



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108480155 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810154972.4

(22)申请日 2012.12.28

(30)优先权数据

61/581,743 2011.12.30 US

(62)分案原申请数据

201280068535.1 2012.12.28

(71)申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

申请人 米其林研究和技术股份有限公司

德克萨斯A&M大学体系

(72)发明人 J·C·格兰朗 M·A·普寥洛

B·R·贝格曼 J·J·麦克休

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51)Int.Cl.

B05D 1/02(2006.01)

B05D 1/36(2006.01)

B05D 5/00(2006.01)

B05D 7/00(2006.01)

B05D 7/02(2006.01)

B32B 9/00(2006.01)

B32B 25/00(2006.01)

B32B 25/08(2006.01)

B32B 27/06(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/28(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/34(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

C08L 33/02(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

C08L 79/02(2006.01)

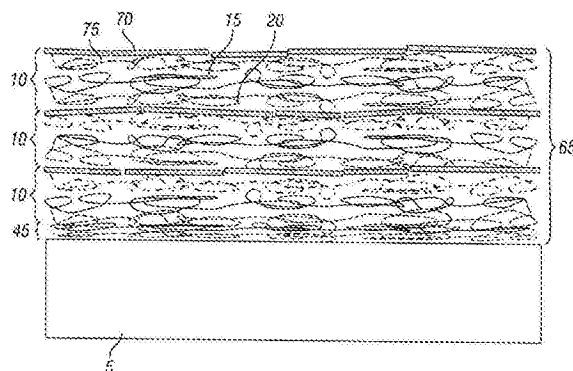
权利要求书3页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

来自多层薄膜的改进的内衬阻挡层

(57)摘要

本发明涉及来自多层薄膜的改进的内衬阻挡层。提供了一种轮胎以及制备所述轮胎的方法,所述轮胎具有涂层,所述涂层具有一个四层或多个四层。在一个实施例中,用于涂布橡胶基材的方法包括将橡胶基材暴露于第一阳离子溶液,以在橡胶基材上产生第一阳离子层。所述方法也包括将所述第一阳离子层暴露于第一阴离子溶液,以在第一阳离子层上产生第一阴离子层。另外,所述方法包括将所述第一阴离子层暴露于第二阳离子溶液,以在第一阴离子层上产生第二阳离子层。所述方法进一步包括将所述第二阳离子层暴露于第二阴离子溶液,以在第二阳离子层上产生第二阴离子层。四层包括第一阳离子层、第一阴离子层、第二阳离子层和第二阴离子层。所述涂层包括所述四层。



1. 一种用于涂布橡胶基材的方法,其包括:

A) 对所述橡胶基材喷雾包括第一阳离子材料的第一阳离子溶液,其中所述第一阳离子材料包括聚环氧乙烷,以在橡胶基材上产生包括聚环氧乙烷的第一阳离子层;

B) 对所述第一阳离子层喷雾第一阴离子溶液,以在第一阳离子层上产生第一阴离子层,其中所述第一阴离子溶液包括可成层材料并且其中可成层材料包括聚丙烯酸;

C) 对所述第一阴离子层喷雾包括第二阳离子材料的第二阳离子溶液,其中所述第二阳离子材料包括聚乙烯亚胺,以在第一阴离子层上产生包括聚乙烯亚胺的第二阳离子层;

D) 对所述第二阳离子层喷雾包括可成层材料的第二阴离子溶液,其中所述可成层材料包括钠蒙脱石,以在第二阳离子层上产生包括钠蒙脱石的第二阴离子层,其中四层包括第一阳离子层、第一阴离子层、第二阳离子层和第二阴离子层,且其中涂层包括所述四层;和

E) 在每个暴露步骤之间冲洗橡胶基材,以从橡胶基材、第一和第二阳离子层、第一和第二阴离子层去除液体中的全部或一部分,其中橡胶基材包括使用硫进行硫化的炭黑填充的天然橡胶配方;和

进一步包括调节所述第一阳离子溶液、所述第一阴离子溶液、所述第二阳离子溶液、所述第二阴离子溶液或它们的任意组合的pH,其中所述第一阴离子溶液和所述第二阴离子溶液的pH在约1至约7之间,并且其中所述第一阳离子溶液和所述第二阳离子溶液的pH在约3至约12之间。

2. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述第一阳离子溶液和第二阳离子溶液包含其他阳离子材料。

3. 根据权利要求2所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述阳离子材料包括聚合物、胶体粒子、纳米粒子,或它们的任意组合。

4. 根据权利要求3所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述聚合物包括阳离子聚合物、具有氢键的聚合物,或它们的任意组合。

5. 根据权利要求4所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述阳离子聚合物包括支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺、阳离子聚丙烯酰胺、阳离子聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(烯丙胺)、聚(烯丙胺)盐酸盐、聚(乙烯基胺)、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵),或它们的任意组合。

6. 根据权利要求4所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述具有氢键的聚合物包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚(乙烯基甲基醚)、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚烯丙胺、支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、它们的共聚物,或它们的任意组合。

7. 根据权利要求3所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述胶体粒子包括粘土、层状双氢氧化物、无机氢氧化物、硅基聚合物、低聚硅倍半氧烷、碳纳米管、石墨烯,或它们的任意组合。

8. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述第一阴离子溶液和第二阴离子溶液包含其他可成层材料。

9. 根据权利要求8所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述可成层材料包括阴离子聚合物、胶体粒子,或它们的任意组合。

10. 根据权利要求9所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述阴离子聚合物包括聚苯

乙烯磺酸酯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚(丙烯酸钠盐)、聚茴香脑磺酸钠盐、聚(乙烯基磺酸钠盐),或它们的任意组合。

11. 根据权利要求9所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述胶体粒子包括粘土、胶体二氧化硅、无机氢氧化物、硅基聚合物、低聚硅倍半氧烷、碳纳米管、石墨烯,或它们的任意组合。

12. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述橡胶基材还包括设置于所述橡胶基材与所述第一阳离子层之间的底漆层。

13. 根据权利要求12所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述底漆层包括双层,其中所述双层包括第一底漆层和第二底漆层,所述第一底漆层包括阳离子层,所述第二底漆层包括阴离子层。

14. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其还包括重复步骤A)、B)、C)和D)以产生多个四层,其中所述涂层包括所述多个四层。

15. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其还包括调节所述第一阴离子溶液、第一阳离子溶液、第二阴离子溶液、第二阳离子溶液或它们的任意组合的pH。

16. 根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中所述橡胶基材构成轮胎的一部分。

17. 一种轮胎,其包括:

包括二氧化钛和四层的橡胶基材,其中所述四层包括包含聚环氧乙烷的第一阳离子层、包括聚丙烯酸的第一阴离子层、包括聚乙烯亚胺的第二阳离子层和包括钠蒙脱石的第二阴离子层,其中聚环氧乙烷层通过喷雾方法沉积,其中所述第一阳离子层设置于所述橡胶基材与所述第一阴离子层之间,其中聚丙烯酸通过喷雾方法沉积,所述第一阴离子层设置于所述第一阳离子层与所述第二阳离子层之间,其中聚乙烯亚胺层通过喷雾方法沉积,所述第二阳离子层设置于所述第一阴离子层与所述第二阴离子层之间,其中钠蒙脱石层通过喷雾方法沉积,其中橡胶基材包括使用硫进行硫化的炭黑填充的天然橡胶配方,进一步包括调节所述第一阳离子溶液、所述第一阴离子溶液、所述第二阳离子溶液、所述第二阴离子溶液或它们的任意组合的pH,其中所述第一阴离子溶液和所述第二阴离子溶液的pH在约1至约7之间,并且其中所述第一阳离子溶液和所述第二阳离子溶液的pH在约3至约12之间。

18. 一种用于涂布橡胶基材的方法,其包括:

A) 对所述橡胶基材喷雾包括包含聚丙烯酸的可成层材料的第一阴离子溶液,以在所述橡胶基材上产生包括聚丙烯酸的第一阴离子层;

B) 对所述第一阴离子层喷雾包括包含聚环氧乙烷的阳离子材料的第一阳离子溶液,以在所述第一阴离子层上产生包括聚环氧乙烷的第一阳离子层;

C) 对所述第一阳离子层喷雾包括包含钠蒙脱石的可成层材料的第二阴离子溶液,以在所述第一阳离子层上产生包括钠蒙脱石的第二阴离子层;和

D) 对所述第二阴离子层喷雾包括包含聚乙烯亚胺的阳离子材料的第二阳离子溶液,以在所述第二阴离子层上产生包括聚乙烯亚胺的第二阳离子层,其中四层包括第一阴离子层、第一阳离子层、第二阴离子层和第二阳离子层,且其中涂层包括所述四层;和

E) 在每个暴露步骤之间冲洗橡胶基材,以从橡胶基材、第一和第二阳离子层、第一和第二阴离子层去除液体中的全部或一部分,其中橡胶基材包括使用硫进行硫化的炭黑填充的

天然橡胶配方;和

进一步包括调节所述第一阳离子溶液、所述第一阴离子溶液、所述第二阳离子溶液、所述第二阴离子溶液或它们的任意组合的pH,其中所述第一阴离子溶液和所述第二阴离子溶液的pH在约1至约7之间,并且其中所述第一阳离子溶液和所述第二阳离子溶液的pH在约3至约12之间。

19.根据权利要求1所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中经涂布的橡胶基材具有约 $0.03\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{天}\cdot\text{atm})$ 至约 $100\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{天}\cdot\text{atm})$ 之间的气体传输速率。

20.根据权利要求18所述的用于涂布橡胶基材的方法,其中经涂布的橡胶基材具有约 $0.03\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{天}\cdot\text{atm})$ 至约 $100\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{天}\cdot\text{atm})$ 之间的气体传输速率。

来自多层薄膜的改进的内衬阻挡层

[0001] 本申请是申请号为201280068535.1,申请日为2012年12月28日,发明名称为“来自多层薄膜的改进的内衬阻挡层”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及气体阻挡层的领域,更具体地涉及用于轮胎的气体阻挡层的领域。

背景技术

[0003] 具有对气体和蒸气的阻挡层的薄层是许多应用(如轮胎)中的关键部件。例如,持续需要改进的轮胎阻挡层性能。常规轮胎通常由橡胶组成,并包括内衬。常规轮胎的缺点包括内衬的渗透性。这种渗透性可允许氧气迁移通过轮胎胎体至钢带束层,这可促进钢带束层的氧化。另外的缺点包括效率低的空气保留。例如,常规轮胎可在一段时间内随着使用而损失空气压力,这可能增加轮胎的滚动阻力。

[0004] 因此,需要改进的轮胎。还进一步需要轮胎的增加的空气保留。

发明内容

[0005] 本领域的这些和其他需要通过用于涂布橡胶基材的方法在一个实施例中得以解决。所述方法包括将橡胶基材暴露于第一阳离子溶液,以在橡胶基材上产生第一阳离子层。所述方法也包括将所述第一阳离子层暴露于第一阴离子溶液,以在第一阳离子层上产生第一阴离子层。另外,所述方法包括将所述第一阴离子层暴露于第二阳离子溶液,以在第一阴离子层上产生第二阳离子层。所述方法进一步包括将所述第二阳离子层暴露于第二阴离子溶液,以在第二阳离子层上产生第二阴离子层。四层(quadlayer)包括第一阳离子层、第一阴离子层、第二阳离子层和第二阴离子层。涂层包括所述四层。

[0006] 本领域的这些和其他需要通过具有橡胶基材的轮胎在另一实施例中得以解决,所述橡胶基材具有四层。所述四层具有第一阳离子层。所述四层也具有第一阴离子层,且所述第一阳离子层设置于所述橡胶基材与所述第一阴离子层之间。另外,所述四层具有第二阳离子层,且所述第一阴离子层设置于所述第一阳离子层与所述第二阳离子层之间。此外,所述四层具有第二阴离子层,且所述第二阳离子层设置于所述第一阴离子层与所述第二阴离子层之间。

[0007] 另外,本领域的这些和其他需要通过用于涂布橡胶基材的方法而得以解决。所述方法包括将橡胶基材暴露于阴离子溶液,以在橡胶基材上产生第一阴离子层。所述方法也包括将所述第一阴离子层暴露于第一阳离子溶液,以在第一阴离子层上产生第一阳离子层。所述方法进一步包括将所述第一阳离子层暴露于第二阴离子溶液,以在第一阳离子层上产生第二阴离子层。另外,所述方法包括将所述第二阴离子层暴露于第二阳离子溶液,以在第二阴离子层上产生第二阳离子层。四层包括第一阴离子层、第一阳离子层、第二阴离子层和第二阳离子层。涂层包括所述四层。

[0008] 前述相当广泛地概述了本发明的特征和技术优点,以可更好地理解之后的具体实

施方式。本发明的另外的特征和优点将在形成本发明的权利要求书的主题的下文描述,本领域技术人员应了解,所公开的概念和具体实施例可易于用作修改或设计用于进行本发明的相同目的的其他实施例的基础。本领域技术人员也应该认识到,这种等同的实施例不偏离如所附权利要求书中所述的本发明的精神和范围。

附图说明

[0009] 对于本发明的优选实施例的详细描述,现在参照所附附图,其中:

[0010] 图1示出了橡胶基材上的四层的一个实施例;

[0011] 图2示出了四层、橡胶基材和底漆层的一个实施例;

[0012] 图3示出了三个四层和橡胶基材的一个实施例;

[0013] 图4示出了随四层的数量而变化的厚度;

[0014] 图5示出了随四层的数量而变化的氧气传输速率;且

[0015] 图6示出了涂层的弹性的图像。

具体实施方式

[0016] 在一个实施例中,多层薄膜涂布方法通过在基材上交替沉积带正电和带负电的层而提供了具有气体传输阻滞剂涂层的橡胶基材。在实施例中,多层薄膜涂布方法提供了两对正电层和负电层,所述两对构成四层。实施例包括在橡胶基材上产生多个四层的多层薄膜涂布方法。不限制地,四层可提供所需的产率。此外,不限制地,多个四层提供了对气体和蒸气传输通过橡胶基材的所需阻滞。正电层和负电层可具有任何所需的厚度。在实施例中,每个层为约0.5纳米至约100纳米之间厚,或者约1纳米至约100纳米之间厚,或者约0.5纳米至约10纳米之间厚。在多层薄膜涂布方法的一些实施例中,正电层中的一个或多个为中性的而非带正电的。

[0017] 可使用多层薄膜涂布方法涂布任何所需的橡胶基材。不限制地,合适的橡胶的例子包括天然橡胶和合成橡胶。在一个实施例中,天然橡胶包括聚异戊二烯。在实施例中,合成橡胶包括聚氯丁烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈丁二烯共聚物、乙烯丙烯-二烯橡胶、聚硫橡胶、腈橡胶、有机硅、聚氨酯、丁基橡胶,或它们的任意组合。在一个实施例中,合成橡胶包括丁基橡胶。在一些实施例中,橡胶包括使用硫进行硫化的炭黑填充的天然橡胶配方。

[0018] 带负电(阴离子)层包括可成层材料。可成层材料包括阴离子聚合物、胶体粒子,或它们的任意组合。不限制地,合适的阴离子聚合物的例子包括聚苯乙烯磺酸酯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚(丙烯酸钠盐)、聚茴香脑磺酸钠盐、聚(乙烯基磺酸钠盐),或它们的任意组合。另外,不限制地,胶体粒子包括有机和/或无机材料。此外,不限制地,胶体粒子的例子包括粘土、胶体二氧化硅、无机氢氧化物、硅基聚合物、低聚硅倍半氧烷、碳纳米管、石墨烯,或它们的任意组合。可使用适合用于阴离子溶液中的任意类型的粘土。不限制地,合适的粘土包括钠蒙脱石、水辉石、皂石、怀俄明膨润土、埃洛石,或它们的任意组合。在一个实施例中,粘土为钠蒙脱石。可使用可提供对气体或蒸气传输的阻滞性的任意无机氢氧化物。在一个实施例中,无机氢氧化物包括氢氧化铝、氢氧化镁,或它们的任意组合。

[0019] 带正电(阳离子)层包括阳离子材料。在一些实施例中,一个或多个阳离子层为中性的。阳离子材料包括聚合物、胶体粒子、纳米粒子,或它们的任意组合。聚合物包括阳离子

聚合物、具有氢键的聚合物,或它们的任意组合。不限制地,合适的阳离子聚合物的例子包括支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺、阳离子聚丙烯酰胺、阳离子聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(烯丙胺)、聚(烯丙胺)盐酸盐、聚(乙烯基胺)、聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵),或它们的任意组合。不限制地,合适的具有氢键的聚合物包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚(乙烯基甲基醚)、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚烯丙胺、支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、它们的共聚物,或它们的任意组合。在实施例中,具有氢键的聚合物为中性聚合物。另外,不限制地,胶体粒子包括有机和/或无机材料。此外,不限制地,胶体粒子的例子包括粘土、层状双氢氧化物、无机氢氧化物、硅基聚合物、低聚硅倍半氧烷、碳纳米管、石墨烯,或它们的任意组合。不限制地,合适的层状双氢氧化物的例子包括水滑石、镁LDH、铝LDH,或它们的任意组合。

[0020] 在实施例中,通过任何合适的方法将正电(或中性)层和负电层沉积于橡胶基材上。实施例包括通过任何合适的液体沉积方法将正电(或中性)层和负电层沉积于橡胶基材上。不限制地,合适的方法的例子包括浴涂布(bath coating)、喷涂、槽缝式涂布、旋涂、幕式涂布、凹版式涂布、逆向辊涂布、罗拉刮刀(即间隙)涂布、计量(Meyer)杆涂布、气刀涂布,或它们的任意组合。浴涂布包括浸渍或浸入。在一个实施例中,通过浴沉积正电(或中性)层和负电层。在其他实施例中,通过喷雾沉积正电层和负电层。

[0021] 图1示出了具有四层10的涂层65的橡胶基材5的一个实施例。在制备图1所示的经涂布的橡胶基材5的一个实施例中,多层薄膜涂布方法包括将橡胶基材5暴露于阳离子混合物中的阳离子分子,以在橡胶基材5上产生第一阳离子层25。阳离子混合物含有第一层阳离子材料20。在一个实施例中,第一层阳离子材料20为带正电的或中性的。在实施例中,第一层阳离子材料20为中性的。在一些实施例中,第一层阳离子材料20为具有中性电荷的具有氢键的聚合物。实施例包括包含环氧乙烷的第一层阳离子材料20。不限制地,包含中性材料(即环氧乙烷)的第一层阳离子材料20可提供所需的产率。在这种实施例中,橡胶基材5为带负电的或中性的。实施例包括具有负电荷的橡胶基材5。不限制地,带负电的橡胶基材5提供所需的粘附力。阳离子混合物包括第一层阳离子材料20的水溶液。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第一层阳离子材料20和水。在其他实施例中,第一层阳离子材料20可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如水、甲醇等)。溶液也可含有与聚合物组合的胶体粒子,或单独的胶体粒子,如果带正电的话。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第一层阳离子材料20至约1.50wt%第一层阳离子材料20,或者约0.01wt%第一层阳离子材料20至约2.00wt%第一层阳离子材料20,又或者约0.001wt%第一层阳离子材料20至约20.0wt%第一层阳离子材料20。在实施例中,可将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第一阳离子层25。在实施例中,将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。不限制地,橡胶基材5对阳离子混合物的暴露时间和第一层阳离子材料20在阳离子混合物中的浓度影响第一阳离子层25的厚度。例如,第一层阳离子材料20的浓度越高,暴露时间越长,则通过多层薄膜涂布方法产生的第一阳离子层25越厚。

[0022] 在实施例中,在形成第一阳离子层25之后,多层薄膜涂布方法包括从阳离子混合物中移出具有产生的第一阳离子层25的橡胶基材5,然后将具有第一阳离子层25的橡胶基

材5暴露于阴离子混合物中的阴离子分子,以在第一阳离子层25上产生第一阴离子层30。阴离子混合物含有第一层可成层材料15。不限制地,正电或中性第一阳离子层25吸引阴离子分子,以形成第一阳离子层25和第一阴离子层30的阳离子(或中性)-阴离子对。阴离子混合物包括第一层可成层材料15的水溶液。在一个实施例中,第一层可成层材料15包括聚丙烯酸。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第一层可成层材料15和水。第一层可成层材料15也可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如乙醇、甲醇等)。阴离子聚合物和胶体粒子的组合可存在于水溶液中。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第一层可成层材料15至约1.50wt%第一层可成层材料15,或者约0.01wt%第一层可成层材料15至约2.00wt%第一层可成层材料15,又或者约0.001wt%第一层可成层材料15至约20.0wt%第一层可成层材料15。在实施例中,可将具有第一阳离子层25的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第一阴离子层30。在实施例中,将具有第一阳离子层25的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。不限制地,具有第一阳离子层25的橡胶基材5对阴离子混合物的暴露时间和第一层可成层材料15在阴离子混合物中的浓度影响第一阴离子层30的厚度。例如,第一层可成层材料15的浓度越高,暴露时间越长,则通过多层薄膜涂布方法产生的第一阴离子层30越厚。

[0023] 在如图1进一步显示的实施例中,在形成第一阴离子层30之后,多层薄膜涂布方法包括从阴离子混合物中移出具有产生的第一阳离子层25和第一阴离子层30的橡胶基材5,然后将具有第一阳离子层25和第一阴离子层30的橡胶基材5暴露于阳离子混合物中的阳离子分子,以在第一阴离子层30上产生第二阳离子层35。阳离子混合物含有第二层阳离子材料75。在一个实施例中,第二层阳离子材料75为带正电的或中性的。在实施例中,第二层阳离子材料75为正电的。在一些实施例中,第二层阳离子材料75包含聚乙烯亚胺。阳离子混合物包括第二层阳离子材料75的水溶液。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第二层阳离子材料75和水。在其他实施例中,第二层阳离子材料75可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如水、甲醇等)。溶液也可含有与聚合物组合的胶体粒子,或单独的胶体粒子,如果带正电的话。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第二层阳离子材料75至约1.50wt%第二层阳离子材料75,或者约0.01wt%第二层阳离子材料75至约2.00wt%第二层阳离子材料75,又或者约0.001wt%第二层阳离子材料75至约20.0wt%第二层阳离子材料75。在实施例中,可将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第二阳离子层35。在实施例中,将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。

[0024] 在实施例中,在形成第二阳离子层35之后,多层薄膜涂布方法包括从阳离子混合物中移出具有产生的第一阳离子层25、第一阴离子层30和第二阳离子层35的橡胶基材5,然后将具有第一阳离子层25、第一阴离子层30和第二阳离子层35的橡胶基材5暴露于阴离子混合物中的阴离子分子,以在第二阳离子层35上产生第二阴离子层40。阴离子混合物含有第二层可成层材料70。不限制地,正电或中性第二阳离子层35吸引阴离子分子,以形成第二阳离子层35和第二阴离子层40的阳离子(或中性)-阴离子对。阴离子混合物包括第二层成

层材料70的水溶液。在一个实施例中,第二层可成层材料70包括粘土。实施例包括包含钠蒙脱石的粘土。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第二层可成层材料70和水。第二层可成层材料70也可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如乙醇、甲醇等)。阴离子聚合物和胶体粒子的组合可存在于水溶液中。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第二层可成层材料70至约1.50wt%第二层可成层材料70,或者约0.01wt%第二层可成层材料70至约2.00wt%第二层可成层材料70,又或者约0.001wt%第二层可成层材料70至约20.0wt%第二层可成层材料70。在实施例中,可将具有第一阳离子层25、第一阴离子层30和第二阳离子层35的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第二阴离子层40。在实施例中,将具有第一阳离子层25、第一阴离子层30和第二阳离子层35的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。因此,四层10在橡胶基材5上产生。在其中橡胶基材5具有一个四层10的如图1所示的实施例中,涂层65包括四层10。在实施例中,四层10包括第一阳离子层25、第一阴离子层30、第二阳离子层35和第二阴离子层40。

[0025] 在如图2所示的一个实施例中,涂层65也包括底漆层45。底漆层45设置于橡胶基材5与四层10的第一阳离子层25之间。底漆层45可具有任意数量的层。邻近橡胶基材5的底漆层45的层具有吸引至橡胶基材5的电荷,邻近第一阳离子层25的底漆层45的层具有吸引至第一阳离子层25的电荷。在如图2所示的实施例中,底漆层45为具有第一底漆层80和第二底漆层85的双层。在这种实施例中,第一底漆层80为包括第一底漆层材料60的阳离子层(或者中性),第二底漆层85为包括第二底漆层材料90的阴离子层。第一底漆层材料60包括阳离子材料。在一个实施例中,第一底漆层材料60包括聚乙烯亚胺。第二底漆层材料90包括可成层材料。在一个实施例中,第二底漆层材料90包括聚丙烯酸。在其他实施例中(未显示),底漆层45具有超过一个双层。

[0026] 在如图2所示的另外的实施例中,多层薄膜涂布方法包括将橡胶基材5暴露于阳离子混合物中的阳离子分子,以在橡胶基材5上产生第一底漆层80。阳离子混合物含有第一底漆层材料60。在一个实施例中,第一底漆层材料60为带正电的或中性的。在实施例中,阳离子混合物包括第一底漆层材料60的水溶液。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第一底漆层材料60和水。在其他实施例中,第一底漆层材料60可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如水、甲醇等)。溶液也可含有与聚合物组合的胶体粒子,或单独的胶体粒子,如果带正电的话。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第一底漆层材料60至约1.50wt%第一底漆层材料60,或者约0.01wt%第一底漆层材料60至约2.00wt%第一底漆层材料60,又或者约0.001wt%第一底漆层材料60至约20.0wt%第一底漆层材料60。在实施例中,可将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第一底漆层80。在实施例中,将橡胶基材5暴露于阳离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。

[0027] 在如图2所示的实施例中,在形成第一底漆层80之后,多层薄膜涂布方法包括从阳离子混合物中移出具有产生的第一底漆层80的橡胶基材5,然后将具有第一底漆层80的橡胶基材5暴露于阴离子混合物中的阴离子分子,以在第一底漆层80上产生第二底漆层85。阴

离子混合物含有第二底漆层材料90。阴离子混合物包括第二底漆层材料90的水溶液。水溶液可通过任何合适的方法制得。在实施例中,水溶液包含第二底漆层材料90和水。第二底漆层材料90也可溶解于混合溶剂中,其中溶剂中的一者为水,另一溶剂可与水溶混(例如乙醇、甲醇等)。阴离子聚合物和胶体粒子的组合可存在于水溶液中。可使用任何合适的水。在实施例中,水为去离子水。在一些实施例中,水溶液可包含约0.05wt%第二底漆层材料90至约1.50wt%第二底漆层材料90,或者约0.01wt%第二底漆层材料90至约2.00wt%第二底漆层材料90,又或者约0.001wt%第二底漆层材料90至约20.0wt%第二底漆层材料90。在实施例中,可将具有第一底漆层80的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到任何合适的时间段,以产生第二底漆层85。在实施例中,将具有第一底漆层80的橡胶基材5暴露于阴离子混合物达到约1秒至约20分钟,或者约1秒至约200秒,或者约10秒至约200秒,又或者约瞬间至约1,200秒。然后从阴离子混合物中移出具有底漆层45的橡胶基材5,随后进行多层薄膜涂布方法以产生四层10。

[0028] 在如图3所示的实施例中,重复暴露步骤,具有四层10的基材5持续暴露于阳离子混合物和随后的阴离子混合物,以产生具有多个四层10的涂层65。对阳离子混合物和随后的阴离子混合物的重复暴露可持续,直至产生所需数量的四层10。涂层65可具有任何足够数量的四层10,以提供给橡胶基材5所需的对气体或蒸气传输的阻滞。在一个实施例中,涂层65具有约1个四层10至约40个四层10之间,或者约1个四层10至约1,000个四层10之间。

[0029] 在一个实施例中,多层薄膜涂布方法以约0.1%至约100%之间,或者约1%至约10%之间的产率提供经涂布的橡胶基材5(例如包括涂层65)。另外,实施例包括提供经涂布的橡胶基材5的多层薄膜涂布方法,所述经涂布的橡胶基材5具有约0.03cc/(m²*天*atm)至约100cc/(m²*天*atm)之间,或者约0.3cc/(m²*天*atm)至约100cc/(m²*天*atm)之间,或者约3cc/(m²*天*atm)至约30cc/(m²*天*atm)之间的气体传输速率。

[0030] 应了解,多层薄膜涂布方法不限于暴露于阳离子混合物,之后暴露于阴离子混合物。在其中橡胶基材5带正电的实施例中,多层薄膜涂布方法包括将橡胶基材5暴露于阴离子混合物,之后暴露于阳离子混合物。在这种实施例(未显示)中,将第一阴离子层30沉积于橡胶基材5上,且第一阳离子层25沉积于第一阴离子层30上,将第二阴离子层40沉积于第一阳离子层25上,之后将第二阳离子层35沉积于第二阴离子层40上以产生四层10,重复所述步骤直至涂层65具有所需厚度。在其中橡胶基材5具有中性电荷的实施例中,多层薄膜涂布方法可包括起始于暴露于阳离子混合物,之后暴露于阴离子混合物,或者可包括起始于暴露于阴离子混合物,之后暴露于阳离子混合物。

[0031] 在实施例(未显示)中,一个或超过一个阳离子层(即第一阳离子层25、第二阳离子层35、底漆层45中的阳离子层)可由超过一种类型的阳离子材料组成。在一个实施例(未显示)中,一个或超过一个阴离子层(即第一阴离子层30、第二阴离子层40、底漆层45中的阴离子层)可由超过一种类型的阴离子材料组成。在一些实施例中,一个或多个阳离子层由相同的材料组成,和/或阴离子层中的一个或多个由相同的阴离子材料组成。应了解,涂层65不限于一种可成层材料,而是可包括超过一种可成层材料和/或超过一种阳离子材料。

[0032] 在一些实施例中,多层薄膜涂布方法包括在每个(或者超过一个)暴露步骤(即暴露于阳离子混合物的步骤或暴露于阴离子混合物的步骤)之间冲洗橡胶基材5。例如,在橡胶基材5从暴露于阳离子混合物中移出之后,冲洗具有第一阳离子层25的橡胶基材5,然后

将所述橡胶基材5暴露于阴离子混合物。在一些实施例中,在暴露于相同或另一阳离子和/或阴离子混合物之前,冲洗四层10。在一个实施例中,冲洗涂层65。通过适用于从橡胶基材5和任意层去除离子液体中的全部或一部分的任意冲洗液体完成冲洗。在实施例中,冲洗液体包括去离子水、甲醇或它们的任意组合。在一个实施例中,冲洗液体为去离子水。可冲洗层达到任何合适的时间段,以去除离子液体中的全部或一部分。在一个实施例中,冲洗层达到约5秒至约5分钟的时间段。在一些实施例中,在暴露步骤中的一部分之后冲洗层。

[0033] 在实施例中,多层薄膜涂布方法包括在每个(或者超过一个)暴露步骤(即暴露于阳离子混合物的步骤或暴露于阴离子混合物的步骤)之间干燥橡胶基材5。例如,在橡胶基材5从暴露于阳离子混合物中移出之后,干燥具有第一阳离子层25的橡胶基材5,然后将所述橡胶基材5暴露于阴离子混合物。在一些实施例中,在暴露于相同或另一阳离子和/或阴离子混合物之前,干燥四层10。在一个实施例中,干燥涂层65。通过将干燥气体应用于橡胶基材5而完成干燥。干燥气体可包括适用于从橡胶基材5去除液体中的全部或一部分的任何气体。在实施例中,干燥气体包括空气、氮气,或它们的任意组合。在一个实施例中,干燥气体为空气。在一些实施例中,空气为经过滤的空气。干燥可进行任何合适的时间段,以从层、四层10和/或涂层65去除液体中的全部或一部分。在一个实施例中,干燥约5秒至约500秒的时间段。在其中多层薄膜涂布方法包括在暴露步骤之后冲洗的一个实施例中,在冲洗之后并在暴露于下一暴露步骤之前干燥层。在可选择的实施例中,干燥包括将热源应用于层、四层10和/或涂层65。例如,在一个实施例中,将橡胶基材5设置于烘箱中达到足以从层去除液体中的全部或一部分的时间。在一些实施例中,直至已沉积所有的层时才进行干燥作为使用前的最终步骤。

[0034] 在一些实施例(未显示)中,可将添加剂添加至涂层65中的橡胶基材5中。在实施例中,添加剂可与可成层材料一起在阴离子混合物中混合。在其他实施例中,添加剂可设置于不包含可成层材料的阴离子混合物中。在一些实施例中,涂层65具有一个或多个添加剂的层。在实施例中,添加剂为阴离子材料。添加剂可用于任何所需目的。例如,添加剂可用于保护橡胶基材5免于紫外光或用于耐磨性。对于紫外光保护,可使用适用于防护紫外光和用于涂层65中的任何带负电的材料。在一个实施例中,用于紫外保护的合适的添加剂的例子包括二氧化钛或它们的任意组合。在实施例中,添加剂为二氧化钛。对于耐磨性,可使用适用于耐磨性和用于涂层65中的任何添加剂。在实施例中,用于耐磨性的合适的添加剂的例子包括交联剂。可使用适于与橡胶一起使用的任何交联剂。在一个实施例中,交联剂包括二醛。交联剂的例子包括戊二醛、溴代烷烃,或它们的任意组合。交联剂可用于交联阴离子层和/或阳离子层(即第一阳离子层25和第一阴离子层30)。在一个实施例中,将具有涂层65的橡胶基材5暴露于阴离子混合物中的添加剂。

[0035] 在一些实施例中,调节阴离子和/或阳离子溶液的pH。不希望受限于理论,降低阳离子溶液的pH会降低涂层65的生长。此外,不希望受限于理论,由于阳离子溶液在降低的pH值下可具有高的电荷密度,这可导致聚合物主链排斥自身而成为平直状态,因此可降低涂层65生长。在一些实施例中,增加pH以增加涂层65生长并产生更厚的涂层65。不受限于理论,阳离子混合物中更低的电荷密度提供了增加的卷曲聚合物。可通过任何合适的方式调节pH,例如通过添加酸或碱。在一个实施例中,阴离子溶液的pH为约0至约14之间,或者约1至约7之间。实施例包括约0至约14之间,或者约3至约12之间的阳离子溶液的pH。

[0036] 阴离子和阳离子混合物中的暴露步骤可在任何合适的温度下发生。在一个实施例中,暴露步骤在环境温度下发生。在一些实施例中,涂层65为光学透明的。

[0037] 在一个实施例中,橡胶基材5可构成轮胎的橡胶部分中的一部分或全部。在这种实施例中,涂层65可提供限制气体(即氧气)、蒸气和/或化学品通过轮胎的阻挡层。具有涂层65的橡胶基材5可用于轮胎的任何合适的部分,例如但不限于胎体、内衬等。在一个实施例中,轮胎的胎体包括具有涂层65的橡胶基材5。

[0038] 为了进一步说明本发明的各种示例性实施例,提供如下实例。

[0039] 实例1

[0040] 材料。天然钠蒙脱石(MMT)(CLOISITE® NA+,其为南部粘土产品公司(Southern Clay Products, Inc.)的注册商标)粘土按原样使用。单独的MMT薄片具有在去离子水中的负表面电荷、 2.86g/cm^3 的报道密度、 1nm 的厚度和 ≥ 200 的标称纵横比(l/d)。支链聚乙烯亚胺(PEI)($M_w=25,000\text{g/mol}$ 和 $M_n=10,000\text{g/mol}$)、聚环氧乙烷(PEO)($M_w=4,000,000\text{g/mol}$)和聚丙烯酸(PAA)(在水中 $35\text{wt.}\%$, $M_w=100,000\text{g/mol}$)购自西格玛-奥德里奇公司(威斯康辛州密尔沃基)(Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)),并按原样使用。 $500\mu\text{m}$ 厚的单面抛光的硅晶片购自大学晶片公司(马萨诸塞州南波士顿)(University Wafer (South Boston, MA)),并用作用于经由椭圆光度法的膜生长表征的反射基材。

[0041] 膜制备。所有的膜沉积混合物使用来自DIRECT-Q®5超纯水系统的 $18.2\text{M}\Omega$ 去离子水制得,并滚动一天(24h)以获得均匀性。DIRECT-Q®为密理博公司(Millipore Corporation)的注册商标。在沉积之前,使用 1.0M HCl将PEI的 $0.1\text{wt.}\%$ 水溶液的pH改变至10或3,使用 1.0M HCl将PEO的 $0.1\text{wt.}\%$ 水溶液的pH改变至3,使用 1.0M HCl将PAA的 $0.2\text{wt.}\%$ 水溶液的pH改变至3,使用 1.0M HCl将MMT的 $2.0\text{wt.}\%$ 水悬浮体的pH改变至3。在用水、丙酮和再一次水冲洗晶片之前,将硅晶片piranha处理30分钟,并在沉积之前最终用过滤空气干燥硅晶片。橡胶基材用去离子水冲洗,浸入在 40°C 下的在水浴中的 $40\text{wt.}\%$ 丙醇达5分钟,用RT的在水中的 $40\text{wt.}\%$ 丙醇冲洗,用去离子水冲洗,用过滤空气干燥,并在每一面上等离子体清洁达5分钟。然后将每个经适当处理的基材浸入pH 10下的PEI溶液中达5分钟,用去离子水冲洗,并用过滤空气干燥。当接下来将基材浸入PAA溶液中时,遵循相同的工序。一旦沉积所述初始双层,当将基材浸入PEO溶液,随后浸入PAA溶液、随后浸入pH 3下的PEI溶液和最后浸入MMT悬浮体中时,重复如上工序(对于聚合物溶液,使用5秒浸入时间,对于MMT悬浮体,使用1分钟浸入时间),直至获得所需数量的PEO/PAA/PEI/MMT的四层。使用自制机械浸入系统制备所有的膜。

[0042] 膜表征。使用ALPHA-SE®椭偏仪测量每一个至每五个四层(在硅晶片上)的膜厚度。ALPHA-SE®为J.A.伍拉姆公司(J.A. Woollam Co., Inc.)的注册商标。在 $0\%\text{RH}$ 下使用Oxtran 2/21ML仪器,根据ASTM D-3985由膜康公司(Mocon, Inc.)进行OTR测试。

[0043] 根据结果,图4示出了当沉积于硅晶片上并经由椭圆光度法测量时,厚度随四层PEO/PAA/PEI/MMT的数量的变化。图5示出了当沉积于 1mm 厚的橡胶板上时,氧气传输速率(OTR)随PEO/PAA/PEI/MMT的四层的数量的变化的结果。图6示出了涂层的弹性,左边的图像为在橡胶上 10QL ,右边的图像为以 20 英寸/分钟拉伸至 30% 应变的同一涂层。该右边图像未显示大龟裂的迹象,并揭示了涂层对拉伸橡胶表面的适形性。

[0044] 尽管已详细描述本发明及其优点,但应了解,在不偏离如所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围的情况下,可在本文进行各种改变、替换和变化。

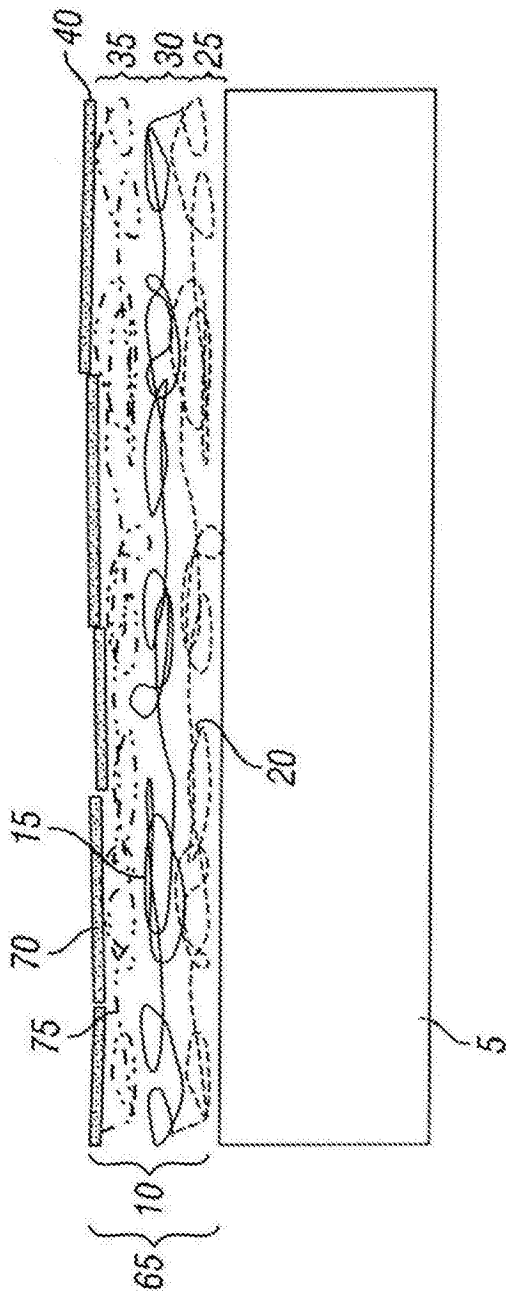


图1

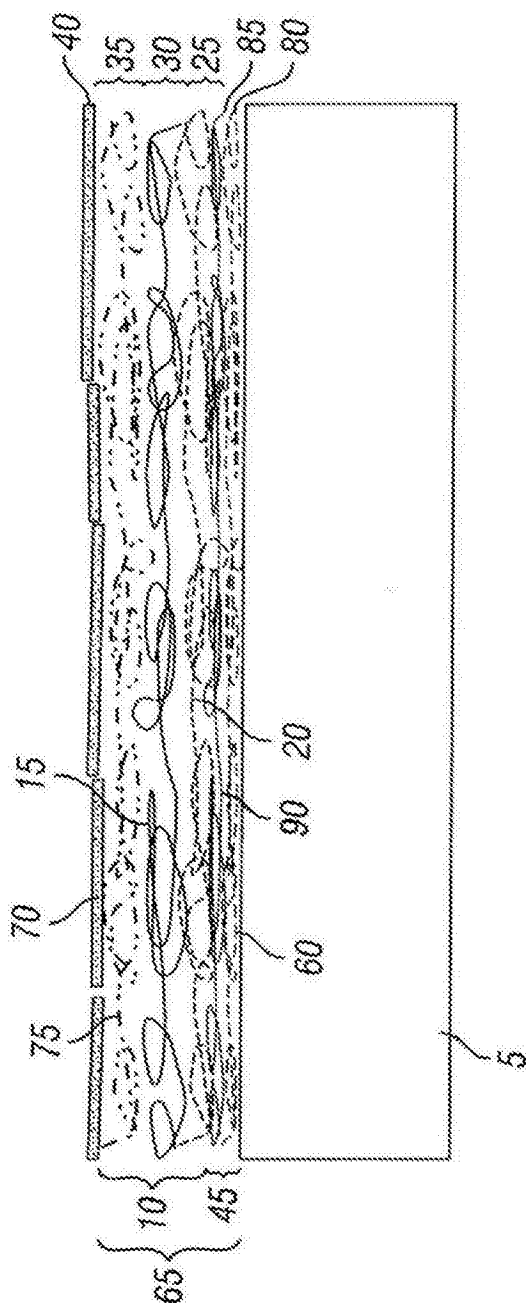


图 2

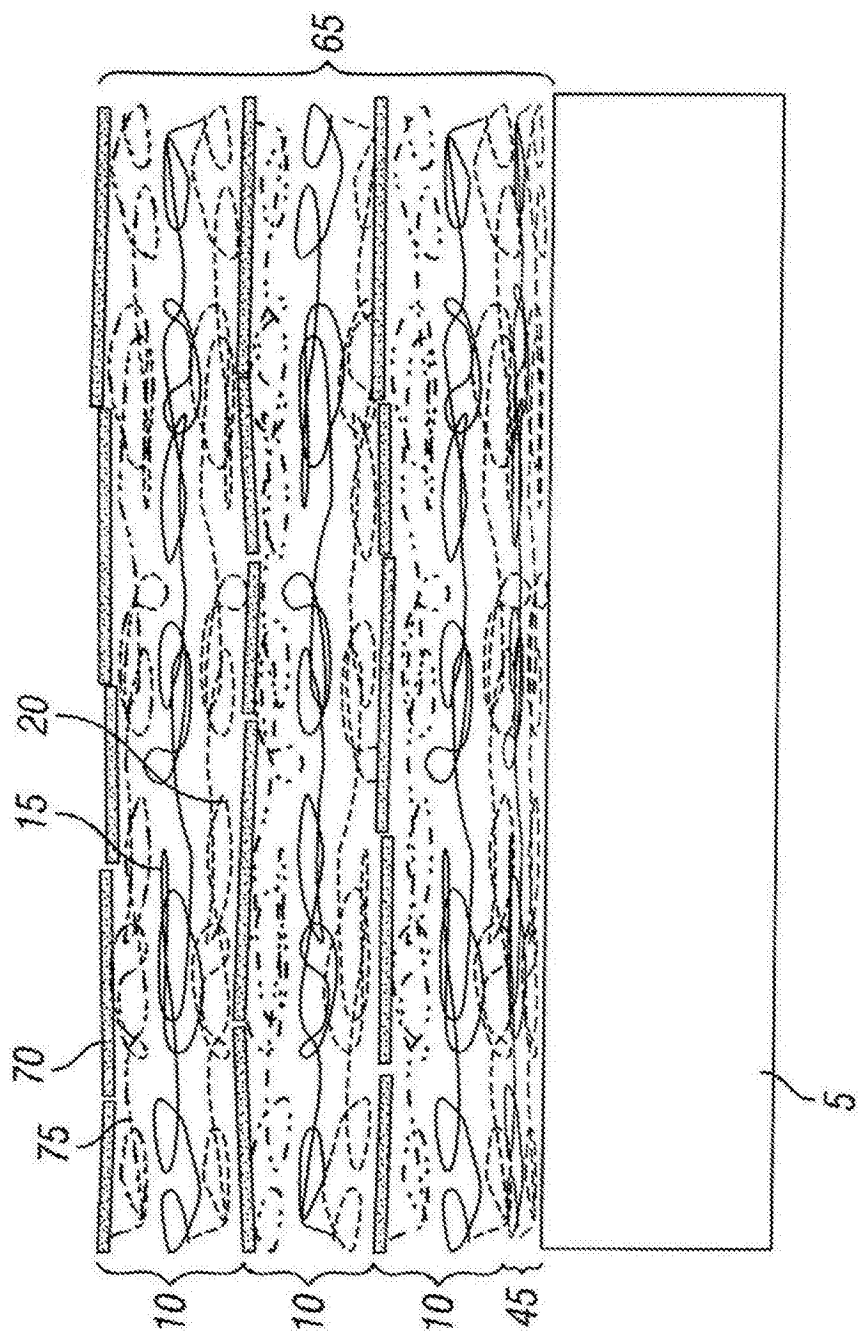


图3

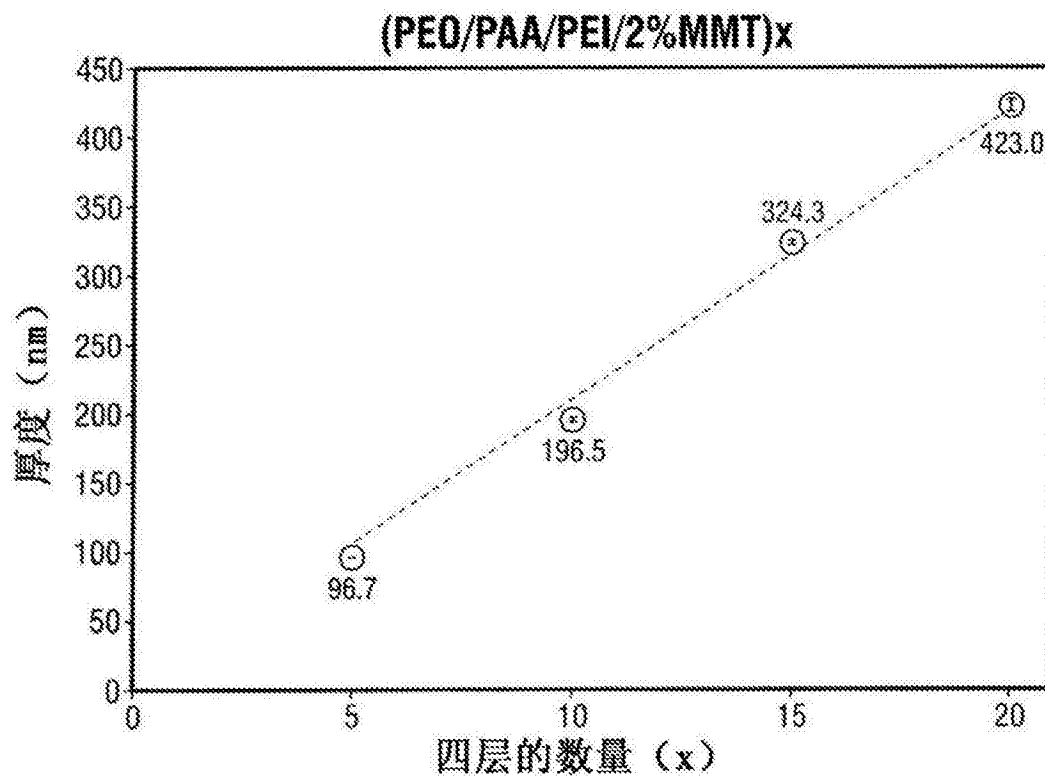


图4

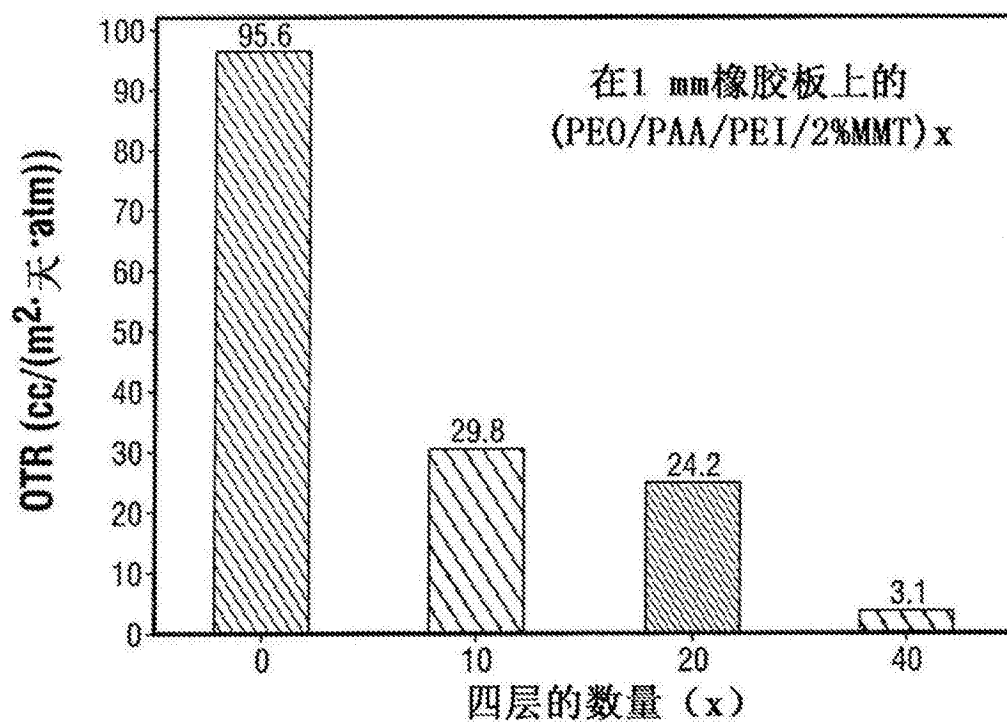


图5

在2.5 mm橡胶上的PEO/PAA/PEI/MNT-10

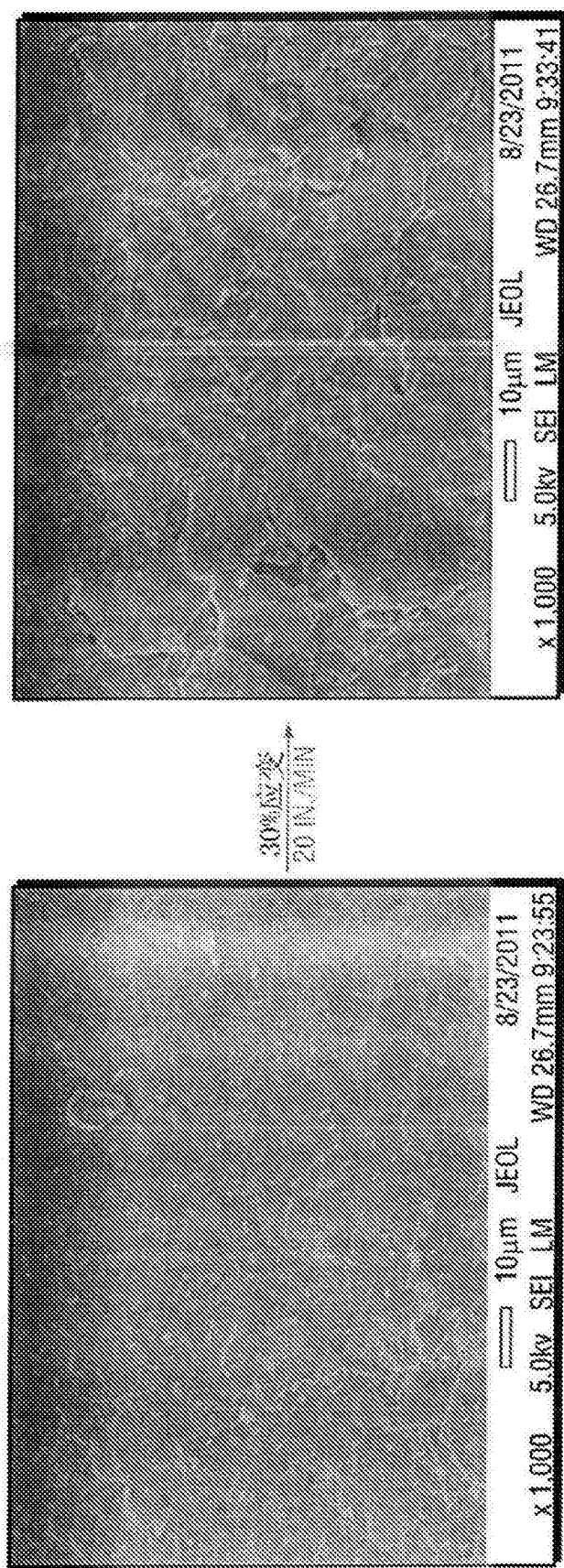


图6

图6