



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118201782 A

(43) 申请公布日 2024.06.14

(21) 申请号 202280072912.2

(22) 申请日 2022.10.11

(30) 优先权数据

2021-179847 2021.11.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037917 2022.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/079912 JA 2023.05.11

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本

(72) 发明人 铃木良彦

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 闫俊萍

(51) Int.Cl.

B60C 19/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

G09D 7/61 (2006.01)

G09D 7/63 (2006.01)

G09D 107/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

RFID标签用涂覆橡胶组合物和轮胎

(57) 摘要

本发明解决了提供在通信性能、耐龟裂性、对相邻橡胶构件的粘接性和弹性模量当中能够实现良好平衡并且还具有优异的作业性的RFID标签用涂覆橡胶组合物的问题。所述问题的解决方案是一种RFID标签用涂覆橡胶组合物,特征在于包括橡胶组分、硫磺、二氧化硅和胍系硫化促进剂,其中所述硫磺包含不溶性硫磺,相对于100质量份橡胶组分,所述硫磺含量为6.0质量份以上。

1. 一种RFID标签用涂覆橡胶组合物,其包括:
橡胶组分;
硫磺;
二氧化硅;和
胍系硫化促进剂,
其中所述硫磺包含不溶性硫磺,并且
相对于100质量份所述橡胶组分,所述硫磺的含量为6.0质量份以上。
2. 根据权利要求1所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述二氧化硅的含量在40至100质量份范围内。
3. 根据权利要求1或2所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述硫磺的含量为6.8质量份以上。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述胍系硫化促进剂的含量在0.1至1.0质量份范围内。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中所述硫磺中的所述不溶性硫磺的比例在50至90质量%范围内。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中所述胍系硫化促进剂为1,3-二苯胍,即DPG。
7. 一种轮胎,其具有涂覆有根据权利要求1至6中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签。

RFID标签用涂覆橡胶组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及RFID标签用涂覆橡胶组合和轮胎。

背景技术

[0002] 在现有技术中已经提出提供具有RFID(射频识别)标签的轮胎,在该标签中/从中可以写入/读出诸如轮胎的生产历史、分销历史和使用历史等的各种数据,使得轮胎处于可靠的个人管理之下(PTL 1)。

[0003] 考虑到RFID标签设置在主要由橡胶构件构成的轮胎中,RFID标签通常用涂覆橡胶被覆。在这方面,RFID标签用涂覆橡胶需要满足各种要求,例如令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性以及令人满意的弹性模量。

[0004] 引文列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:EP1580041 B1

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 鉴于此,本公开的发明人研究了传统的RFID标签用涂覆橡胶,并发现传统的涂覆橡胶不能以良好平衡的方式同时实现令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性以及令人满意的弹性模量。例如,当为了改善涂覆橡胶的弹性模量而增加涂覆橡胶用橡胶组合中配混的硫磺的含量时,发生硫喷霜,并且橡胶组合物的粘接性或粘性恶化,从而导致轮胎成型过程中的作业性差的问题。

[0009] 因此,本公开的目的是解决上述现有技术的问题,并提供一种RFID标签用涂覆橡胶组合物,其能够以良好平衡的方式同时实现令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性和令人满意的弹性模量,并且作业性优异。

[0010] 此外,本公开的另一个目的是提供一种设置有RFID标签并且在通信性能、耐久性和生产性方面优异的轮胎。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 用于实现上述目的的本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物和轮胎的主要结构特征如下。

[0013] [1]一种RFID标签用涂覆橡胶组合物,其包括:

[0014] 橡胶组分;

[0015] 硫磺;

[0016] 二氧化硅;和

[0017] 胍系硫化促进剂,

[0018] 其中所述硫磺包含不溶性硫磺,并且

[0019] 相对于100质量份所述橡胶组分,所述硫磺的含量为6.0质量份以上。

[0020] [2][1]中所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述二氧化硅的含量在40至100质量份范围内。

[0021] [3][1]或[2]中所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述硫磺的含量为6.5质量份以上,优选6.8质量份以上。

[0022] [4][1]至[3]中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中相对于100质量份所述橡胶组分,所述胍系硫化促进剂的含量在0.1至1.0质量份范围内。

[0023] [5][1]至[4]中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中所述硫磺中的所述不溶性硫磺的比例在50至90质量%范围内。

[0024] [6][1]至[5]中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中所述胍系硫化促进剂为1,3-二苯胍(DPG)。

[0025] [7]一种轮胎,其具有涂覆有[1]至[6]中任一项所述的RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本公开,可以提供一种RFID标签用涂覆橡胶组合物,其能够以良好平衡的方式同时实现令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性和令人满意的弹性模量,并且作业性也是优异的。

[0028] 此外,根据本公开,可以提供通信性能、耐久性和生产性优异的轮胎。

附图说明

[0029] 附图中,其中:

[0030] 图1是本公开的根据其实施方案的轮胎的截面图。

具体实施方式

[0031] 在下文中,将基于其实施方案详细地示例性描述本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物和轮胎。

[0032] <RFID标签用涂覆橡胶组合物>

[0033] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物在其中包括橡胶组分、硫磺、二氧化硅和胍系硫化促进剂,其中硫磺包含不溶性硫磺,并且相对于100质量份橡胶组分,硫磺的含量为6.0质量份以上。

[0034] 橡胶组合物通常在其中含有炭黑。然而,炭黑增加了橡胶组合物的相对介电常数,从而导致可通信距离的减小,并因此恶化嵌入橡胶组合物中的RFID标签的通信性能。在这方面,如果简单地从橡胶组合物中消除炭黑,则橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量将恶化。鉴于此,本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物中含有二氧化硅,其不像炭黑那样增加橡胶组合物的相对介电常数,由此RFID标签的可通信距离可以保持令人满意的长,因此其通信性能避免恶化。此外,包含二氧化硅改善了橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量。

[0035] 然而,在橡胶组合物中简单地用二氧化硅代替炭黑可能仍然不能确保令人满意的弹性模量或令人满意的硫化性能(即,硫化速率可能仍然不能令人满意地高)。在这方面,本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物中包含胍系硫化促进剂,可以可靠地抑制橡胶组合物的弹性模量降低和硫化性能恶化(即,硫化速率降低)。此外,在本公开中,由于橡胶组合物因

此具有令人满意的弹性模量,因此可以抑制被覆有该橡胶组合物的RFID标签的应力集中,从而确保橡胶组合物(涂覆橡胶)和与其相邻的橡胶构件之间的良好粘接性。

[0036] 应当注意,通过将其中相对于100质量份橡胶组分的硫磺含量设定为6.0质量份以上,可以确保橡胶组合物的弹性模量改善。如果普通硫磺(不含不溶性硫磺)要以相对于100质量份橡胶组分为2.5质量份以上共混,则会发生硫磺霜,并且橡胶组合物的粘接性或粘性会恶化,从而导致橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性差。相反,本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物,其中硫磺包含不溶性硫磺,可以抑制橡胶组合物的硫磺霜和粘性恶化的发生,从而成功地改善了橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性。

[0037] 因此,本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物能够以良好平衡的方式同时实现令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性以及令人满意的弹性模量,并且作业性也是优异的。

[0038] (橡胶组分)

[0039] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物在其中包含橡胶组分,其赋予该组合物以橡胶弹性。橡胶组分优选为二烯系橡胶,其可以是天然橡胶(NR)和合成二烯系橡胶中的一种,或者包括它们两者。合成二烯系橡胶的实例包括异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-异戊二烯橡胶(SIR)、氯丁二烯橡胶(CR)等。上述实例的单一类型或两种以上类型的组合(共混物)可以用作橡胶组分。

[0040] (硫磺)

[0041] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物中含有硫磺。在橡胶组合物中包含硫磺使得该组合物可硫化,从而改善与橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量相关的物理性能。

[0042] 相对于100质量份橡胶组分,硫磺含量为6.0质量份以上。当相对于100质量份橡胶组分的硫磺含量小于6.0质量份时,橡胶组合物的弹性模量不能以令人满意的方式增加,并且其耐龟裂性恶化。

[0043] 相对于100质量份橡胶组分,硫磺含量优选为6.5质量份以上,更优选为6.8质量份以上。相对于100质量份橡胶组分的硫磺含量为6.5质量份以上进一步增加并因此改善橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量。相对于100质量份的橡胶组分的硫磺含量为6.8质量份以上还进一步增加并因此改善橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量。另一方面,相对于100质量份橡胶组分的硫磺含量小于6.0质量份降低了橡胶组合物的弹性模量,从而可能会恶化轮胎的耐久性。

[0044] 硫磺在其中含有不溶性硫磺。在硫磺中包含不溶性硫磺抑制了硫磺霜的发生,从而成功地抑制橡胶组合物的粘性恶化,并因此改善其在轮胎成型过程中的作业性。

[0045] 不溶性硫磺是不溶于二硫化碳(无定形聚合硫磺)的硫磺,表现出比可溶性硫磺低的对橡胶组分的溶解性,因此不太可能引起磺霜。

[0046] 硫磺中的不溶性硫磺的比例优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,并且优选为90质量%以下。硫磺中的不溶性硫磺的比例为50质量%以上增强了抑制硫磺霜的效果,从而成功地进一步改善了橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性。另一方面,当为了保持令人满意的弹性模量而共混硫磺时,硫磺中的不溶性硫磺的比例小于50质量%可能导致硫磺霜的发生,从而恶化了橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性。硫磺中的不溶性硫磺含量在50质量%至90质量%范围内可靠地增强了抑制硫磺霜的效果,并进一步改善了橡胶

组合物在轮胎成型过程中的作业性。

[0047] (二氧化硅)

[0048] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物中含有二氧化硅。在橡胶组合物中包含二氧化硅成功地增加并因此改善橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量,而不会使其相对介电常数升高。考虑到保持RFID标签令人满意的长的可通信距离,橡胶组合物的相对介电常数优选为4.0以下,更优选为2.5以下。

[0049] 二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(水合二氧化硅)、干式二氧化硅(无水二氧化硅)、硅酸钙、硅酸铝等。在这些实例中,湿式二氧化硅是优选的。上述实例的单一类型或两种以上类型的组合可以用作二氧化硅。

[0050] 相对于100质量份橡胶组分,二氧化硅的含量优选为40质量份以上,并且优选为100质量份以下,更优选在60质量份至80质量份的范围内。相对于100质量份橡胶组分,二氧化硅的含量为60质量份以上进一步成功地增加并因此改善橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量。相对于100质量份橡胶组分,二氧化硅的含量小于40质量份降低了橡胶组合物的耐龟裂性。因此,相对于100质量份橡胶组分二氧化硅的含量在40至100质量份的范围内可靠地进一步增加并因此改善橡胶组合物的耐龟裂性和弹性模量。

[0051] (胍系硫化促进剂)

[0052] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物在其中含有胍系硫化促进剂。在橡胶组合物中包含胍系硫化促进剂成功地抑制了橡胶组合物的弹性模量降低和硫化性能恶化(即,硫化速率降低)。

[0053] 胍系硫化促进剂的实例包括1,3-二苯胍(DPG)、1,3-二邻甲苯基胍、1-(邻甲苯基)双胍、双邻苯二酚硼酸酯的二-(邻甲苯基)胍盐、1,3-二-(邻枯烯基)胍、1,3-二-邻联苯胍、1,3-二-邻枯烯基-2-丙炔基胍等。上述实例的单一类型或两种以上类型的组合可以用作胍系硫化促进剂。

[0054] 1,3-二苯胍(DPG)优选作为胍系硫化促进剂。在橡胶组合物中包含1,3-二苯胍(DPG)进一步成功地增加并因此改善硫化速率,从而进一步增加并因此改善橡胶组合物的弹性模量。

[0055] 相对于100质量份橡胶组分,胍系硫化促进剂的含量优选为0.1质量份以上且优选为1.0质量份以下,更优选在0.3至0.7质量份的范围内。相对于100质量份橡胶组分的胍系硫化促进剂含量为0.3质量份以上进一步成功地增加并因此改善硫化速率,从而进一步增加并因此改善橡胶组合物的弹性模量。相对于100质量份橡胶组分的胍系硫化促进剂含量小于0.1质量份降低了橡胶组合物的弹性模量。因此,相对于100质量份橡胶组分的胍系硫化促进剂含量在0.1至1.0质量份的范围内可靠地进一步增加并因此改善硫化速率,从而可靠地进一步增加并因此改善橡胶组合物的弹性模量。

[0056] (其他组分)

[0057] 优选的是,除了上述橡胶组分、硫磺、二氧化硅和胍系硫化促进剂之外,本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物在其中还包含硅烷偶联剂、油和增粘剂。

[0058] 此外,通常用于橡胶工业中的各种配混剂组分,例如除二氧化硅以外的填料、防老剂、蜡、除油以外的软化剂、加工助剂、硬脂酸、氧化锌(锌白)、除胍系硫化促进剂以外的硫化促进剂、除硫磺以外的硫化剂等,可以根据需要任选地选择并添加到本公开的RFID标签

用涂覆橡胶组合物中,除非其添加不利地影响本公开的目的。商业上可获得的产品可以合适地用作这些配混剂。

[0059] 在橡胶组合物中包含硅烷偶联剂增强了橡胶组分和二氧化硅之间的相互作用,从而改善了二氧化硅在橡胶组分中的分散性。由此其对橡胶组分的分散性得到改善的二氧化硅能够充分显示其效果,从而进一步增加并因此改善橡胶组合物的弹性模量和耐龟裂性。

[0060] 硅烷偶联剂的实例包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷、(2-巯基乙基)三甲氧基硅烷、(2-巯基乙基)三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、(3-巯基丙基)二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物等。

[0061] 就进一步改善二氧化硅在橡胶组分中的分散性,从而进一步增加并因此改善橡胶组合物的弹性模量和耐龟裂性而言,硅烷偶联剂的含量优选在5至20质量%的范围内(即,相对于100质量份二氧化硅为5至20质量份)。

[0062] 在橡胶组合物中含有油的情况下,橡胶组合物在混炼过程中的粘稠性(doughiness)改善,这导致橡胶组合物在混炼过程中的更好的作业性。上述油概括地代表:橡胶组分中含有的填充油;以及作为配混剂添加到橡胶组合物中的液态的油组分。油的实例包括:石油系软化剂,例如芳香油、石蜡油、环烷系油;和植物系软化剂,例如棕榈油、蓖麻油、棉籽油、大豆油。在这些实例中,石油系软化剂如芳香油、石蜡油、环烷系油是优选的。

[0063] 其中含有沥青的环烷系油优选作为油。在橡胶组合物中包括含有沥青的环烷系油的情况下,橡胶组合物在混炼过程中的粘稠的稠度进一步改善,这导致橡胶组合物在混炼过程中甚至更好的作业性。

[0064] 环烷系基础油和沥青的混合物(环烷系基础油/沥青的质量比在95/5至30/70的范围内)优选作为其中含有沥青的环烷系油。当环烷系基础油/沥青的质量比在上述范围内时,橡胶组分与油的相容性进一步改善。

[0065] 氢化环烷系基础油是优选的,并且通过高压-高温加氢精制设备将芳香油或环烷系油高度加氢精制获得的氢化环烷系基础油特别优选作为环烷系基础油。具体而言,如上所述的这种氢化环烷系基础油可作为商业产品获得,如由SANKYO YUKA KOGYO K.K.制造的“SNH8®”、“SNH46®”、“SNH220®”或“SNH440®”等。

[0066] 考虑到获得沥青与所使用的橡胶组分的良好相容性以及橡胶组合物在混炼过程中的令人满意的粘稠性,与环烷系基础油混合的沥青中的沥青质组分的含量优选为5质量%以下。根据JPI标准[日本石油协会标准:JPI-5S-22-83(1983),标准名称“通过柱色谱法对沥青进行馏分分析(Fractioned Analysis for Asphaltic Bitumen by Column Chromatography)”]的方法进行的组成分析中定量确定沥青质组分的含量。

[0067] 上述沥青优选为直链沥青,特别优选环烷系直链沥青。此外,上述沥青优选在120℃下的运动粘度为 $300\text{mm}^2/\text{秒}$ 以下。

[0068] 考虑到制备的容易性和经济效益,将上述沥青与环烷系基础油混合的方法没有特别限制,但优选包括将沥青溶解在环烷系基础油(作为填充油、复合油等)中。

[0069] 上述在其中含环烷系油的沥青的实例包括由SANKYO YUKA KOGYO K.K.制造的产品名称“A/O MIX”,其通过将由高压高温加氢精制设备制备的氢化环烷系基础油与沥青质含量为5质量%以下的环烷系直链沥青以63/37的混合质量比混合而获得。

[0070] 相对于100质量份橡胶组分,油的含量优选为超过0质量份且为15质量份以下,以期进一步改善橡胶组合物的粘稠的稠度,从而进一步改善其在混炼过程中的作业性。

[0071] 当橡胶组合物在其中含有增粘剂时,橡胶组合物的粘性改善,因此橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性也改善。各种类型的天然树脂和合成树脂可用作增粘剂。具体而言,松香系树脂、萜烯系树脂、石油系树脂、酚醛树脂、煤炭衍生树脂和二甲苯系树脂优选用作增粘剂。上述实例的单一类型或两种以上类型的组合可以用作增粘剂。当橡胶组合物在其中含有选自由松香系树脂、萜烯系树脂、石油系树脂、酚醛树脂、煤炭衍生树脂和二甲苯系树脂组成的组中的至少一种作为增粘剂时,橡胶组合物的粘性进一步改善,因此橡胶组合物在轮胎成型过程中的作业性也进一步改善。

[0072] 作为用于增粘剂的天然树脂的松香系树脂的实例包括脂松香、妥尔油树脂(tall oil resin)、木材树脂(wood resin)、氢化松香、歧化树脂、聚合树脂、改性松香的甘油酯、改性树脂的季戊四醇酯等。

[0073] 作为用于增粘剂的天然树脂的萜烯系树脂的实例包括:萜烯系树脂,例如 α -蒎烯树脂、 β -蒎烯树脂、二戊烯;芳香族改性萜烯树脂;萜烯酚醛树脂;氢化萜烯树脂;等等。

[0074] 就确保配混有天然树脂的橡胶组合物的令人满意的抗断裂性而言,在天然树脂的这些实例中,聚合树脂、萜烯酚醛树脂和氢化萜烯树脂是优选的。

[0075] 作为用于增粘剂的合成树脂的石油系树脂例如通过使用Friedel-Crafts催化剂聚合分解的油馏分的混合物来获得,所述分解的油馏分的混合物含有作为副产物产生的不饱和烃例如烯烃和二烯烃,以及作为石化工业中石脑油热分解的结果的石化基本原料例如乙烯、丙烯等。石油树脂的实例包括:通过(共)聚合源自于石脑油的热分解的 C_5 馏分获得的脂肪族石油树脂(该树脂在下文中有时称为“ C_5 系树脂”);通过(共)聚合源自于石脑油的热分解的 C_9 馏分获得的芳香族石油树脂(该树脂在下文中有时称为“ C_9 系树脂”);通过共聚 C_5 馏分和 C_9 馏分获得的共聚石油树脂(该树脂在下文中有时称为“ C_5 - C_9 系树脂”);氢化石油树脂;衍生自如二环戊二烯等脂环族化合物的石油树脂;衍生自苯乙烯、取代苯乙烯或苯乙烯与其他单体的共聚物的苯乙烯系树脂;等等。

[0076] 源自于石脑油的热分解的 C_5 馏分的实例通常包括:烯烃类,例如1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯;二烯烃类,例如2-甲基-1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,2-丁二烯;等等。通过(共)聚合 C_9 馏分获得的芳香族石油树脂具体是通过聚合主要由乙烯基甲苯和/或茚作为构成单体而构成的 C_9 芳香族化合物获得的树脂。源自于石脑油的热分解的 C_9 馏分的具体实例包括:苯乙烯同系物,例如 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、 γ -甲基苯乙烯;茚同系物,例如茚、香豆酮;等等。相关产品名称的实例包括由Mitsui Petrochemical Industries制造的“PETROSIN”、由Mikuni Chemical

Industry Co.,Ltd.制造的“PETRITE”、由Nippon Petrochemicals Co.,Ltd.制造的“NEOPOLYMER”、由Tosoh Corporation制造的“PETCOAL”等。

[0077] 此外,考虑到作业性,可以合适地使用通过改性衍生自C₉馏分的石油树脂而获得的改性石油树脂。改性石油树脂的实例包括由不饱和脂环族化合物改性的C₉系石油树脂、由具有羟基的化合物改性的C₉系石油树脂、由不饱和羧酸化合物改性的C₉系石油树脂等。

[0078] 不饱和脂环族化合物的优选实例包括环戊二烯、甲基环戊二烯等。此外,烷基环戊二烯的Diels-Alder反应产物也优选作为不饱和脂环族化合物。烷基环戊二烯的Diels-Alder反应产物的实例包括二环戊二烯、环戊二烯/甲基环戊二烯共二聚体、三环戊二烯等。二环戊二烯特别优选作为不饱和脂环族化合物。由二环戊二烯改性的C₉系石油树脂可以例如在二环戊二烯和C₉馏分二者的存在下通过热聚合获得。由二环戊二烯改性的C₉系石油树脂的实例包括由Nippon Petrochemicals Co.,Ltd.制造的“NEOPOLYMER 130S”。

[0079] 上述具有羟基的化合物的实例包括醇化合物、酚化合物等。醇化合物的具体实例包括具有双键的醇化合物,例如烯丙醇、2-丁烯-1,4-二醇等。可以使用的酚化合物的实例包括苯酚和烷基酚,例如甲酚、二甲酚、对叔丁基酚、对辛基酚、对壬基酚等。上述实例的单一类型或两种以上类型的组合可以用作具有羟基的化合物。具有羟基的C₉系石油树脂可以通过例如以下来制造,i)包括:通过(甲基)丙烯酸的烷基酯和石油馏分的热聚合将酯基引入石油树脂中;然后还原酯基的方法,以及ii)包括在石油树脂中保护/引入双键;然后使双键水合的方法。尽管可以使用通过上述各种方法获得的任意的具有羟基的C₉系石油树脂,但是考虑到其生产工艺和性能中的优点,由苯酚改性的石油树脂优选作为具有羟基的C₉系石油树脂。由苯酚改性的石油树脂(可以通过在苯酚的存在下阳离子聚合C₉馏分获得)是有利的,因为其涉及的改性过程容易,由此树脂便宜。苯酚改性的C₉系石油树脂的实例包括由Nippon Petrochemicals Co.,Ltd.制造的“NEOPOLYMER-E-130”。

[0080] 通过用烯键式不饱和羧酸改性C₉系石油树脂,可以获得如上所述的由不饱和羧酸化合物改性的C₉系石油树脂。烯键式不饱和羧酸的典型实例包括马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、(甲基)丙烯酸、柠康酸等。由不饱和羧酸改性的C₉系石油树脂可以通过C₉系石油树脂和烯键式不饱和羧酸的热聚合获得。优选由马来酸改性的C₉系石油树脂作为本公开中由不饱和羧酸改性的C₉系石油树脂。由不饱和羧酸改性的C₉系石油树脂的实例包括由Nippon Petrochemicals Co.,Ltd.制造的“NEOPOLYMER-160”。

[0081] 通过石脑油的热分解获得的C₅馏分和C₉馏分的共聚树脂可以合适地用作石油树脂。C₉馏分,其类型没有特别限制,优选是通过石脑油的热分解获得的C₉馏分。C₅-C₉系树脂的具体实例包括由Schill&Seilacher GmbH制造的“STRUCTOL®”系列的“TS30”、“TS30-DL”、“TS35”、“TS35-DL”。

[0082] 作为用于增粘剂的合成树脂的酚醛树脂的实例包括:烷基酚-甲醛树脂及其松香改性衍生物;烷基酚-乙炔树脂;改性烷基酚醛树脂;萘烯酚醛树脂;等等。酚醛树脂的更具体的实例包括由Hitachi Chemical Company,Ltd.制造的“Hitanol® 1502”(酚醛清漆型烷基酚醛树脂)、由BASF SE制造的“Koresin®”(对叔丁基苯酚-乙炔树脂)等。

[0083] 作为用于增粘剂的合成树脂的煤炭衍生树脂的实例包括香豆酮-茛树脂等,并且作为增粘剂的合成树脂的二甲苯系树脂的实例包括二甲苯-甲醛树脂等。此外,聚丁烯也可

适用作具有粘性的树脂。

[0084] 对于100质量份橡胶组分,增粘剂的含量优选为超过0质量份且为10质量份以下,以期进一步改善橡胶组合物的粘性,从而进一步改善其在轮胎的混炼过程中的作业性。

[0085] 本公开的RFID标签用涂覆橡胶组合物可以在除二氧化硅以外的填料中包括炭黑或从除二氧化硅以外的填料中排除炭黑。在本公开中,相对于100质量份橡胶组分,炭黑的含量优选为20质量份以下,特别优选为0质量份(即,橡胶组合物不含炭黑)。相对于100质量份橡胶组分炭黑的含量为20质量份以下确保了橡胶组合物的相对介电常数的降低,从而增加了RFID标签的可通信距离。相对于100质量份橡胶组分炭黑的含量为0质量份(即,橡胶组合物不含炭黑)确保了橡胶组合物的相对介电常数的进一步降低,从而进一步增加了RFID标签的可通信距离。

[0086] (橡胶组合物的制造方法)

[0087] 上述橡胶组合物的制造方法没有特别限制。橡胶组合物可以通过例如以下来制造:共混、混炼上述橡胶组分、硫磺、二氧化硅和胍系硫化促进剂以及根据需要任选选择的各种其他组分;并将如此混炼的混合物进行加热、挤出等。此外,可以通过硫化如此获得的橡胶组合物来获得硫化橡胶。

[0088] 混炼过程中的条件没有特别限制。可以根据目的任选地选择各种相关条件,例如要装入混炼机的原料的体积、转子的转速、冲压压力、混炼过程中的温度和时间段、混炼机的类型等。混炼机的实例包括通常用于橡胶组合物的混炼的班伯里密炼机、混合机、混炼机、辊等。

[0089] 加热的条件也没有特别限制。可以根据目的任选地选择各种相关条件,例如加热过程中的温度和时间段、加热装置的类型等。加热装置的实例包括通常用于加热橡胶组合物的加热辊等。

[0090] 挤出条件也没有特别限制。可以根据目的任选地选择各种相关条件,例如挤出时间、挤出速度、挤出机的类型、挤出过程中的温度等。挤出机的实例包括通常用于挤出橡胶组合物的挤出机等。挤出过程中的温度可以根据需要任选地设定。

[0091] 用于硫化的装置、方法、条件等的细节没有特别限制,并且可以根据目的任选地决定/选择。硫化装置的实例包括通常用于橡胶组合物的硫化的设置有模具的硫化成型机。作为硫化过程中的条件,温度例如在100°C至190°C左右的范围内。

[0092] <轮胎>

[0093] 本公开的轮胎特征性地在其中包括被覆有上述RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签。本公开的轮胎在通信性能、耐久性和生产性方面是优异的,因为它在其中包括被覆有上述RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签。

[0094] RFID标签通常由诸如金属、树脂等材料形成。例如,在一实施方案中,RFID标签具有电子装置部分以及与电子装置部分连接的天线部分,其中电子装置部分的封装体(package)由树脂制成,天线部分由金属制成。在一实施方案中,在RFID标签用本公开的前述RFID标签用涂覆橡胶组合物被覆的情况下,通过用诸如由LORD Corporation制造的产品名称“Chemlok®”等的粘接剂预先(在用RFID标签用涂覆橡胶组合物被覆之前)将RFID标签预涂覆,可以确保RFID标签和涂覆橡胶之间的令人满意的粘接性。

[0095] 与轮胎中的其他橡胶构件相比,RFID标签相对较硬。因此,优选的是,RFID标签的

涂覆橡胶具有比与其相邻的橡胶构件(例如,下述的胎侧橡胶、胎圈包布等)更高的弹性模量(即,更硬),以便抑制RFID标签上的应力集中。在这方面,上述具有高弹性模量并因此坚硬的RFID标签用涂覆橡胶组合物可靠地产生抑制RFID标签上的应力集中的效果。

[0096] RFID标签设置在轮胎中,优选地设置在轮胎运行期间经受相对较小应变的部位中。优选的是,在一实施方案中,被覆有上述RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签设置在配置在嵌入轮胎胎圈部中的胎圈芯的轮胎径向外侧的胎圈包布和配置在轮胎胎侧部中胎体的轮胎宽度方向外侧的胎侧橡胶之间。在这方面,更优选的是,在一实施方案中,被覆有RFID标签用涂覆橡胶组合物的RFID标签设置在自轮胎的最大宽度部分起的轮胎径向方向内侧的位置。

[0097] 图1是本公开的根据其实施方案的轮胎的截面图。

[0098] 图1所示的轮胎1具有:一对胎圈部2;一对胎侧部3;与各胎侧部3连续的胎面部4;以环形形状延伸穿过一对胎圈部2,用于增强胎圈部2、胎侧部3和胎面部4的胎体5;配置在胎体5的胎冠部的轮胎径向方向的外侧的带束6;以及配置在嵌入每个胎圈部2中的环状胎圈芯7的轮胎径向方向外侧的胎圈包布8。

[0099] 胎圈包布8在其中包括:刚性相对较高且与在胎圈芯7的轮胎径向方向外侧的相应胎圈芯7相邻的硬胎圈包布8a;以及刚性相对较低且与在硬胎圈包布8a的轮胎径向方向外侧的相应的硬胎圈包布8a相邻的软胎圈包布8b。

[0100] 胎侧橡胶9设置在胎体5的轮胎宽度方向外侧的每个胎侧部3中。

[0101] 在图中作为一个实例所示的轮胎1中,胎体5具有:以环形形状延伸穿过一对胎圈芯7的主体部5a;以及从胎圈芯7的轮胎宽度方向上的内侧朝向外侧然后朝向胎圈芯7的轮胎径向方向上的外侧绕着每个胎圈芯7卷绕的折返部5b。应当注意,胎体5的结构和帘布层数不限于图1所示的那些。胎圈包布8配置在主体部5a和每个折返部5b之间。钢丝胎圈包布10设置在胎体5的每个折返部5b的外表面侧上。钢丝胎圈包布10在胎圈包布8的轮胎宽度方向的外表面侧上沿着胎圈包布8延伸。

[0102] 在自轮胎的最大宽度部分起的轮胎径向方向内侧的位置处,在胎侧橡胶9和软胎圈包布8b之间的钢丝胎圈包布10的轮胎径向方向外侧,设置被覆有涂覆橡胶11的RFID标签12。上述RFID标签用涂覆橡胶组合物用于本实施方案中的涂覆橡胶11。

[0103] 被覆有涂覆橡胶11的RFID标签12(RFID标签-橡胶复合体)例如可以通过将RFID标签12插入由上述RFID标签用涂覆橡胶组合物制成的两个橡胶片之间来制备。本实施方案的轮胎可以通过以下来制造:将相关橡胶构件和RFID标签-橡胶复合体层叠,从而构建生胎;并将生胎进行硫化。

[0104] 图1所示的轮胎1允许令人满意的长的可通信距离,并且通信性能优异,因为应用到涂覆橡胶11上的橡胶组合物表现出如上所述的良好通信性能。

[0105] 此外,图1所示的轮胎表现出优异的耐久性,因为应用到涂覆橡胶11的橡胶组合物能够如上所述以良好平衡的方式同时实现令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性和令人满意的弹性模量。

[0106] 此外,图1所示的轮胎可以实现高生产性,因为应用到涂覆橡胶11的橡胶组合物如上所述在作业性方面是优异的。

[0107] 根据用于各用途的轮胎类型,本实施方案的轮胎可以通过以下来制造:i)在未硫

化状态下使前述橡胶组合物成型并将所得生胎进行硫化,或者ii)将前述橡胶组合物进行初步硫化过程,使所得半硫化橡胶成型,并将所得轮胎进行主硫化过程。本公开的轮胎优选为充气轮胎,其中用于给轮胎充气的气体的实例包括惰性气体,例如氮气、氩气、氦气等,以及环境空气和已调节氧分压的空气。

[0108] 实施例

[0109] 将在下文中通过实施例进一步详细描述本公开。本公开不以任何方式受限于这些实施例。

[0110] <橡胶组合物的制备>

[0111] 实施例和比较例的每一个未硫化橡胶组合物样品通过以下获得:

[0112] 根据表1所示的共混配方,在由Kobe Steel,Ltd.制造的1.7L的班伯里密炼机中以55%至65%范围内的装料率装入共混组分,不包括硫化促进剂、硫化剂和其他“Pro”化学试剂;

[0113] 以80rpm的转速混炼混合物,直到混合物的温度达到160°C或在混炼开始后经过4分钟;

[0114] 然后将硫化促进剂、硫化剂和其他“Pro”化学试剂根据表1所示的共混配方的量加入到如此混炼的混合物中;并且

[0115] 通过使用开炼辊在80°C下进一步混炼所得混合物2分钟,从而获得未硫化橡胶组合物样品。

[0116] 此外,通过在145°C下硫化如此获得的未硫化橡胶组合物样品45分钟来制备板状交联橡胶组合物样品。

[0117] <橡胶组合物的评价>

[0118] 对于通过下述各方法由此获得的实施例和比较例的每一个橡胶组合物样品,评价通信性能、耐龟裂性、对相邻橡胶构件的粘接性、弹性模量和作业性。结果在表1中示出。

[0119] (1) 通信性能

[0120] 对于每一个板状硫化橡胶组合物样品,通过使用相对介电常数分析仪在860MHz下测量橡胶组合物的相对介电常数。从过去的相对介电常数的测量结果中已知的是,橡胶组合物的相对介电常数可以从其中共混的炭黑的量推导出来。因此,在本公开中,通过计算获得橡胶组合物的相对介电常数。

[0121] (2) 耐龟裂性

[0122] 对于每一个板状硫化橡胶组合物样品,通过以下测定橡胶组合物的耐龟裂性:

[0123] 由板状硫化橡胶组合物样品制备厚度为2mm的JIS 5号试验片,并在试验片的中心形成0.5mm长的裂纹;并且

[0124] 夹紧试验片的各个端部,在下述条件下反复对试验片施加力,给试验片断裂前所需的受力回数计数,并将由此计数的回数视为橡胶组合物的耐龟裂性。

[0125] 试验应力:1.9N·m

[0126] 频率:5Hz

[0127] 氛围温度:80°C

[0128] 这样计数的试验片断裂前所需的受力回数四舍五入到最接近的百位数,这样四舍五入的值在表1中示出。

[0129] 试验片断裂前所需的受力回数越大,表示试验片的耐裂纹生长性越高,即由试验片的硫化橡胶形成的样品轮胎的耐裂纹生长性越高。当试验片断裂前所需的受力回数为 $\geq 10,000$ 时,试验片的耐裂纹生长性视为非常高。

[0130] (3) 耐久性 (E')

[0131] 对于每一个板状硫化橡胶组合物样品(试验片),在温度:24°C、应变:1%和频率:52Hz的条件下,使用光谱仪(由Ueshima Seisakusho Co.,Ltd.制造)测量橡胶组合物的动态模量 (E')。

[0132] 动态模量 (E') 越大,表示硬度越高、变形性越小,因此橡胶的耐久性越好,即由试验片的硫化橡胶形成的样品轮胎的耐久性越好。此外,具有高动态模量 (E') 的硫化橡胶可以有效地抑制RFID标签上的应力集中,从而确保其对相邻橡胶构件的令人满意的粘接性。

[0133] (4) 硫化橡胶的弹性模量 (M100)

[0134] 对于每一个板状硫化橡胶组合物样品(试验片),测量在100%伸长时的模量值 (M100)。

[0135] 具体而言,根据JIS K 6251(2017)测量在100%伸长时的模量值 (M100),作为厚度为2mm的硫化橡胶试验片(由板状硫化橡胶组合物样品制备)在25°C下在100%伸长时拉伸该试验片时的拉伸弹性模量 (MPa)。

[0136] 弹性模量值 (M100) 越大,表示橡胶的变形性越小,因此耐久性越好,即由试验片的硫化橡胶形成的样品轮胎的耐久性越好。此外,具有高弹性模量 (M100) 的硫化橡胶可以有效地抑制RFID标签上的应力集中,从而确保其对相邻橡胶构件的令人满意的粘接性。

[0137] (4) 作业性

[0138] 橡胶组合物的作业性通过以下来确定:将通过使用开炼辊将相关混合物在80°C下混炼2分钟而获得的每一个具有平滑橡胶表面的未硫化橡胶组合物样品在40°C的恒温室中储存两周;然后目视观察在未硫化橡胶组合物样品表面上硫喷霜的有/无。其表面由于硫喷霜的发生而变白的未硫化橡胶组合物样品倾向于表现出显著恶化的橡胶粘接性,这可能使得随后的轮胎成型工作困难。

[0139] [表1]

[0140]

		实施	实施	实施	实施	实施	比较	比较	比较	比较	比较	比较	比较	比较		
		例1	例2	例3	例4	例5	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	
共 混 配 方	天然橡胶 *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	二氧化硅 *2	60	60	40	50	80	40	70	55	30	40	50	5	0	0	
	炭黑(N330) *3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	25	35	
	硅烷偶联剂 *4	6	6	5	6	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	油 *5	0	0	2	5	12	0	10	3	3	3	3	3	3	3	
	增粘剂 *6	5	5	4	5	5	0	5	0	0	0	0	0	0	0	
	硫化促进剂DPG *7	0.3	0.3	0.7	0.3	0.1	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0	0	
	硫化促进剂CZ *8	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	
	硫化促进剂TBzTD *9	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	
	普通硫磺 *10	0	0	0	0	0	5.7	2	3	3	3	3	3	3	3	
不溶性硫磺 *11(括号内的数字表示不溶性组分)	6.8 (6.12)	6.8 (6.12)	6.8 (6.12)	6.8 (6.12)	6.8 (6.12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
其他NP化学试剂(锌白、硬脂酸、防老剂、蜡等)	7.06	6.06	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	6	6	6	6	6	6		
其他Pro化学试剂(锌白、防老剂等)	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2		
评 价	通信性能(相对介电常数)	-	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.4	5.4	7	
	在100 %伸长时的模量值(M100)	MPa	3.4	3.5	3.7	3	3.2	1.4	0.8	1.3	0.6	0.8	1.1	1.8	1.8	2.5
	动态模量(E')	MPa	16.6	17.1	9.1	11.2	18.4	7.5	6.8	12	2	2.8	4.5	3.7	3.8	5.1
	耐龟裂性	回数	41100	34500	35300	31700	24100	500	300	300	1400	4300	7900	4000	2500	2600
	作业性(未硫化橡胶中的硫磺的有/无)	-	无	无	无	无	无	有	无	有	有	有	有	有	有	有

[0141] *1天然橡胶:RSS#3

[0142] *2二氧化硅:产品名称“Nipsil AQ”,由Tosoh Silica Corporation制造*3炭黑(N330):产品名称“VULCAN 3”,由Cabot Corporation制造*4硅烷偶联剂:双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物(平均硫链长度=2.35),产品名称“Si 75®”(硅烷偶联剂),由Evonik Degussa GmbH制造

[0143] *5油:产品名称“A/O MIX”,由SANKYO YUKA KOGYO K.K.制造(其中含有沥青的环烷系油)

[0144] *6增粘剂:产品名称“R7510PJ”,由SI Group RIBECOURT S.A.S.制造

[0145] *7硫化促进剂DPG:产品名称“Sanceler D”(1,3-二苯胍),由SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造

[0146] *8硫化促进剂CZ:产品名称“Nocceler CZ-G”(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺),由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造

[0147] *9硫化促进剂TBzTD:产品名称“Sanceler TBZTD”(二硫化四苄基秋兰姆),由SANSIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造

[0148] *10普通硫磺:不含不溶性硫磺的硫磺,产品名称“SULFAX® 5”,由Tsurumi Chemical Industry Co.,Ltd.制造

[0149] *11不溶性硫磺:其中含有不溶性硫磺的硫磺,产品名称“Sunfel Ex”,由SANSIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造(硫磺中不溶性硫磺的比例=90质量%)

[0150] 从表1理解的是,根据本公开的实施例的各橡胶组合物能够以良好平衡的方式同时实现令人满意的通信性能、令人满意的耐龟裂性、令人满意的对相邻橡胶构件的粘接性和令人满意的弹性模量,并且作业性也是优异的。

[0151] 附图标记说明

[0152] 1:轮胎

[0153] 2:胎圈部

[0154] 3:胎侧部

[0155] 4:胎面部

[0156] 5:胎体

[0157] 5a:胎体的主体部

[0158] 5b:胎体的折返部

[0159] 6:带束

[0160] 7:胎圈芯

[0161] 8:胎圈包布

[0162] 8a:硬胎圈包布

[0163] 8b:软胎圈包布

[0164] 9:胎侧橡胶

[0165] 10:钢丝胎圈包布

[0166] 11:涂覆橡胶

[0167] 12:RFID标签

