烃C=C双键与催化剂和单体反应。烯烃复分解催化剂必须能够在腈官能团的存在下催化复分解反应。单体可为能够进行烯烃复分解反应(如开环复分解聚合[ROMP]、交叉复分解、开环交叉复分解、和非环二烯复分解聚合[ADMET])的任何环烯、烯烃、或 α,ω -二烯。这些单体用带有官能度(如羧酸、酰胺、酯、酸酐、环氧、异氰酸酯、甲硅烷基、卤素、第尔斯-阿德尔二烯和亲二烯体等)的基团衍生化，提供用于固化膜二次交联反应的固化位点，或赋予聚合物新的性质。从动力学机理上讲，复分解催化剂可能首先攻击乙烯基C=C键，然而，它们在HNBR共聚物中的低水平可能造成竞争性的对骨架C=C双键上的攻击。这种对骨架不饱和的攻击可能引起NBR分子量下降，但可通过使用高的NBR对催化剂水平使这种方法的程度最小化。在使用上述催化氢化方法使改性NBR还原之后，得到反应性的改性HNBR聚合物。该聚合物可使用水气、选择的固化剂、或外部能源(紫外线或电子束)交联。复分解催化的一个特别优选的优点在于其提供在温和条件下在水中或溶剂中将反应性官能度引入到NBR中的独特方法。因此，即使NBR胶乳可通过复分解催化剂使用反应性官能度改性也不使胶乳去稳定。这个特征

可使多种市售的公知 NBR 聚合物在溶液中或作为水分散体、和胶乳(水基聚合物)官能化, 然后氢化, 得到官能化 HNBR。

氢化的质子基团封端二烯聚合物

单独的氢化的羟基或羧基封端二烯聚合物或其与高分子量(最小为10,000 Mn)的成膜聚合物的掺合也适合作为本发明的发射型涂料中所用的可固化成膜剂。基本饱和的多羟基化聚二烯聚合物是已知的和市售的。这些代表使用锂引发剂并用OH基团封端的阴离子聚合的共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯。已知该方法步骤在美国专利4,039, 593、Re. 27,145和5,376,745中有所描述, 所述步骤用于制备多羟基化聚二烯聚合物。已经使用二锂引发剂作出这种聚合物, 所述二锂引发剂如通过使两摩尔仲丁基锂与一摩尔二异丙基苯反应形成的化合物。丁二烯的这种聚合已经在由90重量%环己烷和10重量%乙醚组成的溶剂中进行。而引发剂对单体的摩尔比决定聚合物的分子量。该聚合物用两摩尔的环氧乙烷封端, 末端具有两摩尔甲醇, 以产生二羟基聚丁二烯。将羟基化聚二烯聚合物氢化, 其中基本上使全部碳-碳双键变为饱和的。氢化已经由本领域技术人员通过确定的方法进行, 其包括在美国专利5,039,755中的催化剂如阮内镍、贵金属如铂等、可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂的存在下氢化。适当的多羟基化聚二烯为得自美国的Shell Chemical Company, 商品名为KRATON LIQUID® POLYMERS, HPVM 2200系列产品, 和得自ATOCHEMIE的PolyBD®商标的那些。对适合于与氢化羟基丁二烯聚合物掺合的高分子聚合物没有限制, 其包括例如上述的羧基改性氯化聚乙烯、氯化聚乙烯、表氯醇的聚合物、乙烯-丙烯酸共聚物、SBR、SBS、丁腈橡胶(NBR)、SIBS、EPDM、EPM、聚丙烯酸酯、卤代聚异丁烯、和聚环氧丙烷, 和已知的另一些。限制液态氢化聚丁二烯多元醇与高分子量成膜剂的重量比, 以使组合中总的饱和度的百分比小于20%, 优选小于10%。因此, 其中氢化聚二烯多元醇与不饱和高聚物($M_n > 50,000$)如SBR、NBR等制成混合物时, 应限制不饱和聚合物的比例以保持至少为80%的总的饱和度, 优选至少为90%。改性氯化聚烯烃可包括用酸或酸酐基团改性的那些。改性

氯化聚烯烃的一些例子在美国专利4,997,882(第1栏第26行到第4栏第63行)、5,319,032(第1栏第53行到第2栏第68行)、和5,397 602(第1栏第53行到第2栏第68行)中有所描述。氯化聚烯烃优选具有以起始聚烯烃的重量计为约10到40重量%、更优选约10到30重量%的含氯量。改性氯化聚烯烃的一个适当的例子为具有以聚烯烃的重量计为10到约30重量%的含氯量的改性氯化聚烯烃,其不用胺中和,具有约50到约100的酸值。

氢化嵌段共聚物

适应本发明的适当的成膜剂为氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,其根据本文以上公开的方法改性,适用于氯化聚乙烯,并另外在嵌段共聚物上提供固化官能度用于与固化剂相互作用。一些包含羧基的弹性体嵌段共聚物是市售的。那些包含多于20%不饱和度的嵌段共聚物可根据已知的氢化方法氢化,包括本文参考的方法。

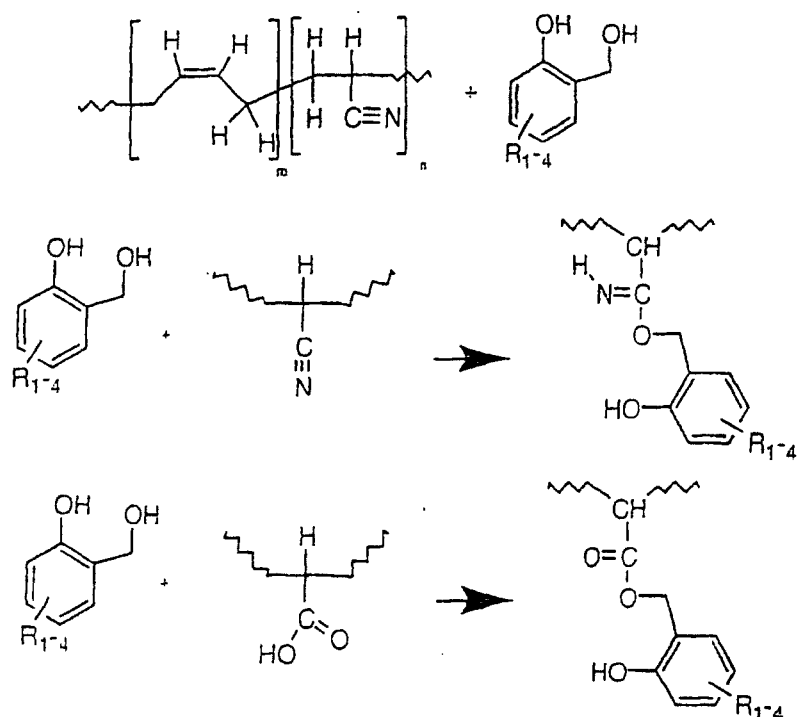
酚官能性弹性体

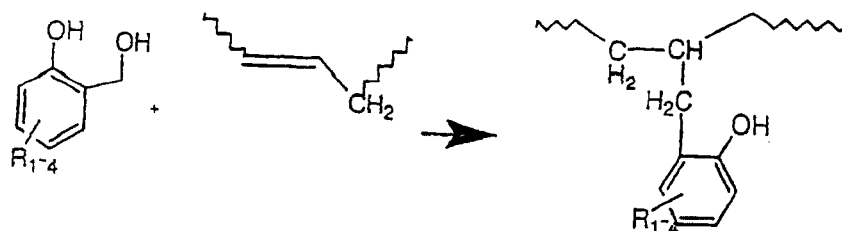
HNBR与酚官能度的官能化可通过羟甲基化酚和NBR组合进行,然后使酚改性NBR中间体氢化。羟甲基化酚可通过如文献中报导的多种化学反应与NBR和NBR共聚物形成共价键[A. Knop和L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance", Springer-Verlag, New York 1985, 第19章,第288-297页]。

可将多种已知的异氰酸酯反应性官能团结合到官能化弹性体成膜聚合物中。上述羧基官能性、羟基官能性、和胺官能性弹性体最适合。官能性共聚单体如羧基官能性共聚单体容易地适用于形成羧基化氢化丁腈橡胶共聚物。对于本发明的目的,官能化氢化丁腈橡胶可定义为是聚合物,其包括至少一个二烯系单体、腈类单体、和带有官能团的化合物如包含官能团的共聚单体或接枝结合化合物、或其组合。当本文使用缩写HNBR时,除非具体说明,可以理解该术语是指橡胶,其

可包括不同于1,3-丁二烯的二烯系单体、和不同于丙烯腈的共聚单体。同样重要的是另外的单体可与二烯系单体聚合或接枝到二烯系单体上,形成官能化HNBR。另外的单体可提供例如至少一个官能团,以促进交联。

HNBR与酚官能度的官能化可在加热和选择性地由适当的路易斯酸催化条件下通过加入羟甲基酚或醚衍生物使用未氢化的不饱和聚合物或使用部分氢化的XHNBR聚合物(80-97%的氢化水平)进行。优选在羟甲基酚化合物上提供醚保护基,以促进后反应氢化容易进行。可由氰基或羧基通过形成酯进行加成,或通过上述在烯丙基位点上加成的方法。优选带有酚基团的烯键式不饱和化合物的复分解反应可在溶剂或水中进行。或者,可使用NBR与带有羟甲基化苯基醚或酚的烯进行复分解,然后氢化。随后将酚官能化NBR氢化。羟甲基化反应可使用酚官能性NBR或HNBR与甲醛进行,以在NBR或HNBR中生成羟甲基化酚官能度。羟甲基化酚可通过文献中报导的多种化学反应与NBR和NBR共聚物形成共价结合。参见A. Knop和L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance", Springer-Verlag, New York 1985第19章,第288-297页。以下结构图说明使用典型的带有酚的化合物进行官能化。





虽然有可能使任何羟甲基化酚与NBR结合, 特别优选的是单羟甲基化酚。单羟甲基化酚与NBR聚合物的组合得到稳定的酚官能化NBR产物。在根据本领域已知的方法(如催化氢化)氢化该酚改性NBR之后, 得到稳定的酚改性HNBR共聚物。酚官能化HNBR共聚物可与多种公知的用于酚醛树脂的交联剂交联, 包括选自化合物二甲酰亚胺、异氰酸酯、和甲醛物质源(多聚甲醛、 γ -POM、六亚甲基胺、甲阶酚醛树脂或醚化)的那些交联剂。

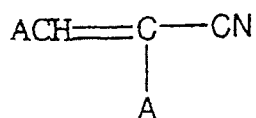
首先通过酚单体与羟甲基化酚官能化BNR/HBNR制备酚官能化聚合物的酚官能化HNBR可通过本领域已知的方法制备。酚官能化NBR/HNBR可通过单羟甲基化酚制备或通过不饱和单体与不饱和NBR的复分解制备。通过复分解制备的羟甲基化酚官能化NBR/HBNR使用NBR的羟甲基化酚单体。这些材料不仅可用作本发明的涂料, 而且由于它们独特的固化性、成膜性、金属粘合性和相容性, 可作为弹性体-金属粘合剂、自动沉积材料、RFL浸渍液、和反应性增强剂(如环氧树脂粘合剂)的组分。羟甲基化酚官能化NBR/HNBR能够自动固化(即无需外部固化剂)。羟甲基化酚官能化NBR/HNBR衍生物能够与其它涂料组分固化, 如线型酚醛树脂、对活性氢有反应性的或含活性氢的交联剂和橡胶/弹性体增韧剂。羟甲基化酚官能化HNBR可与已知的硫化剂用于橡胶。硫化反应基于形成醌的甲基化物或苄基碳正离子, 其通过羟甲基化酚的热活化或催化活化生成。醌的甲基化物中间体通过夺取烯丙基氢反应。或者, 羟甲基化酚在酸性催化条件下可生成反应性的苄基碳正离子, 其与基材内的不饱和聚合物反应。

异氰酸酯官能化HNBR可通过水气和与羧基、胺或多元醇官能型硅烷接触而交联或固化。特别希望结合异氰酸酯作为HNBR的一部分，因为其减少游离单体异氰酸酯基的量，并从而减少挥发性的异氰酸酯，其与报导的健康和安全问题有关。马来酰亚胺官能化HNBR可通过与硅烷固化剂上适当的固化亲核基团进行迈克尔加成反应交联。烯键式不饱和丙烯酸酯官能化HNBR可进行自由基、紫外线和电子束固化。酸酐官能化HNBR可使用胺和本领域中描述的组分如环氧官能化硅烷固化。甲硅烷基醚和氯化物进行水气固化。

为提供具有高饱和度的烯键式不饱和腈-共轭二烯橡胶，通过常规方法氢化丁腈橡胶。通常可使用任何用于氢化的许多已知方法，其包括但不限于溶液氢化和氧化/还原氢化。氢化用来使橡胶的至少80%的不饱和键饱和。当饱和度小于80%时，橡胶的耐热性低。更优选的橡胶的饱和度为95-99.99%。

用于制备被进一步氢化的羧基化丙烯腈-丁二烯共聚物的优选的共轭二烯系单体可为任何公知的共轭二烯，包括具有约4到约10个碳原子的二烯，例如但不限于1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、1,3-庚二烯、间戊二烯、和异戊二烯，本发明优选1,3-丁二烯。

共聚形成羧基化丙烯腈-二烯共聚物的不饱和腈类单体典型地符合下式：



其中每个A为氢或具有1到约10个碳原子的烃基。A基团的例子包括烷基和环烷基，如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、辛基、癸基、环戊基、环己基等，和芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、叔

丁基苯基等。丙烯腈和甲基丙烯腈为目前优选的不饱和腈。

本发明的HNBR还包括含官能团的单体，其经过聚合进入HNBR骨架中、或包括含官能团的化合物，已被接枝到HNBR中、或其组合。

在本发明的橡胶中选择性地使用包含羧基的单体。羧基衍生自具有3到约5个C原子的 α,β -不饱和单羧酸单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸，和/或其它已知的包含羧基的单体，例如但不限于具有4到约5或约6个C原子的 α,β -不饱和的二羧酸，如马来酸、富马酸、柠康酸和衣康酸。结合的不饱和羧酸的含量以共聚物计可以为约1到约10重量%，用这个量取代相应量的共轭二烯。优选地，单体为不饱和的单或二羧酸衍生物(如酯、酰胺等)。包含羧基的单体的功能包括作为交联位点和增强粘合性。

另外，可将官能化共聚单体聚合到HNBR共聚物的骨架中。可与腈类单体和共轭二烯系单体共聚的官能化烯键式不饱和单体的例子为：包含酰肼基团的烯键式不饱和单体；带有氨基的烯键式不饱和单体；带有硫醇基团的不饱和烯键式不饱和单体；不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸，及其盐；不饱和羧酸的烷基酯，如多种丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯；不饱和羧酸的烷氧烷基酯，如甲氧基丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯；丙烯酰胺、和甲基丙烯酰胺；氯代二甲基乙烯基硅烷、三甲基甲硅烷基乙炔、5-三甲基甲硅烷基-1,3-环戊二烯、3-三甲基甲硅烷基烯丙醇、三甲基甲硅烷基甲基丙烯酸酯、1-三甲基甲硅烷氧基-1,3-丁二烯、1-三甲基甲硅烷氧基环戊烯、2-三甲基甲硅烷氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-三甲基甲硅烷氧基呋喃、2-三甲基甲硅烷氧基丙烯、烯丙氧基-叔丁基二甲基硅烷和烯丙氧基三甲基硅烷。

还适合作为官能性共聚单体的是多种类别的单体，如N,N-二取代氨基烷基丙烯酸酯；N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酸酯；N,N-二取代

氨基烷基丙烯酸酰胺；N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酸酰胺；羟基取代的烷基丙烯酸酯和羟基取代的烷基甲基丙烯酸酯、N-烷醇取代的丙烯酸酰胺如N-羟甲基丙烯酸酰胺、N,N'-二羟甲基丙烯酸酰胺和N-乙氧基羟甲基丙烯酸酰胺；N-取代的甲基丙烯酸酰胺如N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺、N,N'-二羟甲基甲基丙烯酸酰胺和N-乙氧基甲基甲基丙烯酸酰胺，特别是其中自由基引发的共聚在具有12到16个碳原子、三个叔碳原子的烷基硫醇化合物的存在下发生。

在这些包含极性基团的乙烯基单体中，优选N,N-二取代氨基烷基丙烯酸酯、N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酸酯、N,N-二取代氨基烷基丙烯酸酰胺和N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酸酰胺。

对于N,N-二取代氨基烷基丙烯酸酯的具体例子，可提及丙烯酸酯如N,N-二甲基氨基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丁基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丁基丙烯酸酯、N-甲基-N-乙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二丙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丁基丙烯酸酯、N,N-二己基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二辛基氨基乙基丙烯酸酯和丙烯酰吗啉。这其中，优选N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二丙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二辛基氨基乙基丙烯酸酯和N-甲基-N-乙基氨基乙基丙烯酸酯。

对于N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酸酯的具体例子，可提及甲基丙烯酸酯如N,N-二甲基氨基甲基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丁基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丁基甲基丙烯酸酯、N-甲基-N-乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丁基甲基丙烯酸酯、N,N-二己基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二辛基氨基乙基甲基丙烯酸酯和N-甲基-N-乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

基氨基丁基甲基丙烯酸酯、N,N-二己基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二辛基氨基乙基甲基丙烯酸酯。这其中，优选N,N-二甲基氨基甲基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二辛基氨基乙基甲基丙烯酸酯和N-甲基-N-乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

对于N,N-二取代氨基烷基丙烯酰胺的具体例子，可提及丙烯酰胺化合物，如N,N-二甲基氨基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丁基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丁基丙烯酰胺、N-甲基-N-乙基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二丙基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基丁基丙烯酰胺、N,N-二己基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二己基氨基丙基丙烯酰胺和N,N-二辛基氨基丙基丙烯酰胺。这其中，优选N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酰胺和N,N-二辛基氨基丙基丙烯酰胺。

对于N,N-二取代氨基烷基甲基丙烯酰胺的具体例子，可提及甲基丙烯酰胺化合物，如N,N-二甲基氨基甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丁基甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基氨基丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二己基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二己基氨基丙基甲基丙烯酰胺和N,N-二辛基氨基丙基甲基丙烯酰胺。这其中，优选N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺和N,N-二辛基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

对于羟基取代的烷基丙烯酸酯和羟基取代的烷基甲基丙烯酸酯的

具体例子，可提及羟甲基丙烯酸酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-3-氯-2-羟基丙酯、丙烯酸-3-苯氧基-2-羟基丙酯、甲基羟甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-3-羟基丙酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-3-苯氧基-2-羟基丙酯。这其中，优选羟甲基丙烯酸酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、羟甲基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯。

通过本领域技术人员公知的方法，在自由基引发剂的存在下，由任何上述示例性共轭二烯、不饱和腈、和含不饱和官能团的共聚单体的反应使NBR共聚物聚合。适当的自由基引发剂不限于本发明公开的范围，典型地为有机氧化物、过氧化物、氢过氧化物、和偶氮化合物等，如过氧化氢、过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、二过氧化叔丁基物、驱蛔脑、过氧化乙酰、叔丁基氢过氧化物、氧化三甲胺、二甲苯胺氧化物、过氧化碳酸异丙酯、二异丁烯臭氧化物、过乙酸、硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、偶氮二异丁腈等。

丁腈橡胶的氢化在本领域和文献中已知。例如，优选的市售的X-HNBR(羧基化HNBR)由羧基化腈-二烯共聚物在两个步骤中氢化制成。已知NBR中的1,2-乙烯基构型的丁二烯单元的C-C双键非常迅速地氢化，然后是1,4-顺式构型单元被氧化。1,4-反式构型的丁二烯单元的氢化相对缓慢。用于氢化的NBR产品的特点在于1,4-反式构型的双键占优势比例。

在2步氢化中，首先还原碳-碳双键，然后还原碳氮键。如本领域已知的，这个方法避免了如果在一个步骤中进行还原可能发生的氢化聚合物的胶凝。在第一步骤中，可使用不同的催化剂，例如钯或钌催化剂。然而，如果期望，可通过适当选择催化剂单独还原氰基，保留线性聚合链中的不饱和碳-碳键。还可能使用贵金属和镍或钴的组合，首先在相对低温下操作，然后在较高的温度下操作。用于氢化丙烯腈-

丁二烯共聚物的其它技术在例如美国专利4,581,417、4,631,315、和4,795,788中公开。

部分或完全氢化的丁腈橡胶(HNBR)还在多个说明书中有所描述(例如DE-OS(德国公开的说明书)2,539,132、DE-OS(德国公开的说明书)3,329,974、DE-OS(德国公开的说明书)3,046,008和3,046,251、和欧洲专利A-111,412))。所有这些说明书描述制备部分或完全氢化的NBR的方法,所述部分或完全氢化的NBR可被硫化(例如在硫磺化系统或过氧化物硫化系统的帮助下)。

X-HNBR胶乳的氢化可通过已知的常规方法进行。羧基化NBR聚合物胶乳通常使用阴离子表面活性剂与以下组合制得,(1)氧化剂,其选自氧气、空气和氢过氧化物、(2)还原剂,其选自肼及其水合物、和(3)金属离子活化剂;(b)和加热混合物到0℃到反应混合物的回流温度。这个技术在转让给Goodyear Tire and Rubber Co.的美国专利4,452,950中有所教导。

此外,在美国专利4,207,409中已知在有机溶液中进行的氢化方法,用于通过阴离子聚合生产的NBR聚合物,其在包括铁、钴或镍的可溶性化合物、和铝-有机化合物和水的催化剂混合物的存在下在溶液中进行。

最优选的丙烯腈-丁二烯共聚物典型地被氢化到最终产物具有约1到20摩尔%的不饱和度的程度,期望为约1到约10或15摩尔%,和优选为约1到约5摩尔%。

适当的羧基化氢化丁腈橡胶X-HNBR由Bayer生产,商品名为“Therban®”,例如Therban KA 8889。X-HNBR可具有优选最大约为50%的碘值,更优选约1到40%,最优选约1到20%。当使用具有最大为50%的碘值(高氢化比例)的X-HNBR时,其耐热性和耐所用溶剂性增加,

并且通过利用具有低氢化比例的X-HNBR橡胶可保持其在低温的橡皮弹性。HNBR的腈含量的中心值优选为约15到60%，更优选约25到50%，最优选约30到40%。通过使用腈含量最小约15%特别是最小约30%的HNBR，可使耐溶剂性增加，并且通过使用腈含量最大约60%特别是最大约50%的橡胶，可保持低温柔韧性。另外，作为 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 的中心值的门尼粘度(以下简称“门尼粘度”)优选为约40到100，对于涂料，优选40-60的低门尼粘度。当使用门尼粘度在这个范围内的X-HNBR时，涂料组合物表现出高得耐有机液体和良好的挠性和耐低温性。

本发明的HNBR还可以具有交联剂反应性官能团，其在氢化之前或之后通过上述方法接枝连接到HNBR上。对于具有官能团的不饱和化合物的例子，可提及具有官能团的乙烯系化合物、和具有官能团的环烯。通过接枝改性方法引入官能团可通过使HNBR与包含官能团的不饱和化合物在有机过氧化物的存在下反应进行。对包含官能团的不饱和化合物没有具体限制。然而，为了以低的改性比改善交联密度和粘合于基材，提及包含环氧基的不饱和化合物、包含羧基的不饱和化合物、包含羟基的不饱和化合物、包含甲硅烷基的不饱和化合物、不饱和的有机硅化合物等。

包含环氧基的不饱和化合物或包含环氧基的环烯烃的例子包括不饱和羧酸的缩水甘油基酯如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、和对苯乙烯基羧酸缩水甘油基酯；不饱和多元羧酸如内-顺式二环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸和内-顺式二环[2,2,1]庚-5-烯-2-甲基-2,3-二羧酸的单或多缩水甘油酯；不饱和的缩水甘油醚如烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、邻-烯丙基苯酚的缩水甘油醚、间-烯丙基苯酚的缩水甘油醚和对烯丙基苯酚的缩水甘油醚；和2-(邻-乙烯基苯基)环氧乙烷、2-(对-乙烯基苯基)环氧乙烷、2-(邻-烯丙基苯基)环氧乙烷、2-(对-烯丙基苯基)环氧乙烷、2-(邻-乙烯基苯基)环氧丙烷、2-(对-乙烯基苯基)环氧丙烷、2-(邻-烯丙基苯基)环氧丙烷、2-(对-烯丙基苯基)环氧丙烷、对缩水甘油基苯乙烯、3,4-环氧-1-丁烯、3,4-环氧-3-甲

基-1-丁烯、3,4-环氧-1-戊烯、3,4-环氧-3-甲基-1-戊烯、5,6-环氧-1-己烯、乙烯基环己烯一氧化物和烯丙基-2,3-环氧戊基醚。这些包含环氧基的不饱和化合物可单独使用或以其任何组合使用。

对于包含羧基的不饱和化合物的例子，包括例如不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、和 α -乙基丙烯酸；和不饱和二羧酸如马来酸、富马酸、衣康酸、内-顺式-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸和甲基-内-顺式-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸。另外，对于不饱和羧酸衍生物的例子，可提及不饱和羧酸的酸酐、酯、卤化物、酰胺和酰亚胺，其具体例子包括酸酐如马来酸酐、氯代马来酸酐、丁烯基琥珀酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐和柠康酸酐；酯如马来酸单甲酯、马来酸二甲酯和马来酸缩水甘油基酯；和马来酰氯和马来酰亚胺。这其中，为了容易通过接枝反应等引入官能团，优选不饱和二羧酸及其酸酐，特别优选酸酐如马来酸酐和衣康酸酐。

包含羟基的不饱和化合物的例子包括烯丙醇、2-烯丙基-6-甲氧基苯酚、4-烯丙氧基-2-羟基二苯甲酮、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、2-烯丙基联苯酚、3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇和5-己烯-1-醇。

不饱和有机硅化合物的例子包括三烷氧基乙烯基硅烷，如三甲氧基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、三(甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷。这种不饱和有机硅化合物中的烷氧基可被水解为硅烷醇基团。

本发明的接枝改性的HNBR可通过使一种前述的具有官能团的烯键式不饱和化合物与HNBR通过生成自由基进行接枝反应得到。对于生成自由基的方法，可提及(i)使用有机过氧化物的方法、(ii)使用光诱导的自由基发生剂的方法、(iii)通过能量射线辐射的方法、和(iv)加热的方法。

使用有机过氧化物的方法：对于有机过氧化物可优选使用如有机

过氧化物、有机过酸酯等。对于这种有机过氧化物的具体例子，可提及过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、二枯基过氧化物、二过氧化叔丁基物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酸酯基)己炔-3、1,4-双(过氧化叔丁基异丙基)苯、月桂酰过氧化物、过氧乙酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)正己烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化仲辛酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸异丙苯酯和过氧化二乙基乙酸叔丁酯。在本发明中，也可使用偶氮化合物作为有机过氧化物。对于偶氮化合物的具体例子，可提及偶氮二异丁腈和偶氮异丁酸二甲酯。这其中，优选使用过氧化苯甲酰、和二烷基过氧化物如二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷和1,4-双(过氧化叔丁基异丙基)苯。

有机过氧化物可单独使用和以其任何组合使用。使用的有机过氧化物的比例通常以每 100 重量份未改性 HNBR 计为 0.001 到约 10 重量份，优选约 0.01 到约 5 重量份，更优选约 0.1 到约 2.5 重量份。当有机过氧化物的比例在这个范围内时，包含官能团的不饱和化合物的反应速率、和得到的包含官能团的聚合物的多种性质在较高的水平彼此平衡。因此优选使用这个范围内的有机过氧化物。

对接枝改性反应没有具体限制，反应可根据本领域已知的任何方法进行。接枝反应可在0到400℃、优选60到350℃的温度下进行。反应时间通常为1分钟到24小时，优选30分钟到10小时。反应完成之后，向反应系统加入大量溶剂如甲醇以使形成的聚合物沉积，聚合物可通过过滤收集，洗涤，然后减压干燥。

用于接枝的光诱导自由基发生剂的比例以反应时的进料比计，典型地为每100重量份未改性HNBR为0.001到约10重量份，优选约0.01到约5重量份，更优选约0.1到约2.5重量份。当所用光诱导自由基发生剂

的比例在这个范围内时，包含官能团的不饱和化合物的反应速率、得到的包含官能团的聚合物的多种性质在高水平彼此平衡。因此，优于使用这种范围内的光诱导自由基发生剂。

能量射线辐射的方法：能量射线辐射的方法是公知的方法，其中辐射活性能量射线如 α 射线、 β 射线、和 γ 射线以生成自由基。具体地，从效率、实用性和收益性的观点考虑，使用紫外线较理想。

加热的方法：

通过加热生成自由基的方法通过在100到390℃的温度下加热进行。可使用公知的溶液方法、和熔融捏和方法。这其中，从反应效率的观点考虑，优选在加热下使用挤压机等施加剪切应力的熔融捏和方法。

也可使用NBR或HNBR中碳-碳不饱和键的直接改性，以向其增加官能团。碳-碳不饱和键存在于前体NBR中并作为HNBR中的残留不饱和度，因此本发明的改性HNBR可通过使碳-碳不饱和键改性以向加聚物加入官能团得到。

对将官能团引入到成膜聚合物上的方法没有具体限制，其例子还包括(a)氧化不饱和键的方法、(b)上述在其分子中包含至少一个官能团的化合物与不饱和键进行加成反应的方法、(c)本文提及的引入环氧基、羧基、羟基的方法，或前述得NBR或HNBR聚合物的烯键与不饱和的优选单不饱和的羧基反应物和向活性阳离子引发的聚合物中加入末端基团的反应。或者，可使用包含氯或溴的化合物使聚合物卤化，然后，卤化聚合物与单不饱和的羧酸反应。聚合物和单不饱和羧基反应物还可以在高温接触，以引起上述热“ENE”反应的发生。或者，单不饱和的羧酸可通过自由基诱导接枝与聚合物反应。本发明中使用的官能化成膜剂可通过在催化有效量的至少一种酸性烷基化催化剂的存在下与羟基芳香化合物接触而被官能化。然后，烷基化的羟基芳香化

合物可进一步反应，通过与醛和胺试剂进行曼尼希碱缩合形成衍生物，得到曼尼希碱缩合物。在对聚合物官能化的另一个方法中，可在酸性催化剂的存在下在科赫反应条件下使聚合物与一氧化碳接触，得到被羧酸基团取代的聚合物。除了上述官能化方法之外，可通过空气氧化、臭氧分解、加氢甲酰化、环氧化和氯氨化等方法、或通过任何其它的方法(例如日本专利公开172423/1994)使本发明的聚合物官能化。

(ii)含氟弹性体

氟烃弹性体(含氟弹性体)衍生自烃，其包括1,1-二氟乙烯、六氟丙烯，并且可从多个供应商购得。对含氟弹性体的各种类型的详述包含在R. G. Arnold、A. L. Barney和D. C. Thompson的文章中，其发表在1973年7月，期刊名称为“Rubber Chemistry and Technology”(第46卷，第619-652页)。含氟弹性体与热塑性含氟聚合物的主要不同类在于含氟弹性体受力达到100%伸长率时是否发生塑性变形。氟塑料在伸长时经历变形，不适合用于本发明弹性基材的覆层剂。

本文使用的代表性的含氟弹性体包括衍生自一种或多种氟化单体的聚合物。得自一种氟化单体或两种或多种氟化单体组合的聚合物的例子包括丙烯酸-1,1-二氢全氟丁酯；1,1-二氟乙烯和三氟氯乙烯共聚物、1,1-二氟乙烯和六氟丙烯共聚物、1,1-二氟乙烯和氢化五氟丙烯共聚物、四氟乙烯和丙烯的共聚物；和1,1-二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的三元共聚物，1,1-二氟乙烯、四氟乙烯和全氟乙烯醚的三元共聚物，1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、和丙烯的三元共聚物，1,1-二氟乙烯和氢化五氟丙烯和四氟乙烯的三元共聚物。以上公开的结合官能团的规定适用于含氟弹性体。根据本发明改性的最优选的含氟弹性体是市售的，可购自DuPont，商品名为Viton®，如1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，或1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、和六氟丙烯的三元共聚物。其它适合的含氟弹性体可购自Dyneon，商标为FLUOREL®，和购自Ausimont，商品名为TECHNIFLON®。

本文使用的接枝官能化含氟弹性体实施方案成膜剂为含氟弹性体聚合物与接枝试剂的反应产物，所述接枝试剂包含与含氟弹性体共价键合的接枝连接基团和至少一个包含活性氢的基团，包括但不限于羟基、硫醇、或羧基，其经历与固化组分的反应性基团之一形成键。接枝改性含氟弹性体与混合物中的固化组分在涂覆挠性基材之前在混合物的适用期(胶凝之前)内混合。

优选的用于含氟弹性体的接枝组分包含一个接枝连接基团和一个带有活性氢的基团。优选的接枝试剂包含伯胺基团和一个包含活性氢的基团。例子包括羟氨、氨基异氰酸酯如 $(R_2)_2NCH_2CH_2NCO$ ，其中 R_2 为如氢或烷基、羟烷基胺、氨基羧酸酯、氨基硅烷、氨基硅烷醇、氨基硫醇等。不包含伯胺作为接枝连接基团的其它适合的接枝试剂为巯基羟基，如巯基醇和巯基硅烷醇和巯基硫醇。优选的接枝试剂将在相对温和的温度($< 60^\circ C$)接枝到含氟弹性体上，并可为单体的、低聚的或聚合的，和包含至少一个包含活性氢的基团和最多一个伯胺基团，但可选择性地包含仲胺或叔胺基团，或其它不能接枝连接和交联于含氟弹性体的基团。认为选择性的仲胺增加伯胺接枝连接基团与含氟弹性体的接枝反应速率。接枝试剂的具体例子包括多种羟烷基胺，如3-氨基-1-丙醇；氨烷基硅烷醇，如氨烷基硅烷三醇；或前体氨烷基-烷氧基硅烷，其在每个分子内包括至少一个碱性氮，所述碱性氮能够催化烷氧基硅烷基团水解产生反应性的硅烷三醇；胺-N-氧化物；氨基(羟基)羧酸；氨基(羟基)胺；聚氧化烯聚醚单(伯)胺；和胺封端的多元醇。这种胺封端多元醇可通过已知用于将烯化氧诸如例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、十二烷基氧化物或氧化苯乙烯加聚到氨基起始化合物上的氨化方法产生。通常，多元醇如聚醚多醇在催化剂如包含镍的催化剂如Ni/Cu/Cr催化剂的存在下用氨氨化。已知的方法在美国专利4,960,942、美国专利4,973,761、美国专利5,003,107、美国专利5,352,835、美国专利5,422,042、和美国专利5,457,147中有所教导。使用的起始化合物为氨或包含胺基的化合物，其在反应产物中提供最多

一个伯氨基，诸如例如脂肪族多胺如乙二胺；乙二胺低聚物(如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或五亚乙基六胺)；乙醇胺；1,3-丙二胺；N-(2-羟乙基)乙二胺；1,3-或1,4-丁二胺；1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-己二胺等。用于聚醚单胺的适当的聚醚嵌段包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇的共聚物、聚(1,2-丁二醇)、和聚(丁二醇)。

优选的氨基羟基接枝试剂化合物为分子量小于约1000，优选500，更优选小于250的化合物。更优选的氨基羟基接枝试剂包含2到16个碳原子。使用分子量超过约1000的接枝试剂，涂料的挠度和耐溶剂性降低。更优选的接枝试剂的例子包括3-氨基-1-丙醇、2-(2-氨基乙氨基)乙醇和氨烷基硅烷醇如氨丙基硅烷三醇。相对于含氟弹性体的重量，使用的接枝试剂的有效量为1-20重量%，优选2-10重量%，更优选3到7重量%。

虽然较不优选，提供羟基官能化含氟弹性体的其它示例性接枝试剂包括通过接枝加成反应接枝羟基官能性烯键式不饱和化合物。上述的巯基羟基和巯基羧基化合物是适合的。包含羟基或羧基的烯键式不饱和单体是适合的，并且包括但不限于(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、2-羟乙基乙烯基醚、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸、和马来酸酐，并可通过本领域已知的技术在自由基引发剂的存在下接枝到含氟弹性体上，所述技术在聚合物的反应性方法领域中被广泛地用在热塑性塑料如聚烯烃的实践中。

在另外的实施方案中，通过与选择性地包含羟基的羟基(烷基)硫醇、氨基硫醇、或巯基羧酸的加成反应使氟烃弹性体被接枝官能化。产生大量的用于加成到含氟弹性体的羟基的适当的硫醇包括羟基硫醇如巯基乙醇；羟烷基硫醇，如1-巯基-3-丙醇、巯基乙醇胺、1-巯基-4-丁醇； α -巯基- ω -羟基氧化乙烯低聚物，如 α -巯基- ω -羟基八甘醇、或相应的环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚。水解产生羟基的巯基烷氧基化合物

包括 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、和 γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷，这里仅举几个例子。适当的巯基羧酸和相应的酯为上述的巯基乙酸和巯基乙酸的酯、巯基丙酸及其酯、巯基丁酸及其酯。包含羟基的醚化化合物包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、八甘醇、二丙甘醇、三丙甘醇、四丙甘醇和N-甲基二乙醇胺。

可以将巯基化合物，特别是巯基酸和巯基醇以用于随后的与固化剂反应的有效量接枝连接于本文适用的任何烃类弹性体上。可在温和温度下或在环境温度下将二烯弹性体、 α -烯烃共聚物、巯基化合物结合，特别是用于制备官能化的含氟弹性体。加入巯基化合物以接枝到含氟弹性体上的可选择性地用自由基引发剂在溶液中在高于引发剂的分解温度的温度下进行，例如使用偶氮引发剂如偶氮二异丁腈和偶氮双环己腈；过氧化物如二月桂酰基过氧化物；苯频哪醇甲硅烷基醚；或在紫外线或可见光的存在下的光引发剂。过氧化二酰特别是二月桂酰基过氧化物、二癸酰基过氧化物、二(3,3,5-三甲基己酰)过氧化物、二琥珀酰基过氧化物和二苯甲酰基过氧化物是适合的。自由基引发剂的有效量以巯基化合物的重量计为0.5到10重量%。优选的巯基化合物为巯基醇，如巯基乙醇。起始巯基化合物的有效量为含氟弹性体重量的3%到10%，和足以使1重量%到5重量%羟基结合于含氟弹性体。

更优选的含氟弹性体接枝试剂为在室温下接枝到含氟弹性体、可通过使用以下化合物获得的那些试剂，所述化合物如2-(2-氨基乙氨基)乙醇($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) (CAS # 111-41-1)和氨基丙基硅烷三醇(CAS # 29159-37-3)，如由Gelest, Inc.提供的22-25%的水溶液，为SIA0608.0。

可交联的 α -烯烃共聚物弹性体

聚(烯烃/丙烯酸酯/羧酸酯)共聚物成膜弹性体为通过使至少一种 α -烯烃与至少一种(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基酯和少量不饱和的带有官能团

的共聚单体聚合产生的共聚物，所述带有不饱和官能团的共聚单体能够与材料如聚异氰酸酯、碳二亚胺、和其它试剂交联。带有官能团的共聚单体可包括烯键式不饱和基团和带有酸、羟基、环氧、异氰酸酯、胺、噁唑啉、二烯或其它反应性基团的基团。没有这种官能化单体时，可在 α -烯烃-酯共聚物中产生交联位点，如通过侧基酯基团的部分水解。适合用于这种烯烃共聚物成膜弹性体的聚合的 α -烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯、戊烯、庚烯、辛烯等、及其组合。优选 C_1 - C_4 的 α -烯烃，最优选乙烯。

官能化共聚单体提供共聚的 α -烯烃聚合物，其带有亲核基团或亲电子基团如活性氢基团、卤素基团、或可通过如转酰氨基作用或水解转化的基团，或相反地，官能化共聚单体包含与带有相应的共同反应基团如活性氢基团的交联剂有反应性的基团。烷基或烷氧基(甲基)丙烯酸酯酸和酯是示例性的官能化共聚单体。烷基的具体例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、和癸基；环烷基如环戊基和环己基；芳基如苯基和甲苯基；芳烷基如苄基和新苯基。

烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、和辛氧基。

选择性地与 α -烯烃结合的适当的烷基或烷氧基(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲氧基丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酰胺、和甲基丙烯酰胺等、或其混合物。可与 α -烯烃共聚单体共聚的官能性烯键式不饱和单体的具体例子为：不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸，及其盐；不饱和羧酸的烷基酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。

优选的 α -烯烃-丙烯酸酯共聚物橡胶包括不饱和羧酸单体单元，如衍生自如(甲基)丙烯酸或马来酸的酸单元、衍生自如马来酸酐的酸酐单元、或衍生自如马来酸单乙酯的偏酯单元。在优选实施方案中，聚合物为乙烯、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯和羧酸单体单元的三元共聚物；更优选这种三元共聚物包括至少约30摩尔%的乙烯，约10到约69.5摩尔%的马来酸单乙酯。在所有情况中，优选 α -烯烃-丙烯酸橡胶基本上是非结晶的，并具有低于室温的玻璃化转变温度(T_g)，即低于约20°C。

包含官能性酸、羟基、环氧、异氰酸酯、胺、噁唑啉、二烯或其它反应性官能团的其它共聚单体包括二烯系单体，如非共轭二烯如亚烷基降冰片烯、链烯基降冰片烯、二环戊二烯、甲基环戊二烯及其二聚体，和共轭二烯如丁二烯和异戊二烯。包含二氢二环戊二烯基的(甲基)丙烯酸酯的例子包括二氢二环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯和二氢二环戊二烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯。

官能性共聚单体另外的例子包括具有4到10个碳原子的 α,β -烯键式不饱和羧酸的N-烷醇和N-烷氧基酰胺，如N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、正丁氧基丙烯酰胺和异丁氧基丙烯酰胺、N-羟甲基马来酰亚胺、N-羟甲基马来酰胺、N-羟甲基马来酰胺酸、N-羟甲基马来酰胺酸酯；乙烯基芳香酸的N-烷醇酰胺如N-羟甲基-对-乙烯基苯甲酰胺等；及其它。优选的N-烷醇酰胺型单体为N-羟甲基丙烯酰胺、N,N'-二羟甲基丙烯酰胺和N-乙氧基羟甲基丙烯酰胺；和N-取代甲基丙烯酰胺如N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N,N'-二羟甲基甲基丙烯酰胺和N-乙氧基羟甲基甲基丙烯酰胺。由于容易得到和相对低的成本，优选的 α,β -单烯键式不饱和单羧酸的N-烷醇酰胺为N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基和正丁氧基甲基丙烯酰胺。

带有与活性氢有反应性的基团或本身包含活性氢的基团的官能性共聚单体的其它例子为包含环氧基的烯键式不饱和化合物，其包括烯

丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、和丙烯酸缩水甘油酯。包含活性卤素的烯键式不饱和化合物的具体例子包括乙烯基苄基氯、乙烯基苄基溴、2-氯乙基乙烯基醚、氯乙酸乙烯基酯、氯丙酸乙烯基酯、氯乙酸烯丙基酯、氯丙酸烯丙基酯、丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、氯甲基乙烯基酮和2-氯乙酰氧甲基-5-降冰片烯。通用的包含羧基的烯键式不饱和化合物的具体例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。

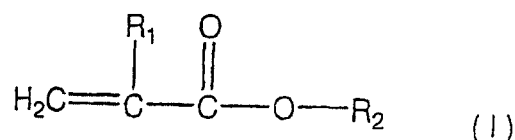
其它烯键式不饱和(甲基)丙烯酸酯共聚单体的例子包括甲基丙烯酸辛酯；氰基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸-2-氰基乙酯、丙烯酸-3-氰基丙酯、和丙烯酸-4-氰基丁酯；氨基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸二乙氨基乙酯；包含氟的丙烯酸酯如丙烯酸-1,1,1-三氟乙基酯；羟基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸羟基乙酯；烷基乙烯基酮如甲基乙烯基酮；乙烯基或烯丙基醚如乙烯基乙基醚和烯丙基甲基醚；乙烯基芳香族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯代苯乙烯和乙烯基甲苯；乙烯基酰胺如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基丙烯酰胺；和乙烯、丙烯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙烯基氟、1,1-二氟乙烯、乙酸乙烯酯、富马酸烷基酯等。

当丙烯酸和丙烯酸酯为弹性体成膜共聚物骨架的部分时，转酰氨基反应可在熔融方法技术中进行，已知其通过使用如氨基醇如2-氨基-1-乙醇产生侧基羟基官能度。优选避免可由侧基羟基发生的进一步反应，即，与另外的丙烯酸酯连接发生酯交换，其导致交联并使产品粘度增加。

丙烯酸系弹性体

如果玻璃化转变温度低于 -10°C ，则官能化丙烯酸酯弹性体是适合的，并定义为加成聚合物，其衍生自主要量(大于聚合物总重量的50重量%)的一种或多种具有以下通式结构的可共聚的 α,β -烯键式不饱和酯单体，和少量带有活性氢基团的共聚单体或带有接枝连接的官能性

位点的活性基团



其中 R_1 为氢或甲基； R_2 表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_7 烷基、 C_2 - C_7 烷氧烷基、 C_2 - C_7 烷硫烷基、 C_2 - C_7 氰基烷基。丙烯酸酯为固体包装，和作为乳液或胶乳购自多种商业来源。可包括少量的最多为丙烯酸酯橡胶总重量约35%的、固化增加或 T_g 的共聚单体，仅举几个例子，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、1,1-二氯乙烯和/或苯乙烯。期望具有活性氢或与包含活性氢的固化剂有反应性的基团的带有官能团的共聚单体为不饱和的单羧酸(如丙烯酸或甲基丙烯酸)或多羧酸(如衣康酸、柠康酸)或多羧酸的酸酐。

适合单独和组合使用的丙烯酸或甲基丙烯酸单体的具体例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基酯等。优选的共聚物包括一种或两种不同的可共聚单体，每个具有结构(I)，其中 R_1 为氢；和 R_2 为 C_4 - C_8 烷基、或 C_2 - C_8 烷氧烷基，每个可包含伯、仲或叔C原子。更优选的丙烯酸 C_4 - C_8 烷基酯为丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸-2-甲基戊酯、丙烯酸正辛酯、和丙烯酸-2-乙基己酯；优选的丙烯酸 C_4 - C_8 烷氧烷基酯为甲氧基丙烯酸酯、和丙烯酸乙氧基乙酯；优选的丙烯酸烷硫基烷基酯为丙烯酸甲硫基乙酯；优选的丙烯酸 C_2 - C_7 氰基烷基酯为丙烯酸氰基乙酯和丙烯酸氰基丙酯；并可使用上述两种或多种的混合物。

优选的用于丙烯酸系弹性体的带有活性氢的共聚单体包括多种上述的带有活性氢的官能性共聚单体，其中有一些在此是重复的，包括包含羧酸酐、甲酰胺、N-取代的甲酰胺、醛、烷基和芳基酮、羟基、烯丙基氯基团、羟甲基、马来酰亚胺、双马来酰亚胺、烷基-N-羟甲基、酚羟甲基、硫醇基、氨基、异氰酸酯基、烷氧烷基、环氧乙烷基等的

共聚单体。优选 α,β -不饱和羟基羧酸或二羧酸酐。如果聚合物是只有丙烯酸酯和羧酸或酸酐共聚单体的共聚物，期望它们具有约90到约98摩尔%的来自丙烯酸酯的重复单元，更期望有约92到约97或98摩尔%的酯和2到10%的羧酸或酸酐，更优选具有3到8%的羧酸或酸酐。

在共聚物的加成聚合过程中随机结合的示例性官能性共聚单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯；丙烯酸和甲基丙烯酸；马来酸酐；N-烷基马来酰亚胺；丙烯酰胺；N-烷氧烷基丙烯酰胺如N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等；甲基乙烯基酮；丙烯醛；异氰酸乙烯酯、丙烯酸羟烷基酯如丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等。还包括两种或多种这种官能性单体的混合物。

丙烯酸系弹性体包括所谓的芯-壳型聚合物。用于软壳型共聚物的橡胶状共聚物包括至少一种丙烯酸单体和第二种可共聚的官能性单体的共聚型组合物，所述丙烯酸单体的均聚物的 T_g 低于 -10°C 。这些单体可在较小比例的上述单乙烯基或亚乙烯基单体的存在下聚合，选择具有低 T_g 的丙烯酸共聚单体的比例以不使得到的丙烯酸系共聚物的 T_g 在约 -10°C 以上，所述单乙烯基或亚乙烯基单体诸如例如苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等。

芯-壳型丙烯酸加成共聚物可另外包括第二种可共聚的官能性单体，其定义为包含至少一个反应性官能团的单烯键式不饱和单体。第二官能性单体可为任何上文定义的用于制备芯型共聚物的那些，其包含两种或多种这种官能性单体的混合物，条件是所述第二官能性单体的反应性官能团必须能够与包含于芯型共聚物中的第一官能性单体的反应性官能团反应。在这个意义上，包含在芯型共聚物内的反应性官能性单体和包含在壳型共聚物内部的反应性官能性单体是互补或相互作用的。如本领域中广泛实践的，壳型共聚物可包含最多约2重量%的可共聚的二或三乙烯基单体如乙二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、三烷基氰脲酸酯等，以提供另外的接枝位点。

壳型共聚物为加成聚合物并可在宽的组成范围内改变,然而,对大多数目的,共聚物包括约99.9到约95重量%的至少一种橡胶状单体和约0.1到约5重量%的第二种可共聚的官能性单体。优选的壳型共聚物为丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物。

基于连续聚合官能化加成聚合物的本发明的弹性体涂料可表现出两个玻璃化转变温度,一个在0℃以下,一个在0℃以上。橡胶状壳型共聚物组分的量以及硬质组分和橡胶状组分的比例可以改变,然而,对于大多数目的,刚性共聚物组分对橡胶状壳型共聚物组分的比例小于1,即橡胶状组分的量占大于50%的主要比例。

双(卤代、羧酸)官能化丙烯酸加成聚合物也用作用于本发明实施方案的有机溶剂形成的成膜剂,其包括来自丙烯酸酯单体或单体混合物的重复单元,其在弹性体中表现出低于-20℃的玻璃化转变温度。由包含约0.1重量%到约30重量%,优选0.2重量%到约15重量%的活性卤素的共聚单体和约0.1重量%到约20重量%的羧基的共聚单体的组合提供官能团。在优选的包含卤素的共聚单体水平中,卤素含量为官能化丙烯酸橡胶重量的约0.1%到约5%。包含卤素的共聚单体的卤素可为氯、溴、或碘。从经济、易得和安全的角度考虑,优选包含氯的共聚单体。包含卤素的共聚单体的例子为氯乙酸乙烯酯、溴乙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯、氯丙酸乙烯酯、氯丁酸乙烯酯、溴丁酸乙烯酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸-3-氯丙酯、丙烯酸-4-氯丁酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸-2-溴乙酯、丙烯酸-2-碘乙酯、2-氯乙基乙烯基醚、氯甲基乙烯基酮、丙烯酸-4-氯-2-丁烯酯、乙烯基苄基氯、5-氯甲基-2-降冰片烯、5-(α -氯乙酰氧基甲基)-2-降冰片烯、5-(α,β -二氯丙酰氧基甲基)-2-降冰片烯等。优选的单体为氯乙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯、丙烯酸-2-氯乙酯、2-氯乙基乙烯基醚、乙烯基苄基氯、5-氯甲基-2-降冰片烯和5-氯乙酰氧基甲基-2-降冰片烯。

优选的用于丙烯酸橡胶的带有活性氢的共聚单体的存在量以至少一种包含羧基的共聚单体计为约0.1重量%到约20重量%，优选0.2重量%到约10重量%，更优选2重量%到约6重量%。羧基共聚单体优选为单羧基单体，但可以是多羧基单体。优选的羧基共聚单体包含3到约8个原子。这种优选的共聚单体的例子为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 β,β -二甲基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、2-己烯酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸等。最优选的羧基共聚单体为单羧酸单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。

包含官能团的共聚单体最方便如以上介绍的那样在丙烯酸酯弹性体的加成聚合过程中结合。适合通过常规的悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合、和本体聚合。这些聚合使用自由基引发剂引发。优选乳液聚合方法。可在乳液聚合的官能性丙烯酸酯橡胶合成中使用本领域和文献中已知的多种常规的皂类、乳化剂、和表面活性剂。双官能化丙烯酸酯弹性体的重均分子量通常超过100,000。商品级可购自Zeon Chemicals，商标为HYTEMP®。

已知多种包含活性氢官能团的 C_2 - C_8 烷基酯共聚物胶乳，并可购自多种商业来源。优选的胶乳形式的丙烯酸橡胶购自Noveon®，商标名为HYSTRETCH。丙烯酸正丁基酯、丙烯腈、N-羟甲基丙烯酰胺和衣康酸的乳液聚合共聚物表现出小于20℃的 T_g ，是用于水溶液涂料实施方案的优选的成膜剂。

可交联的 α -烯烃共聚物

聚(烯烃/丙烯酸酯/羧酸酯)共聚物在未固化状态下为热塑性的，并具有用于本文的适当的挠性。这些是主要通过至少一种 α -烯烃与至少一种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯和少量不饱和的带有质子官能团的共聚单体聚合产生的共聚物，所述带有质子官能团的共聚单体可用于与材料如聚异氰酸酯、碳二亚胺和其它固化剂形成交联。带有官能团的共聚单体可包括烯键不饱和基团和带有酸、羟基、环氧、异氰酸酯、

胺、噁唑啉、二烯或其它反应性基团的基团。在没有这种官能性单体存在时，可在 α -烯烃-酯共聚物中产生交联位点，例如通过侧基酯基团的部分水解。用于聚合这种烯烃共聚物成膜弹性体的适当的 α -烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯、戊烯、庚烯、辛烯等、及其组合。优选 C_2 - C_4 的 α -烯烃，最优选乙烯。

烷基(甲基)丙烯酸酯或烷氧基(甲基)丙烯酸酯是用于结合到 α -烯烃聚合物中的示例性官能化共聚单体。烷基的具体例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、和癸基；环烷基如环戊基、和环己基；芳基如苯基和甲苯基；和芳烷基如苄基和新苯基。烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基和辛氧基。

用于与 α -烯烃共聚的适当的(烷基或烷氧基甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲氧基丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酰胺、和甲基丙烯酰胺等，或其混合物。可与烯烃单体共聚的官能化烯键式不饱和单体的具体例子为不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸，及其盐，选择性地与不饱和羧酸的烷基酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯组合。

包含官能性酸、羟基、环氧、异氰酸酯、胺、噁唑啉、二烯或其它反应性官能团的其它共聚单体包括二烯系单体，如非共轭二烯如亚烷基降冰片烯、链烯基降冰片烯、二环戊二烯、甲基环戊二烯及其二聚体，和共轭二烯如丁二烯和异戊二烯。包含二氢二环戊二烯基的(甲基)丙烯酸酯的例子包括二氢二环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯和二氢二环戊二烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯。

官能性共聚单体另外的例子包括具有4到10个碳原子的N-烷醇和N-烷氧基 α,β -烯键式不饱和羧酸酰胺,如N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、正丁氧基丙烯酰胺和异丁氧基丙烯酰胺、N-羟甲基马来酰亚胺、N-羟甲基马来酰胺、N-羟甲基马来酰胺酸、N-羟甲基马来酰胺酸酯;N-烷醇乙烯基芳香酸的酰胺如N-羟甲基-对-乙烯基苯甲酰胺等;及其它。优选的N-烷醇酰胺类型的单体为N-羟甲基丙烯酰胺、N,N'-二羟甲基丙烯酰胺和N-乙氧基羟甲基丙烯酰胺;和N-取代甲基丙烯酰胺如N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N,N'-二羟甲基甲基丙烯酰胺和N-乙氧基甲基甲基丙烯酰胺。由于容易得到和相对低的成本,优选的N-烷醇 α,β -烯键式不饱和羧酸的酰胺为N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基和正丁氧基甲基丙烯酰胺。

带有活性氢基团的官能性共聚单体的其它例子为包含环氧基的烯键式不饱和化合物,其包括烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、和丙烯酸缩水甘油酯。包含活性卤素的烯键式不饱和化合物的具体例子包括乙烯基苄基氯、乙烯基苄基溴、2-氯乙基乙烯基醚、氯乙酸乙烯基酯、氯丙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯、氯丙酸烯丙酯、丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、氯甲基乙烯基酮和2-氯乙酰氧甲基-5-降冰片烯。包含羧基的烯键式不饱和化合物的具体例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。

其它烯键式不饱和的(甲基)丙烯酸酯共聚单体的例子包括甲基丙烯酸辛酯;氰基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸-2-氰基乙酯、丙烯酸-3-氰基丙酯、和丙烯酸-4-氰基丁酯;氨基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸二乙氨基乙酯;含氟丙烯酸酯如丙烯酸-1,1,1-三氟乙酯;羟基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯如羟乙基丙烯酸酯;烷基乙烯基酮如甲基乙烯基酮;乙烯基或烯丙基醚如乙烯基乙基醚和烯丙基甲基醚;乙烯基芳香族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯代苯乙烯和乙烯基甲苯;乙烯基酰胺如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和N-羟甲基丙烯酰胺;

和乙烯、丙烯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙烯基氟、1,1-二氟乙烯、乙酸乙烯酯、富马酸烷基酯等。

优选的烯烃/丙烯酸酯共聚物橡胶包括不饱和羧酸单体单元，如衍生自(甲基)丙烯酸或马来酸的酸单元、衍生自马来酸酐的酸酐单元、或衍生自马来酸单乙酯的偏酯单元。在优选实施方案中，聚合物为乙烯、C₁-C₄烷基丙烯酸酯和羧酸单体单元的三元共聚物；更优选这种三元共聚物包括至少约30摩尔%的乙烯，约10摩尔%到约69.5摩尔%的马来酸单乙酯。在所有情况中，优选 α -烯烃丙烯橡胶基本上是非结晶的并具有低于约20℃的玻璃化转变温度(T_g)。乙烯-羧酸酯共聚物为市售的，商标为VAMAC®。

当丙烯酸和丙烯酸酯为 α -烯烃共聚物骨架的部分时，可通过熔融方法技术进行转酰氨基反应，已知其通过使用氨基醇如2-氨基-1-乙醇产生侧基羟基官能度。可通过侧基羟基发生进一步反应，即，与另外的丙烯酸酯连接发生酯交换，导致交联并使产品粘度增加：

丙烯酰氨基甲酸酯

还考虑了符合本文所述成膜剂的要求的氨基甲酸酯改性的丙烯酸材料。氨基甲酸酯改性丙烯酸酯聚合物通过水气与固化剂固化。这种氨基甲酸酯改性丙烯酸酯的玻璃态转化温度必须最高为0℃，并由主要量(多于50重量或摩尔%)的丙烯酸C₂-C₈酯或甲基丙烯酸C₂-C₈酯组成。本发明优选的氨基甲酸酯改性丙烯酸树脂的例子为通过使60到70摩尔的丙烯酸甲、乙、或丁酯或其混合物与5到50摩尔甲基丙烯酸和30到80摩尔的2-羟乙基甲基丙烯酸酯共聚产生的丙烯酸系共聚物。在与 α,β -烯键式不饱和异氰酸酯如异氰酸甲基丙烯酰氧基乙酯(甲基丙烯酸-2-异氰酸酯基乙酯)的反应中将一些或所有羟基和羧基封端。这些物质是水气可固化的，并可通过结合常规的光引发剂由紫外线固化。在水气可固化的丙烯酰基氨基甲酸酯的实施方案中，优选甲基丙烯酸-2-羟基乙酯单元的至少10摩尔%，优选至少50摩尔%的羟基已经与异氰酸

甲基丙烯酰氧基乙酯反应。

优选 α,β -烯键式不饱和异氰酸酯以异氰酸酯和含羟基单体的反应产物为基础，所述包含羟基的单体如N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-4-羟基丁酯、和甲基丙烯酸-4-羟基丁酯，可选择性地使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、伯胺如N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、仲胺如N-甲基-或N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、缩合的氨基烷基硅烷如双(3-氨基丙基)四甲氧基或四乙氧基二硅氧烷 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-O}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、聚乙二醇醚改性的氨基硅烷如商标为“Dynasylan 121”的硅烷和三氨官能性丙基三甲氧基硅烷如购自Huls AG的“Dynasylan TRIAMO”。还可以使用具有两个或三个硅原子的类似的硅烷。

马来酸弹性体材料

可使用聚乙烯系马来酸加成聚合物的多种聚合物掺合物、合金和动态硫化复合材料作为本发明的官能化成膜弹性体，如马来酸聚丙烯、马来酸乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸乙丙橡胶、及其掺合物。马来酸弹性体溶解于适当的有机溶剂系统中。

乙烯-乙烯基酯共聚物

成膜的、溶剂可溶的、OH-官能性乙烯共聚物可得自多种包含羧基或羟基官能团的商业级，并也适合作为本文中使用的成膜剂。通常，这些聚合物的一些用作可交联的热熔性粘合剂，然而，即使其高温粘结性相对低，这些聚合物也容易适应本文的环境温度固化的发射型涂层膜。包含羟基官能度的乙烯-乙烯基酯聚合物可适合于发射型涂料组合物中，并由未封闭的异氰酸酯固化，且在不超过固化涂料会流动

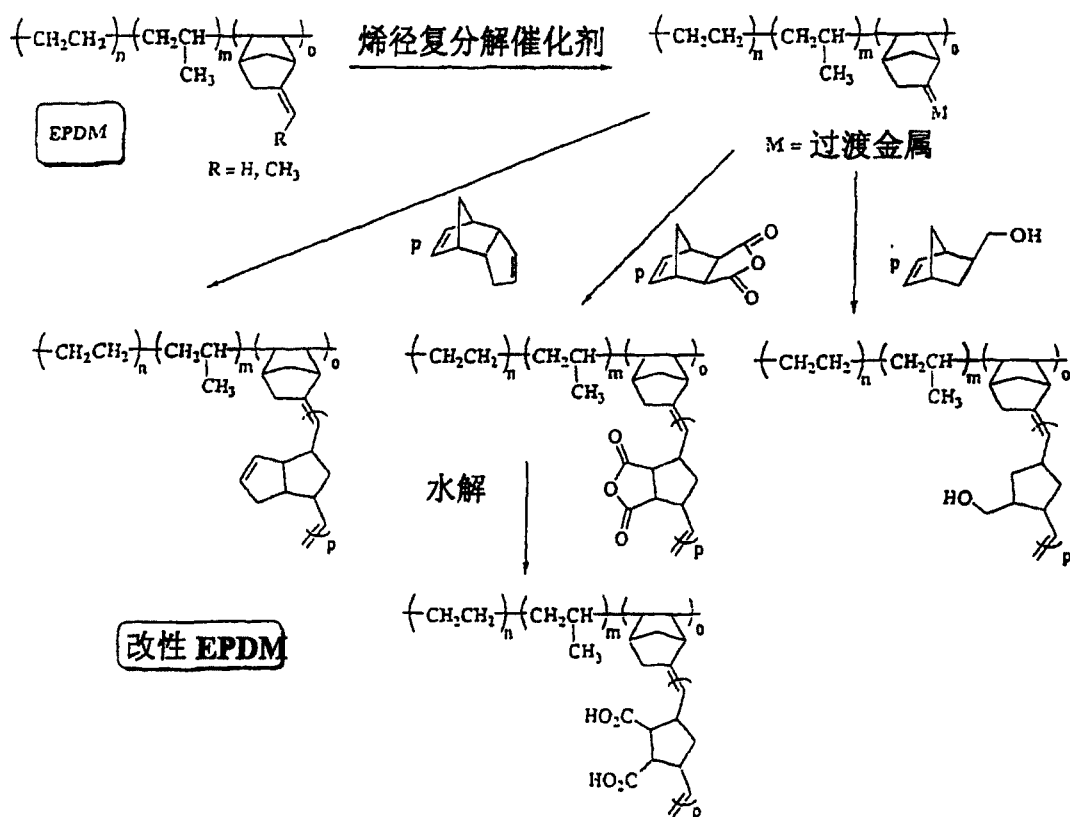
的温度的一定的环境温度下提供充分的性质。含OH基团的乙烯-乙酸乙烯共聚物基于具有单体单元乙烯和乙烯基醇单体单元的，和选择性地乙酸乙烯酯聚合物，其在180℃的熔体粘度优选为4到40 Pa.s。乙烯-乙烯醇共聚物具有优选至少5重量%的乙烯基醇单元。一个例子为10重量%乙烯基醇、88.75重量%乙烯和1.2重量%乙酸乙烯酯的三元共聚物（在180℃的粘度为20 Pa.s，在125℃在325 gm的负载下的MFR为6.4 gm/10 min），熔点为101.5℃（通过DSC测定）。另外的三元共聚物包含13.7重量%乙烯基醇、82.3重量%乙烯和4.0重量%乙酸乙烯酯（在180℃的粘度为5.8 Pa.s，在125℃在325 gm下的MFR约为30.4 gm/10 min，DSC熔点为91℃）。在优选的渗透型网状物中，将烯烃橡胶作为无规或嵌段共聚物，如SBS、EBS、EPM、和EPDM、氢化聚二烯共聚物、丙烯酸橡胶、和其它的上述成膜剂（无论有或没有官能团），与部分水解的乙烯-乙酸乙烯共聚物聚合物分别以10-90重量%到90-10重量%的比例掺合，并使用本文公开的任何适当的固化剂及其等价物固化。

官能化的EPM和EPDM弹性体

官能化的 EPM 和 EPDM 弹性体为适当的成膜弹性体，在发射型涂料中作为成膜剂。这些包括两种或多种 α -单烯烃，与通常为非共轭二烯共聚单体的多烯共聚。有用的多烯包括 5-亚乙基-2-降冰片烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,6-辛二烯、5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯等、或其组合。用于 EPM 和 EPDM 官能化弹性体的优选的多烯为 5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和 1,4-己二烯。可通过上述的常规途径和通过本文公开的复分解途径结合官能团。

本发明公开的方法的一个方面提供了特别有用的方案，用于生产包含有机酸官能度和无机酸官能度的聚合物，所述有机酸官能度如羧基官能度、脂肪族或芳香族羟基官能度等，无机酸官能度如硫酸官能度、磷酸官能度等。

以下说明一个用于EPM和EPDM橡胶的这种方案，其用于结合侧基羧基、羟基或非空间受阻的侧基烯官能度。



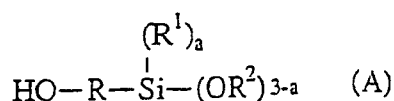
其中n表示重复的乙烯单元的常规数，m表示丙烯重复单元的常规数，o表示二烯系单体重复单元的常规数，和p表示马来酸酯二环戊二烯的重复单元的数，为1到100。以上说明的用于改性EPDM的相同方法可用于在共轭二烯聚合物中结合官能团，如包含乙烯基不饱和度的丁二烯-丙烯腈共聚物。

优选的Tg低于0℃的官能化成膜聚合物的例子包括羧基化氢化丁腈橡胶和乙烯-羧基共聚物(购自DuPont，商品名为Vamac®)。

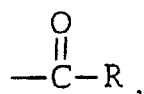
固化组分

固化组分为四价硅烷化合物，其包含至少一个与成膜聚合物上的官能团共同反应的与硅氧烷结合的基团。这种基团之一为可水解的基

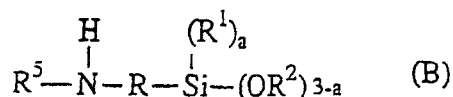
团，或为通过缩合与成膜聚合物上的官能团相互反应的基团。与硅氧烷结合的基团为带有活性氢的基团，其与成膜聚合物上的共同反应基团共同反应，或与硅氧烷结合的基团与成膜聚合物上的带有活性氢的基团共同反应。在硅烷结合基团中提供的反应性基团包括烷氧基、羟基、巯基、异氰酸根合、卤代、氨基、酚基、缩水甘油基等。这些硅烷化合物都是已知的，并可从多种商业来源获得。典型的包含羟烷基的硅烷具有以下通式：



其中R在本文的所有情况中为具有1到20个碳原子的二价脂肪族、环脂族或芳香族的饱和或不饱和基团，并优选为具有1到9个，最优选2到4个碳原子的亚烷基；R¹为具有1到20个碳原子的单价脂肪族、环脂族或芳香族基团，并优选选自具有1到4个碳原子的烷基、具有4到7个环碳原子的环烷基、和具有6、10、或14个环碳原子的芳基，并包括包含一个或多个具有1到4个碳原子的取代烷基的这种芳基；R²为包含1到8个碳原子的单价脂肪族、环脂族或芳香族的有机基，并优选选自具有1到4个碳原子的烷基、R³-O-R⁴，和其中R³为具有1到4个碳原子的亚烷基(甲基、乙基、丙基、丁基)，和R⁴为具有1到4个碳原子的烷基；z为0或1，优选为0；



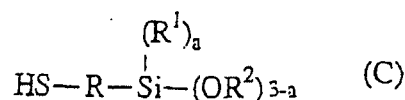
氨基官能性硅烷包括具有结构(B)的那些硅烷：



其中R、R¹、R²和a与以前(A)中的定义相同；R⁵选自氢、具有1到8个碳原子的单价脂肪族基团、具有4到7个环碳原子的单价环脂族基团、苯基、具有6个环碳原子并包含一个或多个具有1到4个碳原子的

取代烷基的烷芳基、和 $-R^6-NH-R^7$ ，其中 R^6 选自具有1到20个碳的二价脂肪族、环脂族、和芳香族基团，优选具有至少两个碳原子分离任何一对氮原子， R^6 优选为具有2到9个碳原子的亚烷基； R^7 与 R^5 相同，并优选为氢。

巯基官能性硅烷包括具有结构(C)的那些硅烷：



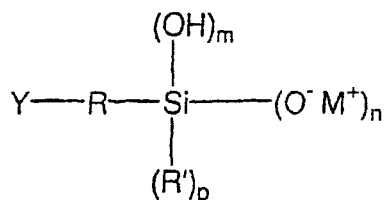
其中 R 、 R^1 、 R^2 和 a 与以前(A)中的定义相同；

其它有机硅烷化合物具有单个的具有1到20个碳原子的有机链、至少一个可提取的氢原子，优选其附着于官能团上，所述官能团通过具有至少3个互相连接的碳原子的链与硅原子分离。

包含活性氢基团的代表性有机硅烷为羟丙基三甲氧基硅烷、羟丙基三乙氧基硅烷、羟丁基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、甲氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三丙氧基硅烷、 γ -氨基异丁基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、 δ -氨基丁基三乙氧基硅烷、 δ -氨基丁基甲基二乙氧基硅烷、 δ -氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷、N-甲基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 δ -氨基丁基乙基二乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷、N-乙基- δ -氨基丁基三乙氧基硅烷、N- γ -氨基丙基- δ -氨基丁基三乙氧基硅烷、N- β -氨乙- γ -氨异丁三三乙氧基硅烷、N- γ -氨丙- δ -氨丁三乙氧基硅烷、N-氨基己基- γ -氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷、甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷等。

还适合作为固化剂，或与其它包含官能团的固化剂组合的是具有(Si-OH键)的羟基硅烷，如硅烷二醇或硅烷三醇，与任何中和无关。硅

烷醇优选包含至少一个通过第一连接基团连接到硅的亲核体。如本文中使用的，术语“中和”是指至少一些硅烷醇基为单、二、或三价的碱金属盐的形式。中和的程度为足够抑制最多50%的硅烷醇的可缩合基团的缩合的量。固化剂可为下式表示的部分中和的硅烷醇：



其中n为1、2、或3；m为0、1、或2；p为0或1，优选0，条件是m+n+p=3；R为第一连接基团；M⁺为形成碱金属盐的金属；Y包含亲核基团；和R'为直链、支链、或环状的C₁-C₈烷基，优选甲基或乙基，更优选甲基。

连接基团R优选为直链、支链、或环状的亚烷基；或亚芳基；或其组合，并可包含一个或多个杂原子，其本身可为亲核的。更优选地，X为C₂-C₆亚烷基或-R'-NH-R'，其中每个R'独立地为C₂-C₄亚烷基。

适合的亲核基团的例子包括胺、苯酚、硫醇、和羧基化物，优选伯胺和仲胺和硫醇，更优选伯胺和仲胺，最优选伯胺。部分中和的氨基硅烷三醇的具体例子典型地为 3-氨基丙基硅烷三醇和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基硅烷三醇的钾盐或钠盐。

优选的固化组分具有至少一个与硅氧烷结合的基团，其包含结合到硅氧烷上的取代或未取代的烷基氨基和可水解的基团，其能够与硅烷缩合。氨基可以为游离的无保护的形式或为保护住的氨基。可通过与甲基异丁基酮或甲基戊基酮的反应提供胺基的保护。与硅烷化合物有反应性的优选的基团优选为C₁-C₄烷氧基。在氨基硅烷范围内的固化组分的例子包括但不限于氨基丙基三乙氧基或三甲氧基硅烷；和氨基乙基氨基丙基三乙氧基或三甲氧基硅烷；3-氨基丙基三乙氧基硅烷；3-氨基丙基三甲氧基硅烷；3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或3-氨基丙基甲

基二乙氧基硅烷；包含伯胺仲胺的硅烷如N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、仲胺如N-甲基或N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基的硅烷；缩合的氨基烷基硅烷如双(3-氨基丙基)四甲氧基或四乙氧基二硅氧烷醚， $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-O-(CH}_3\text{O)}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{NH}_2$ ；聚乙二醇醚改性的氨基硅烷，如购自Huls AG的商标名为“Dynasylan 121”的，和如商标名为“Dynasylan TRIAMO”的三氨基官能性丙基三甲氧基硅烷。可使用具有两个到三个硅原子的类似的硅烷。

术语“可水解的基团”是指任何连接于硅、可在室温下被水水解的基团。可水解的基团 X 包括氢；卤素原子如 F、Cl、Br 或 I；式-OY 的基团，其中 Y 为任何烃或卤代烃基团如甲基、乙基、异丙基、十八烷基、烯丙基、己烯基、环己基、苯基、苄基、 β -苯乙基，任何烃醚基团如 2-甲氧基乙基、2-乙氧基异丙基、2-丁氧基异丁基、对甲氧基苯基或 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_3$ ；或任何 N,N-氨基如二甲氨基、二乙氨基、乙基甲基氨基、二苯氨基、或二环己基氨基。X 还可以为任何氨基如 NH_2 、二甲氨基、二乙氨基、甲基苯基氨基或二环己基氨基；任何式-ON=CM₂或-ON=CM'的酮肟基团，其中 M 为任何单价的烃基或卤代烃基团，M' 为任何二价烃基，其两价键连接于碳，如亚己基、亚戊基或亚辛基；式-N(M)CONM''₂ 的脲基，其中 M 为烃或卤代烃基团，和 M'' 为 H 或任何 M 基团；式-OOCMM'' 的羧基，其中 M 和 M'' 同以上定义的或为卤代烃基团，或为式-NMC=O(M'')的羧酰胺基团，其中 M 和 M'' 同以上定义。X 还可以为硫酸根基团或式-OSO₂(OM)的硫酸根酯基，其中 M 同以上定义的烃基或卤代烃基团；氰基；异氰酸酯基；和磷酸根基或式-OPO(OM)₂ 的磷酸酯基团，其中 M 同以上定义。

固化组分的使用量必须过量于化学计量的官能性成膜聚合物的量。过量的固化剂的量在制成组分 A 和 B 的混合物之后提供未固化到官能性聚合物上的至少 50%的游离硅烷。固化组分的当量低于 200，而成膜聚合物上共同反应性基团的当量最小为 1000。以重量计，每 100 重量份的成膜剂存在 25-150 份的固化组分，其中成膜剂包含最多 10

重量%的与固化组分固化的官能团。这对提供能够刷涂、喷涂或浸涂的粘度和充分适用期是必要的。可选择性地加入低级脂族醇。优选的溶剂为 MIBK 和/或丙酮。

在提供发射性质的那些实施方案中，引入有效量的金属传导性颜料，以在涂料中提供用于有效的辐射热发射性质的完全表面覆盖度。术语“粒子”包括不规则形状、颗粒状、叶状、或复杂的多种形状。热反射颜料可为多种形式，如细粒固体、或叶状、干燥粉形式或分散体或作为溶剂中的浆糊或增塑剂，如溶剂油。得自精细粉碎的汽相淀积膜的薄片是适合的。导热的金属粒子包括黄铜、钛、银、或铝的精细粉碎的不规则颗粒、或叶状粒子。包括涂敷金属的颗粒/金属涂层，其优选作为叶状或非叶状的薄铝片引入。薄片如叶状铝箔粒子或薄铝片可与涂料如硬脂酸一起市售得到，并且当将其施涂于表面时，粒子在平行于制成的发射型涂层表面的交叉结构中定向。当铸成 5 密耳(0.01 cm)的薄膜时，以每 100 重量份成膜聚合物计使用 10 到 100 重量份水平的平均粒度为 5 到 25 μm 的金属粒子，其提供具有有效的辐射能的辐射能力，并在涂料中提供充分的抗挠曲-疲劳性，以不经历应力龟裂。应力龟裂导致发射性能的损失。每 100 重量份成膜剂必须使用至少 20 份到最多 150 重量份的平均粒度为 25-100 微米的金属粒子，以提供充分的辐射热辐射能力而无应力龟裂。薄铝片典型地为直径小于约 300 微米的平均粒度。大长宽比的金属粒子的最大直径是相当不确定的，其具有两个较大尺寸(宽度和长度)和一个较小尺寸(厚度)，较小尺寸可成倍或成指数级小于两个较大尺寸。根据供应商说明书表征平均粒子尺寸。优选地，薄铝片的数均粒度为约 1 到约 100 微米，更优选 5 到 60 微米，和更优选 10 到 45 微米。优选的铝粒子是为尺寸为 99.9%通过 325 目筛，即直径小于约 45 微米、最优选 8 到 35 微米，特别优选平均粒度为 10-20 微米的片状。

叶状金属薄片可作为干薄片引入，而不是具有至少约 40 重量%薄铝片和更优选约 60 到 70 重量%薄铝片的铝和溶剂的糊剂，如美国专利

5,045,114中所述。采用相对于成膜聚合物为上述量的金属粒子以表现出发射性能。优选的金属粒子的量为每100重量份成膜剂为15到30重量份。这个比例包括表面添加剂如表面活性剂、或粘合促进剂如硅烷。

覆层制品

根据本发明涂覆多种包括挠性聚合物的制品。包括设计成能在其使用期限中重复地挠曲和弯曲、扭曲、和/或阻尼力包括吸收转力或振动的弹性体产品，并用于多种工业应用。具体的例子为轮胎、软管、密封件、各种装备，如引擎装置、减震器和绝缘装置，仅举几个例子。对于模制部件，如橡胶软管、塑料罩、带子、多种支架、罩盖、密封件、垫圈、垫片、隔板、盖子、和箱子等，其必须是橡胶状的，由热塑性弹性体制成，或由热固化(硫化)的橡胶材料制成，涂料的粘合与涂料的固化物理性能同样重要。固化的涂料必须能够达到100%的伸长率，且不表现出变形。也就是说当延伸达到100%伸长率时该涂料可完全恢复，没有发生与挠性聚合物基材的开裂或层离。

涂层强度

在不使用补强填料固化后，无定形的乙烯-丙烯酸聚合物如Vamac®具有典型地约400 psi的拉伸强度。用二异氰酸酯固化的未强化X-HNBR的溶剂溶液具有约600到1000 psi的拉伸强度。使用特定水平的单体硅烷固化组分固化的这些聚合物中任一个都具有令人惊讶的拉伸强度。在低于特定水平的硅烷水平，涂料固化，但缺乏在较高水平时得到的强度。以下例子说明固化组分比例的影响。

实施例1

组分	重量份				
	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
氨基丙基三乙氧基硅烷	7.5	10.0	12.5	-	-
氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷	-	-	-	2.5	7.5

拉伸强度(psi)	3150	3765	3205	605	1975
伸长率(%)	365	390	355	280	400

从以上结果可以看出，每100份成膜聚合物需要最少25份有效的固化组分以提供具有适当强度的涂料，而保持足够的伸长率，以提供充分的挠曲能力所需的伸长性质。

组分	重量份				
MIBK	145.0	145.0	145.0	145.0	145.0
Vamact® G (乙烯-丙烯酸)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
氨基丙基三乙氧基硅烷	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
拉伸强度(psi)	1800	1915	3770	2745	2865
伸长率(%)	565	560	660	580	545

覆层基材实施例

通过将Therban®KA - 8889羧基化氢化丁腈橡胶或Vamac®G 乙烯-丙烯酸弹性体溶解于甲基异丁基酮(MIBK, CAS No. 108-10-1)中达到固体含量为10.0到25重量%，制成弹性体涂料。

向这一溶液中加入以溶液中弹性体的固体重量计为25重量%到125重量%的氨基丙基三乙氧基硅烷或氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。这些涂料用于涂覆基于天然橡胶、Vamac®、和氟烃弹性体(Viton®)的橡胶基材。使用划格法切割胶带粘着试验(即General Motors spec GM9770P, 方法B)评价附着性。对基材未进行表面处理的Viton®和Vamac®橡胶基材的附着性是优异的。在用Chemtok® 7701 (氯取代)处理后的天然橡胶的附着性是优异的。这些涂料也通过涂料固化测试(根据General Motors spec GM9770P, 方法A, 用naptha的Q – tip-rub测试)和根据Ford spec BN 107 - 01的用naptha的Crocking Test。该涂料产生引起视觉注意的半光泽末道涂料。