

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0311798-7 B1**

(22) Data de Depósito: 24/07/2003
(45) Data da Concessão: 11/12/2012
(RPI 2188)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/04
C09D 201/00

(54) Título: **ARTIGO DE BORRACHA REVESTIDO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA REVESTIR ARTIGO DE BORRACHA E MÉTODO PARA A FORMAÇÃO DE ARTIGO DE BORRACHA EMISSIVO TÉRMICO.**

(30) Prioridade Unionista: 25/07/2002 US 10/205,178, 07/10/2002 US 10/265,576, 07/10/2002 US 10/265,576, 25/07/2002 US 10/205,178

(73) Titular(es): Lord Corporation

(72) Inventor(es): Ernest Barritt Troughton, Jr., Frank J. Krakowski, James R. Halladay, Kenneth C. Caster

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ARTIGO DE BORRACHA REVESTIDO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA REVESTIR ARTIGO DE BORRACHA E MÉTODO PARA A FORMAÇÃO DE ARTIGO DE BORRACHA EMISSIVO TÉRMICO"**.

5 Campo da Invenção

A presente invenção é direcionada a soluções orgânicas de viscosidade baixa como revestimentos curáveis em temperatura ambiente que são pincelados, mergulhados ou aplicados por pulverização a substratos tais como elastômeros semelhantes à borracha, metais rígidos ou substratos termoplásticos flexíveis-rígidos para fornecer aparência acentuada, resistência a solventes e combustíveis e resistência intensificada a ozônio ao substrato. Um tal revestimento é flexível e pode ser aplicado de fábrica em equipamento original ou fornecido como um revestimento pós-mercado ou acabamento de reparo.

Fundamentos da Invenção

15 Vedantes de reação rápida que são curáveis por umidade e contêm polímeros semelhantes a borracha plastificados e silanos reativos, juntos de catalisadores são conhecidos. Ver por exemplo as Patentes U.S. números 6.335.412, 5.051.463, 6.025.445 e 6.410.640. Tal reologia e plastificador rende estas composições inadequadas como revestimentos pinceláveis, mergulháveis e pulverizáveis, e plastificador. Como revestimentos de
20 película fina de 1 a 5 mils, o plastificador deve ser esperado interferir com a aderência e desgaste. Além disso, os catalisadores usados em tais vedantes fornecem problemas com respeito à duração de pote.

Os revestimentos em que a aplicação é feita por meio de pincel,
25 mergulho e pulverização requerem soluções de viscosidade baixa com duração de pote suficiente de modo que a gelificação não ocorra logo que a composição de revestimento é aberta ao ar. Os revestimentos que fornecem uma velocidade de cura por meio da qual eles são secos ao contato em algumas horas mas fornecem duração de pote suficiente seriam úteis.

30 Sumário da Invenção

A presente invenção fornece um revestimento curável em temperatura ambiente e artigos revestidos com este com uma composição de

revestimento curável pela ação de intempéries de alongamento elevado semelhante a borracha que pode ser aplicado a substratos elastoméricos flexíveis para uma variedade de propósitos. Os polímeros de formação de película preferíveis usados na composição fornecem resistência a ozônio, óleos e solventes, e outras modalidades podem ser aplicadas para os propósitos de intensificar a aparência cosmética da borracha do substrato. A composição de revestimento da invenção é resistente à fadiga flexível a longo prazo e fornece excelente aderência aos substratos elastoméricos flexíveis e apresenta no estado curado pelo menos 100 % de alongamento como uma película não-sustentada.

A mistura de revestimento curável é uma mistura de duas partes, uma parte contendo uma solução de um polímero de formação de película funcionalizado, e a outra parte fornecendo o componente de cura co-reativo com o polímero funcionalizado. A estabilidade como uma solução de uma parte pré-misturada é limitada por até alguns meses. O formador da película curável e o componente de cura são misturados conjuntamente em um conteúdo total de sólidos de 4 % a 25 %. A viscosidade pode variar dependendo dos componentes selecionados e deve ser menor do que 20.000 cps (Brookfield) tal que o revestimento possa ser pulverizado, pincelado ou mergulhado para formar revestimentos finos de 0,001 a 0,020 mils.

Mais especificamente, a composição de revestimento da invenção compreende um revestimento diluído pulverizável contendo de 4 a 25 % de conteúdo de sólidos em uma solução orgânica, na ausência substancial (< 1000 ppm) de água e menos do que 1000 ppm de grupos isocianato livres, e desprovida de catalisador de condensação onde a parte (A) contém 100 partes de um formador de película hidrofóbico funcionalizado tendo uma T_g de menos do que 0 °C, (b) 25 a 150 partes de componente de cura de silano co-reativo per 100 partes em peso de formador de película, e o restante de pelo menos um solvente orgânico para dito formador de película. O silano quimicamente se liga aos sítios funcionais do polímero de formação de película e se cura para formar ligações de siloxano após a condensação dos grupos hidrolizáveis sob exposição do artigo revestido ao ar.

Em outra modalidade específica, os revestimentos elastoméricos emissivos supridos de metal, que são desprovidos de acelerador de borracha, e curáveis sem calor apresentam aderência curável pela ação das intempéries durável e dissipação de calor a longo prazo quando aplicados a substratos poliméricos flexíveis, especialmente artigos de borracha vulcanizados.

Os revestimentos preferidos aqui apresentados se curam em condições ambientais e são resistentes aos solventes e combustíveis, e de resistência intensificada ao ozônio. O polímero de formação de película curado utilizado possui pelo menos cerca de 90 % de transmissibilidade ou transparência de luz, contém não mais do que cerca de 90 % de insaturação no estado curado, e fornece uma matriz através da qual propriedades refletivas de calor radiantes (emissivas) e de transferência térmica a partir da carga particulada de metal termicamente condutiva podem desviar e dissipar uma quantidade significativa de calor, enquanto o revestimento de adere permanentemente e não sofre tensão ou rachadura ambiental ou aumento na suscetibilidade de tornar-se quebradiço sob esforço. Tais revestimentos são úteis para revestir mercadorias de borracha moldadas, tais como rodas pneumáticas ou não pneumáticas e pneus, tubos flexíveis de borracha, correias, engastes, e similares, especialmente onde usado corpos quentes próximos, como blocos de motores ou outros componentes industriais que emitem calor radiante.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

Formador de Película Funcionalizada e Métodos para a Funcionalização

Por hidrofóbico significa que pelo menos 80 % do polímero de formação de película é derivado de monômeros insolúveis a água. Os formadores de película excluem os copolímeros de polioxiálquileno.

Os formadores de película de elastômero funcionalizado aqui usados se curam com o componente de cura por um ou mais caminhos de reação. Misturas de dois formadores de película funcionalizados diferentes são adequados, cada um tendo o mesmo tipo diferente de grupos funcionais

no polímero. Por exemplo, uma mistura de butadieno de nitrila hidrogenado carboxilado e polímero acrílico de etileno funcionará. Reações de formação de sal e reações de condensação podem ocorrer entre o polímero de formação de película e o componente de cura. A interação entre o componente de cura e os grupos funcionais sobre o polímero de formação de película incluem interações eletrófilas - nucleófilas. Os grupos funcionais no formador de película fornecem roteiros de cura entre o componente de cura e o polímeros de formação de película além da própria cura do polímero e do componente de cura e dos substratos de revestimento. Os grupos funcionais no polímero de formação de película podem ser fornecidos, tais como por copolimerização de um comonômero que transporta um grupo reativo e em vários métodos para modificar os polímeros de formação de película mediante a incorporação de grupos funcionais no polímero após a polimerização.

O termo "funcionalizado" significa (1) que um eletrófilo, nucleófilo, especialmente uma porção que carrega hidrogênio ativo é parte de um comonômero insaturado etilênico que é copolimerizado, ou (2) um eletrófilo, nucleófilo e especialmente um composto que carrega hidrogênio ativo é parte de um composto de enxertadura ou comonômero insaturado etilênico, que é ligado por enxerto ao polímero de base formador de película, após ou pós-polimerização, (3) um grupo que é reativo a um grupo hidrogênio ativo como parte de um composto de enxertadura comonomérico e ligado por enxerto ao polímero de base de formação de película, pós-polimerização. O comonômero ou composto enxertado se torna iônico e/ou covalentemente ligado à estrutura polimérica de formação de película, e fornece um grupo pendente capaz de reagir com o componente de cura que é co-reativo com ele em temperaturas ambientes.

Métodos convencionais para a incorporação de um grupo funcional que carrega hidrogênio ativo ou um grupo co-reativo em um elastômero não funcional polimerizado tal como por conversão de um composto que carrega grupo funcional em um precursor de grupo funcional adequado ou a incorporação direta de um radical de precursor adequado pode ser executada quando o elastômero estiver em solução ou no estado fundido através da

reação "Ene", por meio da qual uma transferência de hidrogênio alílico para um enófilo seguido por acoplamento entre dois terminais insaturados ocorre, ou através da adição de radical livre através de uma ligação dupla carbono-carbono ou no estado fundido. Quando o polímero estiver no estado fundido, no entanto, quer dizer capaz de transmitir cisalhamento mecânico elevado, tal como um extrusor, será usado para efetuar a reação desejada para incorporar o grupo funcional a ser convertido ou para diretamente incorporar um radical de precursor adequado. Quando o grupo funcional a ser convertido em um precursor adequado ou o radical precursor incorporado diretamente for incorporado através de técnicas tais como metalização seguido pela reação com um eletrófilo adequado, por outro lado, a incorporação, preferivelmente, será executada com o polímero em solução.

Dos vários métodos disponíveis para a incorporação de um grupo funcional ou precursor de grupo funcional, aqueles métodos que tendem a incorporar um único grupo funcional ou unidade de precursor de grupo funcional em cada sítio de incorporação com acoplamento mínimo do polímero elastomérico tal como a reação ENE e o método que envolve metalização seguido pela reação com um eletrófilo são preferidos. Quando um grupo funcional a ser convertido em um precursor adequado for incorporado no elastômero, a conversão do grupo funcional no radical precursor também, de uma forma geral, será executada com o polímero em solução. Em geral, qualquer um dos solventes conhecidos a serem úteis para a preparação de tais polímeros elastoméricos em solução pode ser usado para efetuar estas reações ou conversões.

Uma variedade de técnicas de funcionalização pós-polimerização é conhecida as quais fornecem até agora polímeros de adição não funcionais com sítios de cura por reticulação nucleofílicos ou eletrofílicos para uso na presente invenção. Os grupos hidroxila são grupos funcionais úteis para efetuar as reações de reticulação com componentes de cura aqui usados. A Patente U.S. número 4.118.427 descreve pré-polímeros de hidrocarboneto líquidos curáveis contendo hidroxila mediante a ozonização de um polímero saturado de peso molecular elevado tal como borracha de poli-

isobutileno ou etileno-propileno, seguido pela redução do material ozonizado; por exemplo, mediante o uso de agentes redutores tais como hidreto de diisobutil alumínio, para formar o polímero contendo hidroxila.

Uma listagem parcial de grupos funcionais de hidrogênio nucleofílicos e/ou ativos que pode ser incorporada no polímero de formação de película que são co-reativos com componentes de cura substituídos por grupo eletrofílico ou grupos hidrolizáveis são grupos hidróxi, mercapto, isocianato, amino, fenólicos e carboxila. Grupos eletrofílicos exemplares incorporados no formador de película e co-reativos com componentes de cura substituídos com grupo nucleofílico são grupos alquil haleto, benzil haleto, alil haleto, éster, éteres, anidrido e similares. Quando o polímero de formação de película contiver um grupo nucleofílico pendente, o grupo correspondente fornecido com pelo menos uma valência do átomo de silicone do componente de cura de silano pode também incluir um grupo alcóxi, hidróxi, mercapto, isocianato, amino, fenólico, glicido, carboxila, oxirano, benzil haleto, alil haleto, alquil haleto, éster, éteres e/ou anidrido.

(A) COMONÔMEROS FUNCIONALIZADOS

O polímero de formação de película curável aqui empregado pode ser formado pela copolimerização de monômeros formadores de elastômero juntamente com comonômeros funcionalizados ou pela reação de um polímero com um grupo funcional contendo monômero ou composto reativo. O grupo reativo incorporado subsequente cura o polímero pela reação do componente de cura como aqui descrito. O método de cura utiliza reações de um componente de reticulação com um grupo funcional que carrega hidrogênio ativo ou grupo reativo de hidrogênio ativo que se reticula com o grupo funcional reativo correspondente no copolímero ou pendente no copolímero. É conveniente introduzir um grupo funcional que carrega comonômero durante a polimerização do polímero formador de película, como é convencionalmente praticado. Os vários métodos de copolimerização por adição de radical livre, polimerização por adição aniônica, enxertia de radical livre, enxertia por metátese e enxertia hidrolítica são conhecidos na técnica. Os polímeros ou copolímeros contendo grupo funcional incluem

polímeros caracterizados por seus constituintes principais, tais como elastômeros de α -olefina, elastômeros de dieno, elastômeros de dieno hidrogenados, fluoroelastômeros, elastômeros de copolímero de α -olefina reticuláveis, borracha acrilática, acrilato ou copolímeros de metacrilato acrilato e etileno-carboxilatos, etc.

Exemplos preferidos de elastômeros de copolímero semelhantes a borracha incluem mas não são limitados aos elastômeros olefínicos polimerizados aniônicos. Exemplos de borrachas olefínicas polimerizadas aniônicas incluem borracha de etileno-propileno, borracha monomérica de etileno-propileno-dieno, poliisobutileno ou "borracha de butila", ou qualquer outro polímero de isoolefina opcionalmente copolimerizado com dieno conjugado (tal como isopreno), opcionalmente contendo até 30 % em peso ou uma nitrila insaturada α,β -etilênica e/ou comonômero estirênico (tal como estireno e/ou estireno substituído por alquila), e similares. Os elastômeros particularmente preferidos incluem copolímero de isobutileno-isopreno, copolímero de isobutileno-parametilestireno e similares.

Um grupo funcional de hidrogênio ativo pendente adequado é fornecido por métodos para a formação de borracha monomérica de etileno propileno dieno funcionalizada por amina (EPDM) pelo processo descrito na Patente U.S. número 4.987.200. Da mesma maneira, copolímeros de isobutileno de peso molecular mais elevado funcionalizados com grupos hidroxila podem ser produzidos usando o processo descrito na EPA 325 997. Além disso qualquer polímero com base em isobutileno halogenado comercialmente disponível contendo um nível baixo de halogênio tipicamente de 0,5 a 2,0 % molar pode ser combinado com uma alquilamina ou um álcool de amina para produzir a amina ou o grupo funcional de hidroxila respectivamente.

Os elastômeros funcionalizados tendo um peso molecular médio ponderado de 1000 até 200.000 e contendo grupos funcionais de hidroxila e/ou amina são conhecidos. O poliisobutileno terminado em hidróxi é convencionalmente preparado mediante a introdução de grupos hidróxi nas posições terminais de isobutileno cationicamente polimerizado por desidroclo-

ração, hidroboração e oxidação de poliisobutileno cloro-terminal. Os poliisobutilenos terminados em cloro obtidos por cationicamente polimerizar um monômero de isobutila são conhecidos. Ver Faust and Kennedy em, "Living Carbocationic Polymerization: III. Demonstration of the Living Polymerization of Isobutylene", Polym. Bull. 15:317-23 (1986), descrevem polimerização carbocatiônica permanente de isobutileno e a extinção da receita permanente com metanol e outros reagentes tais como aminas.

Os métodos de polimerização permanente, alguns dos quais são descritos nas Patentes U.S. números 5.350.819, 5.169.914 e 4.910.321, são técnicas preferidas para formar o polímero de formação de película. As condições gerais sob as quais as polimerizações permanentes podem ser obtidas, por exemplo, usando isobutileno, incluem: (1) um iniciador tal como um haleto de alquila terciário, éter alquílico terciário, éster alquílico terciário, ou similar; (2) um co-iniciador de ácido de Lewis que tipicamente compreende um haleto ou titânio, boro ou alumínio; (3) um seqüestrante de próton e/ou doador de elétron; (4) um solvente cuja constante dielétrica é selecionada considerando a escolha do ácido de Lewis e o monômero de acordo com sistemas de polimerização catiônica conhecidos e monômero.

Polímeros de Formação de Película Funcionais Terminais

Grupos eletrofílicos, grupos nucleofílicos, grupos caracterizados por carregar um grupo hidrogênio ativo ou grupos reativos com grupos hidrogênio ativos podem ser incorporados nos terminas dos polímeros formadores de película que são úteis aqui. Os grupos terminais co-reativos com grupos hidrogênio ativos em um componente de cura são úteis. Estes polímeros formadores de película são preparados por métodos conhecidos.

A Patente U.S. número 5.448.100 descreve poliisobutileno telequélíco sulfonado preparado pela polimerização carbocatiônica iniciada por "inifer" (agentes de transferência do iniciador) de isobutileno com ácido de Lewis para formar polímero, seguido pela extinção terminal com sulfato de acetila e precipitação pela remoção de vapor ou com metanol, etanol álcool isopropílico ou acetona. A polimerização preferivelmente ocorre em um solvente clorado, mais preferivelmente em uma mistura de solventes, tais como

cloreto de metileno, cloreto de metila ou um composto alifático ou alicíclico contendo de cinco a dez átomos de carbono. O ácido de Lewis pode ser, por exemplo, tricloreto de boro ou tetracloreto de titânio, ou outro haleto de metal (incluindo tetracloreto de estanho, cloreto de alumínio ou um alquil alumínio). A extinção terminal preferivelmente ocorre em uma temperatura ambiente entre -90 ° a 0 °C, e mais preferivelmente na temperatura de polimerização ou na temperatura de decomposição do complexo. A razão molar de poliisobutileno para sulfato de acetila é preferivelmente de 1:1 ou maior.

Um outro exemplo que fornece um polímero formador de película, tal como poliisobutileno com grupos hidrogênio ativos terminais reativos com um componente de cura é um grupo silano terminal que carrega um grupo hidróxi ou alcóxi ou outro grupo hidrolizável. Estes podem ser obtidos por um roteiro conhecido de desidroalogenação de um cloro carbono terciário terminal g seguido por uma reação de adição com um silano insaturado etilênico, a reação de um polímero tendo uma ligação cloro carbono terciário terminal com aliltrimetilsilano para dar um poliisobutileno tendo um grupo insaturado terminalmente e subsequente reação de adição entre o grupo insaturado terminal e um composto de hidrossilano mediante o uso de um catalisador de platina.

Como o composto de hidrossilano, pode ser mencionado silanos halogenados, tais como triclorossilano, metildiclorossilano, dimetilclorossilano, fenildiclorossilano; alcoxissilanos, tais como trimetoxissilano, trietoxissilano, metildietoxissilano, metildimetoxissilano, fenildimetoxissilano, etc.; aciloxissilanos tais como metildiacetoxissilano, fenildiacetoxissilano, etc.; e silanos de cetoximato tais como bis(dimetilcetoximato)metilsilano, bis(cicloexilcetoximato) metilsilano, etc. Entre estes, os silanos halogenados e alcoxissilanos são preferidos.

Tais processos de produção são descritos, por exemplo, na Japanese Kokoku Publication Hei-4-69659, Japanese Kokoku Publication Hei-7-108928, Japanese Kokai Publication Sho-63-254149, Japanese Kokai Publication Sho-64-22904 e Japanese Patent Publication 2539445.

(i) Elastômeros de Dieno

Os copolímeros de dieno hidrogenados funcionalizados adequados para uso nesta como o polímero de formação de película são polímeros superiores de fase sólida tendo um peso molecular de cerca de 50.000 e mais elevado, mais tipicamente de 200.000 a 500.000, e contêm não mais do que 10 % de segmentos de dieno conjugados em peso. Estes polímeros são distintos dos oligômeros funcionalizados líquidos, tais como polímeros líquidos funcionais do grupo terminal reativos, por exemplo, ATBN e CTBN que não são adequados aqui como o único polímero formador de película, mas são misturáveis com um polímero formador de película de peso molecular mais elevado (50.000 e mais elevado). O polímero funcionalizado insaturado para a preparação do polímero de revestimento hidrogenado compreende amplamente, de 50 a 85 por cento em peso de unidades monoméricas de dieno conjugadas, de 5 a 50 por cento em peso de uma ou mais unidades monoméricas etilenicamente insaturadas não-conjugadas e de 1 a 20 por cento em peso de um comonômero funcional ou composto ligado por enxerto que carrega um sítio de reticulação reativa. As unidades monoméricas de dieno conjugadas preferidas são derivadas de monômero 1,3-butadieno, e as unidades monoméricas etilenicamente insaturadas não-conjugadas são derivadas de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados selecionados de ésteres acrílicos insaturados, ésteres metacrílicos, nitrilas tais como acrilonitrila e metacrilonitrila, e hidrocarbonetos aromáticos monovinílicos tais como estireno e alquilestirenos, e comonômeros de vinilideno. Os hidrocarbonetos aromáticos de divinila, tais como divinil benzeno, aromáticos de dialquenila, tais como diisopropenil benzeno estão preferivelmente ausentes. Outros comonômeros incluem (met) acrilatos de alquila tais como acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato ou metacrilato de 2-etilhexila, vinilpiridina e ésteres vinílicos tais como acetato de vinila. Os comonômeros funcionais preferidos são selecionados de seus ácidos e ésteres carboxílicos insaturados, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico e ácido maléico. A temperatura de transição vítrea preferida de formadores de película elastoméricos de dieno funcionalizados não deve exceder a 0 °C, e preferi-

velmente é menor do que -25°C de modo a fornecer resistência a rachadura por flexão/ fadiga por flexão no revestimento. Um látex polimérico de emulsão preferido compreende

Grupos terminais de carboxila podem ser formados em polímeros superiores elastoméricos de dieno contendo insaturação tipo $-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-$ por um método de cisão de cadeia em que um ozônida de borracha é formado, e grupos terminais de aldeído são oxidados em grupos carboxila usando peróxido ou perácido. Alternativamente grupos terminais de hidroxila no ozônida de borracha podem ser formados por técnicas redutivas mediante a hidrogenação catalítica ou por agentes redutores como hidretos de metal ou boroidretos, e similares. Ver por exemplo, a Patente Britânica número 884.448. Da mesma maneira, a Patente U.S. número 4.118.427 descreve pré-polímeros de hidrocarboneto líquidos curáveis contendo hidroxila líquida mediante a ozonização de um polímero de hidrocarboneto saturado de peso molecular elevado tal como poliisobutileno ou borracha de etileno-propileno, seguido pela redução do material ozonizado; por exemplo, mediante o uso de agentes redutores, preferivelmente hidreto de diisobutil alumínio, para formar os pré-polímeros líquidos contendo hidroxila acima mencionados tendo um peso molecular substancialmente mais baixo do que o polímero de origem.

A incorporação de álcool de mercapto, ou marcaptopcarboxilatos como compostos de enxertia funcionalizados é facilmente adaptável para uso na presente invenção. Hidroximercaptanos adequados e/ou ésteres de ácido mercaptopcarboxílico contendo hidroxila. Os compostos de $\text{HS}-\text{R}-\text{OH}$ incluem aqueles onde R é um grupo alquila C_1-C_{36} linear, ramificado ou cíclico que pode opcionalmente ser substituído por até mais 6 grupos hidroxila ou pode ser interrompido por átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Mercaptopcarboxilatos, tais como $\text{HS}-(\text{CHR}_2)_n-(\text{C}(\text{O})\text{OR}_3\text{OH})_m$ em que R_2 é hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_6 ,

R_3 é um grupo alquila C_2-C_{36} linear, ramificado ou cíclico que pode opcionalmente ser substituído por até 6 grupos hidroxila adicionais ou pode ser interrompidos por átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, prefe-

rivelmente -OH é primário, n é um número inteiro de 1 a 5 e m é um número inteiro de 1 a 2, são adequados.

Os hidroximercaptanos preferidos são mercaptoetanol, 1-mercapto-3-propanol, 1-mercapto-4-butanol, óxidos de α -mercapto- ω -hidroxioleto, por exemplo, α -mercapto- ω -hidroxioleto glicol, ou os copoliéteres de óxido de etileno/óxido de propileno correspondentes. Os óxidos de mercapto-etanol e α -mercapto- ω -hidroxioleto são preferidos. Os ésteres de ácido mercaptocarboxílico preferidos contendo grupos hidroxila são ésteres de ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiônico e ácido mercaptobutírico com etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, octaetileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, tetrapropileno glicol e N-metildietanolamina. Os ésteres correspondentes de ácido mercaptoacético e ácido 3-mercaptopropiônico são particularmente preferidos. Tipos adequados de polímeros de base formadores de película elastoméricos reagidos com o composto de mercapto incluem polímeros de isobutileno, cloropreno, polibutadieno, isobutileno/isopreno, butadieno/acrilonitrila, copolímeros de butadieno-acrilato, copolímeros S-B, copolímeros tipo acrilato de cloreto butadieno-vinilideno. Métodos para incorporação de compostos de mercapto são descritos na Patente U.S. número 6.252.008 para criar um polímero formador de película funcional. A borracha continha na região de 0,1 a 5 % em peso grupos hidroxila ligados. O peso molecular da borracha de dieno polimerizada em solução contendo grupos hidroxila incorporados de acordo com o método da U.S. 6.252.008 deve se situar em uma faixa que soluções diluídas de 5 a 15 % de sólidos possam ser obtidas e ser pulverizáveis, pinceláveis ou mergulháveis, tais como de 10.000 a 200.000 M_n (cromatografia de permeação de gel).

Existem outros métodos conhecidos para a incorporação de grupos OH nos polímeros formadores de película adequados aqui usados, tais como por reações de adição com formaldeído, reação com monóxido de carbono seguido por hidrogenação, e hidroboração seguida por hidrólise e copolimerização usando silanos contendo um grupo insaturado etilênico. Os

comonômeros de silano representativos incluem vinilsilano ou alilsilano tendo um grupo silício reativo, dos quais podem ser mencionados viniltriclorossilano, vinilmetildiclorossilano, vinildimetilclorossilano, vinildimetilmetoxissilano, divinildiclorossilano, divinildimetoxissilano, aliltriclorossilano, alilmetildiclorossilano, alildimetilclorossilano, alildimetilmetoxissilano, dialildiclorossilano, dialildimetoxissilano, γ -metacrilóiloxipropiltrimetoxissilano e γ -metacrilóiloxipropilmetildimetoxissilano.

O elastômero de dieno funcionalizado será descrito como se segue com respeito à modalidade mais preferida com relação as modalidades de revestimento com base em solvente orgânico da presente invenção como um copolímero de butadieno acrilonitrila funcionalizado, mas se aplica igualmente à preparação da miríade de outros compolímeros de dieno funcionalizados adequados à luz dos ensinamentos inclusos. Os elastômeros de nitrila oferecem características benéficas, tais como flexibilidade em temperatura baixa, resistência a óleo, combustível e solvente assim como boas qualidades abrasivas e resistentes a água, tornando-as adequadas para uso em uma ampla variedade de aplicações de revestimento de acordo com a invenção.

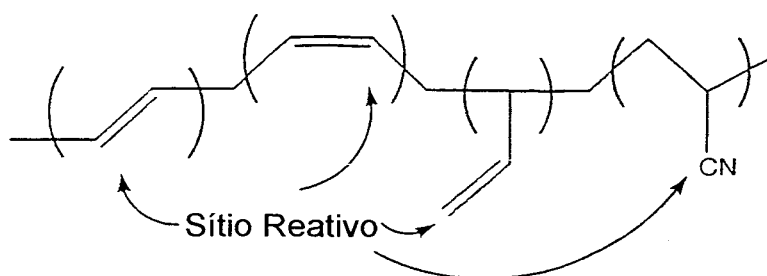
A presente invenção é mais preferivelmente realizada com uma borracha de nitrila hidrogenada funcionalizada. A funcionalização de HNBR com funcionalidade reativa fornece métodos críticos de capacitação para a reticulação da composição de revestimento e se obtém o nível essencial de aderência aos substratos elastoméricos. Sem aderência adequada ao substrato elastomérico, os revestimentos apresentam rachaduras de flexão prematuras e/ou deslaminagem. Os grupos funcionais para HNBR podem ser de uma forma geral classificados como abrangendo grupos hidrogênio ativo, grupos insaturados etilênicos ou grupos hidrolizáveis. A reticulação pode ser efetuada através da adição de componentes de reticulação aqui mencionados, mediante a exposição a umidade, calor (infra-vermelho, térmico), por radiação UV ou por radiação de feixe de elétrons. Dependendo da funcionalidade reativa incorporada no copolímero de dieno, algumas modalidades de HNBR funcionalizadas aqui mencionadas abaixo são de autocura sem reti-

culador adicionado, e todas podem ser curadas com componentes de reticulação adequados adicionados à HNBR funcionalizada tal como mas não-limitado a eles, dinitrosobenzeno, ZnO, gama-POM, resóis, amina multifuncional, isocianatos, acrilatos, dicianidamida, dicarboximidas e resinas de formaldeído (ou UF, MF).

Como outro exemplo, uma HNBR funcionalizada pode ser preparada por uma variedade de meios conhecidos na técnica. Os grupos funcionais podem ser incorporados mediante o uso de comonômeros contendo grupo funcional, ou mediante o uso de compostos que carregam grupo funcional articuláveis por enxertadura, e mediante a funcionalização de NBR usando metátese, seguido por hidrogenação do NBR modificada para dar HNBR funcionalizada ou reação de NBR com fenóis metilados seguido pela hidrogenação da NBR modificada para dar HNBR funcionalizada.

Os grupos funcionais que carregam hidrogênio ativo contendo HNBR funcionalizada são formadores de película reticuláveis preferidos na composição de revestimento emissivo curável. A presença de grupos insaturados (isto é, vinil e olefinas dissustituídas, nitrilas) na NBR fornece sítios reativos em que a funcionalidade reativa pode ser ligada e usada para outra reticulação, funcionalização pós polímero e reações de enxertadura. Estes sítios reativos podem ser modificados através de químicas catalíticas ou não-catalíticas. Tal modificação pode introduzir qualquer número de grupos funcionais de hidrogênio ativo, tais como epóxidos mediante a epoxidação dos sítios olefinicos. Os epóxidos são facilmente convertidos a outros grupos funcionais através das reações de abertura do anel. Por exemplo, os glicóis são produzidos por abertura do anel com base, éteres glicólicos com alcóxidos ou fenóxidos, álcoois com carbaníons ou hidretos. Além disso, os epóxidos servem como sítios reticuláveis usando a química disponível a uma pessoa versada na técnica. Muitos outros grupos funcionais podem ser introduzidos pela reação das olefinas da cadeia principal: hidroformilação (aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos), hidrocarboxilação (ácidos carboxílicos), hidroesterificação (ésteres), hidrossilação (silanos), hidroaminação (aminas), halogenação (halogênios), clorossulfonilação (cloro, ácidos sulfôni-

cos), hidroboração (boranos, álcoois, aminas). Exemplos de tais transformações foram examinadas de novo por Tremont (McGrath, MP.; Sall, E.D.; Tremont, S.J. "Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes", *Chem. Rev.* 1995, 95, 381). O grupo nitrila de elastômeros de NBR também
 5 pode ser convertido a uma amida mediante a reação com álcoois em um processo catalizado por ácido e com ácidos carboxílicos através da hidrólise.



A reticulação pode ser efetuada através da adição de um componente de reticulação, umidade, termal, radiação UV ou radiação de feixe
 10 de elétrons. Dependendo da funcionalidade reativa ligada à HNBR e seu uso destinado, os componentes de reticulação adequados podem ser adicionados à HNBR funcionalizada tais como dinitrobenzeno, ZnO, gama-POM, resóis, amina multifuncional, isocianatos, acrilatos e dicianidamida. Os componentes de reticulação particularmente preferidos são aqueles compo-
 15 nentes conhecidos na técnica para se obter boas ligações aos artigos elastoméricos. Estes componentes incluem DNB, ZnO e QDO e pode ser adicionados para intensificar a aderência da HNBR funcionalizada em uma ampla variedade de materiais elastoméricos.

A funcionalidade reativa incorporada no elastômero de dieno,
 20 inclui, como exemplos não-limitativos, OH fenólico, OH alifático, amina, isocianato, epóxi, acrilato, éteres silílicos, cloretos de silila, anidridos, maleimidas e dieneófilos Diels-ALder entre os grupos funcionais anteriormente mencionados.

Os componentes de cura apropriados e auxiliares para as reações de cura são bem conhecidos na literatura e patentes anteriores na área
 25 adesiva e de revestimento para a cura dos R.F. desta invenção. Por exemplo, quando o grupo funcional no polímero for fenol, então a fonte de isocia-

nato, dicarboximida, formaldeído e resóis são componentes de cura adequados que são úteis para a reticulação da HNBR funcionalizada por fenol. Da mesma maneira, a HNBR funcionalizada por amina pode ser reticulada usando isocianato ou dicarboximida, fonte de formaldeído e resóis, como
5 exemplos. A HNBR funcionalizada por epóxi pode ser reticulada e curada com aminas apropriadas e componentes de diisocianato, como é conhecido na técnica de adesivo e revestimentos Epóxi. A HNBR funcionalizada por isocianato é de interesse particular porque pode ser reticulada ou curada por
10 umidade ou pela adição de outros agentes curativos tais como polióis. A incorporação do isocianato como parte da HNBR é particularmente desejável porque reduz esta quantidade de isocianato monomérico livre e portanto volátil e suas conseqüências com a saúde e segurança relatadas. Uma HNBR funcionalizada por isocianato latente pode ser preparada pela reação de
15 uma HNBR funcionalizada por amina (ou NBR) com um carbonato de diarila para dar uma HNBR funcionalizada por uretano (ou NBR). O craqueamento térmico das formas de uretano da HNBR funcionalizada por isocianato (ou NBR) (por exemplo, ver: 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). A funcionalidade de anidrido no polímero de formação de película pode
20 se ligar aos componentes de cura funcionais de amina. Éter silílico e clorosilanos podem ser utilizados em outras modalidades para reticular o polímero de formação de película.

Detalhes exemplares dos métodos de enxerto anteriormente mencionados para a incorporação de grupos funcionais em um elastômero de formação de película são o processamento por fusão de elastômero de
30 formação de película fundido com um material enxertável polifuncional tal como acrilato polifuncional, polibutadieno submetido a maleato e sais de metal de acrilatos funcionais. Por exemplo, um elastômero de olefina tal co-

mo EPDM pode ser mastigado em um moinho de dois rolos, com 5 partes de um seqüestrante ácido, tal como óxido de zinco, 1 parte de ácido esteárico, um antioxidante e um peróxido seguido pela adição de 5 a 10 partes de um composto insaturado multietilênico tal como triacrilato de trimetil propano, polibutadieno líquido submetido a maleato ou diacrilato de zinco, no rolo de fluxo.

A HNBR funcionalizada pode ser preparada pela metátese anteriormente mencionada, seguido por hidrogenação da NBR modificada para dar HNBR funcionalizada e (2) pela reação da NBR com fenóis metilados seguido por hidrogenação da NBR modificada para dar HNBR funcionalizada.

Um novo método para a incorporação de um grupo funcional pendente reativo, tal como um carbóxi, anidrido, funcionalidade de hidróxi, é fornecido em um elastômero de NBR como se segue:

A funcionalização direta de qualquer polímero formador de película insaturado adequado aqui usável, e especialmente NBR, e é executado através do uso de química de metátese da olefina. Aqui, as ligações duplas C=C de olefina são reagidas com um catalisador e um monômero. O catalisador de metátese da olefina deve ser capaz de catalizar as reações de metátese na presença de grupos funcionais de nitrila. O monômero pode ser qualquer cicloolefina, olefina ou α,ω -dieno que seja capaz de suportar uma reação de metátese da olefina (por exemplo, polimerização de metátese de abertura do anel [ROMP], metátese cruzada, metátese cruzada de abertura do anel e polimerização de metátese de dieno acrílico [ADMET]). Estes monômeros são derivativos com grupos que carregam funcionalidade (por exemplo, ácidos carboxílicos, amidas, ésteres, anidridos, epóxi, isocianato, silila, halogênios, dieno Diels-ALder e dienófilos, etc.) para prover sítios de cura para reações de reticulação secundárias da película curada ou para dar novas propriedades ao polímero. Cineticamente, o catalisador de metátese provavelmente atacará as ligações C=C de vinila primeiro, no entanto, seus níveis baixos no copolímero de HNBR podem executar ataques na ligação dupla C=C da cadeia principal competitiva. Tal ataque sobre a insaturação

da cadeia principal provavelmente causará uma queda no peso molecular da NBR, mas a extensão de um tal processo pode ser minimizado mediante o uso de níveis de NBR para catalisador elevados. Após a redução da NBR modificada usando por exemplo os métodos de hidrogenação catalítica anteriormente mencionados, um polímero de HNBR modificada é obtido. O polímero pode ser reticulado usando umidade, um agente de cura selecionado, ou uma fonte de energia externa (UV ou feixe de elétrons). Uma vantagem preferida particular do catalisador de metátese é que fornece um único meio de introduzir a funcionalidade reativa na NBR sob condições brandas na água ou no solvente. Assim mesmo o látex de NBR pode ser modificado com funcionalidade reativa sem desestabilizar o látex através do catalisador de metátese. Este aspecto permite a funcionalização de uma variedade de polímeros de NBR comercialmente bem conhecidos, e solução ou como dispersões aquosas, e látex (polimerizado com base em água), seguido pela hidrogenação para produzir HNBR funcionalizada.

Polímeros de Dieno terminados por Grupo Prótico Hidrogenado

Polímeros de dieno terminados por hidróxi ou carbóxi hidrogenados, isolados, ou em misturas com polímeros de formação de película de peso molecular elevado (10.000 Mn e acima) são também adequados como um formador de película curável usado no revestimento emissivo da presente invenção. Os polímeros de polidieno poliidroxilados substancialmente saturados são conhecidos e comercialmente disponíveis. Estes representam hidrocarbonetos de dieno conjugados polimerizados aniônicos, tais como butadieno ou isopreno, com iniciadores de lítio, e terminados com grupos OH. As etapas do processo são conhecidas como descrito nas Patentes U.S. números 4.039.593, Re. 27.145 e 5.376.745 para a preparação de polímeros de polidieno poliidroxilados. Tais polímeros foram produzidos com iniciador de di-lítio, tal como o composto formado pela reação de dois moles de sec-butillítio com um mol de diisopropilbenzeno. Uma tal polimerização de butadieno foi executada em um solvente composto de 90 % em peso de cicloexano e 10 % em peso de dietiléter. A relação molar de di-iniciador para monômero determina o peso molecular do polímero. O polímero é coberto

com dois moles de óxido de etileno e terminado com dois moles de metanol para produzir o polibutadieno de diidróxi. O polímero de polidieno hidroxilado é hidrogenado onde substancialmente todas das ligações duplas carbono a carbono se tornam saturadas. A hidrogenação foi executada por aqueles versados na técnica por processos estabelecidos incluindo a hidrogenação na presença de tais catalisadores como Raney Nickel, metais nobres, tais como platina e similares, catalisadores de metal de transição solúveis e catalisadores de titânio como na Patente U.S. número 5.039.755. Os polidienos poli-hidroxilados adequados são aqueles disponíveis da Shell Chemical Company nos U.S.A sob a designação comercial de KRATON LIQUID® POLYMERS, produtos da série HPVM 2200, e da ATOCHEMIE sob a marca PolyBD®. Os polímeros de peso molecular elevado adequados nas misturas com os polímeros de hidroxil butadieno hidrogenados não são limitados, e incluem, por exemplo, o polietileno clorado modificado por carbóxi anteriormente mencionado, polietileno clorado, polímeros de epicloroidrina, copolímeros de etileno-acrílico, SBR, SBS, borracha de nitrila (NBR), SIBS, EPDM, EPM, poliacrilatos, poliisobutileno halogenado, e óxido de polipropileno, entre outros aqui mencionados e conhecidos. A proporção em peso do poliol de polibutadieno hidrogenado para o formador de película de peso molecular elevado é limitada tal que o percentual de insaturação na combinação é menor do que 20 %, preferivelmente menor do que 10 % total. Portanto, onde as misturas do polil de polidieno hidrogenado forem preparadas com polímeros superiores insaturados ($M_n > 50.000$) tais como SBR, NBR, e similares, a proporção de polímero saturado será limitada para manter o grau total de saturação de pelo menos 80 %, preferivelmente pelo menos 90 %. As poliolefinas cloradas modificadas podem incluir aquelas modificadas com um ácido ou grupo anidrido. Alguns exemplos de poliolefinas cloradas modificadas são descritos nas Patentes U.S. números 4.997.882 (coluna 1, linha 26 até a coluna 4, linha 63); 5.319.032 (coluna 1, linha 53 até a coluna 2, linha 68); e 5.397.602 (coluna 1, linha 53 até a coluna 2, linha 68). As poliolefinas cloradas preferivelmente possuem um teor de cloro de cerca de 10 a 40 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 10 a 30 por cento

em peso com base no peso da poliolefina de partida. Um exemplo adequado de uma poliolefina clorada modificada é a poliolefina clorada modificada que possui um teor de cloro de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso com base no peso da poliolefina, que não é neutralizada com uma amina, e
5 possui um valor de ácido na faixa de cerca de 50 a cerca de 100.

Copolímeros de Bloco Hidrogenados

Os formadores de película adequados adaptáveis de acordo com a invenção são copolímeros de bloco de estireno-butadieno-estireno hidrogenados, copolímeros de bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenados, que são modificados de acordo com os métodos aqui apresentados
10 acima, adaptados para polietileno clorado e em outro lugar fornecem funcionalidade de cura no copolímero de bloco para interação com o agente de cura. Alguns copolímeros de bloco elastoméricos contendo grupos carboxila são disponíveis comercialmente. Aqueles copolímeros de bloco que contêm
15 mais do que 20 % de insaturação podem ser hidrogenados de acordo com métodos hidrogenados conhecidos, incluindo métodos aqui referenciados.

Elastômero Funcional de Fenol

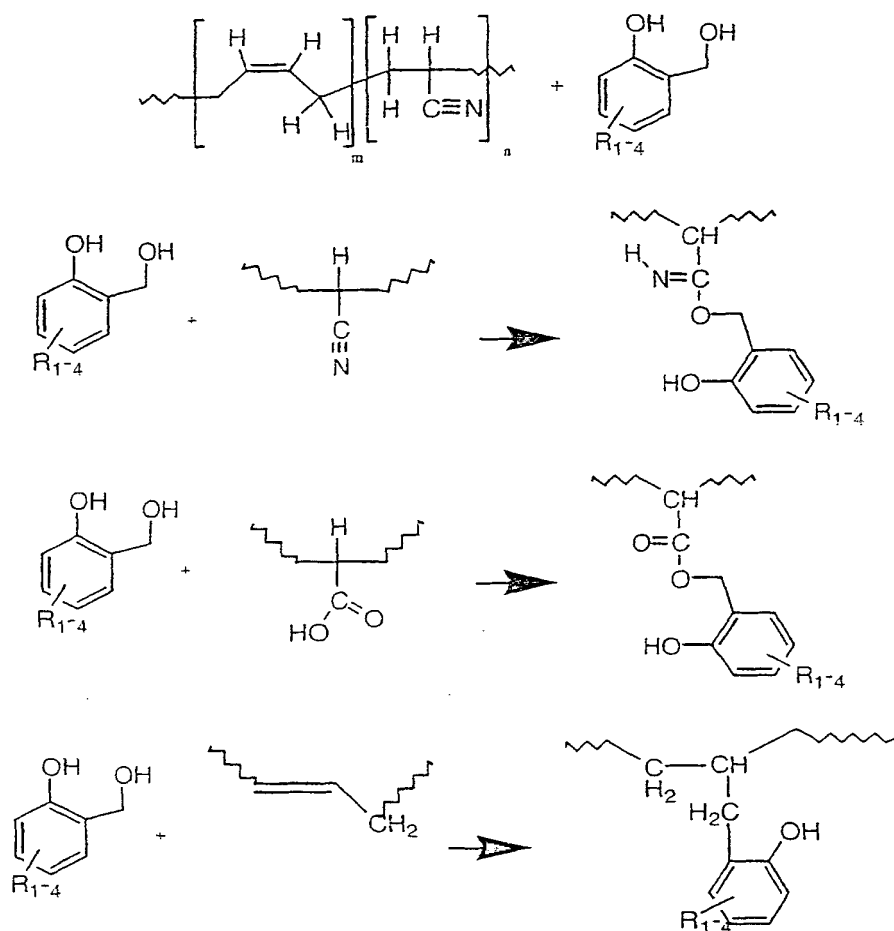
A funcionalização da HNBR com funcionalidade de fenol pode ser realizada pela combinação de um fenol metilado e a NBR, seguido por
20 hidrogenação do intermediário de NBR modificado por fenol. Os fenóis metilados podem formar ligações covalentes com NBR e copolímeros de NBR por uma variedade de reações químicas como relatado na literatura [A. Knop and L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance" Springer-Verlag, New York 1985, Chapter 19 pg 288-297].

Vários grupos funcionais reativos de isocianato conhecidos podem ser incorporados em um polímero de formação de película elastomérico funcionalizado. Os elastômeros funcionais de carbóxi, funcionais de hidróxi e funcionais de amina anteriormente mencionados são mais facilmente adaptáveis. Os comonômeros funcionais, semelhantes a comonômeros funcionais de carbóxi, são facilmente adaptáveis para formar um copolímero de
30 borracha de nitrila hidrogenada caboxilada. Para os propósitos da presente invenção, a borracha de nitrila hidrogenada funcionalizada pode ser definida

como um polímero que compreende pelo menos um monômero de dieno, monômero de nitrila e um composto que carrega grupo funcional tal como um comonômero ou um composto de enxertadura contendo um grupo funcional ou uma combinação destes. Quando a abreviação HNBR for aqui utilizada, deve ser compreendido que o termo se refere às borrachas que podem incluir monômero de dieno diferente de 1,3 butadieno, e comonômeros diferentes da acrilonitrila, a não ser que especificamente mencionados. É também importante observar que os monômeros adicionais podem ser polimerizados juntos com o monômero de dieno ou enxertados com ele para formar a HNBR funcionalizada. Os monômeros adicionais podem, por exemplo, fornecer pelo menos um grupo funcional para facilitar a reticulação.

A funcionalização de HNBR com funcionalidade fenólica pode ser realizada com o polímero desidrogenado insaturado, ou um polímero XHNBR parcialmente hidrogenado (nível de hidrogenação de 80 a 97 %) mediante a adição de derivado de metilol fenol ou éter sob calor e opcionalmente catalizado por ácido de Lewis adequado. Preferivelmente um grupo bloqueio de éter é fornecido no composto de melilol fenol, facilitando a desenvoltura da hidrogenação pós reação. A adição pode ser através dos grupos nitrila ou carboxila mediante a formação de éster, ou por meio da adição anteriormente mencionada nos sítios alílicos. Preferivelmente uma reação de metátese de um composto insaturado etilênico que carrega um grupo fenol pode ser feito em solvente ou água. Alternativamente, um olefínico que carrega éter fenílico metilado ou fenol pode ser submetido a metátese com NBR, seguido por hidrogenação. A NBR funcionalizada por fenol é subsequentemente hidrogenada. Uma reação de metilação pode ser empreendida usando uma NBR ou HNBR funcional de fenol com formaldeído para gerar uma funcionalidade de fenol metilada na NBR, ou com HNBR. Os fenóis metilados podem formar ligações covalentes com NBR ou copolímeros de NBR por uma variedade de reações químicas como relatado na literatura. Ver, A. Knop and L. Pilato, "Phenolic Resins Chemistry and Applications and Performance" Springer-Verlag, New York 1985, Chapter 19 pg 288-297. Os seguintes diagramas estruturais ilustram a funcionalização com um composto

que carrega fenólicos representativo.



Embora seja possível combinar qualquer fenol metilado com a NBR, os fenóis monometilados são especialmente preferidos. A combinação de fenóis monometilados com polímeros de NBR produz produtos de NBR funcionalizados por fenol que são estáveis. Após a hidrogenação do NBR modificado por fenol de acordo com os procedimentos conhecidos na técnica (por exemplo, hidrogenação cat.), um copolímero de HNBR modificado por fenol é obtido. O copolímero de HNBR funcionalizado por fenol pode ser reticulado com uma variedade de reticuladores bem conhecidos para resinas fenólicas incluindo aqueles selecionados da classe de compostos químicos dicarboximidas, isocianato e fonte de formaldeído (para formaldeído, gama-POM, amina de hexametileno, resóis fenólicos ou fenóis eterificados).

A HNBR funcionalizada por fenol principalmente para se preparar um polímero funcional de fenol através de um monômero de fenol com

BNR/HNBR funcionalizada por fenol metilado pode ser preparada por procedimentos conhecidos na técnica. A NBR/HNBR funcionalizada por fenol pode ser preparada ou por fenol monometilado ou por metátese que envolve monômero insaturado com a NBR insaturada. A NBR/HNBR funcionalizada por fenol metilado preparada por metátese utiliza um monômero fenólico metilado com NBR. Estes materiais são úteis não apenas como revestimentos de acordo com a presente invenção, mas também como componentes de adesivos de elastômero com metal, materiais autodepositantes, imersões RFL e endurecedores reativos (por exemplo, adesivos epóxi) levando vantagem de sua cura incomparável, formação de película, aderência a metal e compatibilidade de propriedades. As NBR/HNBR funcionalizadas por fenol metilado são capazes de autocura (isto é, sem um agente de cura externo), Os derivados de NBR/HNBR funcionalizada por fenol metilado são capazes de curar com outros componentes de revestimento, tais como novolacas fenólicas, reticuladores contendo hidrogênio reativo ou ativo por hidrogênio ativo e agentes de endurecimento de borracha/elastômero. A HNBR funcional de fenol metilado pode ser usada com agentes de vulcanização conhecidos para borracha. A reação de vulcanização baseia-se na formação de um metídeo de quinona ou um carbênio benzílico que é gerado pela ativação térmica ou catalítica dos fenóis metilados. O intermediário de metídeo de quinona reage por abstração de hidrogênio alílico. Alternativamente, os fenóis metilados sob condições catalisadas acídicas podem gerar íons de carbênio de benzila reativa que reagirão com polímeros insaturados no substrato.

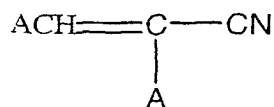
25 A HNBR funcionalizada por isocianato pode ser reticulada ou curada por umidade e em contato com silanos funcionais de carbóxi, amina ou poliol. A incorporação do isocianato como parte da HNBR é particularmente desejável porque reduz a quantidade dos grupos isocianato monoméricos livres e portanto isocianato volátil e suas conseqüências à saúde e segurança relatadas. A HNBR funcionalizada por maleimida pode ser reticulada ou pelas reações de adição Michael com grupos nucleofílicos de cura adequados no agente de cura de silano. A HNBR funcionalizada por acrilato

insaturado etilênico é capaz de igualmente curar por radical livre, UV e feixe de elétrons. A HNBR funcional de anidrido pode ser curada usando aminas e os componentes descritos na técnica tais como silanos funcionais de epóxi. Éteres e cloretos de silila são curados por umidade.

5 Para fornecer a borracha de dieno conjugada por nitrila etilenicamente insaturada com saturação elevada, a borracha de nitrila é hidrogenada por meios convencionais. Geralmente qualquer um dos numerosos processos conhecidos para hidrogenação pode ser utilizado, incluindo, mas não limitados a eles, hidrogenação de solução e hidrogenação de oxida-
10 ção/redução. A hidrogenação serve para saturar pelo menos 80 % das ligações insaturadas da borracha. Quando o grau de saturação for menor do que 80 %, a resistência térmica da borracha é baixa. O grau mais preferido de saturação da borracha é de 95 a 99,99 %.

 Os monômeros de dieno conjugados preferidos úteis para a
15 preparação dos copolímeros de acrilonitrila-butadieno carboxilatos que são ainda halogenados podem ser qualquer um dos dienos conjugados bem conhecidos incluindo dienos tendo de cerca de 4 a cerca de 10 átomos de carbono, tais como, mas não limitados a, 1,3-butadieno; 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 1,3-hexadieno; 2,4-hexadieno;
20 1,3-heptadieno; piperileno; e isopreno, com 1,3-butadieno no momento sendo preferível.

 Os monômeros de nitrila insaturados copolimerizados para formar um copolímero de acrilonitrila-dieno carboxilado tipicamente correspondem à seguinte fórmula:



25 em que cada A é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Exemplos de grupos A incluem alquila e cicloalquila, tais como metila, etila, isopropila, t-butila, octila, decila, ciclopentila, cicloexila, etc., e arilas tais como fenila, tolila, xilila, etilfenila, t-butilfenila, etc. Acrilonitrila e metacrilonitrila são as nitrilas insaturadas atualmente preferidas.

30 A HNBR da presente invenção também inclui monômeros con-

tendo grupo funcional que são polimerizados na cadeia principal da HNBR, ou compostos contendo grupo funcional que foram enxertados na HNBR, ou uma combinação destes.

Os monômeros contendo grupo carboxila são opcionalmente utilizados nas borrachas da presente invenção. Os grupos carboxila são derivados de monômeros de ácido monocarboxílico α,β -insaturados com 3 a cerca de 5 átomos de carbono tais como ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido crotônico e/ou outros monômeros contendo grupo carboxila conhecidos tais como, mas não limitados a, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados com 4 a cerca de 5 ou cerca de 6 átomos de carbono, por exemplo, ácido maléico, ácido fumárico, ácido citracônico e ácido itacônico. O ácido carboxílico insaturado ligado pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso do copolímero, com esta quantidade deslocando uma quantidade correspondente da diolefina conjugada. Preferivelmente, o monômero é um derivado de ácido mono- ou dicarboxílico insaturado (por exemplo, ésteres, amidas e similares). As funções dos monômeros contendo grupo carboxila incluem servir como um sítio de reticulação e intensificar a aderência.

Os comonômeros funcionalizados adicionais podem ser polimerizados na cadeia principal do copolímero de HNBR. Exemplos dos monômeros etilenicamente insaturados funcionais que são copolimerizáveis com os monômeros de nitrila e os monômeros de dieno conjugados são: monômeros insaturados etilênicos contendo grupo hidrazidila, monômeros insaturados etilênicos que carregam grupo amino, monômeros insaturados etilênicos insaturados que carregam grupo tiol, ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e ácido maléico e sais destes, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos insaturados tais como vários acrilatos, por exemplo, acrilato de metila e acrilato de butila; ésteres alcóxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados tais como acrilato de metóxi, acrilato de etoxietila, acrilato de metoxietila, acrilamida, e metacrilamida, clorodimetilvinilsilano, trimetilsililacetileno, 5-trimetilsilil-1,3-ciclopentadieno, álcool 3-trimetilsililalílico, metacrilato de trimetilsilila, 1-trimetilsililóxi-1,3-

butadieno, 1-trimetilsililoxiciclopenteno, metacrilato de 2-trimetilsililoxietila, 2-trimetilsililoxifurano, 2-trimetilsilioxipropeno, alilóxi-t-butildimetilsilano e aliloxitrimetilsilano.

Também adequados como comonômeros funcionais são as várias classes de monômeros tais como acrilatos de aminoalquila N,N-dissubstituídos; metacrilatos de aminoalquila N,N-dissubstituídos; acrilamidas de aminoalquila N,N-dissubstituídas; metacrilamidas de aminoalquila N,N-dissubstituídas; acrilatos de alquila substituída por hidroxila e metacrilatos de alquila substituída por hidroxila, acrilamidas substituídas por N-alquilol
 5 tais como N-metilolacrilamida, N,N'-dimetilolacrilamida e N-etoximetilolacrilamida; metacrilamidas N-substituídas tais como N-metilolmetacrilamida, N,N'-dimetilolmetacrilamida e N-etoximetilmetacrilamida especialmente onde a copolimerização iniciada por radical livre ocorre na presença de um com-
 10 posto de alquiltiol tendo de 12 a 16 átomos de carbono de três átomos de
 15 carbono terciários.

Destes monômeros de vinila contendo grupo polar, acrilatos de aminoalquila N,N-dissubstituídos, metacrilatos de aminoalquila N,N-dissubstituídos, acrilamidas de aminoalquila N,N-dissubstituídas e metacrilamidas de aminoalquila N,N-dissubstituídos são preferíveis.

20 Como exemplos específicos de acrilatos de aminoalquila N,N-dissubstituídos, podem ser mencionados ésteres de ácido acrílico tais como acrilato de N,N-dimetilaminometila, acrilato de N,N-dimetilaminoetila, acrilato de N,N-dimetilaminopropila, acrilato de N,N-dimetilaminobutila, acrilato de N,N-dietilaminoetila, acrilato de N,N-dietilaminopropila, acrilato de N,N-dietilaminobutila, acrilato de N-metil-N-etilaminoetila, acrilato de N,N-dipropilami-
 25 noetila, acrilato de N,N-dibutilaminoetila, acrilato de N,N-dibutilaminopropila, acrilato de N,N-dibutilaminobutila, acrilato de N,N-diexilaminoetila, acrilato de N,N-dioctilaminoetila e morfolino de acrilóila. Destes, acrilato de N,N-dimetilaminoetila, acrilato de N,N-dietilaminoetila, acrilato de N,N-dipropi-
 30 laminoetila, acrilato de N,N-dioctilaminoetila e acrilato de N-metil-N-etilaminoetila são preferíveis.

Como exemplos específicos de metacrilatos de aminoalquila

N,N-dissubstituídos, podem ser mencionados ésteres de ácido metacrílico tais como metacrilato de N,N-dimetilaminometila, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila, metacrilato de N,N-dimetilaminopropila, metacrilato de N,N-dimetilaminobutila, metacrilato de N,N-dietilaminoetila, metacrilato de N,N-dietilaminopropila, metacrilato de N,N-dietilaminobutila, metacrilato de N-metil-N-etilaminoetila, metacrilato de N,N-dipropilaminoetila, metacrilato de N,N-dibutilaminoetila, metacrilato de N,N-dibutilaminopropila, metacrilato de N,N-dibutilaminobutila, metacrilato de N,N-diexilaminoetila e metacrilato de N,N-dioctilaminoetila. Destes, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila, metacrilato de N,N-dietilaminoetila, metacrilato de N,N-dipropilaminoetila, metacrilato de N,N-dioctilaminoetila e metacrilato de N-metil-N-etilaminoetila são preferíveis.

Como exemplos específicos de metacrilamidas de aminoalquila N,N-dissubstituídas, podem ser mencionados compostos de metacrilamida tais como metacrilamida de N,N-dimetilaminometila, metacrilamida de N,N-dimetilaminoetila, metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila, metacrilamida de N,N-dimetilaminobutila, metacrilamida de N,N-dietilaminoetila, metacrilamida de N,N-dietilaminopropila, metacrilamida de N,N-dietilaminobutila, metacrilamida de N-metil-N-etilaminoetila, metacrilamida de N,N-dipropilaminoetila, metacrilamida de N,N-dibutilaminoetila, metacrilamida de N,N-dibutilaminopropila, metacrilamida de N,N-dibutilaminobutila, metacrilamida de N,N-diexilaminoetila, metacrilamida de N,N-diexilaminopropila e metacrilamida de N,N-dioctilaminopropila. Destes, metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila, metacrilamida de N,N-dietilaminopropila, e metacrilamida de N,N-dioctilaminopropila são preferíveis.

Como exemplos específicos dos acrilatos de alquila substituída por hidróxi e metacrilatos de alquila substituída por hidróxi, podem ser mencionados acrilato de hidroximetila, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxiopropila, acrilato de 3-hidroxiopropila, acrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropila, acrilato de 3-fenóxi-2-hidroxiopropila, metacrilato de hidroximetila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxiopropila, metacrilato de 3-hidroxiopropila, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropila e metacrilato de 3-

fenóxi-2-hidroxipropila. Destes, acrilato de hidroximetnila, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de hidroximetila e metacrilato de 2-hidroxietila são preferíveis.

Os copolímeros de NBR são polimerizados pela reação de qualquer um dos dienos conjugados exemplares anteriormente mencionados, nitrila insaturada e comonômeros contendo grupo funcional insaturado na presença de um iniciador de radical livre por métodos bem conhecidos por aqueles versados na técnica. Os iniciadores de radical livre adequados estão mais adiante no escopo desta descrição, e são tipicamente óxidos, peróxidos, hidroperóxidos orgânicos, e compostos de azo, etc., tais como peróxido de hidrogênio, peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-terc-butila, ascaridol, peróxido de acetila, hidroperóxido de terc-butila, óxido de trimetilamina, óxido de dimetilalanilina, isopropilperoxidicarbonato, ozonídeo de diisobutileno, ácido peracético, nitratos, cloratos, percloratos, azobisisobutironitrila, etc.

A hidrogenação da borracha de nitrila é conhecida na técnica e na literatura. Por exemplo, uma X-HNBR comercialmente disponível preferida (HNBR carboxilada) é produzida a partir de um copolímero de nitriladieno carboxilado que é hidrogenado em duas etapas. É sabido que as ligações duplas C-C das unidades de butadieno configuradas por 1,2-vinila na NBR são hidrogenadas muito rapidamente, seguido pelas unidades configuradas por 1,4-cis. As unidades de butadieno configuradas por 1,4-trans são hidrogenadas comparativamente de forma lenta. Os produtos de NBR usados para hidrogenação são distintos por uma proporção predominante das ligações duplas configuradas por 1,4-trans.

Nas ligações duplas carbono a carbono de hidrogenação em 2 estágios são primeiro reduzidas, seguido pela redução da ligação carbono a nitrogênio. Como é conhecido na técnica, este procedimento evita a gelificação dos polímeros hidrogenados que pode ocorrer se a redução for realizada em uma etapa. Na primeira etapa, um catalisador diferente pode ser usado, por exemplo, um catalisador de paládio ou rutênio. Se desejado, no entanto, os grupos nitrila isolados podem ser reduzidos por escolha própria

do catalisador, deixando ligações de carbono a carbono insaturadas na cadeia polimérica linear. É possível também usar uma combinação de metal nobre e níquel ou cobalto, operando primeiro em uma temperatura relativamente baixa, depois em uma temperatura mais elevada. Outras técnicas para a hidrogenação de copolímeros de acrilonitrila-butadieno são descritas nas, por exemplo, Patentes U.S. números 4.581.417, 4.631.315 e 4.795.788.

Uma borracha de nitrila parcial ou completamente hidrogenada (HNBR) é da mesma forma descrita em vários relatórios descritivos (por exemplo, DE-OS no. (Relatório Publicado Alemão) 2.539.132; DE-OS no. (Relatório Publicado Alemão) 3.329.974; DE-OS no. (Relatório Publicado Alemão) 3.046.008 e 3.046.251; e Patente Européia No. A-111.412). Todos estes relatórios descritivos descrevem um processo para a preparação de uma NBR parcial ou completamente hidrogenada que pode ser vulcanizada (por exemplo, com o auxílio de sistemas de vulcanização de enxofre ou sistemas de vulcanização de peróxido).

A hidrogenação de látex de X-HNBR pode ser realizada por técnicas convencionais conhecidas. Um látex polimérico de NBR carboxilada produzido convencionalmente usando tensoativos aniônicos é combinado com (1) um oxidante selecionado do grupo consistindo em oxigênio, ar e hidroperóxidos; (2) um agente redutor selecionado de hidrazina e seus hidratos; e (3) um ativador de íon de metal; (b) e aquecimento da mistura para uma temperatura de 0 °C até a temperatura de refluxo da mistura de reação. Esta técnica é ensinada na Patente U.S. número 4.452.950, designada para Goodyear Tire and Rubber Co.

Além disso, um processo de hidrogenação realizada em solução orgânica é conhecido da Patente U.S. número 4.207.409 para polímeros de NBR fabricados por polimerização aniônica, absorvidos em solução na presença de uma mistura catalisadora compreendendo um composto solúvel de ferro, cobalto ou níquel, um composto orgânico de alumínio e água.

Os copolímeros de acrilonitrila-butadineo mais preferidos são tipicamente hidrogenados em uma extensão tal que o produto final tenha um

nível de insaturação de cerca de 1 a 20 por cento molar, desejavelmente de cerca de 1 a cerca de 10 ou 15 por cento molar, e preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 5 por cento molar.

Uma borracha de nitrila hidrogenada carboxilada adequada X-HNBR é fabricada pela Bayer sob um nome comercial de "Therban®", por exemplo, Therban KA 8889. A X-HNBR pode ter um valor de iodo de preferivelmente cerca de 50 % ou menos, mais preferivelmente cerca de 1 a 40 %, o mais preferível cerca de 1 a 20 %. A resistência contra o calor e solventes requerentes pode ser aumentada quando a X-HNBR tendo um valor de iodo de 50 % ou menos (relação de hidrogenação elevada) for usada, e a elasticidade da borracha em uma temperatura baixa pode ser mantida pelo uso da borracha HNBR tendo uma relação de hidrogenação baixa. O valor central do teor de nitrila da HNBR é preferivelmente de cerca de 15 a 60 %, mais preferivelmente de cerca de 25 a 50 %, o mais preferível de cerca de 30 a 40 %. A resistência contra solventes pode ser aumentada mediante o uso de HNBR tendo um teor de nitrila de cerca de 15 % ou mais, particularmente cerca de 30 % ou mais, e a flexibilidade em temperatura baixa pode ser retida mediante o uso da borracha tendo um teor de nitrila de cerca de 60 % ou menos, particularmente cerca de 50 % ou menos. Além disso, sua viscosidade Mooney como o valor central de ML_{1+4} (100 °) (em seguida referido como "viscosidade Mooney") é preferivelmente de cerca de 40 a 100, e para um revestimento, a viscosidade Mooney mais baixa de 40 a 60 é preferível. Quando a X-HNBR tendo uma viscosidade Mooney que se inclui nesta faixa for usada, a composição de revestimento apresenta resistência elevada contra líquidos orgânicos e boa flexibilidade e resistência em temperatura baixa.

A HNBR da presente invenção pode também ter grupos funcionais reativos reticuladores enxertados-ligados nela pelos métodos anteriormente mencionados; ou antes ou após a hidrogenação. Como exemplos do composto insaturado tendo um grupo funcional, pode ser mencionado compostos de vinila tendo um grupo funcional, e cicloolefinas tendo um grupo funcional. A introdução do grupo funcional pelo método de modificação do

enxerto pode ser realizada pela reação da HNBR com um composto insaturado contendo grupo funcional na presença de um peróxido orgânico. Nenhuma limitação particular é imposta no composto insaturado contendo grupo funcional. No entanto, compostos insaturados contendo grupo epóxi, compostos insaturados contendo grupo carboxila, compostos insaturados contendo grupo hidroxila, compostos insaturados contendo grupo silila, compostos de organossilício insaturados, etc. são mencionados por razões de melhoramentos da densidade de reticulação e aderência aos substratos em uma taxa de modificação baixa.

Exemplos dos compostos insaturados contendo grupo epóxi ou cicloolefinas contendo grupo epóxi incluem ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos insaturados tais como acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila e p-estiril-carboxilato de glicidila; ésteres mono- ou poliglicídicos de ácidos policarboxílicos insaturados tais como ácido endo-cis-biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico e ácido endo-cis-biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-metil-2,3-dicarboxílico; éteres glicídicos insaturados tais como éter alil glicídico, éter 2-metil-alil glicídico, éter glicídico de o-alilfenol, éter glicídico de m-alilfenol e éter glicídico de p-alilfenol; e óxido de 2-(o-vinilfenila)etilano, óxido de 2-(p-vinilfenila)etilano, óxido de 2-(o-alilfenila)-etileno, óxido de 2-(p-alilfenila)etileno, óxido de 2-(o-vinilfenila)propileno, óxido de 2-(p-vinilfenila)propileno, óxido de 2-(o-alilfenila)propileno, óxido de 2-(p-alilfenila)propileno, p-glicidilestireno, 3,4-epóxi-1-buteno, 3,4-epóxi-3-metil-1-buteno, 3,4-epóxi-1-penteno, 3,4-epóxi-3-metil-1-penteno, 5,6-epóxi-1-hexeno, monóxido de vinilcicloexeno e éter alil-2,3-epoxiciclopentila. Estes compostos insaturados contendo grupo epóxi podem ser usados ou isoladamente ou em combinação destes.

Como exemplos dos compostos insaturados contendo grupo carboxila incluem, por exemplo, ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido α -etilacrílico; e ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido endo-cis-biciclo-[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico e ácido metil-endo-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico. Além disso, como exemplos dos

derivados de ácido carboxílico insaturado, podem ser mencionados anidridos, ésteres, haletos, amidas e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, e exemplos específicos destes incluem anidridos ácidos tais como anidrido maléico, anidrido cloromaléico, anidrido butenilsuccínico, anidrido tetraidroftálico e anidrido citracônico; ésteres tais como maleato de monometila, maleato de dimetila e maleato de glicidila; e cloreto de malenila e maleimida. Destes, os ácidos dicarboxílicos insaturados e seus anidridos são preferidos por razões de fácil introdução do grupo funcional mediante uma reação de enxerto, e outras mais, com anidridos ácidos tais como anidrido maléico e anidrido itacônico sendo particularmente preferidos.

Exemplos dos compostos insaturados contendo grupo hidroxila incluem álcool alílico, 4-alil-6-metoxifenol, 2-alilóxi-2-hidrobenzofenona, 3-alilóxi-1,2-propanodiol, 2-alildifenol, 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol e 5-hexen-1-ol.

Exemplos dos compostos de organossilício insaturados incluem trialcoxivinilsilanos tais como trimetoxivinilsilano, trietoxivinilsilano, tris(metoxietóxi)vinilsilano. Os grupos alcóxi em um tal composto de organossilício insaturado pode ser hidrolizado em grupos silanol.

A HNBR modificada por enxerto de acordo com a presente invenção pode ser obtida mediante a reação de enxertia de um dos compostos insaturados etilênicos anteriormente mencionados tendo um grupo funcional com a HNBR sob geração de um radical. Como métodos para a geração do radical, podem ser mencionados (i) um método de que prepara o uso de um peróxido orgânico, (ii) um método que prepara o uso de um gerador de radical foto-induzido, (iii) um método por irradiação de raios de energia, e (iv) um método por aquecimento.

Método que prepara o uso de um peróxido orgânico: como o peróxido orgânico, por exemplo, peróxidos orgânicos, perésteres orgânicos, etc. podem ser preferivelmente usados. Como exemplos específicos de um tal peróxido orgânico, podem ser mencionados peróxido de benzoíla, peróxido de diclorobenzoíla, peróxido de dicumila, peróxido de di-terc-butila, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoato de peróxido)hexina-3, 1,4-bis(terc-butil peroxiisopro-

pil)benzeno, peróxido de lauroíla, peracetato de terc-butila, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peróxi)hexina-3, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peróxi)hexano, perbenzoato de terc-butila, perfenilacetato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, per-sec-octoato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, perpivalato de cumila e perdietilacetato de terc-butila. Na presente invenção, os compostos azo podem também ser usados como os peróxidos orgânicos. Como exemplos específicos dos compostos azo, podem ser mencionados azobisisobutironitrila e azoisobutirato de dimetila. Destes, peróxido de benzoíla e peróxidos de dialquila tais como peróxido de dicumila, peróxido de di-terc-butila, 2,5-dimetil-2,5-di(peróxido de terc-butila)hexina-3, 2,5-dimetil-2,5-di(peróxi de terc-butila)hexano e 1,4-bis(terc-butil peroxiisopropil)benzeno são preferivelmente usados.

Estes peróxidos orgânicos podem ser usados ou isoladamente ou em qualquer combinação destes. Uma proporção do peróxido orgânicos usado está geralmente dentro de uma faixa de 0,001 a cerca de 10 partes em peso, preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 5 partes em peso, mais preferivelmente cerca de 0,1 a cerca de 2,5 partes em peso por 100 partes em peso da HNBR não-modificada. Quando a proporção do peróxido orgânico usado se inclui nesta faixa, a taxa de reação do composto insaturado contendo grupo funcional e várias propriedades do polímero contendo grupo funcional resultante, são equilibradas com uma outra em um nível elevado. É portanto preferível usar o peróxido orgânico dentro de uma tal faixa.

Nenhuma limitação particular é imposta sobre a reação de modificação por enxertia, e a reação pode ser realizada de acordo com qualquer um dos métodos conhecidos per se na técnica. A reação de enxertia pode ser conduzida em uma temperatura de uma forma geral 0 a 400 °C, preferivelmente de 60 ° a 350 °C. O tempo de reação está geralmente dentro de uma faixa de 1 minuto a 24 horas, preferivelmente de 30 minutos a 10 horas. Após a conclusão da reação, um solvente tal como metanol é adicionado em uma grande quantidade ao sistema de reação para depositar um polímero formado, e o polímero pode ser coletado por filtração, lavado e de-

pois secado sob pressão reduzida.

Uma proporção do gerador de radical foto-induzido pode ser usado para exertadura dentro de uma faixa de 0,001 a cerca de 10 partes em peso, preferivelmente cerca de 0,01 a cerca de 5 partes em peso, mais preferivelmente cerca de 0,1 a cerca de 2,5 partes em peso, em termos de uma proporção carregada após a reação, por 100 partes em peso da HNBR não-modificada. Quando a proporção do gerador de radical foto-induzido usado se inclui nesta faixa, a taxa de reação do composto insaturado contendo grupo funcional, e várias propriedades do polímero contendo grupo funcional resultante, são equilibradas com uma outra em um nível elevado. É portanto preferível usar o gerador de radical foto-induzido dentro de uma tal faixa.

Método por irradiação de raios de energia: O método por irradiação de raios de energia é um método publicamente conhecido em que os raios de energia ativa tais como raios alfa, raios beta e raios gama são irradiados para gerar um radical. Em particular, é desejável que a luz ultravioleta a seja usada a partir dos pontos de vista da eficiência, da viabilidade e lucratividade.

Método por aquecimento: O método de geração de radical por aquecimento é realizado por aquecimento em uma faixa de temperatura de 100 a 390 °C. Tanto o método de solução publicamente conhecido quanto o método de fusão e amassamento podem ser usados. Destes, o método de fusão e amassamento usando um extrusor ou similar pelo qual tensão de cisalhamento é aplicada após o aquecimento é preferido a partir do ponto de vista da eficiência de reação.

A modificação direta de ligações insaturadas carbono-carbono na NBR ou HNBR pode também ser utilizada para adicionar grupos funcionais a estas. As ligações insaturadas carbono-carbono estão presentes na NBR precursora e como insaturação residual na HNBR, portanto a HNBR modificada de acordo com a presente invenção pode ser obtida mediante a modificação das ligações insaturadas carbono-carbono para adicionar um grupo funcional ao polímero de adição.

Nenhuma limitação particular é imposta no método para introdu-

ção do grupo funcional sobre o polímero de formação de película, e exemplos deste também incluem (a) um método por oxidação de ligações insaturadas, (b) o método anteriormente mencionado mediante uma reação de adição de um composto contendo pelo menos um grupo funcional em sua molécula para ligações insaturadas, (c) os métodos aqui mencionados de introdução de um grupo epóxi, grupo carboxila, grupo hidroxila, ou a reação anteriormente mencionada de uma ligação olefínica do polímero de NBR ou HNBR com um reagente carboxílico insaturado, preferivelmente monoinsaturado, e a adição do grupo terminal ao polímero iniciado catiônico existente. Alternativamente, o polímero pode ser halogenado usando compostos contendo cloro ou bromo. O polímero halogenado pode depois ser reagido com o ácido carboxílico monoinsaturado. O polímero e o reagente carboxílico monoinsaturado pode também ser colocado em contato em temperaturas elevadas para motivar que a reação "eno" térmica anteriormente mencionada ocorre. Alternativamente, o ácido carboxílico monoinsaturado pode ser reagido com o polímero por enxertia induzida por radical livre. O formador de película funcionalizado usado na presente invenção pode ser funcionalizado mediante o contato com um composto aromático de hidróxi na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de pelo menos um catalisador de alquilação ácido. O composto aromático de hidróxi alquilado pode então ser ainda reagido para formar um derivado mediante a condensação Mannich Base com um aldeído e um reagente de amina para produzir um condensado Mannich Base. Em mais um outro meio para funcionalizar o polímero, o polímero pode ser colocado em contato com monóxido de carbono na presença de um catalisador ácido sob condições de reação Koch para produzir o polímero substituído com grupos ácido carboxílico. Além dos métodos acima de funcionalização, o polímero da presente invenção pode ser funcionalizado por métodos de oxidação a ar, ozonólise, hidroformilação, epoxidação e cloroaminação, ou similar por qualquer outro método (por exemplo, Pedido de Patente Japonesa Aberta à Inspeção Pública no. 172423/1994).

(ii) Fluoroelastômeros

Os elastômeros de fluorocarbono (fluoroelastômeros) são deri-

vados de hidrocarbonetos, incluindo fluoreto de vinilideno, hexafluoropropileno e são comercialmente disponíveis de um número de fornecedores. Um debate detalhado dos vários tipos de fluoroelastômeros está contido em um artigo por R. G. Arnold, A. L. Barney and D. C. Thompson que surgiu em
5 julho de 1973 de um jornal intitulado "Rubber Chemistry and Technology" (Volume 46, pp. 619-652). Um fluoroelastômero é distinto de um fluoropolímero termoplástico principalmente se a deformação plástica ocorra após submeter a tensão o fluoroelastômero a 100 % de alongamento. Os fluoroelásticos sofrem deformação de acordo com a presente invenção.

10 Os fluoroelastômeros representativos aqui usados incluem polímeros derivados de um ou mais monômeros fluorados. Os polímeros de exemplo derivados de um monômero fluorado ou combinações de dois ou mais monômeros fluorados incluem acrilato de 1,1-diidroperfluorobutila; copolímeros de fluoreto de vinilideno e clorotrifluoroetileno; fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno; fluoreto de vinilideno e hidropentafluoropropileno;
15 tetrafluoroetileno e propileno; e terpolímeros de fluoreto de vinilideno, hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno; fluoreto de vinilideno, tetrafluoroetileno e éter de perfluorovinílico; fluoreto de vinilideno, tetrafluoroetileno e propileno; fluoreto de vinilideno e hidropentafluoropropileno e tetrafluoroetileno. As
20 provisões de incorporação de grupos funcionais como apresentadas acima são aplicáveis aos fluoroelastômeros. O fluoroelastômero mais preferido modificado de acordo com a invenção é comercialmente disponível da DuPont sob a designação Viton®, tal como um copolímero de vinilidenofluoreto e hexafluoropropileno, ou um terpolímero de vinilidenofluoreto, tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno. Outros fluoroelastômeros adequados são dispo-
25 níveis da Dyneon sob a marca FLUOREL® e da Ausimont sob a marca TECHNIFLON®.

O formador de película que incorpora fluoroelastômero funcionalizado por enxerto aqui utilizado é o produto de reação de um polímero fluoroelastomérico e um agente de enxertia que contém um grupo ligação de
30 enxerto que covalentemente se liga ao fluoroelastômero, e pelo menos um grupo contendo hidrogênio ativo, incluindo, mas não limitado a, grupos hi-

droxila, tiol ou carboxila que suportam a formação da ligação a um dos grupos reativos do componente de cura. O fluoroelastômero modificado por enxerto é combinado com o componente de cura em mistura, dentro do tempo da duração de ponte (antes da gelificação) da mistura antes do momento do revestimento do substrato flexível.

Os componentes de enxertia preferidos para os fluoroelastômeros contêm um grupo ligação por enxertia e um grupo que carrega hidrogênio ativo. O agente de enxertia preferido contém um grupo amina primária e um grupo contendo hidrogênio ativo. Exemplos incluem hidroxiaminas, aminoisocianatos, tais como $(R_2)_2NCH_2CH_2NCO$, em que R_2 é, por exemplo, hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, hidroxialquilaminas, aminocarboxilatos, aminossilano, amino silanol, aminotióis, e similares. Outros agentes de enxertia adequados que não contêm uma amina primária como o grupo ligação por enxerto são mercapto hidróxi, como mercaptoálcoois e mercaptossilânóis, e mercaptotióis. Os agentes de enxertia preferidos enxertarão o fluoroelastômero em temperaturas relativamente brandas ($< 60\text{ }^\circ\text{C}$) e podem ser monoméricos, oligoméricos ou poliméricos, e contêm pelo menos um grupo contendo hidrogênio ativo e não mais do que um grupo amina primária, mas podem conter grupos amina opcionalmente secundários ou terciários, ou outros grupos não capazes de ligação por enxerto e reticulação do fluoroelastômero. Uma amina secundária opcional é julgada de aumentar a taxa da reação de enxerto dos grupos ligação por enxerto de amina primária no fluoroelastômero. Exemplos específicos de agentes de enxertia incluem várias aminas de hidroxialquila, por exemplo, 3-amino-1-propanol, silanóis de aminoalquila, por exemplo, aminoalquil silano triol ou aminoalquil-alcoxissilanos precursores que se incluem dentro de cada molécula de pelo menos um nitrogênio básico capaz de catalisar a hidrólise dos grupos alcoxissilano para produzir o silano triol reativo; amina-N-óxidos, ácidos amino(hidróxi) carboxílicos, amindo(hidróxi)aminas, mono(primárias)aminas de polioxilalquilenos de poliéter, e polióis terminados por amina. Tais polióis de término por amina podem ser produzidos pelos métodos de aminação conhecidos para a poliadição de óxidos de alquilenos, tais como por exemplo óxido de etileno, óxido

de propileno, óxido de butileno, óxido de dodecila ou óxido de estireno nos compostos iniciadores de amino. Geralmente, o poliol, tal como um poliol de poliéter, é aminado com amônia na presença de um catalisador tal como um catalisador contendo níquel, por exemplo, um catalisador de Ni/Cu/Cr. Os métodos conhecidos são ensinados na Patente U.S. número 4.960.942, Patente U.S. número 4.973.761, Patente U.S. número 5.003.107, Patente U.S. número 5.352.835, Patente U.S. número 5.422.042, e Patente U.S. número 5.457.147. Os compostos iniciadores usados são amônia ou compostos contendo grupos amina e fornecerão no produto de reação não mais do que um grupo amina primária, tal como por exemplo poliaminas alifáticas tais como etilenodiamina, oligômeros de etilenodiamina (por exemplo, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou pentaetilenexamina), etanolamina, 1,3-propilenodiamina, N-(2-hidroxietila)etilenodiamina, 1,3- ou 1,4-butilenodiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-hexametilenodiamina, e similares. Blocos de poliéter adequados para as monoaminas de poliéter incluem polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros de polietileno glicol e polipropileno glicol, poli(1,2-butileno glicol) e poli(tetrametileno glicol).

Os compostos de agente de enxertia de amino-hidróxi preferidos são compostos tendo um peso molecular de menos do que cerca de 1000, preferivelmente 500, mais preferivelmente menos do que 250. Os agentes de enxertia de amino-hidróxi mais preferíveis contêm de 2 a 16 átomos de carbono. Com os agentes de enxertia tendo um peso molecular acima de cerca de 1000, o grau de flexibilidade e resistência a solvente do revestimento é reduzido. Exemplos de agentes de enxertia mais preferidos incluem 3-amino-1-propanol, 2-(2-aminoetilamino)etanol e aminoalquil silanol, por exemplo, aminopropil silano triol. A quantidade eficaz de agente de enxertia usada com relação ao peso do fluoroelastômero é de 1 a 20 %, preferivelmente de 2 a 10 % em peso, mais preferivelmente de 3 a 7 % em peso.

Outros agentes de enxertia exemplares que fornecem fluoroelastômeros funcionalizados por hidróxi, embora menos preferidos, incluem compostos insaturados etilênicos funcionais de hidroxila por enxertia através de uma reação de adição de enxerto. Os compostos de mercaptoidróxi e

mercapto carbóxi anteriormente mencionados são adequados. Os monômeros insaturados etilênicos contendo grupo hidróxi ou carbóxi são adequados e incluem, mas não são limitados a, (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de 1-hidroxipropila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila, éter de 2-hidroxietil
 5 vinílico, N-metilol(met)acrilamida, ácido metacrílico e anidrido maléico, e podem ser enxertados ao fluoroelastômero na presença de um iniciador de radical livre por técnicas conhecidas no ofício de processamento reativo de polímeros, amplamente praticado em termoplásticos tais como poliolefinas.

Em uma outra modalidade, um elastômero de fluorocarbono é
 10 funcionalizado por enxertia mediante uma reação de adição com um hidróxi(alquila)mercaptano, aminotiol ou ácido mercaptocarboxílico opcionalmente contendo grupo(s) de hidróxi. Os mercaptanos adequados que produzem grupos hidroxila ligados para adição aos fluoroelastômeros incluem hidroximercaptanos como mercaptoetanol, hidroxialquilmercaptanos, tais como 1-
 15 mercapto-3-propanol, mercaptoetanolamina, 1-mercapto-4-butano, óxidos de α -mercapto- ω -hidroxiligoetileno, por exemplo, α -mercapto, ω -hidroxioctaetileno glicol, ou os copoliéteres de óxido de etileno/óxido de propileno correspondentes. Os compostos de mercaptoalcóxi que produzem grupos hidróxi após a hidrólise incluem γ -mercaptopropiltrimetoxissilano, γ -mercap-
 20 topropiltriethoxissilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxissilano e γ -mercaptopropilmetildietoxissilano, para nomear alguns. Os ácidos mercaptocarboxílicos adequados e éster correspondentes são o ácido mercaptoacético anteriormente mencionado, e os ésteres de ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiônico e ésteres, ácido mercaptobutírico e ésteres. Os compostos de
 25 esterificação contendo grupos hidróxi incluem etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, octaetileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, tetrapropileno glicol e N-metildietanolamina.

Os compostos de mercapto, especialmente ácidos de mercapto
 30 e álcoois de mercapto, podem ser ligados por enxerto em quantidades eficazes para reação subsequente com o agente de cura para qualquer elastômero de hidrocarboneto aqui adequado. Especialmente úteis na prepara-

ção de fluoroelastômeros funcionalizados, os elastômeros de dieno, copolí-
 meros de α -olefina, compostos de mercapto podem ser incorporados sob
 temperaturas brandas ou em temperaturas ambientes. A adição dos com-
 postos de mercapto para enxertar ao fluoroelastômero pode ser realizada
 5 opcionalmente com um iniciador de radical livre em solução em uma tempe-
 ratura acima da temperatura de decomposição do iniciador, usando por e-
 xemplo, um iniciador azo tal como azobisisobutironitrila e azobiscicloexano-
 nitrila, um peróxido tal como peróxido de dilauroíla, éter benzipinazol silílico,
 ou fotoiniciadores na presença de luz UV ou visível. Peróxidos de diacila,
 10 especialmente peróxido de dilauroíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de
 di(3,3,5-trimetilexanoíla), peróxido de dissuccinoíla e peróxido de dibenzoíla,
 são adequados. Uma quantidade eficaz de iniciador de radical livre é de 0,5
 a 10 % em peso, com base no peso do composto de mercapto. Um compos-
 to de mercapto preferido é álcool de mercapto, tal como mercaptoetanol.
 15 Uma quantidade eficaz de composto de mercapto de partida é de 3 % a 10
 % em peso de fluoroelastômero, e é suficiente para se ligar em um nível de
 1 % a 5 % em peso de grupos hidroxila ligados ao fluoroelastômero.

Os agentes de exertia de fluoroelastômero mais preferidos são
 aqueles que enxertarão ao fluoroelastômero em temperatura ambiente, ob-
 20 tenível mediante o uso de tais compostos como 2-(2-aminoetilamino)etanol
 ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) (CAS # 111-41-1) e aminopropilsilanotriol,
 tais como fornecidos em uma solução de 22 a 25 % em água por Gelest,
 Inc. como SIA0608.0 (CAS # 29159-37-3).

Elastômeros copoliméricos de α -olefina reticuláveis

25 Os elastômeros de formação de película poli(olefina/éster acríli-
 co/carboxilato) copoliméricos são copolímeros produzidos pela polimeriza-
 ção de pelo menos uma α -olefina com pelo menos um (met)acrilato de alqui-
 la $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ e, uma quantidade menor de um comonômero que carrega grupo
 funcional insaturado que é acessível para formar reticulações com tais mate-
 30 riais como poliisocoanatos, carbodimidas e outros agentes. Os comonôme-
 ros que carregam grupo funcional podem compreender um grupo insaturado
 etilênico e um grupo que carrega um ácido, hidróxi, epóxi, isocianato, amina,

oxazolina, dieno ou outros grupos reativos. Na ausência de tal monômero funcionalizado, sítios de reticulação podem ser gerados em um copolímero de éster α -olefina, por exemplo, por hidrólise parcial de grupos éster pendent

5 de formação de película de copolímero olefínico incluem etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, pentenos, heptenos, octenos e similares incluindo as combinações. As α -olefinas C_1 - C_4 são preferidas e o etileno é o mais preferível.

O comonômero funcionalizado fornece polímeros de α -olefina copolimerizados que carregam um grupo nucleofílico, ou um grupo eletrofílico, por exemplo, grupo hidrogênio ativo, grupo halogênio, ou um grupo que pode ser convertido, tal como por transamidação ou hidrólise, ou inversamente, o comonômero funcionalizado contém um grupo que é reativo com os agentes de reticulação que carregam um grupo co-reativo correspondente, tal como um grupo hidrogênio ativo. Os ácidos e ésteres acrílicos ou de alcóxi(met)acrilato são comonômeros funcionalizados exemplares. Exemplos concretos de grupos alquila são um grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo isopropila, grupo n-butila, grupo isobutila, grupo sec-butila, grupo t-butila, grupo pentila, grupo hexila, grupo octila, grupo 2-etilexila e grupo decila; grupo cicloalquila tal como grupo ciclopentila e grupo cicloexila; grupo arila tal como grupo fenila e grupo tolila; e grupo aralquila tal com grupo benzila e grupo neófilo.

10
15
20

Exemplos de grupos alcóxi incluem grupo metóxi, grupo etóxi, grupo n-propóxi, grupo isopropóxi, grupo n-butóxi, grupo isobutóxi, grupo sec-butóxi, grupo t-butóxi, grupo pentóxi, grupo hexóxi e grupo octóxi.

25

Os (met)acrilatos de alquila ou alcóxi adequados opcionalmente incorporados com α -olefina incluem acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de t-butila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etilexila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de metóxi, acrilato de etoxietila, acrilato de metoxietila, acrilamida e metacrilamida, e similares ou uma mistura destes. Exemplos específicos de monômeros etilenicamente insaturados funcionais que são copolimerizáveis

30

com os monômeros de α -olefina são: ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e ácido maléico e sais destes, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos insaturados tais como acrilato de metila e acrilato de butila.

5 Uma borracha copolimérica de éster α -olefina-acrílico preferida compreende unidade monomérica de ácido carboxílico insaturado, tal como unidades de ácido, por exemplo, derivadas de ácido (met)acrílico ou ácido
10 maléico, ou unidades de anidrido, por exemplo, derivadas de anidrido maléico ou unidades parciais de éster, por exemplo, derivadas de mono etil maleato. Em uma modalidade preferida o polímero é um termpolímero de etileno, acrilato de alquila C_1 - C_4 e uma unidade monomérica carboxílica; mais preferivelmente tal terpolímero compreende pelo menos cerca de 30 por cento molar de etileno, cerca de 10 a cerca de 69,5 por cento molar de mono etil maleato. Em todos os casos é preferível que a borracha de acrilato de α -
15 olefina seja essencialmente não-cristalina e tenha uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo a temperatura ambiente, isto é, abaixo de cerca de 20 °C.

 Outros comonômeros que contêm um ácido funcional, hidróxi, epóxi, isocianato, amina, oxazolina, dieno ou outro grupo funcional reativo
20 incluem os monômeros de dieno, tais como dienos não-conjugados tais como alquiledenonorborneno, alquenilnorborneno, dicitropentadieno, metilciclopentadieno e um dímero destes e dienos conjugados tais como butadieno e isopreno. Exemplos do (met)acrilato contendo grupo diidrodiciclopentadienila incluem (met)acrilato de diidrodiciclopentadienila e (met)acrilato de diidrodiciclopentadieniloxietila.
25

 Outros exemplos de comonômeros funcionais incluem as amidas de N-alquilol e N-alcóxi de ácidos carboxílicos α,β -olefinicamente insaturados tendo de 4 a 10 átomos de carbono tais como acrilamida de N-metilol, acrilamida de N-etanol, acrilamida de N-propanol, metacrilamida de N-metilol, metacrilamida de N-etanol, acrilamida de n-butóxi e acrilamida de
30 isobutóxi, maleimida de N-metilol, maleamida de N-metilol, ácido N-metilol maleâmico, ésteres de ácido N-metilol maleâmico, as amidas de N-alquilol

dos ácidos vinil aromáticos tais como benzamida de N-metilol-p-vinila, e assim por diante e outros. Os monômeros preferidos do tipo N-alquilol amida são N-metilolacrilamida, N,N'-dimetilolacrilamida e N-etoximetilolacrilamida; e metacrilamidas N-substituídas tais como N-metilolmetacrilamida, N,N'-
 5 dimetilolmetacrilamida e N-etoximetilmetacrilamida. Por causa de sua disponibilidade fácil e custo baixo relativo, as amidas de N-alquilol de ácidos monocarboxílicos α,β -monoolefinicamente insaturados são acrilamidas de N-metilol e metacrilamida de N-metilol e n-butóxi.

Outros exemplos de comonômeros funcionais que carregam
 10 grupos que são ou reativos com hidrogênios ativos ou eles mesmos contêm grupos hidrogênio ativo são compostos etilenicamente insaturados contendo grupo epóxi incluindo éter glicídico, metacrilato de glicidila e acrilato de glicidila. Exemplos específicos dos compostos etilenicamente insaturados contendo halogênio ativo incluem cloreto de vinilbenzila, brometo de vinilbenzila,
 15 éter 2-cloroetil vinílico, cloroacetato de vinila, cloropropionato de vinila, cloroacetato de alila, cloropropionato de alila, acrilato de 2-cloroetila, metacrilato de 2-cloroetila, cetona de clorometil vinila e 2-cloroacetoximetil-5-norborneno. Exemplos específicos de compostos etilenicamente insaturados contendo grupo carboxila comuns incluem ácido acrílico, ácido metacrílico,
 20 ácido crotônico, ácido 2-pentenóico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico.

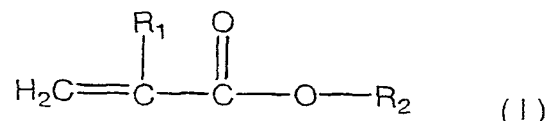
Exemplos dos outros comonômeros de ésteres (met)acrílicos etilenicamente insaturados incluem metacrilato de octila; (met)acrilatos de alquila substituída por ciano tais como acrilato de 2-cianoetila, acrilato de 3-
 25 cianopropila, e acrilato de 4-cianobutila; (met)acrilatos de alquila substituída por amino tais como acrilato de dietilaminoetila; acrilatos contendo flúor tais como acrilato de 1,1,1-trifluoroetila; (met)acrilatos de alquila substituída por grupo hidroxila tais como acrilato de hidroxietila; cetonas de alquil vinila tais como cetona de metil vinila; éteres vinílicos ou alílicos tais como éter vinil
 30 etílico e éter alil metílico; compostos aromáticos de vinila tais como estireno, α -metilestireno, cloroestireno e viniltolueno; vinilamidas tais como acrilamida, metacrilamida e N-metilolacrilamida; e etileno, propileno, cloreto de vini-

la, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno, acetato de vinila, fumarato de alquila, etc.

Quando os ácidos acrílicos e acrilatos fizerem parte da cadeia principal do copolímero de formação de película elastomérica, reações de transamidação podem ser feitas nas técnicas de processamento por fusão que são conhecidas por produzir funcionalidade de hidroxila pendente tal como por empregar um aminoálcool, por exemplo, 2-amino-1-etanol. Uma outra reação pelas hidroxilas pendentes pode ocorrer, isto é, a transesterificação com outra ligação de acrilato, resultando em reticulação e um aumento na viscosidade do produto é preferivelmente evitado.

ELASTÔMEROS ACRÍLICOS

Os elastômeros de acrilato funcionalizados são adequados se a temperatura de transição vítrea estiver abaixo de -10°C , e são definidos como polímeros de adição derivados de uma quantidade principal (maior do que 50 % em peso do peso total do polímero) de um ou mais monômeros de éster insaturado α,β -etilênico copolimerizáveis tendo a estrutura geral



onde R_1 é hidrogênio ou metila; R_2 representa alquila C_1 - C_{20} , alquila C_2 - C_7 , alcoialquila C_2 - C_7 , alquiltioalquila C_2 - C_7 , cianoalquila C_2 - C_7 , e uma quantidade menor de comonômero que carrega grupo hidrogênio ativo ou sítio funcional ligado por enxerto do grupo que carrega ativo. Os acrilatos são disponíveis em fardo sólido, e como emulsões ou látex de uma variedade de fontes comerciais. Quantidades menores de até cerca de 35 % no peso total da borracha de acrilato, de comonômeros de endurecimento ou T_g crescentes, por exemplo, metacrilato de metila, acrilonitrila, acetato de vinila, cloreto de vinilideno e/ou estireno, para denominar alguns, podem ser incluídos. Desejavelmente, o comonômero que carrega grupo funcional tendo hidrogênio ativo ou um grupo reativo com agente de cura contendo hidrogênio ativo é um ácido monocarboxílico insaturado (por exemplo, ácido acrílico ou metacrílico) ou ácido policarboxílico (por exemplo, ácido itacônico, citracônico,

etc) ou anidridos de ácidos policarboxílicos.

Exemplos específicos de monômeros acrílicos ou metacrílicos adequados isolados e em combinações incluem acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de etilexila, e similares. Um copolímero preferido compreende um ou dois monômeros copolimerizáveis diferentes cada um tendo a estrutura (I) em que R_1 é hidrogênio; e, R_2 é alquila C_4-C_8 , ou alcoxialquila C_2-C_8 , ou cada um dos quais pode conter um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Exemplos de acrilatos de alquila C_4-C_8 mais preferidos são acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de n-pentila, acrilato de isoamila, acrilato de hexila, acrilato de 2-metilpentila, acrilato de n-octila e acrilato de 2-etilexila; de acrilatos de alcoxialquila C_4-C_8 preferidos são acrilato de metóxi e acrilato de etoxietila; de um acrilato de alquiltioalquila preferido é acrilato de metiltioetila; de acrilatos de cianoalquila C_2-C_7 preferidos são acrilato de cianoetila e acrilato de cianopropila; e misturas de dois ou mais dos antecedentes podem ser usados.

Os comonômeros que carregam hidrogênio ativo preferidos com relação aos elastômeros acrílicos incluem muitos dos comonômeros funcionais mencionados acima que carregam hidrogênios ativos, alguns dos quais são repetidos aqui incluem comonômeros contendo anidrido carboxílico, carbonamida, carbonamida N-substituída, aldeído, alquila e ceto arila, radicais de hidroxila, radicais de cloro alílico, metilol, maleimida, bis-maleimida, alquil N-metilol, metilol fenólico, radicais de tiol, radicais de amino, radicais de isocianato, radicais de alcoxialquila, radicais de oxirano, e similares. Os ácidos carboxílicos de hidróxi α,β -insaturados ou anidridos de ácidos dicarboxílicos são preferidos. Se os polímeros forem somente copolímeros de éster de acrilato e ácido carboxílico ou comonômeros de anidrido, eles desejavelmente possuem de cerca de 90 a cerca de 98 por cento molar de unidades de repetição de éster de acrilato, mais desejavelmente de cerca de 92 a cerca de 97 ou 98 por cento molar do éster e de 2 a 10 % de ácido carboxílico ou anidrido, mais preferivelmente de 3 a 8 % de ácido carboxílico ou anidrido.

Os comonômeros funcionais exemplares incorporados aleatori-

amente durante a polimerização de adição do copolímero incluem metacrilato de glicidila, ácidos acrílicos e metacrílicos, anidrido maléico, maleimida de N-alquila, acrilamida, acrilamidas de N-alcoxialquila tais como acrilamida de N-isobutoximetila, acrilamida de N-hidroximetila e similares, cetona de metil
 5 vinila, acroleína, isocianato de vinila, acrilatos de hidroxialquila tais como acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila e similares. Também incluídos são as misturas de dois ou mais de tais monômeros funcionais.

Incluídos nos elastômeros acrílicos são os assim chamados polímeros de núcleo-estrutura. Os copolímeros de borracha úteis nos copolí-
 10 meros de estrutura flexível incluem composições copoliméricas de pelo menos um monômero acrílico cuja T_g do homopolímero é abaixo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, e um segundo monômero funcional copolimerizável. Estes monômeros podem ser polimerizados na presença de proporções menores de monômeros de monovinila ou vinilideno apresentados acima tais como por exemplo
 15 estireno, acrilonitrila, metacrilato de metila e similares, em uma proporção com o(s) comonômero(s) acrílico(s) de T_g baixa selecionado(s) de modo a não elevar a T_g do copolímero acrílico resultante acima de cerca de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Um copolímero de adição de acrílico de núcleo-estrutura pode
 20 ainda incluir um segundo monômero funcional copolimerizável, definido como um monômero monoetilenicamente insaturado contendo pelo menos um radical funcional reativo. O segundo monômero funcional pode ser qualquer um daqueles definidos mais acima como úteis para a preparação do copolí-
 25 mero de núcleo incluindo as misturas contendo dois ou mais de tais monômeros funcionais, com a condição de que o radical funcional reativo de dito segundo monômero funcional deve ser capaz de reagir com o radical funcional reativo do primeiro monômero funcional contido no copolímero de núcleo. Deste modo, o monômero funcional reativo contido dentro do copolí-
 30 mero de núcleo e o monômero funcional reativo contido dentro do copolímero de estrutura são complementares ou interativos. O copolímero de estrutura pode conter não mais do que cerca de 2 % em peso de monômeros de di- ou trivinila copolimerizáveis tais como diacrilato glicol, divinilbenzeno, trial-

quilcianurato ou similar para fornecer outros sítios de enxertadura, como é amplamente praticado na técnica.

5 O copolímero de estrutura é um polímero de adição e pode ser variado por uma faixa de composição ampla, entretanto, para a maioria dos propósitos o copolímero compreenderá de cerca de 99,9 a cerca de 95 % em peso de pelo menos um monômero de borracha e de cerca de 0,1 a cerca de 5 % em peso de segundo monômero funcional copolimerizável. Os copolímeros de estrutura preferíveis são copolímeros de um acrilato de alquila e metacrilato de 2-hidroxietila.

10 Os revestimentos elastoméricos desta invenção com base nos polímeros de adição funcionalizados polimerizados seqüenciais podem apresentar duas temperaturas de transição vítrea, uma das quais fica abaixo de 0 °C, e uma acima de 0 °C. A quantidade de componente copolimérico de estrutura de borracha assim como a proporção de componente sólido e
15 componente de borracha podem ser variadas, no entanto, para a maioria dos propósitos a relação do componente copolimérico rígido para o componente copolimérico de estrutura de borracha é menor do que 1, significando que a quantidade de componente de borracha está em uma proporção maior de mais do que 50 %.

20 Os polímeros de adição acrílicos funcionalizados duais (halo, carbóxi; são também úteis como o formador de película para as modalidades conduzidas por solvente orgânico da invenção e compreendem unidades de repetição de monômeros de éster acrílico ou misturas monoméricas e que apresentam uma temperatura de transição vítrea no elastômero menor do que -20 °C. O grupo funcional é fornecido a partir de uma combinação de cerca de 0,1 % a cerca de 30 %, preferivelmente de 0,2 % a cerca de 25 15 % em peso de um comonômero contendo halogênio ativo e de cerca de 0,1 % a cerca de 20 % em peso de um comonômero contendo grupo carboxila. No nível preferido de comonômero contendo halogênio, o teor de halogênio é de cerca de 0,1 % a cerca de 5 % em peso da borracha acrílica fun-
30 cionalizada. Os grupos halogênio do comonômero contendo halogênio podem ser cloro, bromo ou iodo. Os comonômeros contendo cloro são preferi-

dos a partir de uma base econômica, viabilidade e segurança. Exemplos de comonômeros contendo halogênio são cloroacetato de vinila, bromoacetato de vinila, cloroacetato de alila, cloropropionato de vinila, clorobutirato de vinila, bromobutirato de vinila, acrilato de 2-cloroetila, acrilato de 3-cloropropila, acrilato de 4-clorobutila, metacrilato de 2-cloroetila, acrilato de 2-bromoetila, acrilato de 2-iodoetila, éter 2-cloroetil vinílico, cetona de clorometil vinila, acrilato de 4-cloro-2-butenila, cloreto de vinil benzila, 5-clorometil-2-norborneno, 5-(α -cloroacetoximetila)-2-norborneno, 5-(α,β -dicloropropionilmetila)-2-norborneno, e similares. Os monômeros preferidos são cloroacetato de vinila, cloroacetato de alila, acrilato de 2-cloroetila, éter 2-cloroetil vinila, cloreto de vinil benzila, 5-clorometil-2-norborneno e 5-cloroacetoximetil-2-norborneno.

Um comonômero que carrega hidrogênio ativo preferido para borracha de acrílico está presente de cerca de 0,1 % a cerca de 20 % em peso, preferivelmente de 0,2 % a cerca de 10 %, mais preferivelmente de 2 % a cerca de 6 % em peso de pelo menos um comonômero contendo grupo carboxila. O comonômero de carboxila é preferivelmente monocarboxílico, mas pode ser policarboxílico. Os comonômeros de carboxila preferidos contêm de 3 a cerca de 8 átomos de carbono. Exemplos de tais comonômeros preferidos são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido β,β -dimetilacrílico, ácido crotônico, ácido 2-pentenóico, ácido 2-hexenóico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido citracrônico, ácido mesacônico, ácido itacônico, ácido 3-buten-1,2,3-tricarboxílico, e similares. Os comonômeros de carboxila mais preferidos são os monômeros de ácido monocarboxílico tais com ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, e similares.

Os comonômeros contendo grupo funcional são incorporados como introduzidos acima, o mais convenientemente durante a polimerização de adição de elastômeros de acrilato. A polimerização por meio de suspensão, emulsão, solução convencionais e métodos de volume são adequados. Estas polimerizações são iniciadas usando iniciadores de radical livre. O método de polimerização de emulsão é preferível. Vários sabões, emulsificadores e tensoativos convencionais, conhecidos na técnica e na literatura

podem ser utilizados na síntese de borracha de acrilato funcional polimerizada por emulsão. O peso molecular médio ponderado do elastômero de acrilato funcionalizado dual está geralmente em excesso de 100.000. Categorias comerciais são disponíveis da Zeon Chemicals sob a marca HY-
5 TEMP®.

Uma variedade de látex copoliméricos de éster alquílico C_2-C_8 contendo grupos funcionais de hidrogênio ativo é conhecida e disponível a partir de uma variedade de fontes comerciais. Uma borracha acrílica preferida na forma de látex é disponível da Noveon® sob a marca comercial HYS-
10 TRETCH. Um copolímero polimerizado por emulsão de n-butilacrilato, acrilonitrila, acrilamida de N-metilol e ácido itacônico, apresentando uma T_g menor do que $20^\circ C$ é um formador de película preferível para uso nas modalidades de revestimento aquoso.

Copolímeros de α -olefina reticuláveis

15 Poli(olefina/éster acrílico/carboxilato) copolímeros são termoplásticos no estado não curado e são adequadamente flexíveis para uso aqui. Estes são principalmente copolímeros produzidos pela polimerização de pelo menos uma α -olefina com pelo menos um (met)acrilato de alquila C_1-C_{18} e uma quantidade menor de um comonômero que carrega grupo fun-
20 cional prótico insaturado é acessível para formar reticulações com tais materiais como poliisocianatos, carbodiimidas, e outros agentes de cura. Os comonômeros que carregam grupo funcional podem compreender um grupo insaturado etilênico e um grupo que carrega um ácido, hidróxi, epóxi, isocianato, amina, oxazolina, dieno ou outros grupos reativos. Na ausência de tal
25 monômero funcionalizado, sítios de reticulação podem ser gerados em um copolímero de α -olefina-éster, por exemplo, mediante a hidrólise parcial de grupos éster pendentos. As α -olefinas adequadas para a polimerização de tais elastômeros de formação de película copoliméricos de olefina incluem etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, pentenos, heptenos, octenos, e si-
30 milares, incluindo as combinações. α -Olefinas C_2-C_4 são preferidas, e etileno é o mais preferido.

Os ácidos e ésteres de alquila ou alcóxi(met)acrilato são como-

números funcionalizados exemplares para a incorporação nos polímeros de α -olefinas. Exemplos concretos de grupos alquila são um grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo isopropila, grupo n-butila, grupo isobutila, grupo sec-butila, grupo t-butila, grupo pentila, grupo hexila, grupo octila, grupo 2-etilexila e grupo decila; grupo cicloalquila tal como grupo ciclopentila e grupo cicloexila; grupo arila tal como grupo fenila e grupo tolila; e grupo aralquila tal como grupo benzila e grupo neófilo. Exemplos de grupos alcóxi incluem grupo metóxi, grupo etóxi, grupo n-propóxi, grupo isopropóxi, grupo n-butóxi, grupo isobutóxi, grupo sec-butóxi, grupo t-butóxi, grupo pentóxi, grupo hexóxi e grupo octóxi.

(Met)acrilatos de alquila ou alcóxi adequados para a copolimerização com a α -olefina incluem acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de t-butila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etilexila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de metóxi, acrilato de etoxietila, acrilato de metoxietila, acrilamida e metacrilamida, e similares ou uma mistura destes. Exemplos específicos de monômeros etilenicamente insaturados funcionais que são copolimerizáveis com os monômeros de olefina são: ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e ácido maléico e sais destes, opcionalmente em combinação com ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos insaturados tais como acrilato de metila e acrilato de butila.

Outros comonômeros que contêm um ácido funcional, hidróxi, epóxi, isocianato, amina, oxazolina, dieno ou outro grupo funcional reativo incluem os monômeros de dieno, tais como dienos não-conjugados tais como alquiledenonornborneno, alquenilnornborneno, dicitropentadieno, metilciclopentadieno e um dímero destes e dienos conjugados tais como butadieno e isopreno. Exemplos do (met)acrilato contendo grupo diidrodiciclopentadienila incluem (met)acrilato de diidrodiciclopentadienila e (met)acrilato de diidrodiciclopentadieniloxietila.

Outros exemplos de comonômeros funcionais incluem as amidas de N-alquilol e N-alcóxi de ácidos carboxílicos α,β -olefinicamente insaturados tendo de 4 a 10 átomos de carbono tais como acrilamida de N-metilol,

acrilamida de N-etanol, acrilamida de N-propanol, metacrilamida de N-metilol, metacrilamida de N-etanol, acrilamida de n-butóxi e acrilamida de isobutóxi, maleimida de N-metilol, maleamida de N-metilol, ácido N-metilol maleâmico, ésteres de ácido N-metilol maleâmico, as amidas de N-alquilol dos ácidos vinil aromáticos tais como benzamida de N-metilol-p-vinila, e assim por diante e outros. Os monômeros preferidos do tipo N-alquilol amida são N-metilolacrilamida, N,N'-dimetilolacrilamida e N-etoximetilolacrilamida; e metacrilamidas N-substituídas tais como N-metilolmetacrilamida, N,N'-dimetilolmetacrilamida e N-etoximetilmetacrilamida. Por causa de sua disponibilidade fácil e custo baixo relativo, as amidas de N-alquilol preferidas de ácidos monocarboxílicos α,β -monoolefinicamente insaturados são acrilamidas de N-metilol e metacrilamida de N-metilol e n-butóxi.

Outros exemplos de comonômeros funcionais que carregam grupos hidrogênio ativo são compostos etilenicamente insaturados contendo grupo epóxi incluindo éter alil glicidílico, metacrilato de glicidila e acrilato de glicidila. Exemplos específicos dos compostos etilenicamente insaturados contendo halogênio ativo incluem cloreto de vinilbenzila, brometo de vinilbenzila, éter 2-cloroetil vinílico, cloroacetato de vinila, cloropropionato de vinila, cloroacetato de alila, cloropropionato de alila, acrilato de 2-cloroetila, metacrilato de 2-cloroetila, cetona de clorometil vinila e 2-cloroacetoximetil-5-norborneno. Exemplos específicos dos compostos etilenicamente insaturados contendo grupo carboxila incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido 2-pentenóico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico.

Exemplos dos outros comonômeros de ésteres (met)acrílicos etilenicamente insaturados incluem metacrilato de octila; (met)acrilatos de alquila substituída por ciano tais como acrilato de 2-cianoetila, acrilato de 3-cianopropila, e acrilato de 4-cianobutila; (met)acrilatos de alquila substituída por amino tais como acrilato de dietilaminoetila; acrilatos contendo flúor tais como acrilato de 1,1,1-trifluoroetila; (met)acrilatos de alquila substituída por grupo hidroxila tais como acrilato de hidroxietila; cetonas de alquil vinila tais como cetona de metil vinila; éteres vinílicos ou alílicos tais como éter vinil

etílico e éter alil metílico; compostos aromáticos de vinila tais como estireno, α -metilestireno, cloroestireno e viniltolueno; vinilamidas tais como acrilamida, metacrilamida e N-metilolacrilamida; e etileno, propileno, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno, acetato de vinila, fumarato de alquila, etc.

Uma borracha copolimérica de éster olefina/acrílico preferida compreende unidades monoméricas de ácido carboxílico insaturado, tais como unidades de ácido, por exemplo, derivadas de ácido (met)acrílico ou ácido maléico, unidades de anidrido, por exemplo, derivadas de anidrido maléico ou unidades parciais de éster, por exemplo, derivadas de monoetil maleato. Em uma modalidade preferida, o polímero é um terpolímero de etileno, acrilato de alquila C_1 - C_4 e uma unidade monomérica carboxílica; mais preferivelmente tal terpolímero compreende pelo menos cerca de 30 por cento molar de etileno, cerca de 10 a cerca de 69,5 por cento molar de monoetil maleato. Em todos os casos é preferível que a borracha de acrilato de α -olefina seja essencialmente não-cristalina e tenha uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de 20 °C. Os copolímeros de etileno-carboxilato são disponíveis comercialmente sob a marca VAMAC®.

Quando os ácidos acrílicos e acrilatos fizerem parte da cadeia principal do copolímero de α -olefina, reações de transamidação podem ser feitas nas técnicas de processamento por fusão que são conhecidas por produzir funcionalidade de hidroxila pendente tal como por empregar um aminoálcool, por exemplo, 2-amino-1-etanol. Uma outra reação pelas hidroxilas pendentes pode ocorrer, isto é, a transesterificação com outra ligação de acrilato, resultando em reticulação e um aumento na viscosidade do produto:

Acrilouretanos

Materiais acrílicos modificados por uretano que se conformam com os requisitos do formador de película como aqui apresentado são também contemplados. Os polímeros de acrilato modificados por uretano são curados com o agente de cura por umidade. A temperatura de transição vítrea de tais acrilatos modificados por uretano devem ser de 0 °C ou menos

e são compreendidos de uma quantidade maior (mais do que 50 % em peso ou % molar) de ésteres acrílicos ou metacrílicos C_2-C_8 . Um exemplo de resinas acrílicas modificadas por uretano preferidas utilizáveis na presente invenção é um copolímeros acrílico produzido pela copolimerização de 60 a 70 moles de acrilato de metila, etila, ou butila, ou mistura destes com 5 a 50 moles de ácido metacrílico e 30 a 80 moles de metacrilato de 2-hidroximetila. Alguns ou todos os grupos hidroxila e carboxila são cobertos em uma reação com isocianato insaturado α,β -etilênico, por exemplo, isocianato de metacriloiloxietila (metacrilato de 2-isocianato de etila). Este material é curável por umidade, e curável por UV mediante a incorporação de um fotoiniciador convencional. Nas modalidades de acrilouretano curável por umidade, é preferível que pelo menos 10 % molar, preferivelmente pelo menos 50 % molar dos grupos hidroxila das unidades de metacrilato de 2-hidroxietila tenham sido reagidos com o isocianato de metacriloiloxietila. O isocianato insaturado α,β -etilênico baseia-se preferivelmente no produto de reação de um isocianato e monômeros contendo hidroxila, tais como N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 4-hidroxibutila, e metacrilato de 4-hidroxibutila, podem ser usados opcionalmente com trietóxi silano de 3-aminopropila, trimetóxi silano de 3-aminopropila, dimetoxissilano de 3-aminopropil metila ou dietóxi silano de 3-aminopropil metila, amins primárias secundárias tais como trimetóxi silano de N-(2-aminoetil)-3-aminopropila, amins secundárias tais como trimetóxi silano de N-metila ou N-fenil-3-aminopropila, silanos de aminoalquila condensados tais como bis(3-aminopropila) tetrametóxi ou tetraetóxi dissiloxano $NH_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2-NH_2$, aminossilanos modificados por poliglicoléter tais como aquele vendido sob a marca comercial "Dynasytan 121" e trimetóxi silanos de propila funcional de triamino tais como "Dynasytan TRIAMO" disponível da Huls AG. Silanos similares tendo dois ou três átomos de silício podem também ser usados.

Materiais Elastoméricos Submetidos a Maleato

Várias misturas poliméricas, ligas e compósitos dinamicamente vulcanizados de polímeros de adição submetidos a maleato que se baseiam nos polietilenos, tais como polipropilenos submetidos a maleato, copolímeros de bloco de estireno-etileno-buteno-estireno submetidos a maleato, copolímeros de bloco de estireno-butadieno-estireno submetidos a maleato, borrachas de etileno-propileno submetidas a maleato, e misturas destes, podem ser utilizadas como o elastômero de formação de película funcionalizados de acordo com a invenção. Os elastômeros submetidos a maleato são dissolvidos em um sistema solvente orgânico apropriado.

10 Copolímeros de éster etileno vinílico

Copolímeros de etileno funcionais de OH solúveis em solvente de formação de película são disponíveis em várias categorias que contêm grupos funcionais carboxila e hidroxila e são também adequados como o formador de película aqui usado. Convencionalmente, alguns destes polímeros são usados como adesivos de fusão quente reticuláveis, entretanto, estes polímeros são facilmente adaptáveis aqui com relação a películas de revestimento emissivas curadas em temperatura ambiente mesmo embora a natureza coesiva da temperatura elevada seja relativamente baixa. Os polímeros de éster etileno vinílico contendo funcionalidade de hidroxila podem ser adaptados para uso na composição de revestimento emissivo e curados com isocianatos não bloqueados e fornecem propriedades suficientes para certas temperaturas ambientais não excedentes à temperatura em que o revestimento curado escorrerá. Um copolímero de acetato de etileno de vinila contendo grupos OH baseia-se em um polímero tendo unidades monoméricas de etileno e de álcool vinílico, e opcionalmente acetato de vinila, a viscosidade em fusão sendo preferivelmente de 4 a 40 Pa.s a 180 °C. Os copolímeros de álcool etileno vinílico possuem preferivelmente pelo menos 5 % em peso de unidade de álcool vinílico. Um exemplo é um terpolímero (viscosidade 20 Pa.s a 180 °C, MFR a 125 °C sob carga de 325 g de 6,4 g/10 min) com 10 % de álcool vinílico, 88,75 % de etileno e 1,2 % em peso de acetato de vinila. O p.f. é 101,5 °C (por DSC). Outro terpolímero contém 13,7 % em peso de álcool vinílico, 82,3 % de etileno e 4,0 % em peso de acetato de

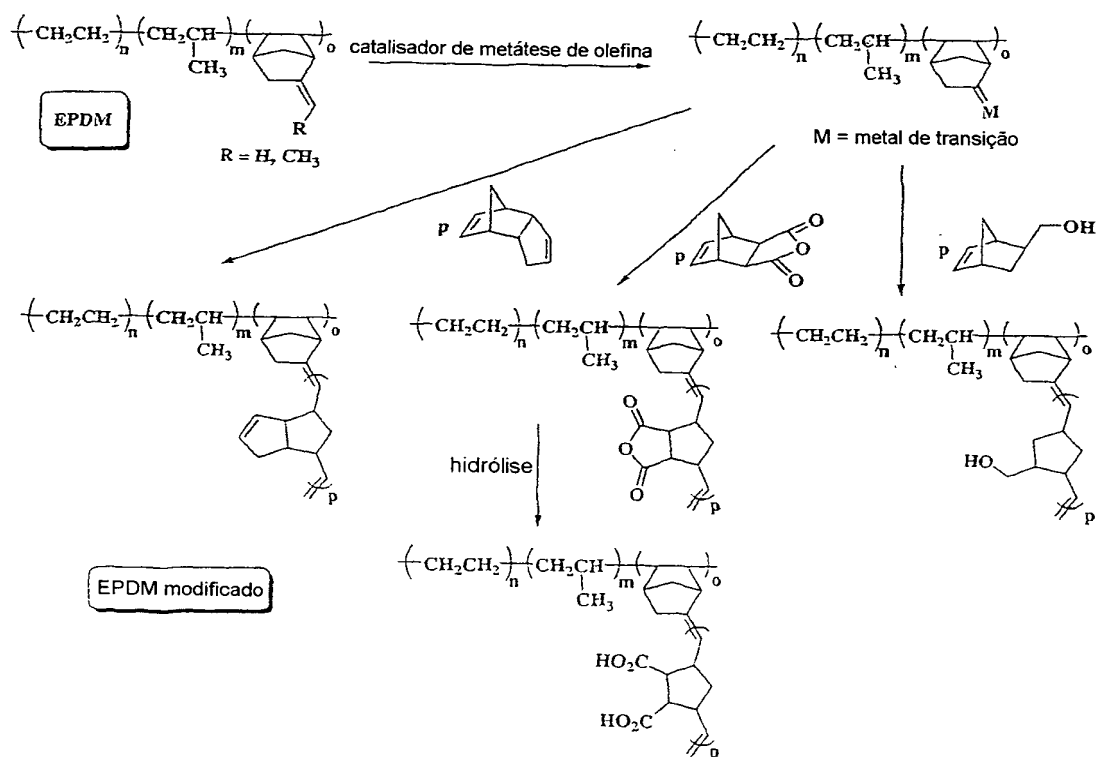
vinila (viscosidade 5,8 Pa.s a 180 °C, MFR a 125 °C sob 325 g (cf. 30,4 g/10 min, p.f. por DSC 91 °C). Em uma rede tipo interpenetração preferida, um polímero de borracha olefínico como copolímeros aleatórios ou de bloco, por exemplo, SBS, EBS, EPM e EPDM, copolímero de polidieno hidrogenado, 5 borracha acrílica, e outros dos formadores de película anteriormente mencionados, ou com ou sem grupos funcionais, é misturado com um polímero de acetato de etileno de vinila parcialmente hidrolisado é uma proporção de 10 a 90 % em peso a 90 a 10 % em peso, respectivamente, e curado com qualquer um dos agentes de cura adequados aqui apresentados, e equivalentes destes. 10

Elastômeros de EPM e EPDM Funcionalizados

Os elastômeros de EPM e EPDM funcionalizados são elastômeros de formação de película adequados usados como o formador de película no revestimento emissivo. Estes compreendem duas ou mais α -monoolefinas, copolimerizadas com um polieno, geralmente um comonômero de dieno não-conjugado. Os polienos úteis incluem 5-etilideno-2-norborneno; 1,4-hexadieno; 5-metileno-2-norborneno; 1,6-octadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 1,3-ciclopentadieno; 1,4-cicloexadieno; dicitlopentadieno; 5-vinil-2-norborneno, etc.; ou uma combinação destes. Os polienos preferidos para os elastômeros funcionalizados por EPM e EPDM são 5-vinil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno e 1,4-hexadieno. Os grupos funcionais podem ser incorporados pelos roteiros convencionais anteriormente mencionados, e pelo roteiro de metátese aqui apresentado. 20

Em um aspecto dos métodos apresentados nesta invenção um esquema particularmente útil para a produção de polímeros contendo funcionalidade de ácido orgânico tal como funcionalidade de carboxila, funcionalidade de hidroxila alifática ou aromática e outras mais e funcionalidade de ácido inorgânico tal como funcionalidade de ácido sulfônico, funcionalidade de ácido fosfórico e outras mais é fornecido. 25

Um tal esquema é ilustrado abaixo para borracha de EPM e EPDM, para a incorporação de funcionalidade olefínica de carboxila, hidroxila pendente ou não-esticamente impedida pendente. 30



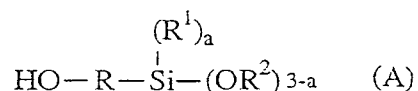
em que n representa um número convencional de unidades de repetição de etileno, m representa um número convencional de unidades de repetição de propileno, o representa um número de unidades de repetição monoméricas de dieno convencionais, e p representa o número de unidades de repetição de dicitlopentadieno submetido a maleato variando de 1 a 100. O mesmo método como ilustrado acima para a modificação de EPDM pode ser utilizado para incorporar um grupo funcional em um polímero de dieno conjugado, tal como um copolímero de butadieno-acrilonitrila contendo insaturação de vinila.

- 5
- 10 Exemplos de polímeros de formação de película funcionalizados preferidos tendo uma T_g de menos do que 0°C incluem borracha de nitrila hidrogenada carboxilada e copolímeros de etileno - carboxila (vendidos sob o nome comercial de Vamac® by DuPont).

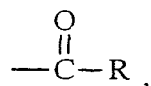
COMPONENTE DE CURA

- 15 O componente de cura é um composto de silano tetravalente contendo pelo menos um grupo ligado de silicone que é co-reativa com os grupos funcionais no polímero de formação de película. Um tal grupo é um grupo hidrolizável, ou grupo que interage com o grupo funcional no polímero

formador de película através da condensação. O grupo ligado de silicone é um grupo que carrega hidrogênio ativo co-reativo com o grupo co-reativo no polímero formador de película, ou o grupo ligado de silicone é co-reativo com grupos que carregam hidrogênio ativo no polímero formador de película. Os grupos reativos fornecidos no grupo ligado por silano incluem, alcóxi, hidróxi, mercapto, isocianato, halo, amino, fenólico, glicido, e similares. Estes compostos de silano são todos conhecidos e disponíveis de várias fontes comerciais. Os silanos contendo grupo hidroxialquila representativos possuem a estrutura geral:



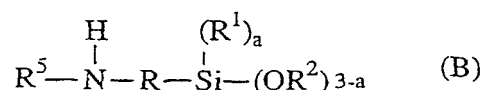
- em que R em todos os exemplos aqui é um radical saturado ou insaturado alifático, cicloalifático ou aromático divalente tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e é preferivelmente um radical de alquilenos tendo de 1 a 9, mais preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono; R¹ é um radical alifático, cicloalifático ou aromático monovalente tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em radicais de alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono, radicais de cicloalquila tendo de 4 a 7 átomos de carbono no anel, e radicais de arila tendo 6, 10 ou 14 átomos de carbono nucleares, e incluindo tais radicais de arila contendo um ou mais grupos alquila substituintes tendo de 1 a 4 átomos de carbono; R² é um radical orgânico alifático, cicloalifático ou aromático monovalente contendo de 1 a 8 átomos de carbono, e é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em radicais de alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono, R³—O—R⁴, e onde R³ é um grupo alquilenos tendo



- de 1 a 4 átomos de carbono (metila, etila, propila, butila) e R⁴ é um grupo alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e a é zero ou 1, preferivelmente zero.

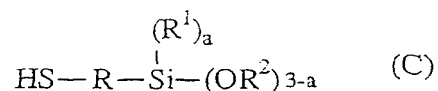
Os silanos aminofuncionais incluem aqueles tendo a estrutura

(B)



em que R, R¹, R² e a são como anteriormente definidos para (A); e R⁵ é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, radicais alifáticos monovalentes tendo de 1 a 8 átomos de carbono, radicais cicloalifáticos monovalentes tendo de 4 a 7 átomos de carbono no anel, fenila, radicais de alcarila tendo
 5 6 átomos de carbono nucleares e contendo um ou mais grupos alquila substituintes tendo de 1 a 4 átomos de carbono, e —R⁶—NH—R⁷, em que R⁶ é selecionado do grupo consistindo em radicais alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos divalentes tendo de 1 a 20 carbonos, sendo preferivelmente pelo menos dois átomos de carbono separando qualquer par de átomos de nitro-
 10 gênio, com R⁶ sendo preferivelmente um grupo alquilenos de 2 a 9 átomos de carbono; e R⁷ sendo o mesmo como R⁵ e preferivelmente é hidrogênio.

Os silanos mercaptofuncionais incluem aqueles tendo a estrutura (C)



em que R, R¹, R² e a são como anteriormente definidos para (A).

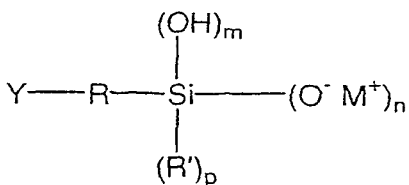
15 Outros compostos de organossilano possuem uma cadeia orgânica única tendo de 1 a 20 átomos de carbono, pelo menos um átomo de hidrogênio extraível que é preferivelmente ligado a um grupo funcional separado do átomo de silício por uma cadeia de pelo menos 3 átomos de carbono interconectados.

20 Grupos hidrogênio ativo contendo organossilanos representativos são hidroxipropiltrimetoxissilano, hidroxipropiltriethoxissilano, hidroxibutiltrimetoxissilano, γ-aminopropiltrimetoxissilano, γ-aminopropiltriethoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, γ-aminopropiltripropoxissilano, γ-aminoisobutiltriethoxissilano, γ-aminopropilmetildietoxissilano, γ-aminopropiletdietoxissilano, γ-aminopropilfenildietoxissilano, δ-aminobutiltriethoxissilano, δ-aminobutilmetildietoxissilano, δ-aminobutiletdietoxissilano, γ-aminoisobutilmetildietoxissilano, N-metil-γ-aminopropiltriethoxissilano, N-fenil-γ-aminoisobutilmetildietoxissilano, N-etil-δ-aminobutiltriethoxissilano, N-γ-aminopropil-γ-aminopro-

25

piltri toxissilano, N- β -aminoetil- γ -aminoisobutiltri toxissilano, N- γ -aminopropil- δ -aminobutiltri toxissilano, N-aminoexil- γ -aminoisobutilmetildietoxissilano, metilaminopropiltri toxissilano, γ -aminopropilmetoxidietoxissilano, e similares.

Também adequados como o agente de cura, ou em combinação com outros agentes de cura contendo grupo funcional são silanos hidróxi tendo uma (ligação Si-OH), tais como silanodióis ou silanotrióis, independentes de qualquer grau de neutralização. Os silanóis preferivelmente contêm pelo menos um nucleófilo conectado ao silício através de um primeiro grupo conexão. Como aqui usado, o termo "neutralizado" significa que pelo menos alguns dos grupos silanol estão na forma de sais de metal alcalino mono-, di- ou tribásicos. A extensão da neutralização é aquela quantidade suficiente para inibir não mais do que 50 % da condensação de grupos condensáveis do silanol. O agente de cura pode ser um silanol parcialmente neutralizado representado como segue:



onde n é 1, 2 ou 3; m é 0, 1 ou 2; p é 0 ou 1, preferivelmente 0, com a condição de que $m + n + p = 3$; R é o primeiro grupo conexão; M^+ é um metal de formação de sal alcalino; Y contém um grupo nucleofílico; e R' é um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_8$ linear, ramificado ou cíclico, preferivelmente metila ou etila, mais preferivelmente metila.

O grupo conexão R é preferivelmente um grupo alquilenos linear, ramificado ou cíclico, ou grupo arileno, ou uma combinação destes, e pode conter um ou mais heteroátomos, que podem eles mesmos ser nucleofílicos. Mais preferivelmente, X é um grupo alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_6$ ou --R'--NH--R'-- , onde cada R' é independentemente um grupo alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Exemplos de grupos nucleofílicos adequados incluem aminas, fenóis, mercaptanos e carboxilatos, com aminas e mercaptanos primários e secundários sendo preferidas, aminas primárias e secundárias sendo mais preferidas, e a amina primária sendo a mais preferida. Um exemplo específi-

co de aminossilanotrióis parcialmente neutralizados são tipicamente sais de potássio ou sódio de 3-aminopropil-silano triol e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-silanotriol.

O componente de cura preferido terá pelo menos um grupo ligado de silicone que contém um grupo alquilamino substituído ou não-substituído e grupos hidrolizáveis ligados à silicone capaz da condensação com silano. O grupo amina pode estar na forma não desbloqueada livre ou como um grupo amino bloqueado. O bloqueio do grupo amina pode ser fornecido pela reação com cetona de metil isobutila ou cetona de metil amila.

Os grupos preferidos reativos com o composto de silano são preferivelmente um grupo alcóxi C_1-C_4 . Exemplos de componentes de cura incluem, mas não são limitados dentro da classe dos aminossilanos, aminopropiltrietóxi ou -metóxi silano e aminoetilaminopropiltrietóxi ou -metóxi silano, 3-aminopropil trietóxi silano, 3-aminopropil trimetóxi silano, 3-aminopropil metil dimetóxisilano ou 3-aminopropil metil dietóxi silano, um silano contendo aminas primárias secundárias tais como N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetóxi silano, aminas secundárias tais como N-metil- ou N-fenil-3-aminopropil trimetóxi silano, silanos de aminoalquila condensados tais como bis(3-aminopropil) tetrametóxi ou tetraetóxi dissiloxano, $NH_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-NH_2$, aminossilanos modificados por poliglicoléter tais como aquele vendido sob o nome comercial "Dynasylan 121" e propil trimetóxi silanos funcionais de triamino tais como "Dynasylan TRIAMO" disponível da Huls AG. Silanos similares tendo dois ou três átomos de silício podem ser usados.

O termo "grupo hidrolizável" significa qualquer grupo ligado ao silício que é hidrolisado por água em temperatura ambiente. O grupo hidrolizável X inclui hidrogênio, átomos de halogênio tais como F, Cl, Br ou I; grupos da fórmula $-OY$ quando Y for qualquer grupo hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado tal como metila, etila, isopropila, octadecila, alila, hexenila, cicloexila, fenila, benzila, beta-feniletila, qualquer radical de éter de hidrocarboneto tal como 2-metoxietila, 2-etoxiisopropila, 2-butoxiisobutila, p-metoxifenila ou $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$; ou qualquer radical de N,N-amino tal co-

mo dimetilamino, dietilamino, etilmetilamino, difenilamino ou diciticloexilamino. X pode também ser qualquer radical de amino tal como NH_2 , dimetilamino, dietilamino, metilfenilamino ou diciticloexilamino; qualquer radical de cetoxima da fórmula $-\text{ON}=\text{CM}_2$ ou $-\text{ON}=\text{CM}'$ em que M é qualquer radical de hidrocarboneto monovalente ou hidrocarboneto halogenado e M' é qualquer radical de hidrocarboneto divalente, ambas valências das quais são ligadas ao carbono, tais como hexileno, pentileno ou octileno; grupos ureído da fórmula $-\text{N}(\text{M})\text{CONM}''_2$ em que M é um radical de hidrocarboneto ou haloidrocarboneto e M'' é H ou qualquer um dos radicais M; grupos carboxila da fórmula $-\text{OOCMM}''$ em que M e M'' são como definidos acima ou radical de hidrocarboneto halogenado, ou radicais de amida carboxílica da fórmula $-\text{NMC}=\text{O}(\text{M}'')$ em que M e M'' são definidos acima. X pode também ser o grupo sulfato ou grupos éster de sulfato da fórmula $-\text{OSO}_2(\text{OM})$ onde M é radical de hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado definido acima; o grupo ciano; o grupo isocianato; e o grupo fosfato ou grupos éster de fosfato da fórmula $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ em que M é definido como acima.

A quantidade do componente de cura empregado deve ser com excesso da quantidade estequiométrica de polímero de formação de película funcional. O agente de cura em excesso é uma quantidade que fornece pelo menos 50 % do silano livre sem cura ao polímero funcional depois que a mistura das partes A e B seja feita. O peso equivalente do componente de cura é abaixo de 200, enquanto o peso equivalente dos grupos co-reativos no polímero de formação de película está na ordem de 1000 ou mais elevado. Em uma base de peso, de 25 a 150 partes do componente de cura estão presentes por 100 partes em peso do formador de película em que o formador de película não contém mais do que 10 % em peso de grupos funcionais que curam o componente de cura. Isto é essencial para fornecer uma viscosidade que permita pincelar, pulverizar ou mergulhar e duração de pote suficiente. Opcionalmente um álcool alifático inferior pode ser adicionado. O solvente preferido é MIBK e/ou acetona.

Naquelas modalidades que fornecem propriedades emissivas, uma quantidade eficaz de um pigmento condutor de metal é incluído para

fornecer cobertura superficial completa no revestimento com relação às propriedades emissivas térmicas radiantes efetivas. O termo "partículas" é inclusivo de formas irregulares, formas granulares, formas frondosas ou formas dispostas complexas. Os pigmentos refletivos térmicos são disponíveis em muitas formas, como sólidos em grãos finos, ou lâminas, em forma de pó seco ou dispersão ou como pastas em solvente ou plastificante, por exemplo, álcool mineral. Flocos derivados de películas depositadas por vapor finamente divididas são adequados. As partículas de metal termicamente condutoras incluem partículas irregulares finamente divididas, ou partículas frondosas de bronze, titânio, prata ou alumínio. Incluídas são partículas revestidas de metal/películas revestidas de metal que são preferivelmente introduzidas como flocos de alumínio folheados ou não-folheados. Os flocos folheados tais como partículas ou flocos de alumínio folheadas são disponíveis comercialmente com um revestimento, por exemplo, ácido esteárico, e quando aplicados a uma superfície, as partículas se orientam em uma estrutura entrelaçada paralela à superfície do revestimento emissivo terminado. As partículas metálicas de um tamanho de partícula médio de 5 a 25 μm empregadas em um nível de 10 a 100 partes em peso por 100 partes em peso de elastômero de formação de película quando fundidas em uma película fina de 0,01 cm (5 mils) fornecem emissividade de energia radiante efetiva e ainda fornecem resistência à fadiga flexível suficiente no revestimento de modo a não sofrer rachaduras de tensão. A rachadura de tensão causa perda no desempenho emissivo. As partículas de metal tendo um tamanho de partícula médio de 25 a 100 microns devem ser empregadas em um nível de pelo menos 20 partes e até 150 partes em peso por 100 partes em peso do formador de película para fornecer emissividade térmica radiante suficiente sem rachadura de tensão. Os flocos de alumínio são tipicamente disponíveis em um tamanho médio de partícula de menos do que cerca de 300 microns de diâmetro. O diâmetro máximo das partículas metálicas com relação de aparência elevada é um tanto indeterminado com duas dimensões principais (largura e comprimento) e uma dimensão secundária (espessura) que podem ser múltiplas ou ordens de magnitude menores do que

duas dimensões principais. A confiança está nas especificações do fornecedor para caracterizar o tamanho de partícula médio. Preferivelmente, os flocos de alumínio possuem um tamanho médio de partícula numérico de cerca de 1 a cerca de 100 microns, mais preferivelmente entre 5 e 60 microns, e ainda mais preferivelmente entre 10 e 45 microns. As partículas de alumínio preferidas são flocos de um tamanho que 99,9 % passam através de peneira de malha 325, isto é, um diâmetro de menos do que cerca de 45 microns, mais preferivelmente de 8 e 35 e especialmente de 10 e 20 microns de tamanho médio de partícula.

Os flocos de metal folheados podem ser introduzidos como um floco seco em vez da pasta de alumínio e solventes tendo pelo menos 40 % em peso de flocos de alumínio e mais preferivelmente de cerca de 60 a 70 % em peso de flocos de alumínio como descrito na Patente U.S. número 5.045.114. As partículas de metal são empregadas na quantidade anteriormente mencionadas em relação ao polímero de formação de película de modo a apresentar desempenho emissivo. A quantidade preferida de partículas de metal está em uma faixa de 15 a 30 partes em peso por 100 partes em peso de formador de película. Esta proporção inclui a consideração de aditivos superficiais, por exemplo, tensoativos, ou promotores de aderência, por exemplo, silanos.

Artigos revestidos

Uma miríade de artigos que compreendem polímeros flexíveis são revestidos de acordo com a invenção. Incluídos são os produtos elastoméricos planejados que são designados para se dobrar e curvar, torcer, e/ou amortecer forças incluindo absorver torque ou vibração repetidamente durante sua vida de serviço e são utilizados em numerosas aplicações industriais. Exemplos específicos são pneus, tubos flexíveis de borracha, carimbos, armações, tais como estruturas de montagem de motor, amortecedores e dispositivos de isolamento, para nomear alguns. Como partes moldadas, como tubos flexíveis de borracha, carcaças plásticas, correias, várias estruturas, mantos, armações, ilhó metálico, juntas de borracha, espaçadores, coberturas e carcaças, etc. que são necessariamente semelhantes à

borracha, produzidas de elastômeros termoplásticos ou dos materiais de
borracha termocurados (vulcanizados), a aderência dos revestimentos é es-
sencial assim como as propriedades físicas de cura do revestimento. Os
revestimentos quando curados devem ser capazes de 100 % de alongamen-
to, e não apresentem nenhuma distorção. Isto é, os revestimentos se recu-
peram completamente quando estendidos até 100 % de alongamento sem
rachar ou deslaminar do substrato polimérico flexível.

Resistência da Película de Revestimento

Curados com nenhuma carga de reforço, os polímeros amórfi-
cos de etileno-acrílico tais como Vamac® possuem resistência de tração de
tipicamente cerca de 2757,90 KPa (400 psi). Uma solução de solvente de X-
HNBR não reforçada curada com um diisocianato possui resistência de tra-
ção ao redor de 4137 KPa a 6894,76 KPa (600 a 1000 psi). Cada um destes
polímeros curados usando o nível específico de componente de cura de si-
lano monomérico possuem resistências de tração surpreendentes. Em ní-
veis de silano abaixo do nível especificado, os revestimentos se curam, mas
falta a resistência obtida nos níveis mais elevados. Os exemplos que se-
guem ilustram o efeito da proporção do componente de cura.

Exemplo 1

Ingrediente	Partes em peso				
	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
Aminopropiltriethoxissilano	7,5	10,5	12,5	----	----
Aminoetilaminopropiltrimetoxissilano	---	----	----	2,5	7,5
Resistência de tração (psi)	3150	3765	3205	605	1975
Alongamento (%)	365	390	355	280	400

Como é visto dos resultados acima, um mínimo de 25 partes
efetivas de componente de cura por 100 partes de polímero formador de
película é requerido para fornecer revestimentos tendo resistência adequa-
da, enquanto o alongamento permanece suficiente para fornecer as propri-
edades de alongamento com relação a capacidade de flexão adequada.

Ingrediente		Partes em peso				
		1A	1B	1C	1D	1E
	MIBK	145,0	145,0	145,0	145,0	145,0
	Vamac® G (etileno acrílico)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
5	Aminopropiltriethoxissilano	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
	Resistência de tração (psi)	1800	1915	3770	2745	2865
	Alongamento (%)	565	560	660	580	545

Exemplos de Substrato Revestido

Revestimentos elastoméricos foram produzidos por dissolver
 10 borracha de nitrila-butadieno hidrogenado carboxilado Therban® KA-8889 ou elastômero de etileno acrílico Vamac® G em Cetona Metil Isobutílica (MIBK, CAS No. 108-10-1) com um conteúdo de sólidos de 10,0 a 25 % em peso.

A esta solução, aminopropiltriethoxissilano ou aminoetilaminopropiltrimethoxissilano foi adicionado em níveis entre 25 % e 125 % em peso
 15 com base no peso dos sólidos do elastômero na solução. Estes revestimentos foram usados para revestir substratos de borracha com base em borracha natural, Vamac®, e elastômero de fluorocarbono (Viton®). A aderência foi avaliada usando o teste de aderência de fita cortada hachurada (por General Motors spec GM9770P, método B). A aderência aos substratos de
 20 borracha Viton® e Vamac® foi excelente com nenhum tratamento superficial sobre os substratos. A aderência à borracha natural foi excelente após tratamento com Chemlok® 7701 (substituto de cloração). Estes revestimentos também passaram pelo teste de cura do revestimento por General Motors
 25 spec GM9770P, teste de atrito método A Q-tipicamente com nafta) e o Teste de Acondicionamento com nafta per Ford spec BN 107-01. O revestimento produz um acabamento de semi-brilho que é visualmente apelativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de borracha revestido caracterizado pelo fato de ter um revestimento aplicado como uma mistura de 2 partes e curado, o revestimento contém em uma primeira parte (A) um solvente orgânico, um polímero de formação de película flexível que apresenta uma T_g menor do que 0 °C, e de 0 a 20% de insaturação e contendo grupos funcionais co-reativos com um componente de cura, e
5 na segunda parte (B) de 25 a 150 partes em peso por cem partes em peso de dito polímero de formação de película, de um componente de cura de silano contendo pelo menos um grupo ligado de silicone que é co-reativo em
10 temperatura ambiente com o grupo funcional no polímero de formação de película, por meio do qual o revestimento curado apresenta pelo menos 100% de alongamento.

2. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação
15 1, caracterizado pelo fato de que dito componente de cura contém um grupo que carrega hidrogênio ativo ligado por silicone e dito polímero de formação de película contém um grupo pendente que é co-reativo com o grupo que carrega hidrogênio ativo em dito componente de cura.

3. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação
20 1, caracterizado pelo fato de que dito polímero de formação de película é um copolímero de dieno aleatório ou de bloco hidrogenado carboxilado tendo um peso molecular de cerca de 20.000 a 200.000 e dito componente de cura é um aminossilano.

4. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação
25 1, caracterizado pelo fato de que o revestimento contém de 20 partes a 150 partes em peso por 100 partes em peso de partículas de metal tendo um tamanho médio de partícula de 25 a 100 microns.

5. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação
30 1, caracterizado pelo fato de que dito polímero de formação de película é derivado de um monômero etilenicamente insaturado e um ácido carboxílico α,β -insaturado.

6. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação

1, caracterizado pelo fato de que dito grupo funcional em dito polímero de formação de película é selecionado do grupo consistindo em ácido sulfônico, derivados de ácido sulfônico, ácido clorossulfônico, um éter vinílico, éster vinílico, amina primária, amina secundária, amina terciária, ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico, ácidos monocarboxílicos derivativos parcial ou completamente por éster, ácidos dicarboxílicos derivativos parcial ou completamente por éster, anidrido de ácidos dicarboxílicos, imidas cíclicas de ácidos dicarboxílicos, e combinações destes, e em que dito componente de cura contém um grupo eletrofílico co-reativo com dito polímero de formação de película.

7. Composição de revestimento para revestir o artigo de borracha definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é um elastômero de dieno hidrogenado que compreende grupos funcionais de metilol.

8. Composição de revestimento para revestir o artigo de borracha definido na reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é um elastômero de dieno hidrogenado que compreende grupos funcionais de metilol fenólicos.

9. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é o produto de reação craqueado termicamente de uma HNBR funcionalizada por amina com um carbonato de diarila.

10. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dito formador de película compreende um terpolímero de etileno, acrilato de alquila C₁-C₄ e uma unidade monomérica de ácido carboxílico.

11. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dito formador de película compreende pelo menos 30 por cento molar de etileno, e de 10 a cerca de 70 por cento molar de maleato de monoetila.

12. Artigo de borracha revestido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é um copolímero

de bloco carboxilado derivado de um elastômero e selecionando do grupo consistindo em copolímeros de bloco de estireno-butadieno-estireno hidrogenados, e copolímero de bloco de estireno-isopreno-estireno hidrogenado.

5 13. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o elastômero de formação de película é um terpolímero de carboxilato acrílico de éster poli α -olefina-acrílico.

14. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é um polímero de nitrila butadieno hidrogenado contendo grupos hidroxila.

10 15. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película é uma mistura de butadieno de hidroxila hidrogenado e um formador de película selecionado do grupo consistindo em polietileno clorado modificado por carbóxi, polietileno clorado, poliepicloroidrina, ácido polietileno-acrílico, SBR, SBS, NBR, 15 SIBS, EPDM, EPM, poliacrilatos, poliisobutileno halogenado e óxido de polipropileno, e em que a proporção total de insaturação em dita mistura não é mais do que 10% total.

16. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película compreende grupos 20 hidroxila incorporados mediante o tratamento de um polímero de hidrocarboneto sob condições de ozonização para formar um polímero de hidrocarboneto saturado submetido a ozônio seguido pela redução do polímero de hidrocarboneto saturado submetido a ozônio.

17. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 25 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película contém grupos carboxila incorporados mediante o tratamento de um polímero de hidrocarboneto saturado sob condições de ozonização para formar um polímero de hidrocarboneto saturado submetido a ozônio seguido pela redução do polímero de hidrocarboneto saturado submetido a ozônio.

30 18. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito polímero de formação de película compreende duas ou mais α -monoolefinas, e um comonômero de dieno

não-conjugado e incorporados nestes estão os grupos funcionais selecionados do grupo consistindo em grupos carboxílicos, anidrido, epóxi, fosfóricos, sulfônicos, sulfonato, sulfinato, hidróxi, epóxi, isocianato, amina e oxazolina.

19. Artigo de borracha revestido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito formador de película compreende poliisobutileno terminado em hidróxi preparado pela introdução de grupos hidróxi nas posições terminais do isobutileno cationicamente polimerizado por desidrocloração, hidroboração e oxidação de poliisobutileno cloro-terminal.

20. Método para a formação de um artigo de borracha emissivo térmico caracterizado pelo fato de que compreende o revestimento de um elastômero moldado por pulverização, imersão ou pincelamento na superfície, uma base solvente, o revestimento de cura em temperatura ambiente compreendendo 20 partes a 150 partes em peso por 100 partes em peso de polímero de formação de película de partículas de metal tendo um tamanho médio de partícula de 25 a 100 microns, em mistura com 4 % a 25 % em peso de conteúdo de sólidos de um solvente orgânico, um polímero de formação de película funcionalizado flexível que apresenta uma T_g menor do que 0 °C, e de 0 a 20 % de insaturação e grupos co-reativos em temperatura ambiente com o curativo na parte (B), onde a parte (B) contém de 25 a 150 partes em peso por cem partes em peso de dito polímero de formação de película, de um curativo de silano contendo pelo menos um grupo ligado de silicone que é co-reativo com os grupos no polímero de formação de película, dito revestimento curado fornece mais do que ou igual a 100 % de alongamento.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que dito artigo elastomérico compreende um elastômero selecionado do grupo consistindo em borracha natural, borracha de estireno butadieno, borracha de polibutadieno, borracha de etileno propileno, borracha de etileno propileno dieno, borracha de poliisobutileno-isopreno, policloropreno e borracha de nitrila-butadieno.

22. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que dito polímero de formação de película é selecionado do

grupo consistindo em copolímero de etileno-acrílico e butadieno de nitrila hidrogenado carboxilado e dito agente de cura é selecionado do grupo consistindo em aminopropiltriethóxi silano, aminopropil trimetóxi silano, aminoetilaminopropiltriethóxi silano, aminoetilaminopropiltrimetóxi silano, 3-aminopropil triethóxi silano, 3-aminopropil trimetóxi silano, 3-aminopropil metil dimetóxi silano, 3-aminopropil metil dietóxi silano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetóxi silano, N-metil-3-aminopropil trimetóxi silano, N-fenil-3-aminopropil trimetóxi silano, bis(3-aminopropil) tetrametóxi e bis(3-aminopropil) tetraetóxi dissiloxano.

RESUMO

Patente de Invenção: **"ARTIGO DE BORRACHA REVESTIDO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO PARA REVESTIR ARTIGO DE BORRACHA E MÉTODO PARA A FORMAÇÃO DE ARTIGO DE BORRACHA EMISSIVO**
5 **TÉRMICO"**.

A presente invenção refere-se a um artigo revestido curado em temperatura ambiente onde o revestimento é semelhante a borracha, alongamento elevado, composição de revestimento curável pela ação de intempéries como uma mistura de duas partes, uma parte contendo uma solução
10 de um polímero de formação de película funcional, e a outra parte fornecendo o componente de cura. A estabilidade como uma solução de uma parte pré-misturada é limitada por até alguns meses. O formador da película curável e o componente de cura são misturados conjuntamente em um conteúdo total de sólidos de 4 % a 25 %. A viscosidade é menor do que 20.000 cps
15 (Brookfield) tal que o revestimento possa ser pulverizado, pincelado ou mergulhado para formar revestimentos finos de 0,001 a 0,020 mils. Os artigos de borracha revestidos contendo partículas condutoras de metal apresentam propriedades emissivas térmicas úteis para prolongar a vida de serviço dos artigos.