

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B60C 1/00

B60C 5/14 C09D123/20

C09D123/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805826. X

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1153686C

[22] 申请日 1998. 6. 8 [21] 申请号 98805826. X

[30] 优先权

[32] 1997. 6. 9 [33] US [31] 08/871,574

[32] 1997. 6. 9 [33] US [31] 08/871,063

[86] 国际申请 PCT/US1998/012151 1998. 6. 8

[87] 国际公布 WO1998/056598 英 1998. 12. 17

[85] 进入国家阶段日期 1999. 12. 6

[71] 专利权人 英麦特股份股份有限公司

地址 美国新泽西州

共同专利权人 米歇林技术研究股份有限公司

[72] 发明人 C·A·菲尼 R·J·鲍尔泽

M·法雷尔 H·A·戈尔德贝格

M·D·格拉 M·鲁

W·G·斯坦纳 K·坦纳特

B·C·沃德 P·B·温斯顿

审查员 张 军

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

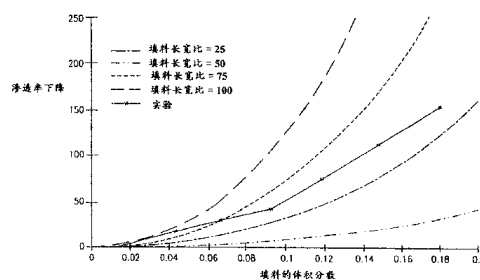
代理人 顾 敏

权利要求书 6 页 说明书 43 页 附图 10 页

[54] 发明名称 水性阻隔涂料混合物、有阻隔涂层的制品和轮胎以及制造涂覆制品的方法

[57] 摘要

阻隔涂料混合物在载液中包含 (a) 弹性体, 含丁基聚合物; (b) 长宽比大于 25 的分散的剥落层状的填料; 和 (c) 至少一种表面活性剂, 其中混合物的固体含量小于 30%, 并且聚合物 (a) 与填料 (b) 之比为 20:1-1:1。使用阻隔涂料混合物来制造刚性或柔韧且弹性的涂覆制品和柔韧且弹性的独立的膜和薄膜。例如, 提供一种轮胎, 在其表面或两个表面的界面上含有用这种阻隔涂料混合物制成的阻隔涂层, 或用这种阻隔涂料混合物制成的阻隔涂层代替或减少表面 (例如内衬层)。本发明也提供制造或修理轮胎以及增强翻新轮胎的方法。



1. 一种水性阻隔涂料混合物，它在载液中包含：

- 5 (a) 含丁基的聚合物胶乳；
(b) 长宽比大于 25 的分散、层状的填料；和
(c) 至少一种表面活性剂，

其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1；和

10 其中将所述混合物施涂到基材上，使其干燥成柔韧的阻隔涂层，制成一种对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物(a)制成的涂层的至少 5 倍的涂层。

2. 如权利要求 1 所述的混合物，其中它是选自溶液、分散体、乳液、悬浮液和胶乳的形式。

3. 一种水性阻隔涂料混合物，它在载液中包含：

- 15 (a) 含丁基的聚合物胶乳；
(b) 长宽比为 1000 或更大的分散、层状的填料；和
(c) 至少一种表面活性剂，

其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1；和

20 其中将所述混合物施涂到基材上，使其干燥成阻隔涂层，制成一种对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物(a)制成的涂层的至少 5 倍的柔韧涂层。

4. 一种有阻隔涂层的制品，它经下述过程制得：

(1) 任选地在压力下，将水性阻隔涂料混合物施加到柔韧或弹性的基材上，所述混合物包含：

- 25 (a) 含丁基的聚合物胶乳；
(b) 长宽比大于 25 的分散、层状的填料；和
(c) 至少一种表面活性剂，其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且所述聚合物(a)与所述填料(b)之比为 20:1-1:1；和

(2) 使所述混合物干燥成柔韧的阻隔涂层，
30 这样所述涂层对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层

的至少 5 倍。

5. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述混合物是选自溶液、分散体、乳液、悬浮液和胶乳的形式。

6. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述含丁基的聚合物是(聚)异丁烯和第二种聚合物的共聚物, 所述共聚物是硫化、未硫化或部分硫化的。

7. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述含丁基的聚合物是聚(异丁烯)均聚物。

8. 如权利要求 6 所述的制品, 其中所述含丁基的共聚物是卤化的。

9. 如权利要求 6 所述的制品, 其中所述含丁基的共聚物是丁基橡胶。

10. 如权利要求 8 所述的制品, 其中所述含丁基的共聚物选自溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶。

11. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述含丁基的共聚物包含多于 50% 的异丁烯。

12. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述聚合物在所述混合物中的存在量为 1-30 重量%。

13. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述填料选自膨润土、蛭石、蒙脱石、囊脱石、贝得石、铬岭石、水辉石、皂石、laponite、锌蒙脱石、magadiite、kenyaite、伊利石和上述硅酸盐的混合物和溶液。

14. 如权利要求 13 所述的制品, 其中所述填料是蛭石。

15. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述填料在所述混合物中的存在量为 1-10 重量%。

16. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述混合物的固体含量为 5-17%。

17. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述表面活性剂选自乳化剂、消泡剂、防泡剂、分散剂、润湿剂、流平剂、增稠剂和它们的混合物。

18. 如权利要求 17 所述的制品, 其中所述增稠剂是含聚乙烯醇的聚合物。

19. 如权利要求 17 所述的制品, 其中所述增稠剂是氯化锂。

20. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述混合物包含至少两种表面活性剂, 该表面活性剂包括润湿剂和消泡剂。

21. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述水性混合物还包含选自水、己烷、庚烷、甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮、环己酮、乙醇、甲醇、其它烃类和它们混合物的组分。

22. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述混合物还包含提高阻隔涂层在基材上硫化的硫化剂组分。

23. 如权利要求 4 所述的制品, 在该制品上含有一种干燥涂层, 所述干燥涂层包含 45-95 重量%的所述聚合物, 5-55 重量%的所述填料, 和 1.0-15 重量%的所述表面活性剂, 在所述干燥涂层或膜中所述填料的有效长宽比大于 25。

24. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述填料在所述干燥涂层中的存在量大于 5 重量%。

25. 如权利要求 23 所述的制品, 其中在所述干燥涂层中的所述填料的有效长宽比大于 50。

26. 如权利要求 23 所述的制品, 其中在所述干燥涂层中的所述填料的有效长宽比大于 100。

27. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述柔韧涂层在反复机械载荷并伸长达所述基材的 10%后保持其渗透率。

28. 如权利要求 4 所述的制品, 它为一种膜。

29. 如权利要求 28 所述的制品, 它是手套的形式。

30. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述填料是长宽比为 1000 或更大的蛭石, 并且所述混合物的固体含量为 1-17%。

31. 如权利要求 30 所述的制品, 在该制品上含有一种干燥涂层, 所述干燥涂层包含 65-90 重量%的所述含丁基的聚合物, 10-35 重量%的所述蛭石填料, 和 1.0-15 重量%的所述表面活性剂。

32. 一种轮胎, 它包含 1-100 微米的阻隔涂层, 该阻隔涂层经下述过程制得:

(1) 将水性混合物施涂到轮胎表面或所述轮胎两个表面的界面上, 所述混合物包含:

(a) 在所述混合物中占 45-95 重量%的含丁基的聚合物胶乳;

(b) 在所述混合物中占 5-55 重量%的长宽比大于 25 的分散、层状的填料; 和

(c) 至少一种表面活性剂,

其中所述聚合物与所述填料之比为 20:1-1:1; 所述混合物的固体含量为 1-30%; 和

(2) 使所述混合物干燥成包含与所述混合物中相同的聚合物与填料之比的柔韧的阻隔涂层,

其中所述涂层对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层的至少 5 倍。

33. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述混合物是选自溶液、分散体、乳液、悬浮液和胶乳的形式。

5 34. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述含丁基的聚合物选自(聚)异丁烯和第二种聚合物的共聚物, 所述共聚物是硫化、未硫化或部分硫化的。

35. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述含丁基的聚合物是聚(异丁烯)均聚物。

36. 如权利要求 34 所述的轮胎, 其中所述含丁基的共聚物是卤化的。

10 37. 如权利要求 34 所述的轮胎, 其中所述含丁基的共聚物是丁基橡胶。

38. 如权利要求 36 所述的轮胎, 其中所述含丁基的共聚物选自溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶。

39. 如权利要求 34 所述的轮胎, 其中所述含丁基的共聚物包含多于 50% 的异丁烯。

15 40. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述聚合物在所述混合物中的存在量为 1-30 重量%。

41. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述填料选自膨润土、蛭石、蒙脱石、囊脱石、贝得石、铬岭石、水辉石、皂石、laponite、锌蒙脱石、magadiite、kenyaite、伊利石和上述硅酸盐的混合物和溶液。

20 42. 如权利要求 41 所述的轮胎, 其中所述填料是蛭石。

43. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述填料在所述混合物中的存在量为 1-10 重量%。

44. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述混合物的固体含量为 5-17%。

25 45. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述表面活性剂选自乳化剂、消泡剂、防泡剂、分散剂、润湿剂、流平剂、增稠剂和它们的混合物。

46. 如权利要求 45 所述的轮胎, 其中所述增稠剂是含聚乙烯醇的聚合物。

47. 如权利要求 45 所述的轮胎, 其中所述增稠剂是氯化锂。

48. 如权利要求 45 所述的轮胎, 其中所述混合物包含至少两种表面活性剂, 该表面活性剂包括润湿剂和消泡剂。

30 49. 如权利要求 32 所述的轮胎, 其中所述水性混合物还包含选自水、己烷、庚烷、甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮、环己酮、乙醇、甲醇、其它烃类和它们混合物

的组分。

50. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述混合物还包含提高阻隔涂层在基材上硫化的硫化剂组分。

51. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述干燥涂层包含 45-95 重量%的所述聚合物，5-55 重量%的所述填料，和 1.0-15 重量%的所述表面活性剂，在所述干燥涂层或膜中所述填料的有效长宽比大于 25。

52. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述填料在所述干燥涂层中的存在量大于 5 重量%。

53. 如权利要求 51 所述的轮胎，其中在所述干燥涂层中的所述填料的有效长宽比大于 50。

54. 如权利要求 51 所述的轮胎，其中在所述干燥涂层中的所述填料的有效长宽比大于 100。

55. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述轮胎包含代替轮胎内衬层的所述涂层。

56. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述轮胎包含脱模剂，该脱模剂在形成所述涂层后施加到所述轮胎的表面上。

57. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述轮胎不含脱模剂。

58. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中所述涂料混合物还包含硫化剂组分，并在所述轮胎硫化前施加所述涂层。

59. 如权利要求 56 所述的轮胎，其中硫化含所述涂层和所述脱模剂的所述轮胎。

60. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中在施加所述涂层前硫化所述轮胎。

61. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中在施加所述涂层前所述轮胎表面需要修理。

62. 如权利要求 32 所述的轮胎，其中在翻新前所述轮胎表面是轮胎内衬层。

63. 一种制造涂覆制品的方法，它包括：

(1)将水性混合物施涂到基材上，所述水性混合物包含：

(a)含丁基的聚合物胶乳；

(b)长宽比大于 25 的分散、层状的填料，其中所述聚合物与所述填料之比为 20:1-1:1；和

(c)至少一种表面活性剂，其中所述混合物的固体含量为 1-30%；和

(2) 使所述混合物干燥成柔韧的阻隔涂层，
这样所述涂层为所述基材提供对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层的至少 5 倍。

64. 如权利要求 63 所述的方法，其中所述制品是轮胎。

水性阻隔涂料混合物、有阻隔涂层的制品和
轮胎以及制造涂覆制品的方法

5

技术领域

本发明涉及新颖的阻隔涂料组合物 (barrier coating compositions), 新颖的轮胎组合物和这样的层, 该层具有对气体、化学品和蒸气的渗透性加大下降的气体、蒸气和化学品阻隔涂层的特征。

10

背景技术

业已广泛地描述了能阻止或减少所选基材与气体、蒸气、化学品和/或香料接触的阻隔涂层, 这种涂层可用于各种工业, 如包装工业、汽车工业、涂料工业、轮胎工业等。曾提出这些阻隔混合物或涂层中的某些具有片状结构以降低渗透性。例如参见 E. L. Cussler 等的 J. Membrane Sci., 38: 161-174 (1988); W. J. Ward 等的 J. Membrane Sci., 55: 173-180 (1991); 美国专利 4,528,235; 4,536,425; 4,911,218; 4,960,639; 4,983,432; 5,091,467; 和 5,049,609; 和于 1993 年 3 月 4 日公开的国际专利申请 WO 93/04118。

15

20

尽管有许多披露阻隔涂料混合物的文献, 但大部分工业上所用的涂料不能最佳地降低渗透性或趋于发脆和无挠性。例如, 改进丁基橡胶的气体渗透性又保持其弹性和抗疲劳性的尝试包括用含片晶状填料的聚合物涂覆轮胎中的丁基橡胶。例如参见美国专利 4,911,218 和 5,049,609。用这种方法在渗透性上仅获得了最小的下降。

25

提高轮胎所用的橡胶的气体阻隔性能的其它尝试包括含有分散在橡胶组合物中的层状硅酸盐片晶的橡胶组合物。例如参见美国专利 4,857,397; W097/00910 和 G. J. van Amerogen “在弹性体中的分散”, Rubber Chem Tech, 37, 1065-1152 页 (1964)。剥落的层状硅酸盐材料已用于改进橡胶的气体阻隔性能。例如参见美国专利 5,552,469。

30

若干参考文献已用于取向橡胶和聚合组合物中的片状材料。业已发现片晶对气体扩散的方向的特定垂直取向能降低含层状硅酸盐片晶的橡胶组合物的气体渗透性, 同时对该橡胶的挠性没有不利影响。例如参见美国专利 5,576,372; 5,576,373 和 5,665,183。在包含分散片晶的聚合片材料中耐穿刺性提高, 所述分散片晶以相互重叠的关系与片材料的平面基本平行进行取向。例如参见美国专利 5,665,810。

35

大部分工业上所用的包含片晶型填料的涂层经熔融法制得, 其中固体聚合物和固体填料在一起熔融并以高剪切速率混合。这种熔融法涂层含有 100% 的固体, 并且通常使用少于约 3 重量% 的片晶填料。这种涂层不能最佳地降低渗透性。

40

在制造或处理轮胎或轮胎组件中已描述了各种改进方法, 以降低轮胎内表面或轮胎层之间的界面或各组件对气体、蒸气和化学品的渗透性。在轮胎工业中, 常规的是例如在内衬层中加入达约 30 体积% (或 100 份/100 份) 的填料如炭黑, 或使用涂层以改进丁基橡胶的不渗透性。然而发现这种尝试不能最佳地降低渗透

性。带有完整内衬层的轮胎披露于美国专利 5,178,702 中,其中轮胎含有顶层和多层橡胶层压层,其中至少两层是含硫黄硫化橡胶组合物的阻隔层,所述组合物包含 100 重量份的橡胶、100 重量份的丙烯腈/二烯聚合物和约 25-150 重量份未指明宽度和厚度的片状填料。据称这些组合物能降低内衬层的成本,而同时保持挠性和阻隔性能。

本领域仍然需要另外的阻隔涂料混合物和用于各种工业的具有改进渗透性特性的经涂覆的挠性和弹性制品,尤其是需要具有改进渗透性特性的新颖轮胎涂层、内衬层或层,以及使用它们制造和修理轮胎的方法。

10 发明内容

本发明解决了已有技术中的问题,它是通过提供一种在弹性体聚合物中包含基本上分散的剥落层状硅酸盐的涂料组合物实现的。干燥这种涂料时会获得一种有效长宽比高并且渗透性特性得到改进(即在降低涂层渗透性上有较大的提高)的弹性体阻隔层。这种涂料在轮胎组合物上有多种应用。

15 一方面,本发明提供一种包含在载液中的阻隔涂料混合物,它含(a)弹性体聚合物;(b)长宽比大于 25 的分散的剥落层状片晶状填料;和(c)至少一种表面活性剂。混合物的固体含量小于 30%,并且聚合物(a)与填料(b)之比约为 20:1-1:1。较好的是,在阻隔涂料混合物中聚合物以液体形式存在,其量约为 1-30%,而在干燥涂层中其量约为 45-95 重量%。分散的层状填料存在于液体涂料组合物中的量约为 1-10 重量%,而在由此形成的干燥涂层中其量约为 5-55 重量%。干燥的涂层(其中填料的有效长宽比大于约 25,较好大于约 100)对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用干燥、未填充的聚合物的 5 倍。

20 在一个实例中,本发明提供一种较好的阻隔涂料混合物,它的固体含量约为 5-15 重量%,其干燥状态时包含约 65-90 重量%的丁基橡胶胶乳,约 10-35 重量%的层状填料,较好是蛭石和约 0.1-15 重量%的表面活性剂。

另一个方面,本发明提供一种经涂覆的制品,它在其至少一个表面或界面上包含涂覆上述阻隔涂料混合物制得的干燥阻隔涂层。制品上的涂层(其中填料的有效长宽比较好大于约 25,更好大于约 100)使所述制品对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用聚合物涂覆的所述制品的渗透率的 5 倍。

30 再有一个方面,本发明提供一种膜,它包含弹性体聚合物、有效长宽比大于 25 的层状填料和至少一种表面活性剂。较好的是聚合物在干燥的所述混合物中的存在量至少约为 45 重量%。填料在干燥的所述混合物中的存在量较好大于约 5 重量%(或大于 2 体积%)。膜(其中填料的有效长宽比大于约 25,较好大于约 100)对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用干燥、未填充的聚合物制成的膜的 5 倍。

35 还有一个方面,本发明提供一种在表面或两个表面的界面上包含由阻隔涂料混合物制成的干燥阻隔涂层的轮胎,所述阻隔涂料混合物在载液中包含:

- (a)弹性体聚合物;
- (b)长宽比大于 25 的分散的剥落层状的片晶填料;和
- 40 (c)至少一种表面活性剂,

其中所述混合物的固体含量小于 30%,并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1。涂层干燥时包含约 45-95 重量%的所述聚合物,约 5-55 重量%的所述

分散的层状填料；和约 1.0-15 重量%的所述表面活性剂。轮胎上的涂层（其中填料的有效长宽比大于约 25，较好大于约 100）使轮胎对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用聚合物涂覆的轮胎的渗透率的 5 倍。

- 5 再有一个方面，本发明提供一种在表面或两个表面的界面上包含由阻隔涂料混合物制成的干燥阻隔涂层的轮胎，所述阻隔涂料混合物在载液中包含：

- (a) 含丁基的聚合物胶乳；
- (b) 长宽比约为 1000 或更大的分散的剥落层状的蛭石填料；和
- (c) 至少一种表面活性剂，

- 10 其中所述混合物的固体含量小于 17%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1。在一个较好的实例中，涂料混合物的固体含量约为 5-15 重量%，并且在所述轮胎表面上形成干燥的涂层，该涂层包含约 65-90 重量%的所述含丁基的聚合物，约 10-35 重量%的所述蛭石填料，和约 1.0-15 重量%的所述表面活性剂。轮胎上的涂层（其中填料的有效长宽比大于约 25，较好大于约 100）使轮胎对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用聚合物涂覆的轮胎的渗透率的 5 倍。

- 15 再有一个方面，本发明提供一种轮胎，其中丁基橡胶的内衬层被在其表面或两个表面的界面上所含的上述阻隔涂层所代替或减少。

还有一个方面，本发明提供一种制造轮胎的方法，该方法包括用上述阻隔涂料混合物涂覆所述轮胎的表面或在所述轮胎的两个表面间的界面上加入上述阻隔涂料混合物。

- 20 还有一个方面，本发明的方法包括所述涂层用作界面代替轮胎内衬层。

再有一个方面，本发明提供一种修理轮胎的方法，该方法包括用上述阻隔涂料混合物涂覆表面或在所述轮胎的两个表面间的界面上加入上述阻隔涂料混合物。

- 25 还有一个方面，本发明提供一种通过施涂如上所述的阻隔涂料混合物来翻新轮胎以提高内衬层的不渗透性的方法。

具体来说，本发明涉及一种水性阻隔涂料混合物，它在载液中包含：

- (a) 含丁基的聚合物胶乳；
 - (b) 长宽比大于 25 的分散、层状的填料；和
 - (c) 至少一种表面活性剂，
- 30 其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1；和

其中将所述混合物施涂到基材上，使其干燥成柔韧的阻隔涂层，制成一种对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物(a)制成的涂层的至少 5 倍的涂层。

- 35 本发明还涉及一种水性阻隔涂料混合物，它在载液中包含：

- (a) 含丁基的聚合物胶乳；
- (b) 长宽比为 1000 或更大的分散、层状的填料；和
- (c) 至少一种表面活性剂，

- 40 其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1；和

其中将所述混合物施涂到基材上，使其干燥成阻隔涂层，制成一种对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物(a)制成的涂层的至少 5 倍的柔韧涂层。

此外，本发明涉及一种有阻隔涂层的制品，它经下述过程制得：

(1) 任选地在压力下，将水性阻隔涂料混合物施加到柔韧或弹性的基材上，所述混合物包含：

- 5 (a) 含丁基的聚合物胶乳；
(b) 长宽比大于 25 的分散、层状的填料；和
(c) 至少一种表面活性剂，其中所述混合物的固体含量为 1-30%，并且所述聚合物(a)与所述填料(b)之比为 20:1-1:1；和

(2) 使所述混合物干燥成柔韧的阻隔涂层，
10 这样所述涂层对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层的至少 5 倍。

还有，本发明涉及一种轮胎，它包含 1-100 微米的阻隔涂层，该阻隔涂层经下述过程制得：

(1) 将水性混合物施涂到轮胎表面或所述轮胎两个表面的界面上，所述混合物包含：

- 15 (a) 在所述混合物中占 45-95 重量%的含丁基的聚合物胶乳；
(b) 在所述混合物中占 5-55 重量%的长宽比大于 25 的分散、层状的填料；
和

(c) 至少一种表面活性剂，
其中所述聚合物与所述填料之比为 20:1-1:1；所述混合物的固体含量为 1-30
20 %；和

(2) 使所述混合物干燥成包含与所述混合物中相同的聚合物与填料之比的柔韧的阻隔涂层，

其中所述涂层对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层的至少 5 倍。

25 再有，本发明涉及一种制造涂覆制品的方法，它包括：

- (1) 将水性混合物施涂到基材上，所述水性混合物包含：
(a) 含丁基的聚合物胶乳；
(b) 长宽比大于 25 的分散、层状的填料，其中所述聚合物与所述填料之比为 20:1-1:1；和

30 (c) 至少一种表面活性剂，其中所述混合物的固体含量为 1-30%；和

(2) 使所述混合物干燥成柔韧的阻隔涂层，

这样所述涂层为所述基材提供对气体的渗透率下降值高于仅用所述未填充聚合物制成的涂层的至少 5 倍。

本发明的其它方面和优点将在下述详细描述和权利要求书中进行描述。

35

附图说明

图 1 是本发明组合物所达到的有效长宽比的“Cussler”模型图。该图是渗透率的下降对本发明阻隔涂料混合物中填料的体积百分数的曲线图。Cussler 描绘了几种由于取向层状填料（它取决于所期望的微结构）所造成的渗透率下降的模型。简单来说，本发明使用下述公式： $P_u/P = [1 + (a^2 X^2) / (1 - X)] / (1 - X)$ ，其中 P 是填充材料的渗透率， P_u 是未填充材料的渗透率；a 是填料颗粒的长宽比；X 是填料颗粒在涂层中的体积分数。在该图上存在长宽比为 25、50、75 和 100 的填料的

40

Cussler 理论曲线。粗的“实验”数据线记录了下述实施例 1-8 的阻隔涂料混合物的实验数据点。可以从数据相对于理论曲线的位置来评价有效长宽比。

图 2 是基于填料，蛭石的重量百分数绘制渗透率结果的图。将渗透率对填料重量%作图。填料重量%的提高降低了涂层的渗透率。

5 图 3 是渗透率下降与涂层中填料重量%的关系图。填料重量%的增加提高了渗透率的下降。

图 4 是使用丁基胶乳 (BL100™) 的本发明涂料组合物中所用的最大固体百分数与该组合物中 MICROLITE® 蛭石重量百分数的关系图。

10 图 5 是本发明涂料组合物中所用的丁基胶乳 (BL100™) 和填料之比与该组合物中 MICROLITE® 蛭石重量百分数的关系图。

图 6 图示了基于实施例 17 的挠曲试验在 10% 伸长率、1K 循环下的挠性数据。

图 7 是 65°C 时在 P195/70R 14 MX4 轮胎中的静态气密性图，它绘制下述轮胎的压力 (巴) 与时间 (天) 之间的关系，两种含有普通丁基内衬层的轮胎 (◇和◆)，两种用胎体橡胶代替丁基内衬层的轮胎 (△和▲)，和三种含有涂覆在胎体橡胶内衬层上的实施例 16 阻隔组合物的轮胎 (· 大, 和 · 小)。

15 图 8 是在转鼓上运行 1000km 前后在 65°C 时轮胎 (Michelin MX4) 的静态气密性图，它绘制压力 (巴) 与时间 (天) 之间的关系。两种轮胎含有普通丁基内衬层 (◇和◆)，两种轮胎中的丁基内衬层被胎体橡胶所代替 (△和▲)，和两种轮胎中的胎体橡胶内衬层被实施例 16 的阻隔涂料组合物涂覆 (· 表示在 1000km 前, · 表示在 1000km 后)。

图 9 是在带有楔障的耐久性试验中运行 8000km 前后在 65°C 时轮胎 (Michelin MX4) 的静态气密性图，它绘制压力 (巴) 与时间 (天) 之间的关系。两种轮胎含有普通丁基内衬层 (◇和◆)；两种轮胎含有的丁基内衬层被胎体橡胶所代替 (△和▲)；两种轮胎中将实施例 16 的组合物涂覆在胎体橡胶内衬层上，该两种轮胎在带有楔障的耐久性试验中进行测试 (*表示在 8000km 前, · 表示在 8000km 后)；和两种轮胎中的胎体橡胶内衬层被如实施例 19 所述的阻隔涂料组合物所涂覆，但
25 该两种轮胎不在带有楔障的耐久性试验中测试 (+和-)。

图 10 是普通轮胎结构的示意图，它图示了胎圈 (bead) 1，胎体帘布层 5，胎侧 10，白色胎侧 15，胎面 20，内衬层 25 和带束层 30。

30

具体实施方式

本发明填补了阻隔涂层领域中未满足的需求，它是通过提供适用在柔韧或弹性基材 (包括加压下的柔韧或弹性基材) 上的阻隔涂料混合物实现的。本发明的这些涂层能降低这些基材的气体、蒸气或化学品的渗透性。本发明也提供由这些阻隔涂料混合物制成的经涂覆的制品以及独立的膜和薄膜。使用这些涂料制得的改进轮胎和轮胎组件显示出对空气、气体、蒸气和化学品的渗透性下降。按本发明的轮胎和轮胎组件以及制造或修理轮胎的方法能提高轮胎的寿命，并能减少一种轮胎最贵组件丁基橡胶内衬层的量。本发明的组合物和方法基于使用阻隔涂料混合物来涂覆轮胎表面和界面以改进性能和/或降低成本。

40

I. 定义

本文所用的术语“混合物”或“涂料混合物”解释为包括真液体溶液以及常规

定义的胶态分散体、悬浮液、乳液和胶乳。例如，“胶态分散体或胶乳”是指颗粒大小大于分子水平，如约为 0.001-0.1 微米的颗粒在液体中的任何分散体或悬浮液。乳液通常在液体中包含约 0.05-1.0 微米的颗粒。“悬浮液”通常在液体中包含大于 1.0 微米的颗粒。

- 5 本文所用的“阻隔涂料混合物”是指含溶解或悬浮固体的液体，它用于将所述固体施涂到基材上。本发明一个新颖的方面在于该阻隔涂料混合物提供固体含量异乎寻常低（例如下面更详细描述约 1-30%）的片晶填料在液体中的较好分散体。按本发明，一旦干燥了“涂料混合物”，就称之为“干燥涂层”或“膜”。

术语“蒸气阻隔”是指对液体及其蒸气的阻隔。一般来说，蒸气是在常压下与
10 液体平衡的气体。简单来说，本文所用的术语“蒸气阻隔”可以解释为对气体和化学品以及传统定义的蒸气的阻隔。

术语“气体阻隔”包括对氧气、氮气、二氧化碳和其它气体的阻隔。

“化学品阻隔”包括对分子从一个基材到另一个基材或从一个基材中出来到该基材表面的迁移或起霜的阻隔。

- 15 用这些涂料涂覆的术语“基材”或“制品”包括，但不局限于柔韧和弹性（或高弹性）的材料，例如橡胶和其它表面如轮胎、气球、手套、预防器、隔膜和用于累积、激励器和调节器等的膜。橡胶轮胎内衬层以及轮胎内的其它弹性或柔韧的表面或界面也是本发明的基材。

术语“长宽比”是每种固体形式的片晶材料的特性。长宽比是片晶填料颗粒（如
20 云母薄片）的横向尺寸除以片晶厚度所得的结果。“高长宽比”是指那些横向尺寸除以厚度大于 25 的片晶填料。任何填料的长宽比都是所选择填料的固有性能。例如，MICROLITE® 963++蛭石水溶液[W. R. Grace]的特征长宽比约为 10,000 或尺寸为 $10-30\mu \times 10$ 埃。

插入定义为涂层组合物的状态，其中聚合物存在于片晶填料的各层之间。插入
25 可以通过检测 X-射线谱线来限定，它表明蛭石层之间的空间比原始矿物中的大。对于层状填料，“剥落”定义为原始颗粒各层的完全分离，从而聚合物能完全包围各颗粒。希望的是如此多的聚合物存在于各片晶之间，这样片晶是无规间隔的。没有出现 X-射线谱线，因为剥落的片晶是无规间隔的。在某些情况下，当分散在水性或非水性介质中时填料可以剥落。这会使固体颗粒的长宽比比分散前的高。

- 30 术语“有效长宽比”涉及片晶填料加到粘合剂中时的性能。片晶可能不以单个片晶结构存在，而以许多形式，如以称为附聚物的 10-50 个片晶或几百个片晶的束

存在。若片晶不是单层的形式，则整个束或附聚物的长宽比比单层颗粒的低得多。因此，在粘合剂中的颗粒的长宽比称为有效长宽比。有效长宽比通过实验数据对理论模型（如 E. L. Cussler 等在 J. Membrane Sci., 38: 161-174(1988)中所述）作图而加以确定。渗透率下降与粘合剂中填料体积%之间的关系图获得了各有效长

5 宽比的理论曲线。该图预测实验数据的有效长宽比。参见图 1。

II. 阻隔涂料混合物

本发明的阻隔涂料混合物包括在载液（即含水或溶剂）中的下述组分：

- (a)弹性体聚合物；
- 10 (b)长宽比大于 25 的分散的剥落层状的片晶填料；和
- (c)至少一种表面活性剂，

其中固体含量较好是低于 30%的固体，并且聚合物(a)与填料(b)之比约为 20:1-1:1。这些阻隔涂料混合物能获得渗透率下降值是未填充聚合物的 5 至 2300 倍的膜。这些结果明显优于已有技术中其它片晶填充的阻隔涂层的结果。

15 本发明阻隔涂料混合物的特征在于综合若干关键特性，即填料在弹性体聚合物中的适当分散，在弹性体聚合物中的填料片晶的取向，以及填料的高长宽比，以在干燥阻隔涂层和轮胎中达到所需的渗透率下降和挠性。这些特性由图 1 所示的数据说明。本发明的阻隔涂料混合物所含的固体含量宜异乎寻常地低，即约为 1-30%的固体。固体含量的更好范围约为 5-17%固体。固体含量是在阻隔涂料组合物和干燥涂层性能中的一个重要的考虑因素，因为固体含量影响高长宽比的填料的分散性。若阻隔涂层组合物中所用的总固体含量高，则不能获得很好分散的填料（如蛭石），并且也无法获得本文实施例和附图中所报道的本发明涂层渗透率下降的特性。固体含量的较好范围（5-17%）意想不到很好地低于涂料工业中常用的范围，因而它无法由关于阻隔涂料配方的已有技术文献预测。

25 涂料组合物中的固体百分数与在获得干燥涂层中的填料重量百分数之间的关系在获得本发明所需阻隔涂层中是一个意想不到的重要因素。例如，在阻隔涂层组合物包含丁基橡胶（Lord Corporation）作为弹性体聚合物和 MICROLITE 963++蛭石溶液（W. R. Grace & Co.）作为填料的实例中，图 4 说明了可用于本发明涂料配方而不会产生附聚物和其它对干燥涂层（即膜）性能的负面影响的总固体范围

30 随填料占总固体的百分数而变。在一个实例中，当 MICROLITE 填料为 5%时，最大固体含量约为 16%；在另一个实例中，当填料为 25%时，最大固体含量约为 9%。

在再一个实例中，当填料约为 50% 时，最大固体含量约为 5%。其它实施例都落在这些范围内，如图 4 所示。示于图 4 的结果都基于实施例 9-12 所用的配方。

填料与固体之比对本发明阻隔涂层性能的重要性可通过比较下述实施例的阻隔涂层看出。作为一个比较，实施例 9D 描述了本发明的阻隔涂层组合物，即在最终干燥膜中有 20% Microlite 填料，在阻隔涂料混合物中固体应不超过 10% 的配方；而实施例 21 例举了含 MICROLITE 填料和丁基橡胶的涂料组合物，其中超过了图 4 规定的最大固体百分数。实施例 21 的阻隔涂料混合物包含 11.5% 固体和在干燥涂层中包含 20% 的 Microlite 填料。得自实施例 21 组合物的阻隔膜的性能明显低于实施例 9D 的性能（渗透率的下降：含 11.5% 固体时为 40.5 倍，含 10% 固体时为 104.9 倍），这表明由固体 % 较高的较差分散性所导致的填料的有效长宽比较低。

用于含丁基的聚合物胶乳的图 4 所示的异乎寻常低的固体含量也可用于其它弹性体聚合物胶乳，以及在也包含其它溶剂或共溶剂的载液中的弹性体聚合物。本领域的技术熟练者将会明白对本发明阻隔涂料的其它配方需要对图 4 提供的最大值作出某些改变，其要考虑的变化是电解液的浓度、表面活性剂、蛭石或其它填料的品级和组成以及在本文所述载体中的聚合胶乳或其它弹性体聚合物的品级和组成。

若需要的话，可以使用增稠剂将阻隔涂料混合物的固体含量进一步调节到低于图 4 所示最大值的量，以调节最终的膜厚，并调节悬浮液的流变学。例如参见实施例 14-15，它们说明了使用 PVOH 三元共聚物将粘度从 4.5 提高到 370；和实施例 16，它类似地使用氯化锂作为增稠剂来提高粘度。其它常用的增稠剂也是有用的。

本发明涂料混合物的固体含量宜取决于聚合物与填料之比，该比值较好约为 20:1-1:1，更好为 9:1-1:1，尤其是当聚合物是含丁基的聚合物如丁基胶乳并且填料是蛭石溶液时。实施例 9-12 例举了其特征在于聚合物与填料之比在上述范围内的本发明各种所需组合物所覆盖的固体含量、按重量计的聚合物含量和按重量计的填料含量的范围。

较好的是，在干燥阻隔涂层（膜）中，聚合物的量约为 45-95 重量%，分散的层状填料的量约为 5-55 重量%。

A. 弹性体聚合物

制备本发明涂料混合物有用的弹性体聚合物包括通常选自许多种类的聚合物。所选择的聚合物可以是可硫化的聚合物（curable polymers）、部分硫化的聚合物或未硫化的聚合物，它们可以溶于水或溶剂中。这种聚合物包括，但不局限于烯烃

热塑性弹性体 (TPO); 聚酰胺热塑性弹性体 (Polyamide TPE); 聚丁二烯热塑性弹性体, 如间同立构 1,2-聚丁二烯热塑性弹性体 (Polybutadiene TPE); 聚酯热塑性弹性体 (Polyester TPE); 聚氨酯热塑性弹性体 (TUPR), 例如热塑性聚酯-聚氨酯弹性体 (TPAU) 和热塑性聚醚-聚氨酯弹性体 (TPEU); 苯乙烯热塑性弹性体 (Styrenic TPE); 乙烯基热塑性弹性体, 如聚氯乙烯多元醇 (pPVC)。

也可以使用各种橡胶聚合物 (可硫化、部分硫化或未硫化) 作为本发明的聚合物组分, 它包括丙烯酸类橡胶, 如乙烯-丙烯酸酯共聚物 (EACM); 和丁二烯橡胶如聚丁二烯。制备本发明涂料混合物有用的含丁基的聚合物包括, 但不局限于可硫化、部分硫化或未硫化的聚合物; 丁基橡胶, 如异丁烯-异戊二烯共聚物 (IIR); 溴化丁基橡胶, 如溴化异丁烯-异戊二烯共聚物 (BIIR); 氯化丁基橡胶, 如氯化异丁烯-异戊二烯共聚物 (CIIR); 和异丁烯橡胶。丁基橡胶定义为聚(异丁烯)均聚物或聚(异丁烯)与异戊二烯的共聚物。改性的丁基橡胶包括卤化的聚(异丁烯)和其与异戊二烯的共聚物。含多于 50% 异丁烯的另外的聚合物或共聚物在实践中也可用于本发明, 例如聚(异丁烯-丙烯腈)等。可硫化、部分硫化或未硫化的其它含丁基的聚合物可由本领域的技术熟练者容易地加以选择。

另外还有有用的弹性体聚合物是氯磺化聚乙烯橡胶, 如氯磺化聚乙烯 (CSM); 氯醚橡胶, 如聚表氯醇 (CO), 聚表氯醇共聚物 (CO 共聚物); 乙烯-丙烯橡胶 (EPR), 如乙烯-丙烯共聚物 (EPM), 乙烯-丙烯-二烯共聚物 (EPDM)。

此应用的其它聚合物包括氟弹性体, 如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FKM); 天然橡胶 (NR); 氯丁橡胶如聚氯丁二烯 (CR); 丁腈橡胶如丙烯腈-丁二烯共聚物 (NBR); 聚异戊二烯橡胶 (PI); 聚硫橡胶; 聚氨酯, 如聚酯聚氨酯 (AU) 和聚醚聚氨酯 (EU); 环氧丙烷橡胶; 硅橡胶, 如聚硅氧烷 (MQ) 和甲基乙烯基氟化聚硅氧烷 (FVMQ), 和苯乙烯-丁二烯橡胶, 如苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR)。

聚合物较好能在水或溶剂中形成溶液、分散体、胶乳、悬浮液或乳液, 或它们的混合物。下面具体例举的是使用丁基胶乳作为弹性体聚合物的本发明的涂料混合物。用于本发明组合物的合适的商购丁基胶乳是 Lord® BL-100 丁基胶乳, 它是 62 重量%的丁基胶乳的水溶液 (Lord Corporation)。另一种合适的丁基胶乳 (在实施例 10 中例举了它的使用) 是 Polymer Latex ELR 丁基胶乳, 它是一种 50% 的丁基胶乳溶液 (Polymer Latex)。还有一种合适的聚合物是购自 Polymer Latex 的 51.7 % 的溴化丁基胶乳溶液 (参见实施例 11-12)。这些胶乳包含能稳定胶乳并影响阻隔配方性能的离子型表面活性剂包装物。若能与类似的离子型表面活性剂混合, 则

预期其它的丁基胶乳用于类似的应用。较好的是，在干燥涂层混合物中所选聚合物的量最少约为干燥组合物的 45 重量%。

B. 填料

- 5 如上所述的本发明的涂料混合物也包括分散在混合物中的层状填料，该填料具有固有的高的长宽比，其范围可从约 25 高达约 30,000。目前较好的填料是蛭石。更好的是，所希望的蛭石是 MICROLITE® 963++水基蛭石分散体 (W. R. Grace) (参见于 1994 年 6 月 15 日公布的欧洲申请 601,877)，它是 7.5 重量%的分散云母的水溶液。本发明混合物的一个新颖的方面是在干燥涂层中所选填料的有效长宽比。
- 10 按本发明，在干燥涂层中，填料基本上保持分散，这样就具有如图 1 所示的“高的有效长宽比”。图 1 假定高的取向程度。较好的是，本发明组合物中填料的有效长宽比大于 25，该值宜大于约 100，尽管也可以获得更高的比值。在取向不高的实例中，希望渗透率有大的下降所需的有效长宽比将高于 100。在涂料混合物（液体）中，层状填料的量约为混合物总量的约 1-10 重量%。在本发明的干燥涂层中，层状填料的量最低约为干燥涂层的 5 重量%，最高约为干燥涂层的 55%。如图 1 所示，本发明的组合物干燥时能使填料保持很好分散的状态，从而使干燥涂层具有高的有效长宽比，并大大地提高了渗透率的下降。

- MICROLITE 蛭石是较好的填料，因为其具有非常高的长宽比。蛭石片的平均横向尺寸为 10-30 微米。该片在水中能大量地被剥落，这样其厚度为 1-2 纳米。该填料在水分散体中的长宽比平均为 10,000-30,000。显然在本发明的涂覆和干燥过程中许多片会重新聚集，这样会降低最终涂层中所达到的有效长宽比。然而，非常有利的是开始时的长宽比就尽可能地高。
- 20

- 所选填料的长宽比对用于本发明阻隔涂料混合物的重要性可通过将下述几个实施例（即实施例 9C 与实施例 22）的结果作比较而得到证实。实施例 22 例举了这样一种阻隔涂料配方，它使用分散在阻隔涂料混合物中的长宽比较低的填料（即铝薄片填料）代替实施例 9C 中的 Microlite 963++。由于铝薄片填料的长宽比（25）比 Microlite 963++的长宽比（10000-30000）低得多，故所得膜的阻隔性能也明显降低（4.8 倍和 45.4 倍）。因此，即使铝是片状填料，长宽比为 25 是太低了，以至于不能达到高长宽比剥落蛭石（Microlite 963++）所看到的阻隔结果。这样，用于本发明所选择的片晶填料的长宽比必须高于 25，较好的是比 25 高得多，例如 10,000 或更高。
- 25
- 30

5 尽管 MICROLITE 963++蛭石 (W. R. Grace) 是较好的, 但用剥落较小品级的 MICROLITE 蛭石 (即品级为 963、923 和 903) 也可达到良好的结果。其它层状的硅酸盐也可用于本发明的阻隔涂层和膜。其它硅酸盐在本发明阻隔涂层中的效力取决于片晶的横向尺寸、在水中的剥落程度和在涂覆和干燥过程中它们重新聚集形成较大颗粒的程度。其它层状硅酸盐的例子包括膨润土、蛭石、蒙脱石、囊脱石、贝得石、铬岭石、水辉石、皂石、Iaponite、锌蒙脱石、magadiite、kenyaite、伊利石和上述硅酸盐的混合物。预计具有与 MICROLITE 蛭石相似的性能以及充分高长宽比的其它已知硅酸盐的选择和使用对本领域的技术熟练者来说按本发明所披露的内容就能很容易地确定。

10

C. 表面活性剂和其它添加剂

本发明的涂料混合物, 尤其是那些用于本发明轮胎表面和界面的混合物也包含至少一种或一种以上合适的表面活性剂以降低表面张力。表面活性剂包括在其它情况下称为润湿剂、消泡剂、乳化剂、分散剂、流平剂等的物质。表面活性剂可以是
15 阴离子型、阳离子型和非离子型的, 并且每种类型的多种表面活性剂都可以商购。包括在这些组合物中的合适的表面活性剂具有充分低的临界胶束浓度, 以确保干燥涂层未被残余表面活性剂损害。用于本发明方法和溶液的表面活性剂较好是非离子型的, 它对高度填充的填料 (如蛭石) 特别有用。在丁基胶乳分散体 (Lord) (它是目前优选的含丁基聚合物的来源) 中存在阴离子型乳化剂的不利相互作用的情况下,
20 任何附加的离子添加剂都必须保持最少。当表面活性剂或乳化剂是非离子型时, 这个变化因素可以排除。诸如通过加入碱 (如 LiOH、NH₄OH 和 NaOH) 调节 pH 值来提高含蛭石组合物的离子浓度会使填料发生附聚, 这对渗透率的下降是不利的。

本发明的某些实例包括至少两种表面活性剂, 该表面活性剂宜包括润湿剂和消泡剂。还有其它的组合物可以包含附加的表面活性剂, 以产生附加的效果。下面实施例所用的适宜的表面活性剂是非离子型的硅氧烷基的表面活性剂, 其中有
25 Silwet® L-77 润湿剂 (OSI Specialties, Inc.)、BYK®-306 润湿/流平剂 (BYK Chemie)、FOAMASTER® VL 消泡剂 (Henkel) 和 DC200®消泡剂 (Dow Corning)。作为下面的例子, 可以用如 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 将消泡剂预分散在溶液中, 因为某些消泡剂不溶于阻隔涂料中。

30 也可以选择其它合适的表面活性剂。加到涂料溶液或组合物中的表面活性剂的量和数目将取决于所选用的特定的表面活性剂, 但应将它们限制到达到润湿基材所

需的表面活性剂的最少量，同时并不损害干燥涂层的性能。例如，表面活性剂的典型量可以小于或等于干燥涂层的约 10 重量%。

本发明的发明人注意到存在于聚合物是丁基橡胶的组合物中的消泡剂的量会显著影响渗透率。例如，从 0.5 ppm 提高到 1 ppm 会使丁基胶乳/蛭石混合物的渗透率加倍。本发明的发明人发现可以调节这些任选组分的量以获得所需的渗透率下降。消泡表面活性剂在本发明干燥涂层中的一个适宜的范围约为 0.0001-1.0 重量%。

类似地，涂料混合物的其它任选组分包括用于将 pH 值调节到约 8-11 的常规试剂，如 NH_4OH 、 NaOH 或 LiOH ，只要注意避免上面讨论的附聚就行。

在另一个实例中，在涂料配方中可以使用增稠剂以调节粘度。这种增稠剂包括，但不局限于聚乙烯醇 (PVOH) 三元共聚物，如聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinylbutyral) /聚乙酸乙烯酯/聚乙烯醇或氯化锂增稠剂。在一个实例中，当将 PVOH 三元共聚物加到实施例 14-15 所列举的配方中时，涂料混合物的粘度会从 4.5 cP 提高到 370 cP。例如，对包含 10% 固体总量和 2% MICROLITE 蛭石配方的涂料混合物，可以加入约 3-5.5 重量%的增稠剂如 PVOH 三元共聚物。所加入的增稠剂的量较好为大于 3.5 重量%。增稠剂的较好范围约为 5-5.5 重量%。业已注意到 PVOH 三元共聚物增稠剂大于 5.5 重量%时会使填料片晶发生附聚。作为另一个例子，在涂料混合物中加入氯化锂作为增稠剂也可以提高涂料混合物的粘度（例如参见实施例 16）。例如，对包含 10% 固体总量和 2% MICROLITE 的涂料混合物，所用的增稠剂的量约为 3-5 重量%。所用的增稠剂的量较好大于 4%，所用的增稠剂的量更好为 5%。氯化锂增稠剂大于 5 重量%时会产生差的阻隔性能。根据本文所披露的内容，视涂料混合物中所用的填料的类型和用量，本领域的技术熟练者能容易地确定并调节增稠剂的类型和用量。

阻隔涂层的还有其它的任选组分是能硫化涂层的组分。例如，一种类型的硫化“包装物”包含约 10-30 重量%的氧化锌、约 5-20 重量%的硫、约 30-60 重量%的水、约 0.1-10% 的分散剂、约 5-20% 的二硫代氨基甲酸二丁基锌和约 1-10% 的 2-巯基苯并噻唑锌。加到涂料混合物中的硫化包装物的量基于涂料混合物中丁基橡胶的量。在一个实例中，在涂料混合物中每 100 份丁基橡胶加入大于 10 份的干的硫化包装物。混合物中每 100 份丁基橡胶，干的硫化包装物的适宜量约为 15 份硫化包装物。根据本说明书所披露的内容，结合本领域的常识，本领域的技术熟练者可以容易地设计出用于提高本发明丁基胶乳阻隔涂料混合物的硫化所需的硫化“包

装物”，并选择加到涂料混合物中的适宜量。例如参见美国专利 4,344,859。

D. 载液

- 本发明的涂料混合物存在于合适的载液中。适用于本发明组合物的载液包括，
5 但不局限于水和溶剂如己烷、庚烷、甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮、环己酮、乙醇、
甲醇和其它烃类。水与有机载体的混合物也可用作载液。对合适的有机溶剂载体的
选择在本领域技术熟练者的范围内。

E. 阻隔混合物的实例

- 10 一个施涂到本发明轮胎或轮胎表面或界面上有用的阻隔涂料混合物的例子包含
由阻隔涂料混合物形成的涂层，所述阻隔涂料混合物在载液中包含：(a)弹性体聚
合物；(b)长宽比大于 25 的分散的剥落层状的片晶填料；和(c)至少一种表面活性
剂，其中所述混合物的固体含量小于 30%，并且聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-
1:1。这些阻隔涂料混合物能获得渗透率下降值是未填充聚合物的 5 至 2300 倍的膜。
15 这些结果明显优于已有技术中其它片晶填充的阻隔涂层的结果。

另一种适宜施涂到本发明轮胎表面和界面上的阻隔涂料混合物包括在载液中的
下述组分，(a)含丁基的聚合物胶乳；(b)长宽比约为 1000 或更大的分散的剥落层
状的蛭石填料；和(c)至少一种表面活性剂。该混合物的固体含量小于 17%，并且
聚合物(a)与填料(b)之比为 20:1-1:1。

- 20 在一个较好的实例中，上述涂料混合物的固体含量约为 5-15 重量%，并且在
所述轮胎表面上形成干燥的涂层，该涂层包含约 45-95 重量%的聚合物，约 5-55
重量%的填料，和约 1.0-10 重量%的表面活性剂。包含有效长宽比宜大于约 25 的
填料的上述混合物的干燥涂层对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用干燥、
未填充的聚合物的 5 倍。干燥涂层的有效长宽比较好大于约 50，甚至大于约 100。

- 25 一种本发明有用的较好的涂料混合物的固体含量约为 5-15 重量%，干燥涂层
包含约 65-90 重量%的含丁基的聚合物胶乳，约 10-35 重量%的蛭石填料，约
0.1-0.10 重量%的消泡剂表面活性剂，表面活性剂的总量达约 15 重量%。如下面
实施例所述，所选的聚合物是弹性体丁基橡胶或丁基胶乳，例如在 62 重量%丁基
胶乳水溶液中的 Lord® BL-100 丁基胶乳 (Lord Corporation)。本发明有用的另
30 外较好的阻隔涂料混合物可由实施例 1-12 和 14-16 详细描述的方法制备。

III. 经涂覆的制品如轮胎组合物

一旦按下面实施例 1-12 和 14-16 详细描述的方法制备, 可以将涂料混合物施涂到合适的基材上, 如轮胎胎体、轮胎内衬层或轮胎的其它表面或界面上, 以降低基材对气体、蒸汽和化学品的渗透性。干燥的涂层(其中填料的有效长宽比大于约 25)对气体、蒸汽或化学品的渗透率下降高出干燥、未填充的单独聚合物的 5 倍。在干燥的涂层中, 聚合物在干燥过的混合物中的存在量更好至少约为 45 重量%。填料在所述干燥过的混合物中的存在量较好大于约 5 重量%。这些阻隔膜在渗透率上所达到的下降值是未填充聚合物的 5 至 2300 倍。这些结果明显优于已有技术中其它片晶填充的弹性体的结果。

干燥涂层的有效长宽比较好大于约 50, 甚至大于约 100。如实施例 1-12 所述, 由于本发明组合物所导致的渗透率下降可以达到仅用未填充聚合物的约 5 至 2300 倍。

用本发明涂料混合物涂覆的适宜基材可以是任选地在压力下的柔韧和/或有弹性的基材。柔韧或有弹性的基材的例子包括如上所述的气球, 手套, 飞艇, 用于自行车、汽车和卡车等的轮胎, 和轮胎层, 预防器、压力累积器, 调节器和激励器, 隔膜和膜。下面披露的内容使用轮胎或轮胎组合物作为所选用的基材, 以举例说明本发明阻隔涂层组合物的使用。

可以将诸如如上所述的那些选用的阻隔涂料混合物施涂到轮胎表面或界面上, 以实现轮胎制造和修理工业中的各种用途, 来降低轮胎或其表面对气体、蒸汽或化学品的渗透性。这些阻隔涂层可用于制造所有类型的充气轮胎, 并可以提高寿命和减少或代替这种轮胎中丁基橡胶的含量。本发明有用的涂层可以用约 1-100 μm 的涂层代替轮胎中约 0.5-3mm 的丁基橡胶。

常规的轮胎制造法包括下述步骤: 将天然或合成橡胶产品与其它化学产品如硫化剂、抗氧剂等混合。在与纺织品和金属增强帘线结合时, 各化学组分要经各种半整理过程如挤出和压延。这些半整理的产品在一个或多个轮胎成型鼓上装配, 而后在加压和升高的温度下在硫化压机中硫化“生”或未硫化的轮胎。这种制造法的不同方案对轮胎成型领域中的那些技术熟练者来说是众所周知的。因此, 一般来说轮胎通常由图 10 所示的各层组成, 即胎圈 1, 胎体帘布层 5, 胎侧 10, 白色胎侧 15, 胎面 20, 内衬层 25 和带束层 30。上述阻隔涂料混合物可以施涂到轮胎的各组件或表面上, 它们包括, 但不局限于胎体帘布层 5, 胎侧 10, 白色胎侧 15, 胎面 20 和/或内衬层 25。

本发明的阻隔涂料可以在制造轮胎过程的若干步骤中施涂到各种轮胎的表面上，以实现若干目的。

A. 气密性

- 5 当目的是按本发明一个实例的气密性，则可通过使用阻隔涂层组合物作为轮胎丁基内衬层的替代品来构造轮胎。在这个实例中，在半整理胎体帘布层的过程中和硫化前将阻隔混合物施涂到嵌入胎体帘布层的橡胶产品的表面上。这样本发明的这个方面能取消丁基内衬层的半整理加工。

10 或者，在胎体帘布层的轮胎成型过程中和硫化前将阻隔混合物施涂到在轮胎成型机上的胎体帘布层的表面上。本发明的这个方面也能取消丁基内衬层的半整理加工。

为达到气密性的同一目的的还有一种选择方案包括在业已完成轮胎成型后和硫化前将阻隔混合物施涂到轮胎的内表面上，而非丁基内衬层上。在上述所有的过程中，在阻隔混合物施涂到位后硫化轮胎。

- 15 改进本发明轮胎的气密性的再有一种方法包括在硫化轮胎后和其使用前用阻隔材料代替丁基内衬层。在这种方法中，阻隔混合物施涂到轮胎的内表面上，而非内衬层上。

B. 提高丁基内衬层的不渗透性

- 20 作为本发明方法的再一个例子，使用阻隔涂料混合物来提高丁基内衬层的不渗透性。在这个实例中，在硫化前和半整理加工内衬层的过程中将涂料混合物施涂到内衬层的表面上。或者，将涂料混合物施加到两层丁基内衬层的薄片之间，成为层压片。

25 在此方法的替换方法中，在轮胎成型过程中但在硫化前施加阻隔混合物。可以将该混合物施涂到在轮胎成型机上的内衬层表面和/或胎体帘布层的表面上。另一种替换方法包括在已完成轮胎成型后但在硫化前将阻隔混合物施涂到轮胎的内表面上。在上述所有的提高方法中，在阻隔混合物施涂到位后硫化轮胎。

提高本发明轮胎内衬层的不渗透性的还有一种方法包括在硫化轮胎后和其使用前将阻隔混合物施涂到轮胎的内表面上。

- 30 在本发明这个方面的另一个实例中，在仓库或轮胎贮藏处将阻隔混合物施涂到经硫化、用过的轮胎的内表面上，这样可以提高用过轮胎上的轮胎丁基内衬层的不

渗透性。在修理轮胎后将阻隔混合物施加到轮胎的整个内表面上或仅施加到轮胎的修理表面上，这样此方法也可用于修理轮胎。

C. 提高非丁基内衬层的不渗透性

- 5 本发明的方法也可用于提高非丁基内衬层的不渗透性。例如，在硫化轮胎前，阻隔混合物可以在半整理加工内衬层的过程中施涂到内衬层的表面上或施加到两层薄片之间，成为层压片。

- 或者，在硫化轮胎前，阻隔混合物可以在轮胎成型加工中施涂到在轮胎成型机上的内衬层的表面上或施涂到在该成型机上的胎体帘布层的表面上。另一种替换方法包括在完成轮胎成型后将阻隔混合物施涂到未硫化轮胎的内表面上。在上述所有
- 10 这些提高非丁基内衬层的不渗透性的方法中，在阻隔混合物施涂到位后硫化轮胎。

提高非丁基内衬层的不渗透性的另一种方法包括在硫化轮胎后和其使用前将阻隔混合物施涂到硫化轮胎的内表面上。

15 D. 化学品阻隔

- 本发明方法和组合物的再有一个实例包括使用阻隔涂层以减少或消除硫化前可移动的化学物质从轮胎的一个组件或内界面迁移到（即着色、降解等）轮胎的另一个组件或界面上。例如，此阻隔涂层可以施加在胎侧中的白色橡胶和黑色橡胶之间，以使从黑色橡胶迁移到白色橡胶的污染性抗氧剂和油降至最少，或减少热氧化降
- 20 解。这个阻隔功能目前在一定程度上仅由丁基橡胶的厚层（约1毫米）完成。

按本发明的这个方面，在半整理加工组件橡胶材料的过程中将阻隔混合物施涂到橡胶材料的表面上。或者，阻隔混合物可以在轮胎成型过程中施涂到在轮胎成型机上的橡胶材料的表面上。

- 轮胎中的某些橡胶组件可以较低的成本重新配制，若要保持它们防止邻近橡胶组件中物质的化学迁移的话。在这种情况下，可以将本发明应用于这两个组件之间，以减少或使这种化学迁移降至最小。这样，该方法的另一种化学品阻隔应用包括重新配制材料以减少成本或提高轮胎性能，在半整理加工组件橡胶材料的过程中将阻隔混合物施涂到重新配制好的橡胶材料的表面上。或者，阻隔混合物可以在轮胎成型过程中施涂到在轮胎成型机上的重新配制好的橡胶材料的表面上。
- 25 本发明的还有一种方法包括在硫化轮胎之前、过程中或之后减少或消除表面反

- 30 应。使用上述阻隔涂层作为化学品/气体的阻隔层，将其施涂到轮胎的外部（在胎

侧上), 从而改进轮胎的表面外观(减少喷蜡和氧化)。轮胎上的阻隔层也用作化学品阻隔层, 以减少热氧化降解(臭氧)和龟裂。按本发明的这个方面, 将阻隔混合物在轮胎成型过程中或之后施涂到未硫化轮胎的内和外表面上。

在硫化轮胎后将阻隔混合物施涂到轮胎的内和外表面上, 这样也可以消除或减少硫化轮胎中类似的表面反应。这可以在轮胎硫化后即刻进行, 或作为销售或修理轮胎时的一个任选的处理过程。

本发明轮胎组合物的还有一个不同的方法包括使用上述阻隔涂料溶液, 将其施涂到硫化胶囊(curing bladder)的表面上, 以减少反应化学物从生胎到胶囊的迁移。该方法提高了硫化胶囊的寿命。也提供一种使硫化胶囊更薄的机理, 这样就改进热传递并提高硫化产率。阻隔涂层也可用作气体/水蒸气的阻隔层, 使承重橡胶能从无需固有阻隔性的不太贵、较好的性能材料(performant materials)(如高度填充的 SBR 橡胶)制得。

E. 翻新方法

本发明方法和组合物的再有一个实例包括在磨损轮胎的翻新过程中使用上述阻隔涂料混合物。在通常的翻新过程中, 可以在正常翻新过程之前或之后将阻隔混合物施涂到轮胎的内和外表面上。

IV. 涂覆基材或形成膜的方法

视制品的特征和用途, 用本发明组合物涂覆的制品(包括轮胎表面或界面)预先可未被处理或可对其表面进行各种预处理。例如, 制品在其至少一个面上可以含有热封层。这种热封层可以由乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物制得。这样, 涂料溶液可以施涂到热封层的表面上。或者, 基材或制品可以包含保护性的面涂层, 如聚氨酯或用于耐磨的 Teflon®型材料(DuPont)等。这种面涂层可由本领域的技术熟练者来选择。本发明的涂层可以施涂到面涂层的上面或下面。

作为另一个例子, 可以在使用脱模剂之前将阻隔涂层施涂到轮胎的表面上。也可以在没有脱模剂的情况下用混合物涂覆轮胎的丁基橡胶表面或界面。或者, 可以在未硫化的状态下用本发明的组合物涂覆轮胎表面, 而后用脱模剂覆盖。之后, 可以硫化轮胎胎体。参见下面实施例 18-20。

或者, 可以将本发明的涂料混合物施涂到可脱模的模具(releasable mold)上, 形成膜, 而非涂覆的制品。这样, 该膜由上述聚合物和大于 2 体积%的长宽比

大于 25 的层状填料的混合物组成。可为薄膜形式的该膜本身可用作各种实验室方法所用的蒸气、气体或化学品的阻隔层，或用作手套或气球的材料。这种干燥、独立的膜（free-standing film）或薄膜的特征在于其对气体、蒸气或化学品的渗透率下降高出仅用干燥聚合物制成的膜的渗透率的 5 倍。

- 5 为制造本发明的涂覆制品或独立的膜，以及在上述各轮胎制造方法和处理过程中，可以用各种技术来完成所选用的阻隔涂料混合物的施涂，所述技术包括，但不局限于滚筒转移或漆涂、喷涂、刷涂和浸涂。辊涂技术包括，但不局限于棒式涂布、逆辊涂布、正向辊涂布、气刀涂布、辊衬刮刀涂布、刮涂、凹槽辊涂布和缝形模头涂布法。对这些类型涂布方法的大体描述可参见下述文献，如现代涂布和干燥技术
- 10 (E. Cohen 和 E. Gutoff, eds; VCH 出版社) New York (1992) 和卷材加工和转变技术和设备 (D. Satas, ed; Van Nostrand Reinhold) New York (1984)。三维制品宜用下述技术进行涂布，所述技术包括，但不局限于喷涂或浸涂。施涂方法并不是对本发明的限制，但它可由本领域的技术熟练者从这些和其它众所周知的方法中加以选择。然而，必须施加涂层，以便使干燥在基材上而非在空气中进行（即粉末
- 15 涂层）。若干燥在喷涂或其它施涂方法过程中进行，则可能发生附聚。

- 视基材、所施加涂层的用途以及涂覆制品的最终应用，可以将涂料混合物以任何所需的厚度施涂到基材，如轮胎表面、界面或组件上或施加到模具上。这样，例如可以用上述方法将本发明的涂料混合物施涂到轮胎表面（或其它基材）上，形成干燥涂层的厚度约为 0.1-100 μm 的干燥涂层。对厚度的这种调节在本领域的技术
- 20 范围内是皆知的（例如参见加拿大专利 993, 738）。

- 涂覆后，涂覆的制品（如轮胎表面或组件，或膜）可以在升高的温度，如室温或高于室温的温度下进行干燥。干燥温度、相对湿度和对流空气流动速度的选择取决于干燥所需的时间；也就是说，在干燥涂层的表面上升高的空气温度、较低的相对湿度和较高的空气循环速度可以使干燥时间减少。干燥后，剥落的硅酸盐填料颗
- 25 粒在弹性体胶乳（溶液、乳液等）中取向成高度相互平行于轮胎基材的表面。本领域的技术熟练者能容易地调节所需的干燥条件。干燥的阻隔涂层的性能对 25-160 $^{\circ}\text{C}$ 范围的干燥温度不敏感。

- 与已有技术相比，尤其是与未填充的聚合物相比，干燥涂层显示出令人惊奇的渗透率的下降。如下面实施例所证实，用本发明的干燥涂层所产生的渗透率下降值是仅用未填充的聚合物的 7 倍至几乎 2300 倍。使用下述参数来确定对本发明涂层
- 30 渗透率的评价。通常使用常规的设备如 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测定制品上

干燥涂层或独立膜的氧气透过率 (OTR)。OTR 的单位在 1 大气压、0% 相对湿度、23 °C 下为 cc/m² 天。涂层的渗透率是通过将 OTR 乘以涂层厚度计算得的。渗透率的单位在 0% 相对湿度、23 °C 下为 cc mm/m² 天大气压。若涂层在已知的基材，如已知的轮胎表面或组件上，则使用下述公式计算出已知基材的渗透率：

- 5 阻隔涂层的渗透率 = $X_1 / [(1/OTR) - (X_2/P_{X2})]$ ，其中 X_1 是阻隔涂层的厚度； X_2 是基材（如轮胎表面或组件）的厚度， P_{X2} 是基材的渗透率。未填充聚合物的渗透率下降可通过将未填充聚合物的渗透率除以填充聚合物的渗透率计算得到。渗透率的下降是无单位的。

干燥涂层在反复机械载荷并伸长达基材的约 10% 后较好保持其低的渗透率。

- 10 经反复载荷和伸长后对涂层完整性的评价如下面实施例 17 所述。

上述本发明的涂层和方法可用于制造或修理任何充气轮胎，以保持或改进诸如在小备用轮胎、轿车、轻型卡车、卡车、越野（重型结构）飞行器、摩托车、自行车轮胎等中的气密性。阻隔涂层可减小质量、降低气体渗透率而导致较好的气密性，减少轮胎中的热氧化降解并降低成本。按本发明制造的轮胎的其它好处包括降低轮胎的复杂性并改进轮胎的性能（由于化学降解下降）。这些方法和涂层也能提高轮胎的寿命并减少或替代这种轮胎中的丁基橡胶的含量。例如如实施例 18-20 所述，可以使用本发明的涂层，可用约 1-100 μm 的涂层代替轮胎中约 0.5-3mm 的丁基橡胶。

- 20 也可以实施例 16 所述的方式用合适的硫化剂（例如硫化包装物）改性上述本发明的涂层。类似地，当在轮胎上时，涂层可经如下面实施例所述的硫化或预硫化条件。

本发明由下述实施例说明，这些实施例并不限制本发明的范围。

实施例 1-阻隔涂层

- 25 本发明的弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000)，填料是 MICROLITE® 分散的云母。

在 50 毫升烧杯内，用搅拌棒将 0.7 克 BYK®-306 润湿剂（一种聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物）(BYK Chemie)、4.4 克 1N 的 NH₄OH 和 20.5 克蒸馏水搅拌到位于搅拌板上的溶液中。在玻璃瓶中放入以 62 重量% 丁基胶乳水溶液形式的 18.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (Lord Corporation)，在搅拌下将溶液缓慢地加到丁基胶乳中。所得的溶液为溶液 A。

在 10 毫升烧杯中, 将消泡剂分散在水溶性溶剂中的预混合物是通过将 0.125 克溶剂 0.04 重量%的 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液和 DC 200 Fluid®, 1000cs (Dow Corning) 和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合制得。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下将这种溶液加到一分开的 100 毫升烧杯中, 该烧杯内含有以 7.5 重量%水溶液形式的 17.3 克 MICROLITE® 963++ 分散云母 (W. R. Grace)。在所得的溶液中加入蒸馏水 (36.3 克), 称之为溶液 B。

在搅拌板上在最大的搅拌下将溶液 B 缓慢地加到搅拌的溶液 A 中。不使用高剪切搅拌。所得的分散体在室温下可备用于经如喷涂法施加到塑料或橡胶基材上。涂料混合物在水中的固体含量为 13.7%。

10 将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后, 涂层包含 85.4 重量%的丁基橡胶、9.5 重量%的填料、5.1%的 BYK 润湿剂和 0.0003 重量%的 DC200® 消泡剂 (一种线型聚二甲基硅氧烷聚合物) (Dow Corning)。

使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模块来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0% 相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 239.6 cc/m^2 天。在 0% 相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 5.2 $\text{cc mm}/\text{m}^2$ 天大气压。这种涂层的渗透率下降是未填充丁基胶乳的渗透率下降的 18.1 倍。

实施例 2-阻隔涂层

本发明的另一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备, 其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000), 填料是 5 重量%的 MICROLITE® 分散云母。

在 50 毫升烧杯中, 称重 0.5 克 BYK® (BYK Chemie)、5.3 克 1N 的 NH_4OH 和 16 克蒸馏水, 将它们混合, 将所得的溶液用搅拌棒在搅拌板上进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中, 称重 23 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62 重量%的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

25 这是溶液 A, 然后将该溶液放在一边不搅拌。

在 10 毫升烧杯中, 将 0.125 克 0.04% 的 NMP 溶液, DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合在一起。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 10 克 MICROLITE® 963++ 填料 (7.5% 溶液, W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。将 43.4 克蒸馏水加到 100 毫升烧杯中的所得溶液 B 中。

然后搅拌溶液 A, 在搅拌板上在最大搅拌 (不是高剪切搅拌) 下将溶液 B 缓慢

地加到溶液 A 中。所得的混合物在水中的固体含量为 15.5%。

- 将这种涂层溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后，涂层包含 92.0 重量%的丁基胶乳、4.8 重量%的 MICROLITE 填料、3.2%的 BYK 306 表面活性剂和 0.0003%的 DC200 表面活性剂。使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。
- 5 在 1 大气压、0%相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 284.6 cc/m² 天。在 0%相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 14.2 cc mm/m² 天大气压。这种涂层的渗透率下降是未填充丁基胶乳的渗透率下降的 6.6 倍。

实施例 3-阻隔涂层

- 10 本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000)，填料是 15 重量%的 MICROLITE® 分散云母。

- 溶液 A：在 50 毫升烧杯中，将 0.32 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、3.5 克 1N 的 NH₄OH 和 26.1 克蒸馏水混合。将所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中，称重 15.1 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation)。
- 15 在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。所得的溶液 A 放在一边不搅拌。

- 溶液 B：在 10 毫升烧杯中，将 0.04 克 0.04%的 NMP 溶液与 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 和 1.5 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 22.0 克 MICROLITE® 填料，同时在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。将蒸馏水 (31.5
- 20 克) 加到 100 毫升烧杯中的所得溶液中。

搅拌溶液 A，在搅拌板上在最大搅拌 (没有高剪切搅拌) 下将溶液 B 缓慢地加到溶液 A 中。所得的混合物在水中的固体含量为 11.3%。

- 将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后，涂层包含 82.6 重量%的丁基橡胶、14.6 重量%的 MICROLITE 填料、2.8 重量%的 BYK 306 表面活性剂和
- 25 0.00014 重量%的 DC200 表面活性剂。

使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0%相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 102.6 cc/m² 天。在 0%相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 2.99 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 31.4 倍。

30

实施例 4-阻隔涂层

本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000)，填料是 20 重量%的 MICROLITE®分散云母。

溶液 A: 在 50 毫升烧杯中，加入 0.5 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、3.0 克 1N 的 NH_4OH 和 28.6 克蒸馏水，所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中，称重 12.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。所得的溶液 A 放在一边不搅拌。

溶液 B: 在 10 毫升烧杯中，将 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 的 0.0625 克 0.04%的 NMP 溶液和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合在一起。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 26.7 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液，W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。将 26.8 克蒸馏水加到 100 毫升烧杯中的所得溶液中。

搅拌溶液 A，在搅拌板上在最大搅拌（没有高剪切搅拌）下将溶液 B 缓慢地加入其中。所得的涂料混合物在水中的固体含量为 10.5%。

15 将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后，涂层包含 76.2 重量%的丁基橡胶、19.1 重量%的 MICROLITE 填料、4.7%的 BYK 306 表面活性剂和 0.00024%的 DC200 表面活性剂。

使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0%相对湿度和 23°C下的 OTR 为 89.4 cc/m²天。在 0%相对湿度和 23°C下组合物的渗透率为 2.04 cc mm/m²天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 46.1 倍。

实施例 5-阻隔涂层

本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000)，填料是 25 重量%的 MICROLITE®分散云母。

溶液 A: 在 50 毫升烧杯中，加入 0.5 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、2.5 克 1N 的 NH_4OH 和 31.1 克蒸馏水，将所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中，称重 10.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将此溶液 A 放在一边不搅拌。

溶液 B: 在 10 毫升烧杯中，将 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 的 0.0625

克 0.04% 的 NMP 溶液和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合在一起。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 30.0 克 MICROLITE®963++ 填料 (7.5% 溶液, W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。将 23.5 克蒸馏水加到 100 毫升烧杯中的所得溶液中。

- 5 搅拌溶液 A, 在搅拌板上在最大搅拌 (没有高剪切搅拌) 下将溶液 B 缓慢地加入其中。所得的涂料混合物在水中的固体含量为 9.5%。

将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后, 涂层包含 70.9 重量% 的丁基橡胶、23.8 重量% 的 MICROLITE 填料、5.3% 的 BYK 306 表面活性剂和 0.00026 % 的 DC200 表面活性剂。

- 10 使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0% 相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 40.2 cc/m² 天。在 0% 相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 1.0 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 88.3 倍。

15 实施例 6-阻隔涂层

本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备, 其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000), 填料是 30 重量% 的 MICROLITE® 分散云母。

- 溶液 A: 在 50 毫升烧杯中, 加入 0.5 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、2.5 克 1N 的 NH_4OH 和 31.3 克蒸馏水, 将所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中, 称重 10.7 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62% 的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将此溶液 A 放在一边不搅拌。

- 25 溶液 B: 在 10 毫升烧杯中, 将 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 的 0.0625 克 0.04% 的 NMP 溶液和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合在一起。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 38.0 克 MICROLITE®963++ 填料 (7.5% 溶液, W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。将 15.5 克蒸馏水加到 100 毫升烧杯中的所得溶液中。

搅拌溶液 A, 在搅拌板上在最大搅拌 (没有高剪切搅拌) 下将溶液 B 缓慢地加入其中。所得的涂料混合物在水中的固体含量为 10%。

- 30 将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后, 涂层包含 66.3 重量% 的丁基橡胶、28.7 重量% 的 MICROLITE 填料、5.0% 的 BYK 306 表面活性剂和 0.00025

5 的 DC200 表面活性剂。

使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0% 相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 32.6 cc/m² 天。在 0% 相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 0.55 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 110.6 倍。

实施例 7-阻隔涂层

本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基胶乳 (MW=600,000)，填料是 35 重量%的 MICROLITE® 分散云母。

10 溶液 A：在 50 毫升烧杯中，加入 0.5 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、1.16 克 1N 的 NH₄OH 和 35.0 克蒸馏水，将所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 2 盎司的玻璃瓶中，称重 8.4 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62% 的丁基胶乳溶液，Lord Corporation)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将此溶液 A 放在一边不搅拌。

15 溶液 B：在 10 毫升烧杯中，将 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 的 0.125 克 0.04% 的 NMP 溶液和 1.5 克 1N 的 NH₄OH 混合在一起。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 37.3 克 MICROLITE® 963++ 填料 (7.5% 溶液，W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。将 16.5 克蒸馏水加到 100 毫升烧杯中的所得溶液中。

20 搅拌溶液 A，在搅拌板上在最大搅拌（没有高剪切搅拌）下将溶液 B 缓慢地加入其中。所得的涂料混合物在水中的固体含量为 8.5%。

将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后，涂层包含 61.2 重量% 的丁基橡胶、32.9 重量% 的 MICROLITE 填料、5.9% 的 BYK 306 表面活性剂和 0.00059 % 的 DC200 表面活性剂。

25 使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0% 相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 26.8 cc/m² 天。在 0% 相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 0.55 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 171 倍。

30 实施例 8-阻隔涂层

本发明的还有一种弹性体阻隔涂料水溶液按下述方法制备，其中弹性体是丁基

胶乳 (MW=600,000), 填料是 18.7 重量%的 MICROLITE®分散云母。

溶液 A: 在 500 毫升烧杯中, 加入 7.0 克 BYK®-306 (BYK Chemie)、17.9 克 1N 的 NH_4OH 和 296.1 克蒸馏水, 将所得的溶液在搅拌板上用搅拌棒进行搅拌。在 16 盎司的玻璃瓶中, 称重 129 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (62%的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在手工搅拌下将 500 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将此溶液 A 放在一边不搅拌。

溶液 B: 在 100 毫升烧杯中, 将 DC 200® Fluid, 1000cs (Dow Corning) 的 1.25 克 0.04%的 NMP 溶液和 8 克 1N 的 NH_4OH 混合在一起。在一分开的 1000 毫升烧杯中, 称重 266.7 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液, W. R. Grace)。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 100 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。将 274 克蒸馏水加到 1000 毫升烧杯中的所得溶液中。

搅拌溶液 A, 在搅拌板上在最大搅拌 (没有高剪切搅拌) 下将溶液 B 缓慢地加入其中。所得的涂料混合物在水中的固体含量为 8.5%。

将这种涂料溶液施涂到聚丙烯膜基材上并使之干燥后, 涂层包含 74.8 重量%的丁基橡胶、18.7 重量%的 MICROLITE 填料、6.5%的 BYK 306 表面活性剂和 0.00047%的 DC200 表面活性剂。

使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量氧气透过率 (OTR)。在 1 大气压、0%相对湿度和 23°C 下的 OTR 为 123.2 cc/m² 天。在 0%相对湿度和 23°C 下组合物的渗透率为 2.96 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物所制得膜的渗透率下降是未填充聚合物的 31.6 倍。

实施例 9-改变 MICROLITE®蛭石%和固体%的阻隔涂层组合物

A. 16.0%在水中的固体含量: 95%的丁基胶乳, 5%的 MICROLITE®填料

部分 A: 在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 24.7 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (61.6%的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂 (BYK Chemie)、3.4 克 1N 的 NH_4OH 和 16.8 克蒸馏水混入溶液中, 在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B: 在 50 毫升烧杯中, 将 44.0 克蒸馏水和 0.32 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 10.7 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液, W. R. Grace), 在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填

料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（21.5 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 386.1 cc/m² 天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透
5 率为 15.3 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 6.2 倍。丁基/填料之比等于 19.0:1。

B. 15.0%在水中的固体含量：90%的丁基胶乳，10%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 21.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%
的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。

10 在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、3.1 克 1N 的 NH₄OH
和 19.9 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁
基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 34.4 克蒸馏水和 0.6 克 1N 的 NH₄OH 混合。在
一分开的 100 毫升烧杯中，称重 20.0 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R.
15 Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填
料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（22 微米）。该膜在 1 大气压、
23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 166.5 cc/m² 天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透
20 率为 4.57 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 20.7 倍。丁基/填料之比等于
9.0:1。

C. 12.0%在水中的固体含量：85%的丁基胶乳，15%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 16.5 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%
的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。

25 在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、2.3 克 1N 的 NH₄OH
和 26.1 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁
基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 30.3 克蒸馏水和 0.7 克 1N 的 NH₄OH 混合。在
一分开的 100 毫升烧杯中，称重 24.0 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R.
30 Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填
料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（16.75 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 108.1 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 2.08 cc mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 45.4 倍。丁基/填料之比等于 5.65:1。

D. 10.0%在水中的固体含量：80%的丁基胶乳，20%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 13.0 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、1.8 克 1N 的 NH₄OH 和 30.1 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 27.5 克蒸馏水和 0.8 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 26.7 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（16.25 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 56.3 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 0.9 cc mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 104.9 倍。丁基/填料之比等于 4.00:1。

E. 9.0%在水中的固体含量：75%的丁基胶乳，25%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 11.0 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、1.5 克 1N 的 NH₄OH 和 32.4 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 24.1 克蒸馏水和 0.9 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 30 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（12.0 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 37.5 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 0.47 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 200.9 倍。丁基/填料之比等于 3.00:1。

- 5 B. 8.0%在水中的固体含量：70%的丁基胶乳，30%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 9.1 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、1.3 克 1N 的 NH₄OH 和 34.5 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基
10 胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 22.0 克蒸馏水和 1.0 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 32 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

- 15 在搅拌板在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（15.8 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 15.7 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 0.25 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 377.6 倍。丁基/填料之比等于 2.34:1。

- 20 G. 7.5%在水中的固体含量：65%的丁基胶乳，35%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 7.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、1.1 克 1N 的 NH₄OH 和 35.9 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基
25 胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 19.0 克蒸馏水和 1.0 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 35 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

- 30 在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（11.6 微米）。该膜在 1 大气压、

23℃和0%相对湿度下的 OTR 为 16.8 cc/m²天, 在 23℃和0%相对湿度下的渗透率为 0.20 cc mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 472.0 倍。丁基/填料之比等于 1.85:1。

H. 6.0%在水中的固体含量: 60%的丁基胶乳, 40%的 MICROLITE®填料

- 5 部分 A: 在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 5.8 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (61.6%的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂 (BYK Chemie)、0.8 克 1N 的 NH₄OH 和 38.3 克蒸馏水混入溶液中, 在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

- 10 部分 B: 在 50 毫升烧杯中, 将 22.0 克蒸馏水和 1.0 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 32 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液, W. R. Grace), 在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

- 15 在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (4.0 微米)。该膜在 1 大气压、23℃和0%相对湿度下的 OTR 为 21.5 cc/m²天, 在 23℃和0%相对湿度下的渗透率为 0.081 cc mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 1165.4 倍。丁基/填料之比等于 1.49:1。

I. 5.5%在水中的固体含量: 55%的丁基胶乳, 45%的 MICROLITE®填料

- 20 部分 A: 在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 4.9 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (61.6%的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂 (BYK Chemie)、0.7 克 1N 的 NH₄OH 和 39.3 克蒸馏水混入溶液中, 在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

- 25 部分 B: 在 50 毫升烧杯中, 将 21.0 克蒸馏水和 1.0 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 33 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液, W. R. Grace), 在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

- 30 在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (3.6 微米)。该膜在 1 大气压、23℃和0%相对湿度下的 OTR 为 20.6 cc/m²天, 在 23℃和0%相对湿度下的渗透率

为 0.076 cc mm/m^2 天大气压，它的渗透率下降为 1241.1 倍。丁基/填料之比等于 1.22:1。

J. 5.0%在水中的固体含量：50%的丁基胶乳，50%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 4.0 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%的
5 丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、0.6 克 1N 的 NH_4OH 和 40.3 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 20.7 克蒸馏水和 1.0 克 1N 的 NH_4OH 混合。在
10 一分开的 100 毫升烧杯中，称重 33.3 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（2.55 微米）。该膜在 1 大气压、
15 23°C 和 0%相对湿度下的 OTR 为 17.0 cc/m^2 天，在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 0.041 cc mm/m^2 天大气压，它的渗透率下降为 2302.4 倍。丁基/填料之比等于 1.00:1。

K. 10.0%在水中的固体含量：80%的丁基胶乳，20%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 13.0 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（61.6%
20 的丁基胶乳溶液，Lord Corporation）。在搅拌板上的用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂（BYK Chemie）、1.8 克 1N 的 NH_4OH 和 30.1 克蒸馏水混入溶液中，在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 27.5 克蒸馏水和 0.8 克 1N 的 NH_4OH 混合。在
25 一分开的 100 毫升烧杯中，称重 26.7 克 MICROLITE®963++填料（7.5%溶液，W. R. Grace），在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（9.75 微米）。该膜在 1 大气压、
30 23°C 和 0%相对湿度下的 OTR 为 53.5 cc/m^2 天，在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 1.0 cc mm/m^2 天大气压，它的渗透率下降为 94.4 倍。丁基/填料之比等于 4.00:1。

L. 10.0%在水中的固体含量: 80%的丁基胶乳, 20%的 MICROLITE®填料

部分 A: 在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 13.0 克 Lord® BL-100 丁基胶乳 (61.6% 的丁基胶乳溶液, Lord Corporation)。在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌此胶乳。在 30 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂 (BYK Chemie)、1.8 克 1N 的 NH_4OH 和 30.1 克蒸馏水混入溶液中, 在缓慢搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。

部分 B: 在 50 毫升烧杯中, 将 27.5 克蒸馏水和 0.8 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 26.7 克 MICROLITE®963++填料 (7.5%溶液, W. R. Grace), 在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

在搅拌板上在中等搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (10.85 微米)。该膜在 1 大气压、23°C 和 0%相对湿度下的 OTR 为 70.3 cc/m²天, 在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 0.82 cc mm/m²天大气压, 它的渗透率下降为 115.1 倍。丁基/填料之比等于 4.00:1。

实施例 10-改变固体%的含 15%MICROLITE®填料的阻隔组合物

A. 20.0%在水中的固体含量: 85%的聚合物胶乳丁基胶乳, 15%的 MICROLITE®填料

部分 A: 在 30 毫升烧杯中, 将 0.075 克 BYK®-023 润湿剂和 8.2 克蒸馏水混合。在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 25.5 克 Polymer Latex ELR 丁基胶乳 (50%的丁基胶乳溶液, 来自 Polymer Latex 的研究样品)。在手工搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中, 将该溶液放在一边, 不进一步搅拌。

部分 B: 在 30 毫升烧杯中, 将 10.3 克蒸馏水和 0.9 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 30 克 MICROLITE®963++填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 30 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

重新搅拌部分 A, 在搅拌板上在最大搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (17.3 微米) 在 1 大气压、23°C 和 0%相对湿度下的 OTR 为 165 cc/m²天, 在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 3.7 cc

mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 25.4 倍。丁基/填料之比等于 5.67:1。

B. 25.0%在水中的固体含量：85.0%的丁基胶乳，15.0%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 10 毫升烧杯中，将 0.075 克 BYK®-023 润湿剂和 1.9 克蒸馏水混合。在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中，称重 31.9 克 Polymer Latex ELR 丁基胶乳（50%的丁基胶乳溶液，来自 Polymer Latex 的研究样品）。在手工搅拌下将 10 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中，将该溶液放在一边，不搅拌。

部分 B：在 10 毫升烧杯中，将 2.6 克蒸馏水和 1.1 克 1N 的 NH₄OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 37.5 克 MICROLITE®963++填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。

重新搅拌部分 A，在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（20.9 微米）在 1 大气压、23℃和 0 %相对湿度下的 OTR 为 125.6 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 3.2 cc mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 29.5 倍。丁基/填料之比等于 5.67:1。

C. 27.0%在水中的固体含量：85.0%的丁基胶乳，15.0%的 MICROLITE®填料

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 35.0 克 Polymer Latex ELR 丁基胶乳和 0.15 克 BYK®-023 润湿剂，在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌之。

部分 B：在 100 毫升烧杯中，称重 41.2 克 MICROLITE®963++填料。在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（23.9 微米）在 1 大气压、23℃和 0 %相对湿度下的 OTR 为 162.8 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 5.0 cc mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 18.9 倍。丁基/填料之比=5.66:1。所达到的最大固体含量为 27%，不需要从胶乳中除去水。

实施例 11-使用溴化丁基胶乳并改变固体%的含 20%MICROLITE®填料的阻隔涂层

A. 15.0%在水中的固体含量：80.0%的丁基胶乳，20.0%的 MICROLITE®填料

部分 A: 在 50 毫升烧杯中, 称重 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、3.2 克 1N 的 NH_4OH 和 18.5 克蒸馏水, 在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 23.2 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳 (51.7% 的溴化丁基胶乳溶液, 来自 Polymer Latex 的研究样品)。在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到了
5 基胶乳溶液中, 将所得的溶液放在一边, 不搅拌。

部分 B: 在 30 毫升烧杯中, 将 13.8 克蒸馏水和 1.2 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 40 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 30 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

重新搅拌部分 A。在搅拌板上在最大搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。
10

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (15.3 微米) 在 1 大气压、23°C 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 180.5 cc/m² 天, 在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 3.52 cc mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 28.7 倍。溴化丁基/填料之比=4.00:1。

B. 18.0% 在水中的固体含量: 80.0% 的丁基胶乳, 20.0% 的 MICROLITE® 填
15 料

部分 A: 在 50 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、3.9 克 1N 的 NH_4OH 和 13.1 克蒸馏水混合, 在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 27.9 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳; 在手工搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到了基胶乳溶液中, 将该溶液放在一边, 不搅拌。

部分 B: 在 30 毫升烧杯中, 将 5.6 克蒸馏水和 1.4 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 48 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下, 将 30 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。重新搅拌部分 A。在搅拌板上在最大搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。
20

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (23.6 微米) 在 1 大气压、23°C 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 94.6 cc/m² 天, 在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 2.52 cc mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 40.1 倍。溴化丁基/填料之比=4.01:1。
25

C. 20.0% 在水中的固体含量: 80.0% 的丁基胶乳, 20.0% 的 MICROLITE® 填料

部分 A: 在 30 毫升烧杯中, 将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、4.3 克 1N 的 NH_4OH 和 9.7 克蒸馏水混合, 在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中, 称重 30.9 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳。在手工搅拌下将 30 毫升烧杯中的
30

溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将该溶液放在一边，不搅拌。

部分 B: 在 10 毫升烧杯中，将 0.1 克蒸馏水和 1.6 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 53.3 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

- 5 重新搅拌部分 A。在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（19.3 微米）在 1 大气压、23°C 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 104.8 cc/m² 天，在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 2.31 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 43.8 倍。溴化丁基/填料之比=4.00:1。

- 10 D. 22.8% 在水中的固体含量：80.0% 的丁基胶乳，20.0% 的 MICROLITE® 填料

部分 A: 在 10 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、3.0 克 1N 的 NH_4OH 和 0.0 克蒸馏水混合，在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中，称重 35.6 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳。在手工搅拌下将 10 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将该溶液放在一边，不搅拌。

- 15 部分 B: 在 10 毫升烧杯中，将 1.0 克蒸馏水和 0.0 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 61.3 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

- 20 重新搅拌部分 A。在搅拌板上在最大搅拌（避免使用高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（18.1 微米）在 1 大气压、23°C 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 153.4 cc/m² 天，在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 3.4 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 29.7 倍。溴化丁基/填料之比=4.00:1。

25 实施例 12-使用溴化丁基胶乳改变 MICROLITE® 填料% 的含有 20% 固体的阻隔涂层

A. 20.0% 在水中的固体含量：85.0% 的丁基胶乳，15.0% 的 MICROLITE® 填料

- 30 部分 A: 在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、4.6 克 1N 的 NH_4OH 和 7.4 克蒸馏水混合，在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中，称重 32.9 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳（51.7% 的溴化丁基胶乳溶液，来

自 Polymer Latex 的研究样品)。在手工搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。将该溶液放在一边，不搅拌。

部分 B: 在 30 毫升烧杯中，将 13.8 克蒸馏水和 1.2 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 40 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 30 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

重新搅拌部分 A。在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（19.6 微米）在 1 大气压、23℃ 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 172.2 cc/m² 天，在 23℃ 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 4.25 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 23.8 倍。溴化丁基/填料之比=5.67:1。

B. 20.0% 在水中的固体含量：80.0% 的丁基胶乳，20.0% 的 MICROLITE® 填料

部分 A: 在 30 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、4.3 克 1N 的 NH_4OH 和 9.7 克蒸馏水混合，在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中，称重 30.9 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳。在手工搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中；将该溶液放在一边，不搅拌。

部分 B: 在 10 毫升烧杯中，将 0.1 克蒸馏水和 1.6 克 1N 的 NH_4OH 混合。在一分开的 100 毫升烧杯中，称重 53.3 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下，将 10 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

重新搅拌部分 A，在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（38.2 微米）在 1 大气压、23℃ 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 56.7 cc/m² 天，在 23℃ 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 2.32 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 43.6 倍。溴化丁基/填料之比=4.00:1。

C. 20.0% 在水中的固体含量：75.0% 的丁基胶乳，25.0% 的 MICROLITE® 填料

部分 A: 在 10 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、3.0 克 1N 的 NH_4OH 和 0.0 克蒸馏水混合，在搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在 4 盎司玻璃瓶中，称重 29.0 克 Polymer Latex ELR 溴化丁基胶乳。在手工搅拌下将 10 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中，将该溶液放在一边，不搅拌。

部分 B: 在 100 毫升烧杯中，称重 66.7 克 MICROLITE®963++ 填料。在搅拌板

上在搅拌棒搅拌下，将 1.6 克 1N 的 NH_4OH 加到 MICROLITE® 填料中。

重新搅拌部分 A，在搅拌板上在最大搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜（20.5 微米）在 1 大气压、23℃ 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 67.4 cc/m² 天，在 23℃ 和 0% 相对湿度下的渗透率为 1.5 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 67.4 倍。溴化丁基/填料之比=3.00:1。

实施例 13-施涂到胎体橡胶基材上的含有丁基胶乳的阻隔涂层

将上述实施例 3 的弹性体阻隔涂料溶液施涂到另一种基材，即称为“胎体橡胶”的弹性体基材上。胎体橡胶是一种苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶和天然橡胶的混合物，它常用于制造汽车轮胎。

在将实施例 3 所述的涂料溶液施涂到胎体橡胶基材上并使之干燥后，其所显示的 OTR（使用 MOCON® OX-TRAN 2/20 模件来测量）在 1 大气压、0% 相对湿度和 23℃ 下为 82 cc/m² 天。组合物的渗透率在 0% 相对湿度和 23℃ 下为 1.8 cc mm/m² 天大气压。由这种干燥涂层混合物制得的涂层所提供的渗透率下降是未填充聚合物的 52.5 倍。

然后使涂覆过的基材经受应力。涂覆过的胎体橡胶在 10% 伸长率下弯曲约 1100 次。弯曲后，如上所述再次测量涂层的 OTR 和渗透率。弯曲涂覆过的基材在 1 大气压、0% 相对湿度和 23℃ 下的 OTR 为 173.5 cc/m² 天。在弯曲基材上的涂层的渗透率在 0% 相对湿度和 23℃ 下为 4.2 cc mm/m² 天大气压。在基材上弯曲后的涂层所提供的渗透率下降是未填充聚合物的 22.4 倍。

实施例 14- 含 5% PVOH 三元共聚物的阻隔涂层

本发明另一个例举的阻隔涂料配方在水中的固体含量为 10%、含有 75 重量% 的丁基胶乳、20 重量% 的 MICROLITE® 填料和 5% PVOH 三元共聚物增稠剂。该涂料按下述方法制备：

部分 A：在 4 盎司玻璃瓶中，称重 11.47 克 Lord® BL-100 丁基胶乳，在搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌之。在 50 毫升烧杯中，将 0.1 克 BYK®-306 润湿剂、1.57 克 1N 的 NH_4OH 和 31.84 克蒸馏水混合。在缓慢搅拌下将 50 毫升烧杯中的溶液加到丁基胶乳溶液中。

部分 B：在 50 毫升烧杯中，将 0.5 克 PVB（聚（乙烯醇缩丁醛））/PVA（聚（乙

酸乙酯)) /PVOH (聚(乙烯醇)) 的 Mowiol®三元共聚物 (Hoechst) 和 25 克蒸馏水混合。将搅拌棒加到此溶液中, 在搅拌下在水浴中加热此溶液, 直至溶解。在一分开的 30 毫升烧杯中, 将 0.8 克 1N 的 NH_4OH 和 2.03 克蒸馏水混合。在一分开的 100 毫升烧杯中, 称重 26.67 克 MICROLITE®963++填料, 在搅拌板上在搅拌棒搅拌下将 5 30 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。在搅拌下, 向在 100 毫升烧杯中所得的溶液中加入溶解的 PVOH 溶液。

在搅拌板上在中等搅拌(避免高剪切搅拌)下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。所得配方的粘度为 326 cP (Brookfield DVII+, 60 rpm, 25°C), 与不加 PVOH 三元共聚物增稠剂的配方的粘度为 4.5 cP (Brookfield DVII+, 60 rpm, 25°C) 相比, 该粘度是提高了。10

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜(4.9 微米)在 1 大气压、23°C 和 0 %相对湿度下的 OTR 为 171.1 cc/m²天, 在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 1.05 cc mm/m²天大气压, 它的渗透率下降为 89.9 倍。丁基/填料之比等于 3.7:1。

15 实施例 15-含 5.5%PVOH 三元共聚物的阻隔涂层

本发明另一个列举的阻隔涂料配方在水中的固体含量为 10%、含有 74.5 重量 %的丁基胶乳、20 重量%的 MICROLITE®填料和 5.5%PVOH 三元共聚物增稠剂。该涂料按下述方法制备:

部分 A: 在 8 盎司玻璃瓶中, 称重 28.48 克 Lord® BL-100 丁基胶乳, 加入搅 20 拌棒, 在搅拌板上缓慢地搅拌胶乳。在 100 毫升烧杯中, 将 0.25 克 BYK® 306 润湿剂、3.96 克 1N 的 NH_4OH 和 79.81 克蒸馏水混合。在缓慢搅拌下将 100 毫升烧杯中的缓慢地溶液加到丁基胶乳溶液中。

部分 B: 在第一个 50 毫升烧杯中, 将 1.375 克 PVB (聚(乙烯醇缩丁醛)) /PVA (聚(乙酸乙酯)) /PVOH (聚(乙烯醇)) 的 Mowiol®三元共聚物 (Hoechst) 和 30 25 克蒸馏水混合。将搅拌棒加到此溶液中, 在搅拌下在水浴中加热此溶液, 直至溶解。在第二个 50 毫升烧杯中, 将 2.0 克 1N 的 NH_4OH 和 37.46 克蒸馏水混合。在一分开的 150 毫升烧杯中, 称重 66.67 克 MICROLITE®963++填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下将第二个 50 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE®填料中。在搅拌下, 将在 150 毫升烧杯中所得的溶液中加入溶解的 PVOH 溶液。

30 在搅拌板上在中等搅拌(避免高剪切搅拌)下, 将部分 B 加到部分 A 中。所得配方的粘度为 370 cP (Brookfield DVII+, 60 rpm, 25°C), 与不加 PVOH 三元共

聚物增稠剂的配方的粘度为 4.5 cP (Brookfield DVII+, 60 rpm, 25°C) 相比, 该粘度是提高了。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (4.0 微米) 在 1 大气压、23°C 和 0 % 相对湿度下的 OTR 为 130.8 cc/m² 天, 在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 0.62 cc
5 mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 152.2 倍。丁基/填料之比等于 3.7:1。

实施例 16-含 4.3% 氯化锂和硫化包装物的阻隔涂层

本发明另一个例举的阻隔涂料在水中的固体含量为 11.7%、含有 68.4 重量 % 的丁基胶乳、17.1%w/w 的 MICROLITE® 填料、4.3%w/w 的氯化锂增稠剂和 10.2%
10 w/w 提高涂层在基材上硫化的“硫化包装物”。该阻隔涂层按下述方法制备:

部分 A: 在 8 盎司玻璃瓶中, 称重 78.2 克 Lord® BL-100 丁基胶乳, 加入搅拌棒。在搅拌板上缓慢地搅拌此溶液。在 150 毫升烧杯中, 将 0.3 克 BYK® 306 润湿剂、10.9 克 1N 的 NH₄OH 和 118.5 克蒸馏水混合。在缓慢搅拌下将 150 毫升烧杯中的溶液缓慢地加到丁基胶乳溶液中。在机械搅拌下将玻璃瓶放到 70°C 的水浴中。
15 在 70°C 的浴中继续搅拌 15 分钟, 而后加入 13.8 克硫化包装物 Ti-Rite® M1 (含约 21.4 重量 % 的氧化锌、约 10-11 重量 % 的硫、约 47-48 重量 % 的水、约 2-3 % 的分散剂、约 14-15 % 的二硫代氨基甲酸二丁基锌和约 3-4 % 的 2-巯基苯并噻唑锌, Technical Industries, Inc.)。搅拌该溶液并加热 2 小时, 之后在搅拌下将其从 70°C 的水浴转移到 25°C 的水浴中, 直至冷却。加入溶于 75 克蒸馏水的 3 克氯化锂
20 (Fisher Scientific), 搅拌该溶液 1 小时。1 小时后, 在冷却的溶液中加入 0.3 克 FOAMASTER VL 消泡剂 (Henkel), 搅拌 5 分钟。

部分 B: 在 150 毫升烧杯中, 将 4.8 克 1N 的 NH₄OH 和 135.2 克蒸馏水混合。在一分开的 250 毫升烧杯中, 称重 160.0 克 MICROLITE® 963++ 填料。在搅拌板上在搅拌棒搅拌下将 150 毫升烧杯中的溶液加到 MICROLITE® 填料中。

25 在搅拌板上在中等搅拌 (避免高剪切搅拌) 下, 将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。所得配方的粘度为 8120 cP (Brookfield DVII+, 0.396 rpm, 25°C), 与不加氯化锂增稠剂的配方的粘度为 4.5 cP (Brookfield DVII+, 60 rpm, 25°C) 相比, 该粘度是提高了。

在聚丙烯上由上述涂料溶液制成的阻隔膜 (13.9 微米) 在 1 大气压、23°C 和 0
30 % 相对湿度下的 OTR 为 59.7 cc/m² 天, 在 23°C 和 0 % 相对湿度下的渗透率为 0.89 cc mm/m² 天大气压, 它的渗透率下降为 106.1 倍。丁基/填料之比等于 4.0:1。

将该阻隔膜涂覆到丁基橡胶上并在 170℃下在烘箱内硫化 20 分钟。在丁基橡胶上由上述涂料溶液制成的硫化阻隔膜（13.4 微米）在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 53.7 cc/m²天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 1.77 cc mm/m²天大气压，它的渗透率下降为 53.3 倍。丁基/填料之比等于 4.0:1。

5

实施例 17-伸长或挠曲试验

为了测定涂层施加到基材上之后的完整性，进行伸长或挠曲试验。主要是将待评价的涂覆基材固定到增强弹性体梁的一个表面上。将该梁绕其中心轴以循环的方式进行弯曲，从而使涂覆的基材经历一个范围为 0.1-10%的重复正弦拉伸应变。

10 这些应变从梁的表面转移到基材上，再转移到涂层上。

实施例 18-有阻隔涂层的轮胎

常规轮胎的制造方法包括如下步骤：将天然和合成橡胶产品与其它化学产品如硫化剂、抗氧剂等混合。在与纺织品和金属增强帘线结合时，各化学组分经各种半整理加工过程如挤出和压延。这些半整理加工的产品在一个或多个轮胎成型鼓上装配，而后在加压和升高的温度下在硫化压机中硫化“生”或未硫化的轮胎。这种制造法的不同型式对轮胎成型领域中的那些技术熟练者来说是众所周知的。

20 本发明的阻隔涂层可以在轮胎制造过程的若干步骤中施涂到各种轮胎表面上，以达到若干目的。下面仅是这种阻隔涂层施涂到轮胎表面和界面上的某些应用的一些例子。

A. 在非丁基橡胶上的涂层

25 使用常规的压延、塑炼或挤出法制造价廉橡胶的薄片（0.1-2.0 毫米）。在达到适当的几何形状后，将实施例 8 的阻隔涂料涂覆到该片的一个面上。作为该涂覆法的一部分，干燥涂层（在强制空气、红外加热等的帮助下），然后将其层压到另一橡胶片上，随后将该层压片成型为轮胎的内衬层。干燥阻隔涂层的厚度为 1-100 微米。将该阻隔涂层设计成经得起在轮胎成型过程中所出现的达 100%的贴合。

B. 在非丁基橡胶上的涂层

30 使用常规的压延、塑炼或挤出法制造价廉橡胶的薄片（0.1-2.0 毫米）。在达到适当的几何形状后，将实施例 8 的阻隔涂料涂覆到该片的一个或两个面上。作为该涂覆法的一部分，干燥涂层（在强制空气、红外加热等的帮助下），然后将其成型为轮胎的内衬层。干燥阻隔涂层的厚度为 1-100 微米。将该阻隔涂层设计成经得

起在轮胎成型过程中所出现的达 100% 的贴合。

C. 涂覆常规轮胎

在常规的轮胎生产线上，将价廉橡胶的薄片（0.1-2.5 毫米）放在制造鼓上。将实施例 8 的阻隔涂料涂覆在旋转鼓上，覆盖第一次施加的橡胶片。然后干燥涂层。

- 5 干燥阻隔涂层的厚度为 1-100 微米。继续按常规进行轮胎成型的剩余步骤。将阻隔涂层设计成经得起在轮胎成型过程中所出现的达 100% 的贴合。

D. 在未硫化轮胎上的涂层

- 在常规的轮胎生产线上，在形成未硫化的轮胎后，但在将脱模剂喷到轮胎内表面之前，将实施例 8 的阻隔涂料涂覆到轮胎的内表面上。喷涂后，将轮胎移到干燥
10 生产线上，使其干燥，之后固化。干燥阻隔涂层的厚度为 1-100 微米。涂层具有经得起来自硫化胶囊的局部变形的足够的韧性。在此应用中，在阻隔涂层干燥后将典型的脱模剂施加到轮胎的内部。

E. 在硫化轮胎上的涂层

- 在常规的轮胎生产线上，在硫化轮胎后，较好在轮胎冷却至 80℃ 和室温之间的温度时，将实施例 8 的阻隔涂料混合物涂覆到轮胎的内表面上。涂覆后，按普通的冷却循环使轮胎干燥。干燥阻隔涂层的厚度为 1-100 微米。在阻隔层施用前，宜
15 清洁轮胎以去除脱模剂。

实施例 19-施加到硫化轮胎内部的阻隔配方

- 20 以下述这种方式制造轮胎，即用非丁基的橡胶（在这种情况下是天然橡胶-SBR-BR-基的组合物）来代替通常是丁基橡胶的内衬层，使成品轮胎的内部几何形状保持不变。首先用研磨剂和强洗涤剂擦洗来清洗硫化轮胎的内部，以除去因诸如脱模剂剩余物等引起的污染物。然后很好地干燥擦洗过的轮胎。用 Binks 型充气喷涂机通过绕喷涂枪旋转轮胎将实施例 16 的水性阻隔涂料施涂到轮胎的内表面上。
25 以下述这种方法旋转和移动轮胎和喷涂枪的喷涂图案，即整个内表面区域暴露在阻隔混合物的多个通道下。继续喷涂，直到获得合适均匀厚度的阻隔涂层。在这种情况下，湿的厚度约为 120 微米。在用阻隔配方喷涂的三种轮胎中，阻隔配方的最终干燥厚度约为 12 微米。

- 用热空气枪集中在轮胎内表面上的一系列点上使阻隔涂层干燥，使在任何特定点上的表面温度不超过 65℃。以这种方式干燥轮胎 45 分钟。将轮胎在强制空气对流烘箱内在 75℃ 时进一步干燥 30 分钟。最后，将轮胎放在强制空气对流烘箱内在
30

160℃时加热 8-20 分钟以进一步干燥和凝固阻隔涂层。

5 A. 在一个实验中, 将涂覆的轮胎安装在轮辋上并充气, 以评价在静态条件下的气密性。将安装的轮胎充气至 3.0 巴的压力, 然后将该轮胎插到保持在 65℃的对流烘箱内, 从而来评价气密性。将轮胎静态地保持在此温度下, 在约 30 天内周期性测量内压。然后绘制各轮胎的轮胎气压与时间的关系图。图 7 说明了 3 种如上所述涂覆的轮胎、2 种含普通丁基内衬层的轮胎和 2 种以天然橡胶基的组合物代替丁基内衬层制得的轮胎的情况。可以看出涂覆轮胎的气压保持性近似地等于含普通丁基内衬层的轮胎的气压保持性。

10 B. 在另一个试验中, 在 80 kph 时在固定负载和 2.2 巴压力下将安装的轮胎运行 1000 km, 评价阻隔涂层的疲劳性能。然后将轮胎压力调回到 3.0 巴, 再次评价在 65℃时的静态气密性。转鼓试验前后的结果示于图 8 中。也图示了 2 种涂覆轮胎、2 种含普通丁基内衬层的轮胎和 2 种以天然橡胶基的组合物代替丁基内衬层制得的轮胎的同等情况。涂层确实发生渗透率的某些下降, 但在 1000 km 转鼓运行 (roadwheel solicitation) 前后的气密性通常是类似的, 并且显著地好于未涂覆
15 参照轮胎的气密性。

C. 在再一个试验中, 将 2 种涂覆轮胎在 80 kph 时在固定负载和 2.2 巴压力下经 8000 km 带有楔障的耐久性的严格运行试验, 从而进一步评价阻隔涂层的疲劳性能。试验后, 然后将轮胎压力调到 3.0 巴, 如上所述测量静态气密性。图 9 说明了对 2 种涂覆轮胎、2 种含普通丁基内衬层的轮胎和 2 种以天然橡胶-SBR-BR-基的组合物代替丁基内衬层制得的轮胎在带有楔障的疲劳耐久性试验前后对 2 种轮胎所绘制的轮胎气压与时间的关系。含阻隔涂层的轮胎的气密性比含阻隔涂层未疲劳轮胎的低约 50%, 但仍然比不含阻隔涂层 (即含 NB-SBR-BR 基的内衬层) 的轮胎的高约 50%。

25 实施例 20-施加到生胎内表面上的阻隔配方

以下述这种方式制造轮胎, 即用天然橡胶配方来代替通常是丁基橡胶的内衬层, 使成品轮胎的内部几何形状保持不变。一般来说, 内衬层可为任何类型的橡胶产品, 包括典型的丁基橡胶配方。在装配整个未硫化轮胎之后但在脱模剂施加到轮胎内表面之前, 施涂实施例 16 的阻隔涂料。用 Binks 型充气喷涂机通过旋转轮胎
30 (同时将喷涂枪保持固定) 将水性阻隔混合物施涂到轮胎的内表面上。旋转轮胎, 并以下述这种方式来移动, 即整个内表面区域暴露在阻隔混合物的多个通道下。继

续喷涂，直到获得合适厚度的阻隔涂层（即湿厚度达约 100 微米）。干燥后，阻隔涂层的厚度约为 10 微米。

用强制热空气集中在轮胎内表面上的一系列点上使阻隔涂层干燥，使在任何特定点上的表面温度不超过 50℃，时间多于 2 分钟。同时，以这种方式来控制热空气，即轮胎的所有涂覆表面达到至少 80℃的温度峰值约 1-10 秒钟。以这种方式干燥轮胎 3-30 分钟。然后将主要含滑石、水和硅油的水性脱模剂喷涂到轮胎内表面上的干燥涂层的面层上。在室温下用强制空气以常规方式干燥轮胎。

然后以轮胎制造领域的技术熟练者皆知的方式使轮胎经硫化过程。在硫化过程中，阻隔膜进一步干燥、凝固并连同轮胎的其余部分一起硫化。除了提供脱模性外，多孔、滑石基的脱模剂还提供将水蒸气从轮胎内部和硫化胶囊之间排出的通道。

实施例 21-具有更高固体%的含 MICROLITE®填料的丁基胶乳

下面例举阻隔涂料混合物和干燥涂层，与本发明的前述涂料混合物相比较。这种涂料混合物对于干燥涂层中填料重量百分数来说包含高百分数的固体，它在图 4 所示的丁基胶乳、蛭石填料涂层混合物限制的范围之外。这种涂料混合物在水中的固体含量为 11.5%、含量 80 重量%的丁基胶乳和 20%w/w 的 MICROLITE®填料。该涂料混合物按下述方法制备：

部分 A：在 4 盎司瓶中，称重 14.8 克 Lord® BL-100 丁基胶乳，用搅拌板上用搅拌棒缓慢地搅拌。在 30 毫升烧杯中，将 0.5 克 BYK 306 润湿剂（BYK Chemie）、3.45 克 1N 的 NH_4OH 和 26.25 克蒸馏水混合，然后混入 4 盎司的瓶中。

部分 B：在 100 毫升烧杯中，将 30.7 克 Microlite 963++ 填料（W. R. Grace, 7.5 % 溶液）、22.8 克蒸馏水和 1.5 克 1N 的 NH_4OH 混合。在该溶液中加入 0.0625 克 0.04 % Dow Corning 200 消泡表面活性剂（Dow Corning）的 1-甲基-2-吡咯烷酮（Aldrich）溶液。

在搅拌板上在中等搅拌（避免高剪切搅拌）下，将部分 B 缓慢地加到部分 A 中。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（20 微米）。该膜在 1 大气压、23℃和 0%相对湿度下的 OTR 为 102.6 cc/m² 天，在 23℃和 0%相对湿度下的渗透率为 2.33 cc mm/m² 天大气压，它的渗透率下降为 40.5 倍。丁基/填料之比等于 4.00。

实施例 22-含有铝薄片填料的丁基胶乳

下面例举阻隔涂料混合物和干燥涂层，与本发明的前述涂料混合物相比较。这

种涂料混合物在丁基胶乳涂料混合物中含有 25 或更小的低长宽比的填料。这种涂层混合物在水中的固体含量为 17%、含有 86%的丁基胶乳和 14%的铝填料。该涂料混合物按下述方法制备：

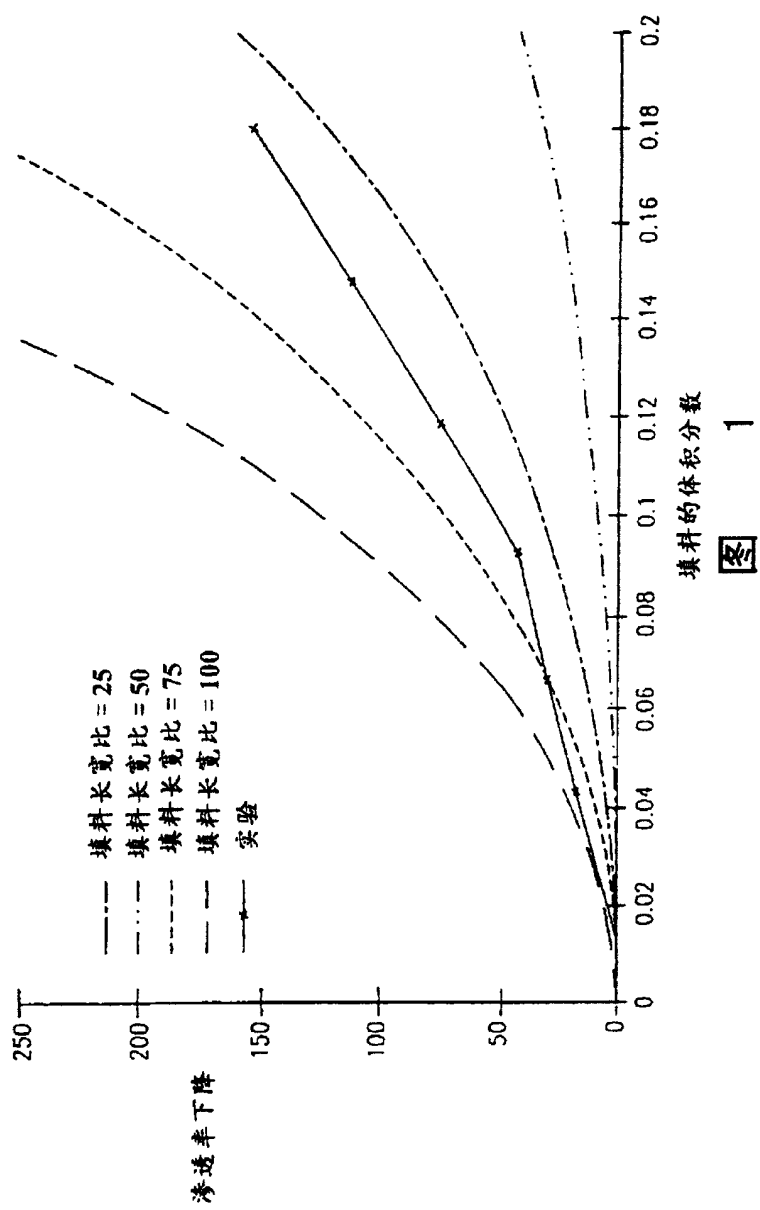
部分 A：在 8 盎司瓶中，将 50.2 克 Lord® BL-100 丁基胶乳（62%固体）与 140
5 克蒸馏水和 10 克 1N 的 NH_4OH 混合。在磁力搅拌板上用搅拌棒搅拌所得的溶液。在搅拌下在该溶液中加入 0.13 克消泡 A 表面活性剂（Dow Corning）。

部分 B：在 2 盎司瓶中，将 5 克铝糊（Reynolds）和 3.7 克 1,4-丁二醇（Aldrich）混合。在 30 毫升烧杯中，制备含 1.7 克正丁醇（Aldrich）和 1 克 1-甲基-2-吡咯烷酮（Aldrich）的溶剂溶液。在搅拌下将 30 毫升烧杯中的溶剂溶液滴加到 2 盎司
10 瓶中的铝糊混合物中。添加完毕后，再加入 1.5 克正丁醇（Aldrich）。

在搅拌下，将部分 B 转移到 8 盎司瓶中，并加入部分 A。在持续搅拌下，在所得的溶液中加入 0.5 克 Silwet® L-77 表面活性剂（OSI Specialities, Inc.）。

在聚丙烯上形成由上述涂料溶液制成的阻隔膜（10.0 微米），该膜的特征在于在 1 大气压、23°C 和 0%相对湿度下的 OTR 为 588.0 cc/m^2 天，在 23°C 和 0%相对湿度下的渗透率为 19.6 $\text{cc mm}/\text{m}^2$ 天大气压，它的渗透率下降为 4.8 倍。丁基/填料
15 之比为 6.2。

上面所引用的所有文献和专利在本文中都参考引用。本发明的多种改进和改变都包括在上述说明书中，预计它们对本领域的技术熟练者来说是显而易见的。认为对本发明组合物和方法的这种改进和替换都包括在所附的权利要求书的范围内。



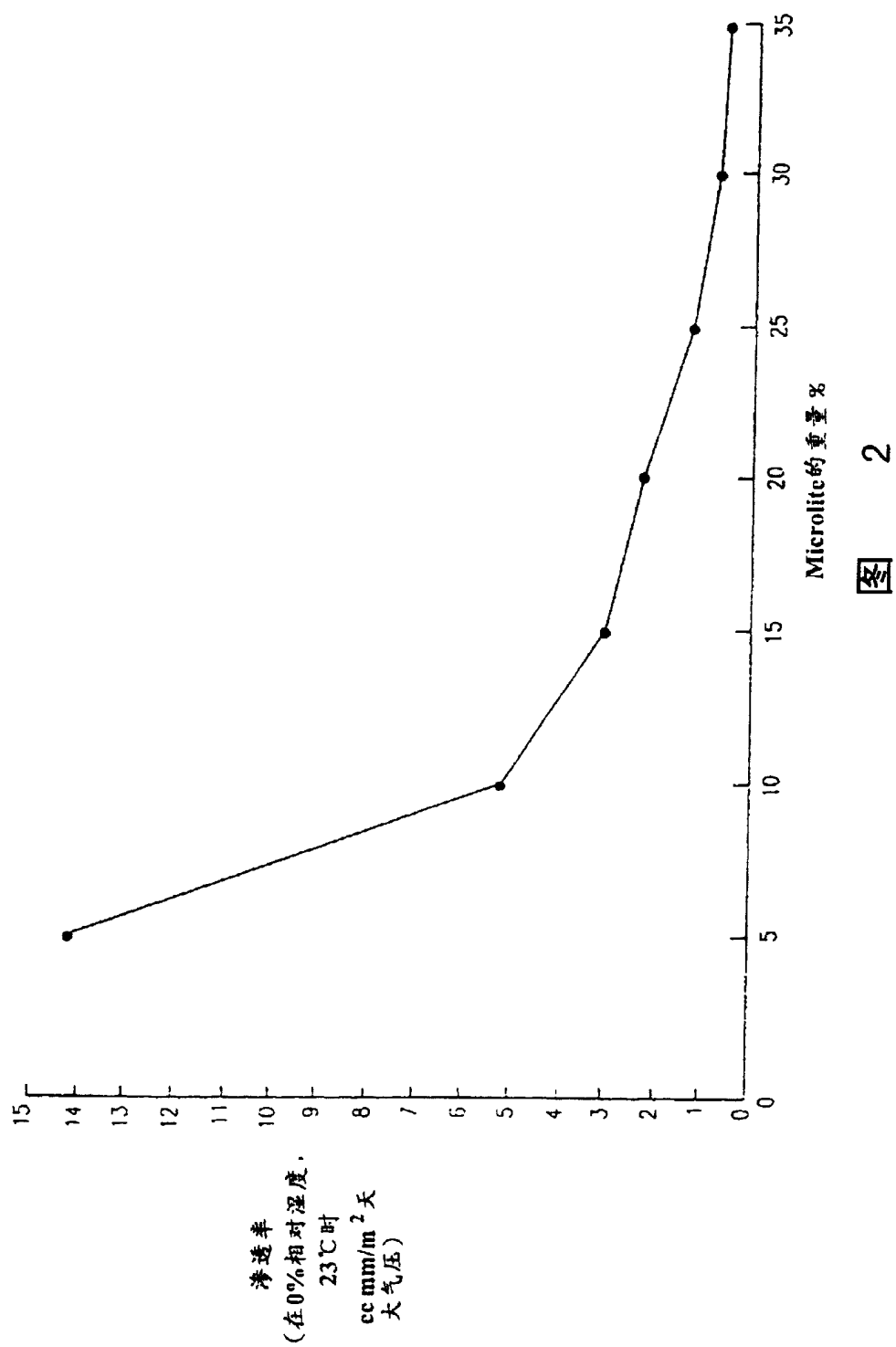
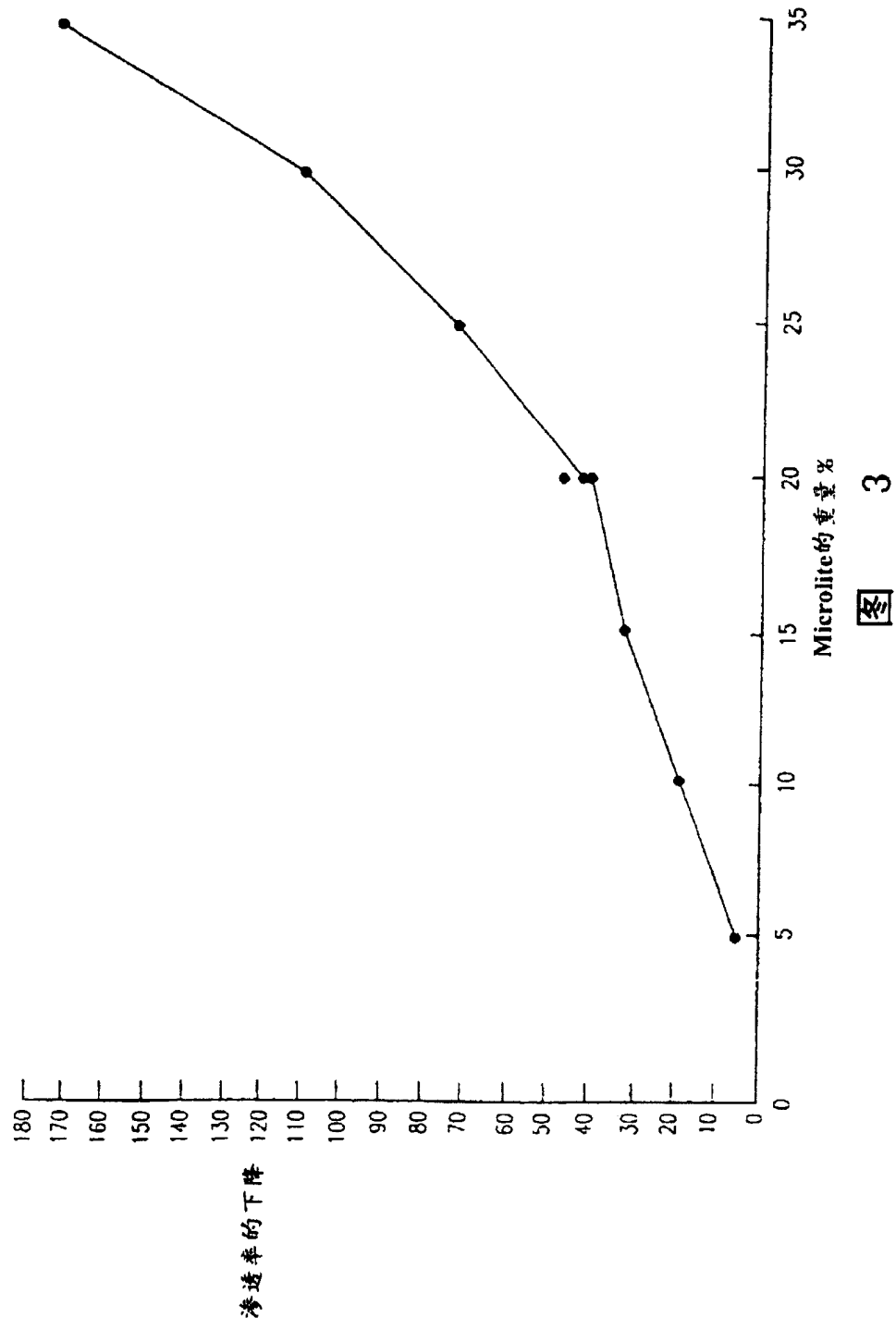
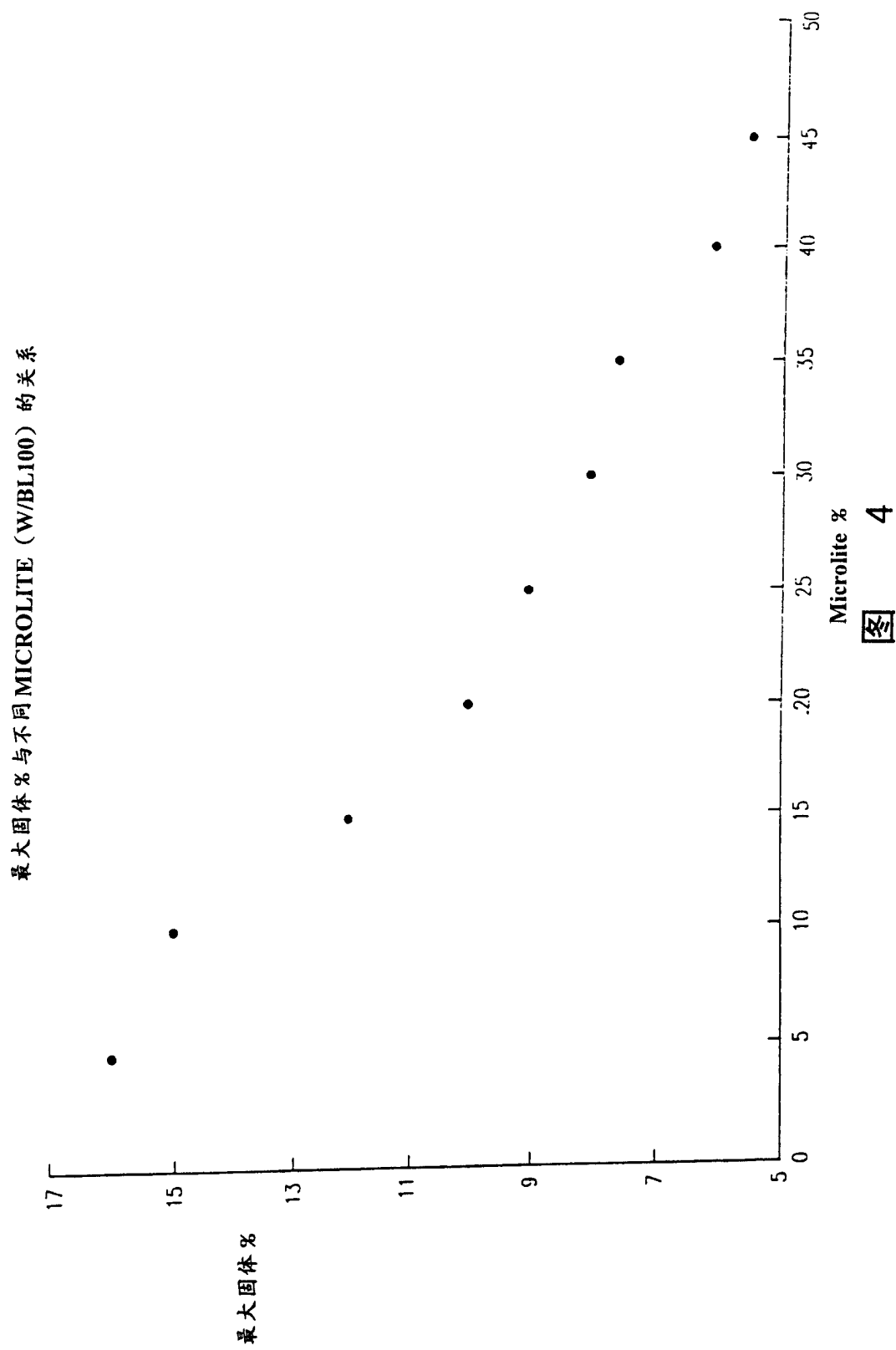
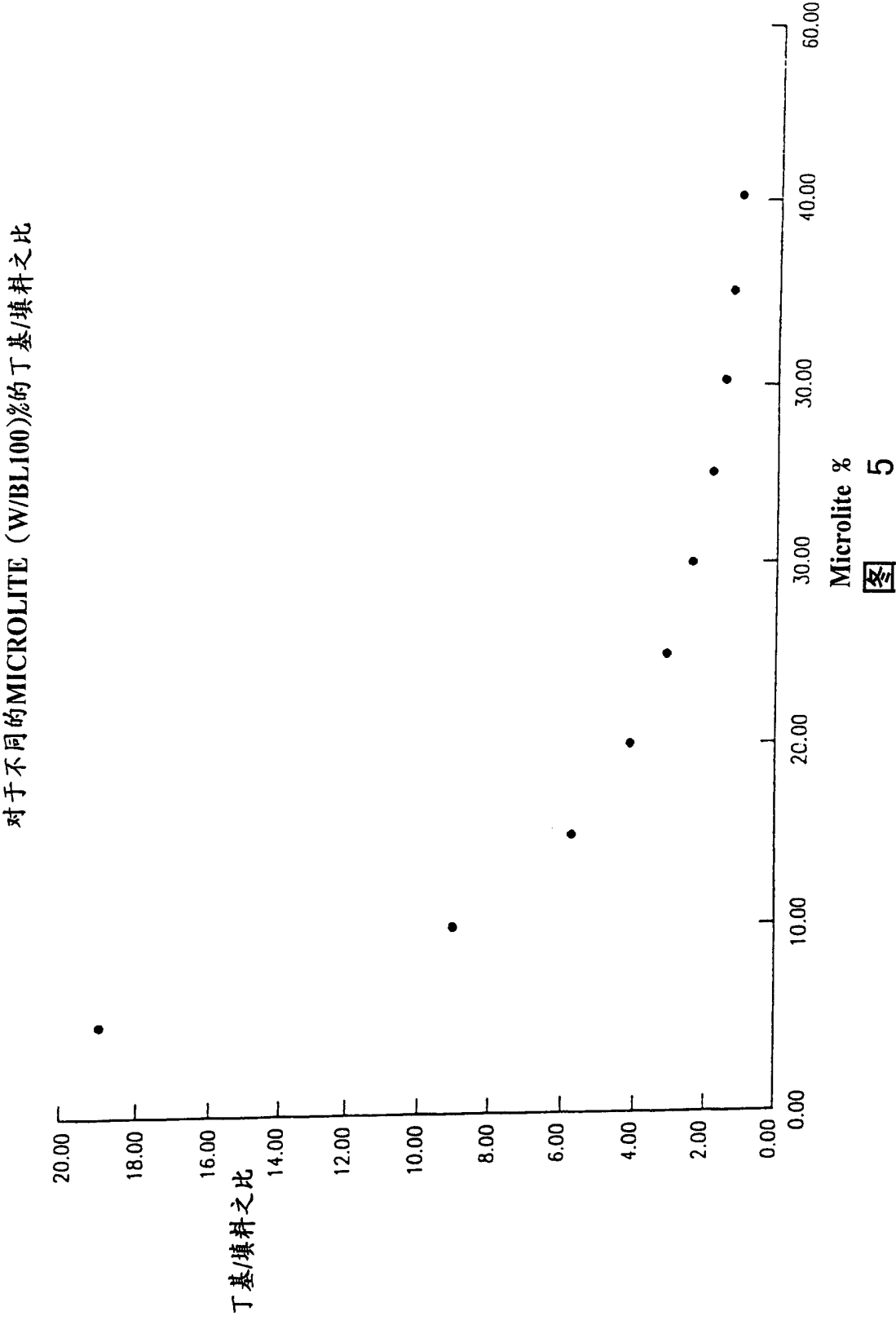
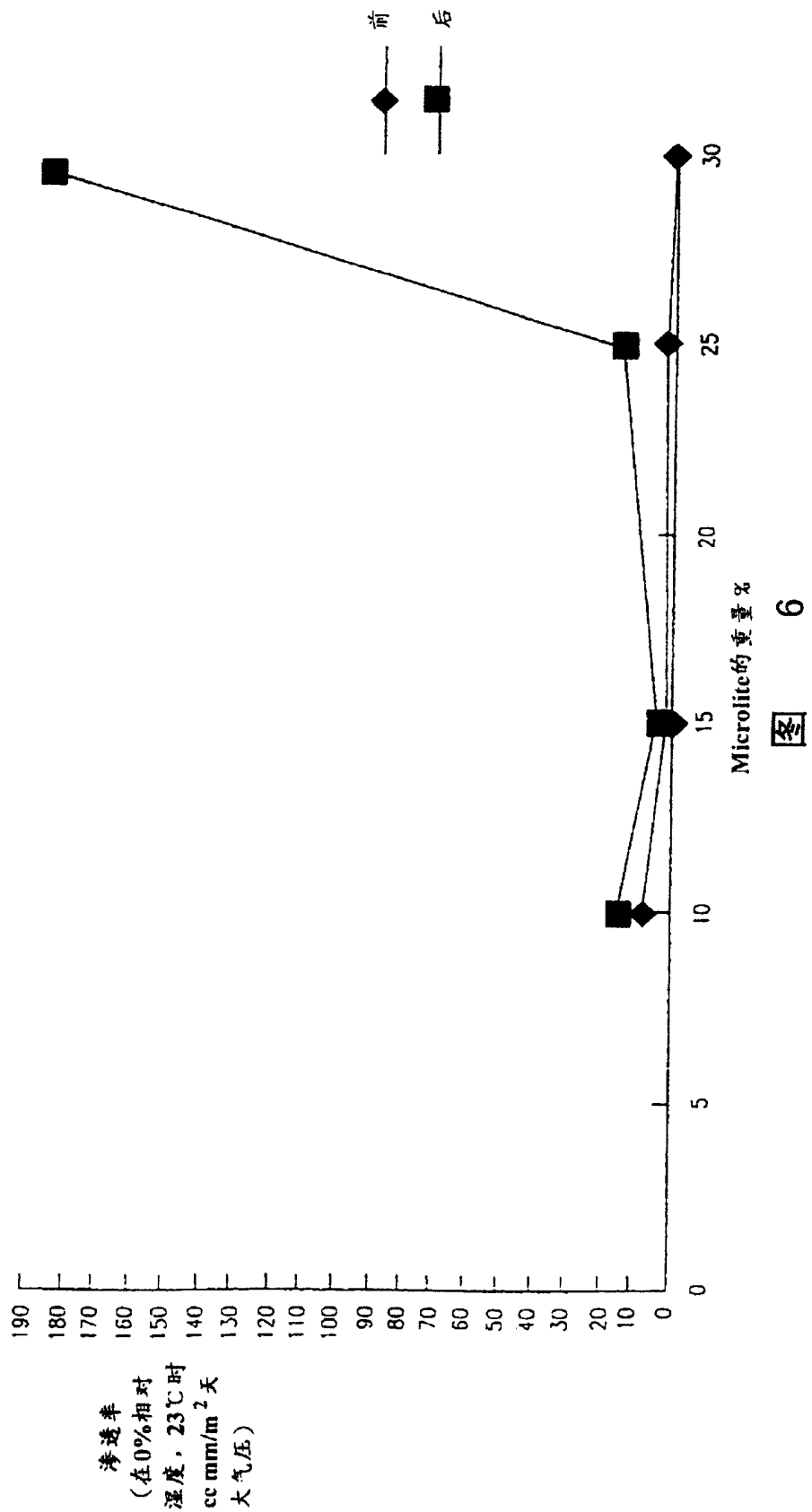


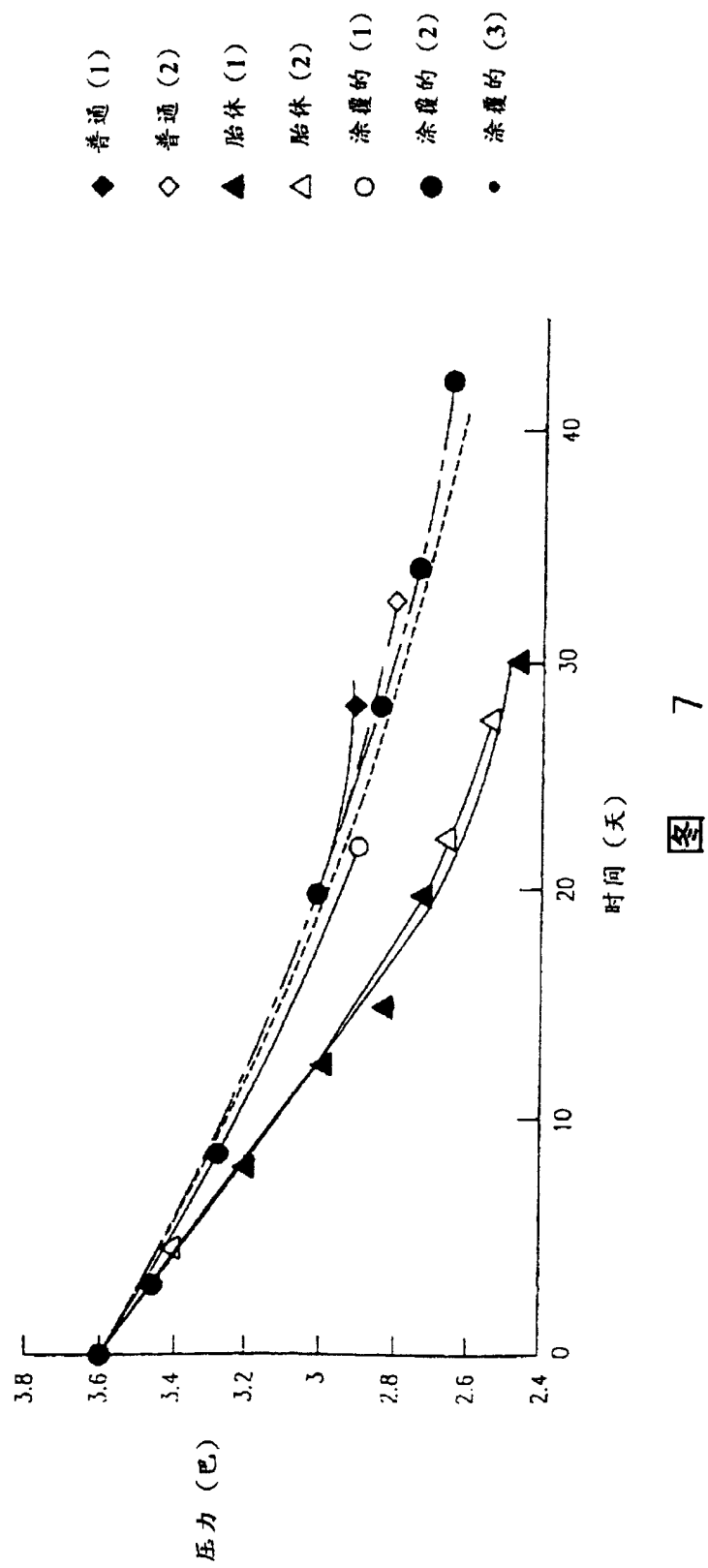
图 2











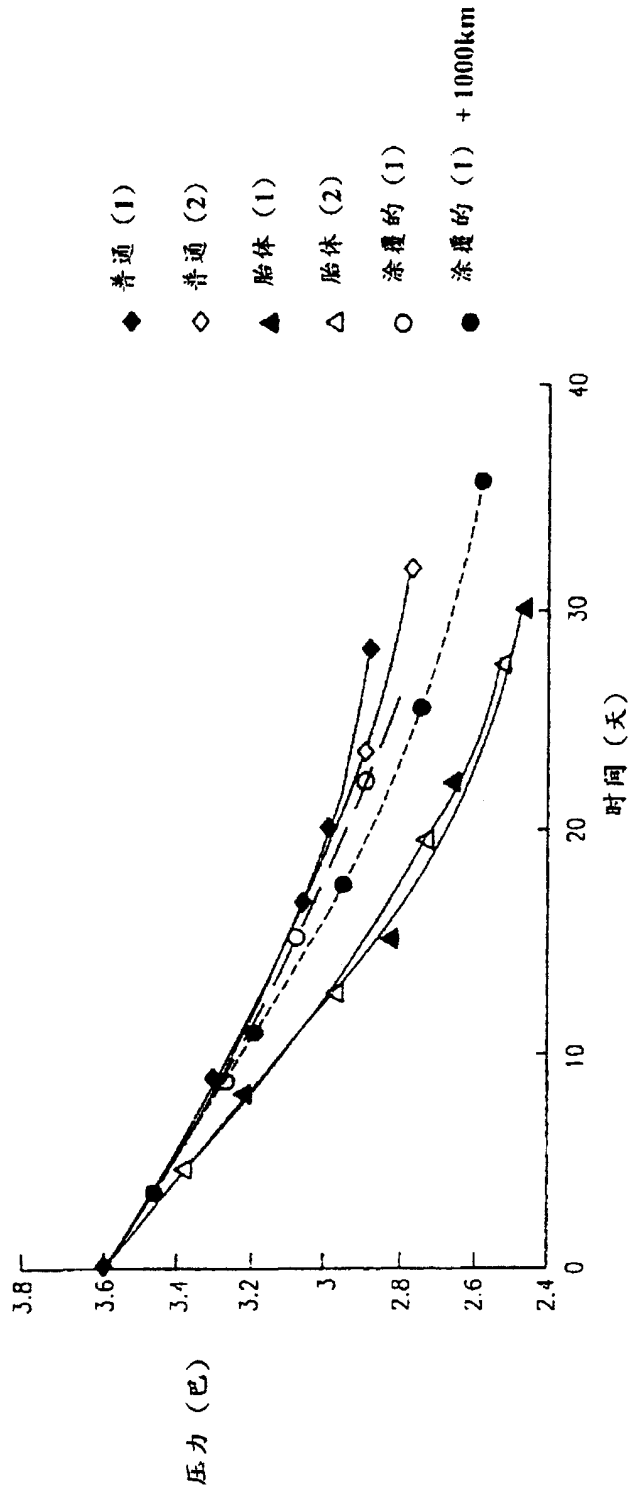
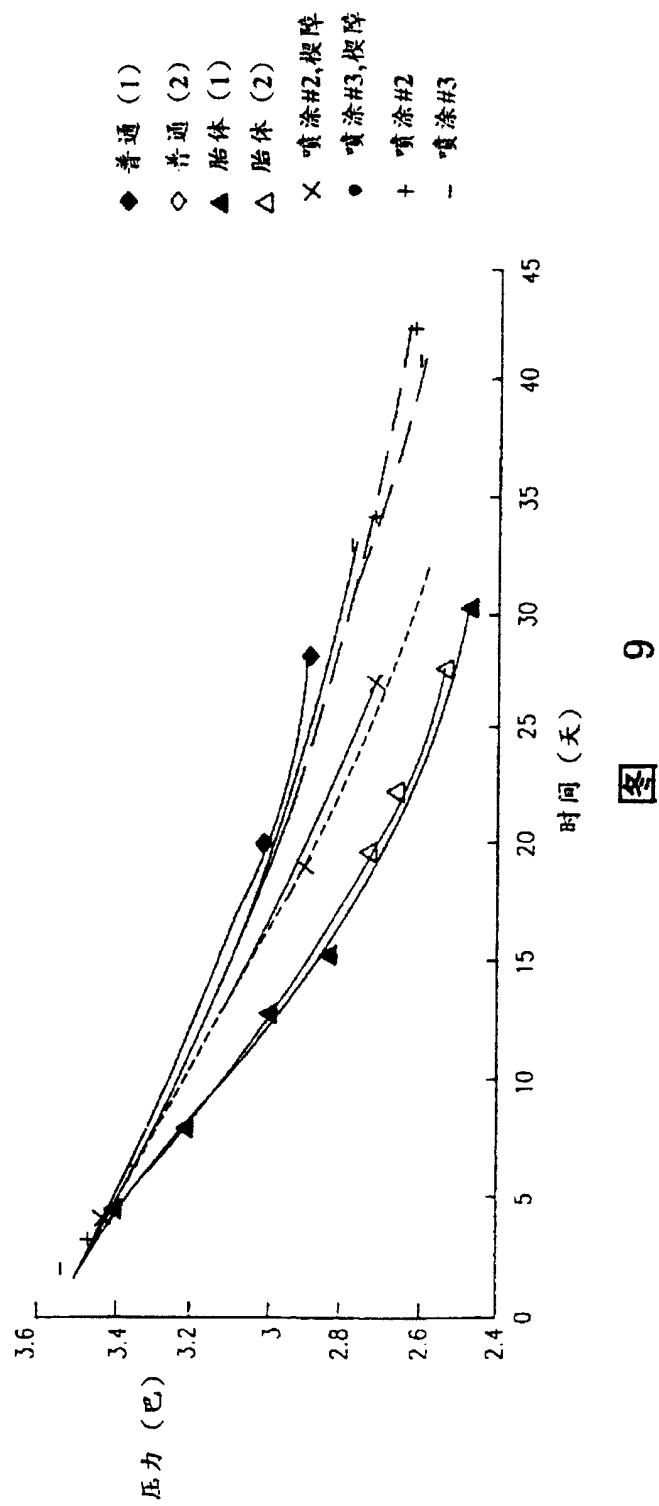


图 8



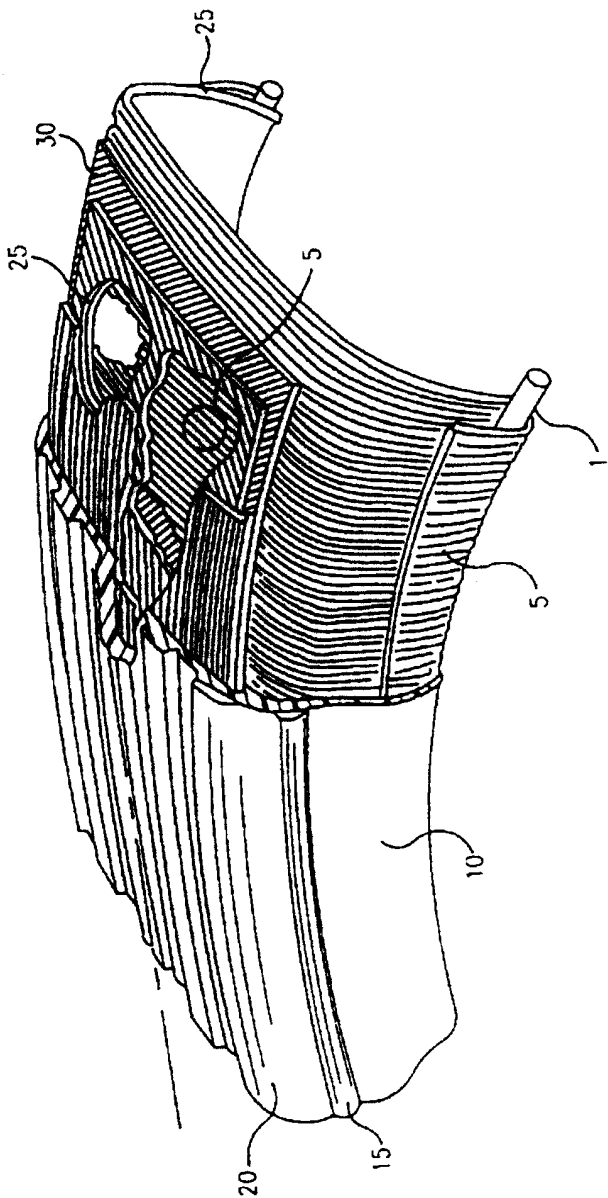


图 10