(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117157332 A
(43)申请公布日 2023.12.01

(21)申请号 202180096685.2

(22)申请日 2021.10.25

(30)优先权数据
2021-070484 2021.04.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/039219 2021.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/224469 JA 2022.10.27

(71)申请人 住友橡胶工业株式会社
地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3丁目6番9号

(72)发明人 姜岚

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 陈剑华

(51)Int.Cl.
C08C 19/42(2006.01)

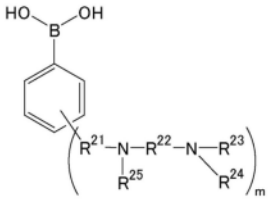
权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

苯基硼酸化合物、改性聚合物、聚合物组合物和轮胎

(57)摘要

提供可以赋予聚合物发生响应于水的可逆物性变化的能力的苯基硼酸化合物、显示出响应于水的可逆物性变化的聚合物、以及各自含有该聚合物的聚合物组合物和轮胎。本发明涉及一种由下述式(1-1)表示的苯基硼酸化合物：

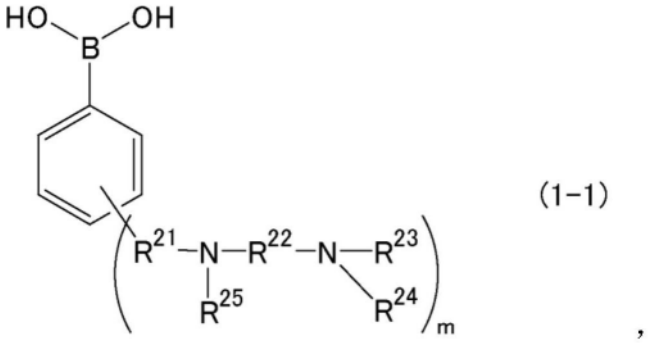


(1-1)

式中，R^{21}和R^{22}相同或不同，各自代表任选地含有杂原子的任选地取代的二价烃基；R^{23}至R^{25}相同或不同，各自代表氢原子或任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基；m代表1至5的整数。

CN 117157332 A

1.苯基硼酸化合物,所述苯基硼酸化合物由下式(1-1)表示:

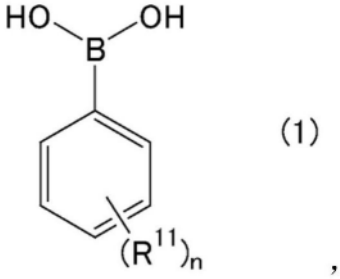


(1-1)

,

式中,R^{21}和R^{22}相同或不同,各自代表任选地含有杂原子的任选地取代的二价烃基;R^{23}至R^{25}相同或不同,各自代表氢原子或任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;m代表1至5的整数。

2.改性聚合物,其已经通过由下式(1)表示的苯基硼酸化合物改性:



(1)

,

式中,各R^{11}相同或不同,代表任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;n代表1至5的整数。

3.根据权利要求2所述的改性聚合物,

其中,构成改性聚合物主链的聚合物为选自异戊二烯系橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯橡胶中的至少一种。

4.根据权利要求2或3所述的改性聚合物,其中,所述改性聚合物在25℃下为固态,并且重均分子量为10000以上。

5.根据权利要求2所述的改性聚合物,其中,所述改性聚合物在25℃下为液态。

6.聚合物组合物,所述聚合物组合物含有如权利要求2至5中任一项所述的改性聚合物。

7.根据权利要求6所述的聚合物组合物,其中,

所述聚合物组合物含有至少一种橡胶成分,所述橡胶成分包含已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性并且在25℃下为固态的改性聚合物。

8.根据权利要求6所述的聚合物组合物,其中,

所述聚合物组合物含有至少一种液态聚合物,所述液态聚合物包含已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性并且在25℃下为液态的改性聚合物。

9.轮胎,所述轮胎具有轮胎部件,所述轮胎部件包含如权利要求6至8中任一项所述的聚合物组合物。

苯基硼酸化合物、改性聚合物、聚合物组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及苯基硼酸化合物、改性聚合物、聚合物组合物和轮胎。

背景技术

[0002] 轮胎和其它制品中已经使用了各种聚合物,期望赋予源自聚合物的各种性能。

发明内容

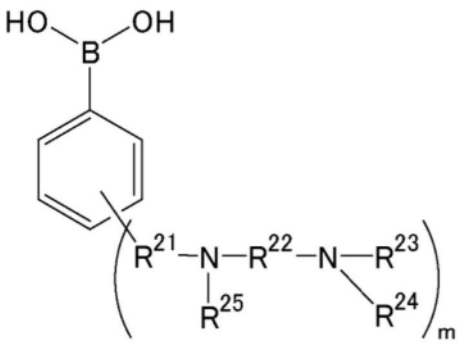
[技术问题]

[0003] 本发明旨在解决上述问题,并且提供一种苯基硼酸化合物,其可赋予聚合物发生响应于水的可逆物性变化的能力、一种显示出响应于水的可逆物性变化的聚合物、以及各自含有该聚合物的聚合物组合物和轮胎。

[用于解决问题的技术手段]

[0004] 本发明涉及一种由下述式(1-1)表示的苯基硼酸化合物:

[化1]



(1-1)

式中,R^{21}和R^{22}相同或不同,各自代表任选地含有杂原子的任选地取代的二价烃基;R^{23}至R^{25}相同或不同,各自代表氢原子或任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;m代表1至5的整数。

[发明的有益效果]

[0005] 根据本发明的由式(1-1)表示的苯基硼酸化合物可以赋予聚合物发生响应于水的可逆物性变化的能力。

附图说明

[0006] 图1示出了由式(1)表示的苯基硼酸化合物的合成例。

图2示出了合成产物的^{1}H-NMR光谱的实施例。

图3示出了通过苯基硼酸化合物和聚合物之间的反应合成改性聚合物的路线的合成例。

图4示出了合成产物等的IR光谱和^{1}H-NMR光谱的实施例。

具体实施方式

[0007] <改性聚合物>

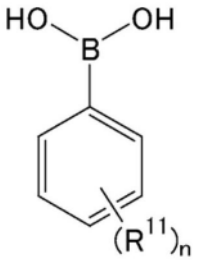
本发明涉及改性聚合物,其已经通过由下述式(1)表示的苯基硼酸化合物改性。改性聚合物可以显示出响应于水的可逆物性变化。

[0008] 虽然获得上述有益效果的原因尚不清楚,但是推测基于以下机理。

当干燥由聚合物与由式(1)表示的苯基硼酸化合物反应而得到的改性聚合物时,3个分子可逆地脱水缩合,形成环硼氧烷(boroxine)(环硼氧烷交联点(crosslinks))。然后,在与水接触时,所形成的环硼氧烷交联点断裂。因此,在干燥时,形成具有环硼氧烷交联点的聚合物,而在用水润湿时,环硼氧烷交联点断裂,形成改性聚合物。因此,改性聚合物可以显示出响应于水的可逆物性变化。此外,例如,当在轮胎中使用改性聚合物时,推测在与水接触时弹性模量会降低,增加湿路面上的损失,从而改善湿抓地性能。

[0009] 改性聚合物是通过由下述式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的聚合物:

[化2]



(1)

式中,各R^{11}相同或不同,代表任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;n代表1至5的整数。

[0010] 式(1)中,构成R^{11}的主链(backbone)的一价烃基的示例包括直链、环状或支链的烷基、链烯基、芳基和芳烷基,其中,特别优选烷基。R^{11}的碳数优选为1以上,更优选为2以上,还更优选为3以上,另外,优选为30以下,更优选为20以下,还更优选为10以下,特别优选为6以下。具体示例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基和癸基。

[0011] 式(1)中,R^{11}中的取代基可加入或引入构成R^{11}主链的一价烃基的主链中。取代基没有限定,可为已知基团。示例包括:C_1-C_4烷氧基,例如甲氧基、乙氧基和丁氧基;卤素原子,例如氯、溴、碘和氟;C_6-C_{12}芳基,例如苯基、萘基和联苯基;以及极性基团,例如氧代基团(=O)、羟基、羧基、羰基、氨基、乙酰基、酰胺基和酰亚胺基。从与聚合物的反应性的角度考虑,取代基优选为羧基、氨基或硫醇基。

[0012] 为了更好地获得发生响应于水可逆的物性变化的能力,取代基优选为含有氮原子的基团,更优选为氨基。

[0013] 虽然获得上述有益效果的原因尚不清楚,但是推测基于以下机制。

如上所述,当干燥通过与苯基硼酸化合物(由式(1)表示)反应得到的改性聚合物时,3个分子可逆地脱水缩合,形成环硼氧烷(环硼氧烷交联点)。然后,在与水接触时,所形成的环硼氧烷交联点断裂。认为这样赋予了发生响应于水的可逆物性变化的能力。此外,在通常的苯基环硼氧烷被水分解时,3个分子的脱水和再缩合需要加热;与此相反地,对于含有氮原子的苯基硼酸化合物,尤其是其中氮原子存在于苯基环硼氧烷基的附近的苯基硼酸

化合物,即使在室温下也可以发生3个分子的脱水和再缩合。因此,推测改性聚合物的使用可以更好地赋予发生响应于水的可逆物性变化的能力。

[0014] 当式(1)中的R^{11}具有氮原子时,为了获得发生响应于水的可逆物性变化的能力,优选地,通过1至6个碳原子将氮原子与苯基硼酸化合物(由式(1)表示)中的硼原子结合。它们结合所需的碳原子数优选为2至5个,更优选为2至4个,还更优选为2或3个。例如,后述的图1中所示的苯基硼酸化合物C为其中通过3个碳原子将氮原子与硼原子结合的化合物。

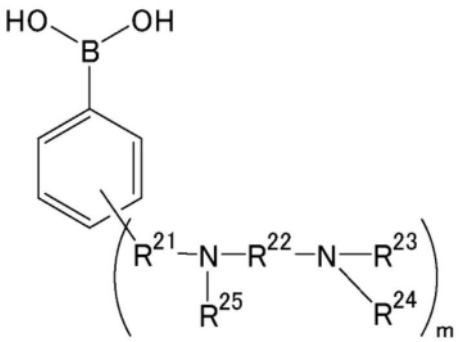
[0015] R^{11}中的取代基的氨基的示例包括伯氨基(-NH_2)、仲氨基(-NHR^1)和叔氨基(-NR^1R^2)。R^1和R^2的示例包括烷基、苯基和芳烷基。R^1或R^2的碳数优选为1至8。氨基可形成铵碱,示例包括叔铵碱和季铵碱。氨基的其它示例包括二价氨基。二价氨基的示例包括-N(H)-和-N(R^3)-。R^3的示例包括烷基、苯基和芳烷基。R^3的碳数优选为1至8。例如,可将二价氨基引入R^{11}的骨架中。

[0016] R^{11}中的杂原子的示例包括氮原子、氧原子和硫原子。其中,为了更好地实现有益效果,优选氮原子。

[0017] 为了更好地实现有益效果,式(1)中,n优选为1至4,更优选为1至3,还更优选为1或2,特别优选为1。

[0018] 为了更好地实现有益效果,由式(1)表示的苯基硼酸化合物适宜为由下述式(1-1)表示的化合物:

[化3]



(1-1)

式中,R^{21}和R^{22}相同或不同,各自代表任选地含有杂原子的任选地取代的二价烃基;R^{23}至R^{25}相同或不同,各自代表氢原子或任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;m代表1至5的整数。

[0019] 虽然获得上述有益效果的原因尚不清楚,但是推测基于以下机理。

如上所述,当通常的苯基环硼氧烷被水分解时,3个分子的脱水和再缩合需要加热;与此相反地,尤其是针对由下述式(1-1)表示的苯基硼酸化合物,即使在室温下也可以发生3个分子的脱水和再缩合。因此,推测改性聚合物的使用可以更好地赋予发生响应于水的可逆物性变化的能力。

[0020] 式(1-1)中,构成R^{21}或R^{22}的主链的二价烃基可为直链、环状或支链的,示例包括亚烷基、亚烯基、亚环烷基、环烷基亚烷基、亚芳基和亚芳烷基。R^{21}或R^{22}的碳数优选为1至30,更优选为1至15,还更优选为1至8,特别优选为1至5。具体示例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基和六亚甲基。

[0021] R^{21}或R^{22}中的取代基可加入或引入构成R^{21}或R^{22}主链的二价烃基的主链中。取代基没有限定,示例包括针对R^{11}中的取代基所列举的那些。R^{21}或R^{22}中的杂原子的示例包括针对

R^{11}中的杂原子所列举的那些。

[0022] 构成R^{23}至R^{25}中任一项的主链的一价烃基的示例包括针对构成R^{11}主链的一价烃基所列举的那些。R^{23}至R^{25}中任一项中的取代基可加入或引入构成R^{23}至R^{25}中任一项主链的一价烃基的主链中。取代基没有限定,示例包括针对R^{11}中的取代基所列举的那些。此外,R^{23}至R^{25}中任一项中的杂原子的示例包括针对R^{11}中的杂原子所列举的那些。

[0023] 特别地,为了更好地实现有益效果,R^{23}优选为氢原子或一价烃基,更优选为氢原子。

为了更好地实现有益效果,R^{24}优选为氢原子或一价烃基,更优选为氢原子。

为了更好地实现有益效果,R^{25}优选为氢原子或一价烃基,更优选为氢原子。

[0024] 为了更好地实现有益效果,式(1-1)中,m优选为1至4,更优选为1至3,还更优选为1或2,特别优选为1。

[0025] 由式(1)表示的苯基硼酸化合物可以根据已知方法合成。以下对苯基硼酸化合物的合成方法的一例进行说明,但是苯基硼酸化合物不限于通过这种合成方法获得的苯基硼酸化合物,并且包括通过能够合成苯基硼酸化合物的任何合成方法获得的苯基硼酸化合物。

[0026] 例如,通过将规定的苯基硼酸化合物与能够引入R^{11}基团的化合物反应,可以合成由式⑴表示的苯基硼酸化合物。

[0027] 反应通常在溶剂中进行。

反应中使用的溶剂没有限定,可从允许反应进行的那些溶剂中适当选择。示例包括醚类(例如乙二醇二甲醚、四氢呋喃和1,4-二氧杂环己烷)、芳香烃类(例如甲苯)、水以及它们的混合物。在反应中,可使用合适的已知催化剂,示例包括钯催化剂。反应中使用的催化剂的量可适当选择。反应中使用的苯基硼酸化合物和能够引入R^{11}基团的化合物的混合比率可在允许反应进行的范围内适当选择。反应温度通常在50℃至110℃的范围内。反应时间通常在1至24小时的范围内。反应完成后,可适当地对反应混合物进行后处理(例如,用有机溶剂提取,浓缩有机层),以分离目标产物,可任选地通过再结晶、色谱法等进一步纯化目标产物。

[0028] 对具体化合物的合成例进行说明。例如,可通过图1中所示的合成路线来合成苯基硼酸化合物C。

[0029] 如图1所示,例如,可以通过以下合成苯基硼酸化合物C:在室温下,在溶剂(甲醇)中,使苯基硼酸化合物B与胺化合物反应过夜,并且用硼氢化钠($NaBH_4$)还原,然后用盐酸(HCl)进行叔丁氧基羰基(Boc)的脱保护。

[0030] 构成改性聚合物主链的聚合物没有限定,可为任何聚合物。

[0031] 聚合物可为非改性聚合物或改性聚合物。

改性聚合物可为具有官能团的任何聚合物。示例包括:通过使用具有上述官能团的化合物(改性剂)对聚合物的至少一个链末端进行改性而获得的链末端改性聚合物(即,用上述官能团封端的链末端改性聚合物);在主链中具有上述官能团的主链改性聚合物;在主链和链末端均具有上述官能团的主链-链末端改性聚合物(例如,其中主链具有上述官能团并且至少一个链末端通过上述改性剂改性的主链-链末端改性聚合物);以及,其中通过用在分子中具有2个以上的环氧基的多官能化合物改性而引入羟基或环氧基的链末端改性

聚合物。

[0032] 上述官能团的示例包括氨基、酰胺基、甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、亚氨基、咪唑基、脲基、醚基、羰基、氧基羰基、巯基、硫醚基(sulfide group)、二硫醚基(disulfide group)、磺酰基、次磺酰基、硫代羰基、铵基、酰亚胺基、亚肼基(hydrazo group)、偶氮基、重氮基、羧基、腈基、吡啶基、烷氧基、羟基、氧基和环氧基。这些官能团可被取代。其中,从与由式(1)表示的苯基硼酸化合物的反应性等的角度考虑,优选氨基、环氧基、羧基等。

[0033] 聚合物的示例包括具有碳-碳双键的聚合物。

具有碳-碳双键的聚合物的示例包括例如二烯系橡胶的聚合物。二烯系橡胶的示例包括异戊二烯系橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)、乙烯-丙烯-二烯烃橡胶(EPDM)、氯丁橡胶(CR)和丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)。其它示例包括例如丁基系橡胶和氟橡胶等聚合物。从与由式(1)表示的苯基硼酸化合物的反应性等的角度考虑,优选异戊二烯系橡胶、NBR、BR和SBR,其中更优选异戊二烯系橡胶、NBR和SBR。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0034] 异戊二烯系橡胶的示例包括天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、改质NR、改性NR和改性IR。NR的示例包括橡胶工业中常用的那些,例如SIR20、RSS#3和TSR20。可使用任何IR,示例包括橡胶工业中常用的那些,例如IR2200。改质NR的示例包括脱蛋白质天然橡胶(DPNR)和高纯化天然橡胶(UPNR)。改性NR的示例包括环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)和接枝化天然橡胶。改性IR的示例包括环氧化聚异戊二烯橡胶、氢化聚异戊二烯橡胶和接枝化聚异戊二烯橡胶。如以上示例所示,异戊二烯系橡胶可为非改性异戊二烯系橡胶或改性异戊二烯系橡胶(例如,ENR)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0035] 从与由式(1)表示的苯基硼酸化合物的反应性等的角度考虑,异戊二烯系橡胶优选为改性异戊二烯系橡胶。改性异戊二烯系橡胶中添加的官能团的示例包括上述列举的官能团,其中,优选环氧基或羧基。

[0036] 可使用任何BR,包括例如具有高顺式含量的高顺式BR、含有间同立构聚丁二烯晶体的BR以及使用稀土催化剂合成的BR(稀土催化的BR)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,为了提高耐磨性,优选顺式含量为90质量%以上的高顺式BR。BR可为非改性BR或改性BR(例如,羧酸改性的BR)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0037] 从与由式(1)表示的苯基硼酸化合物的反应性等的角度考虑,BR优选为改性BR。改性BR中添加的官能团的示例包括上述列举的官能团,其中,优选羧基、氨基或环氧基。

[0038] BR可从宇部兴产株式会社、JSR株式会社、旭化成株式会社、日本瑞翁株式会社等商购。

[0039] 可使用任何SBR。示例包括乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(E-SBR)和溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(S-SBR)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。SBR可为非改性SBR或改性SBR(例如,羧酸改性的SBR)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0040] 从与由式(1)表示的苯基硼酸化合物的反应性等的角度考虑,SBR优选为改性SBR。改性SBR中添加的官能团的示例包括上述列举的官能团,其中,优选羧基、氨基或环氧基。

[0041] SBR的苯乙烯含量优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上,还更优选为7质量%以上。另外,苯乙烯含量优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下,还更优选为50

质量%以下。当苯乙烯含量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

本文中,SBR的苯乙烯含量通过^{1}H-NMR测定。

[0042] SBR的乙烯基含量优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上,还更优选为7质量%以上。乙烯基含量优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下,还更优选为50质量%以下。当乙烯基含量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

本文中,乙烯基含量(1,2-键合丁二烯单元含量)可以通过红外吸收光谱法测定。

[0043] 例如,作为SBR,可使用由住友化学株式会社、JSR株式会社、旭化成株式会社、日本瑞翁株式会社等制造或销售的产品。

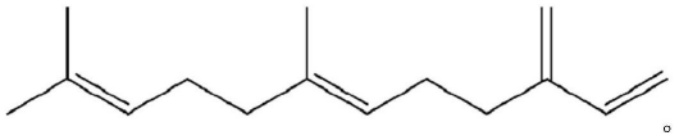
[0044] 除上述聚合物例如二烯系橡胶、丁基系橡胶和氟橡胶以外,聚合物的示例还包括在室温(25℃)下为液体状态的液态聚合物(例如,液态树脂、液态二烯系聚合物、液态法呢烯系聚合物)。

[0045] 液态树脂的示例包括萜烯系树脂(包括萜酚树脂和芳香族改性萜烯树脂)、松香树脂、苯乙烯系树脂、C5系树脂、C9系树脂、C5/C9系树脂、双环戊二烯(DCPD)树脂、香豆酮(coumarone)-茚树脂(包括仅基于香豆酮或茚的树脂)、酚树脂、烯烃系树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸系树脂。这些树脂的氢化物也是可以使用的。

[0046] 液态二烯系聚合物的示例包括液态苯乙烯-丁二烯共聚物(液态SBR)、液态聚丁二烯聚合物(液态BR)、液态聚异戊二烯聚合物(液态IR)、液态苯乙烯-异戊二烯共聚物(液态SIR)、液态苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(液态SBS嵌段聚合物)、液态苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(液态SIS嵌段聚合物)、液态法呢烯聚合物和液态法呢烯-丁二烯共聚物,所有这些在25℃下均为液态。这些聚合物的链末端或主链可通过极性基团改性。这些聚合物的氢化物也是可以使用的。

[0047] 术语“液态法呢烯系聚合物”是指通过聚合法呢烯而得到的聚合物,包含基于法呢烯的结构单元。法呢烯具有异构体,例如α-法呢烯((3E,7E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯)和β-法呢烯(7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯)。优选具有以下结构的(E)-β-法呢烯:

[化4]



[0048] 液态法呢烯系聚合物可为法呢烯的均聚物(法呢烯均聚物)、或者法呢烯和乙烯基单体的共聚物(法呢烯-乙烯基单体共聚物)。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,法呢烯和乙烯基单体的共聚物是优选的。

[0049] 乙烯基单体的示例包括:芳香族乙烯基化合物,例如苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、叔丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲基胺、(4-乙烯基苄基)二甲基氨基乙基醚、N,N-二甲基氨基乙基苯乙烯、N,N-二甲基氨基甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基甲

苯、乙烯基吡啶、二苯基乙烯和含有叔氨基的二苯基乙烯;以及,共轭二烯化合物,例如丁二烯和异戊二烯。这些可各自单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,优选丁二烯。换言之,法呢烯-乙烯基单体共聚物中,优选法呢烯和丁二烯的共聚物(法呢烯-丁二烯共聚物)。

[0050] 法呢烯-乙烯基单体共聚物中的法呢烯和乙烯基单体的共聚比(法呢烯/乙烯基单体)优选为40/60至90/10。

[0051] 可适当使用重均分子量(Mw)为3,000至300,000的液态法呢烯系聚合物。液态法呢烯系聚合物的Mw优选为8,000以上,更优选为10,000以上,另外,优选为100,000以下,更优选为60,000以下,还更优选为50,000以下。

[0052] 本文中,重均分子量(Mw)可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)(购自东曹株式会社的GPC-8000系列,检测器:差示折光计,色谱柱:购自东曹株式会社的TSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)测定,并且使用聚苯乙烯标准品进行校准。

[0053] 所使用的聚合物也可为树脂(在室温(25℃)下为固态的树脂)。

树脂(在室温(25℃)下为固态的树脂)的示例包括:芳香族乙烯基聚合物、香豆酮-茚树脂、香豆酮树脂、茚树脂、酚树脂、松香树脂、石油树脂、萜烯系树脂和丙烯酸系树脂,所有这些在室温(25℃)下均为固态。树脂也可被氢化。这些树脂可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0054] 树脂的软化点优选为50℃以上,更优选为55℃以上,还更优选为60℃以上。上限优选为160℃以下,更优选为150℃以下,还更优选为145℃以下。当软化点在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。本文中,树脂的软化点根据JIS K 6220-1:2001中的规定、使用环球式软化点测定装置测定,定义为球落下时的温度。

[0055] 芳香族乙烯基聚合物是指含有芳香族乙烯基单体作为结构单元的聚合物。示例包括:通过聚合α-甲基苯乙烯和/或苯乙烯而得到的树脂。具体示例包括苯乙烯均聚物(苯乙烯树脂)、α-甲基苯乙烯均聚物(α-甲基苯乙烯树脂)、α-甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物、以及苯乙烯和其它单体的共聚物。

[0056] 香豆酮-茚树脂是指含有香豆酮和茚作为构成树脂骨架(主链)的主要单体成分的树脂。除香豆酮和茚以外,骨架中可包含的单体成分的示例包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、甲基茚和乙烯基甲苯。

[0057] 香豆酮树脂是指含有香豆酮作为构成树脂骨架(主链)的主要单体成分的树脂。

[0058] 茚树脂是指含有茚作为构成树脂骨架(主链)的主要单体成分的树脂。

[0059] 酚树脂的示例包括在酸或碱催化剂的存在下通过将酚类与醛类(例如甲醛、乙醛或糠醛)反应而得到的已知聚合物。其中,优选在酸催化剂的存在下通过反应而得到的那些酚树脂(例如线型酚醛清漆型酚树脂(novolac phenol resin))。

[0060] 松香树脂的示例包括以天然松香、聚合松香、改性松香、以及它们的酯化化合物、以及它们的氢化物为代表的松香系树脂。

[0061] 石油树脂的示例包括C5系树脂、C9系树脂、C5/C9系树脂、双环戊二烯(DCPD)树脂、以及这些树脂的氢化物。其中,优选DCPD树脂或氢化DCPD树脂。

[0062] 萜烯系树脂是指含有萜烯作为结构单元的聚合物。示例包括:通过聚合萜烯化合物而得到的聚萜烯树脂、以及通过聚合萜烯化合物和芳香族化合物而得到的芳香族改性萜烯树脂。芳香族改性萜烯树脂的示例包括:由萜烯化合物和酚系化合物制成的萜酚树脂、由

萜烯化合物和苯乙烯系化合物制成的萜烯苯乙烯树脂、以及由萜烯化合物、酚系化合物和苯乙烯系化合物制成的萜烯-酚-苯乙烯树脂。此处,萜烯化合物的示例包括α-蒎烯和β-蒎烯;酚系化合物的示例包括苯酚和双酚A;芳香族化合物的示例包括苯乙烯系化合物,例如苯乙烯和α-甲基苯乙烯。

[0063] 丙烯酸系树脂是指含有丙烯酸系单体作为结构单元的聚合物。示例包括:苯乙烯丙烯酸系树脂,例如含有羧基并且通过芳香族乙烯基单体成分和丙烯酸系单体成分的共聚而得到的那些。其中,无溶剂、含有羧基的苯乙烯丙烯酸系树脂是合适的。

[0064] 由式(1)表示的苯基硼酸化合物与聚合物之间的反应过程没有限定,可通过已知的方法进行。其可在溶剂(例如水或有机溶剂)中或者在没有溶剂的情况下进行。溶剂没有限定,优选为易于溶解苯基硼酸化合物和聚合物的溶剂。溶剂的具体示例包括上述列举的溶剂。反应温度和时间可根据具体的苯基硼酸化合物和聚合物适当设定,以允许反应进行。

[0065] 对具体化合物的合成例进行说明。例如,可通过图3中所示的合成路线来合成改性聚合物A至D。

[0066] 具体地,例如,可将图3中所示的苯基硼酸化合物A或C和环氧化天然橡胶(ENR)、含有氨基的NBR(胺改性的NBR)、含有羧基的SBR(羧酸改性的SBR)或羧基改性的液态聚异戊二烯溶解在溶剂中,可在适当的温度下搅拌如此制备的溶液以引起反应,在反应完成后,可将包含产物的溶液在甲醇中沉淀,然后干燥,获得目标反应物(通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的聚合物(改性聚合物A至D))。

[0067] 改性聚合物可为在25℃下为固态的改性聚合物或在25℃下为液态的改性聚合物。

在25℃下为固态的改性聚合物的示例包括在室温(25℃)下为固态的聚合物的改性聚合物,例如上述二烯系橡胶、丁基系橡胶和氟橡胶。其中,优选在25℃下为固态并且重均分子量(Mw)为10000以上的改性聚合物。

在25℃下为液态的改性聚合物的示例包括在室温(25℃)下为液态的液态聚合物的改性聚合物,例如上述液态树脂、液态二烯系聚合物和液态法呢烯系聚合物。

[0068] <聚合物组合物>

聚合物组合物含有已经通过苯基硼酸化合物(由式(1)表示)改性的改性聚合物。聚合物组合物的使用赋予发生响应于水的可逆物性变化的能力。聚合物组合物可包含上述改性聚合物的任何实施方式。具体地,聚合物组合物的示例包括:含有至少一种聚合物的改性聚合物的组合物,聚合物为在室温(25℃)下为固态的聚合物(例如,上述二烯系橡胶、丁基系橡胶和氟橡胶),和在室温(25℃)下为液态的液态聚合物(例如,上述液态树脂、液态二烯系聚合物和液态法呢烯系聚合物)。例如,当在轮胎部件中使用聚合物组合物时,与水接触后弹性模量会降低,在湿路面上的损失(loss)增加,从而改善湿抓地性能。

[0069] 聚合物组合物中,已通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物的量没有限定,以聚合物成分含量为100质量%计,改性聚合物的量优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,还更优选为5质量%以上。上限没有限定,优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,还更优选为30质量%以下。当该量在上述范围内时,倾向于适当地实现有益效果。

[0070] 除了已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物以外,聚合物组合物可含有其它聚合物。其它聚合物的示例包括上述二烯系橡胶、丁基系橡胶和氟橡胶。

[0071] 当聚合物组合物含有除已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物以外的其它聚合物时,以聚合物成分含量为100质量%计,其它聚合物的量没有限定,其优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,还更优选为15质量%以上。上限没有限定,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,还更优选为85质量%以下。当该量在上述范围内时,倾向于适当地实现有益效果。

[0072] 此处,聚合物组合物中,术语"聚合物成分"是指产生交联的成分,通常对应于重均分子量(Mw)为10,000以上且用丙酮无法提取的聚合物。

此外,"以聚合物成分含量为100质量%计,已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物的量"和"以聚合物成分含量为100质量%计,其它聚合物的量"是指以聚合物成分含量为100质量%计,各自分别对应于如上定义的聚合物成分的"已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物的量"和"其它聚合物的量"。

[0073] 聚合物组合物优选含有填料。填料的示例包括橡胶领域中已知的填料,包括无机填料,例如二氧化硅、炭黑、碳酸钙、滑石、矾土、粘土、氢氧化铝、氧化铝和云母;以及难分散性填料。当将聚合物组合物应用于轮胎部件时,从轮胎性能的角度考虑,优选二氧化硅或炭黑。

[0074] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,填料的总量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,还更优选为15质量份以上。上限优选为200质量份以下,更优选为180质量份以下,还更优选为160质量份以下。当该总量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

[0075] 可以使用的二氧化硅的示例包括干法二氧化硅(无水二氧化硅)和湿法二氧化硅(含水二氧化硅)。其中,优选湿法二氧化硅,因为它含有大量的硅烷醇基。二氧化硅可从德固赛(Degussa)公司、罗地亚(Rhodia)公司、东曹硅化工株式会社(Tosoh Silica Corporation)、索尔维日本(Solvay Japan)株式会社、株式会社德山(Tokuyama Corporation)等商购。

[0076] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为10m^2/g以上,更优选为20m^2/g以上,还更优选为30m^2/g以上。另外,二氧化硅的N_2SA的上限没有限定,优选为300m^2/g以下,更优选为275m^2/g以下,还更优选为250m^2/g以下。当该N_2SA在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

本文中,二氧化硅的N_2SA根据ASTM D3037-93通过BET法测定。

[0077] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,二氧化硅的量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,还更优选为15质量份以上。上限优选为200质量份以下,更优选为180质量份以下,还更优选为160质量份以下。当该含量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

[0078] 当聚合物组合物含有二氧化硅时,聚合物组合物可连同二氧化硅含有硅烷偶联剂。

可使用在橡胶工业中通常与二氧化硅组合使用的任何硅烷偶联剂,可以使用的硅烷偶联剂的非限制性示例包括:硫化物系硅烷偶联剂,例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)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乙基)四硫化物、双

(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)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)二硫化物、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、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、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、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物;巯基系硅烷偶联剂,例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、NXT、NXT-Z(迈图(Momentive)公司制造);乙烯基系硅烷偶联剂,例如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷;氨基系硅烷偶联剂,例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷;环氧丙氧基系硅烷偶联剂,例如γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷;硝基系硅烷偶联剂,例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝基丙基三乙氧基硅烷;氯(基)系硅烷偶联剂,例如3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷。可以使用的市售品购自德固赛(Degussa)公司、迈图(Momentive)公司、信越有机硅株式会社(Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.)、东京化成工业株式会社、AZmax株式会社、东丽·道康宁株式会社等。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,优选硫化物系硅烷偶联剂或巯基系硅烷偶联剂。

[0079] 聚合物组合物中,相对于100质量份的二氧化硅含量,硅烷偶联剂的量优选为3质量份以上,更优选为6质量份以上。另外,该量优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下。

[0080] 可以使用的炭黑的示例包括N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。可以使用的市售品购自旭碳株式会社(Asahi Carbon Co.,Ltd.)、卡博特日本株式会社(Cabot Japan K.K.)、东海碳素株式会社(Tokai Carbon Co.,Ltd.)、三菱化学株式会社、狮王株式会社、新日化碳株式会社(NSCC Carbon Co.,Ltd.)、哥伦比亚炭黑公司(Columbia Carbon)等。

[0081] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为$10m^2/g$以上,更优选为$20m^2/g$以上,还更优选为$30m^2/g$以上。此外,二氧化硅的N_2SA的上限没有限定,优选为$300m^2/g$以下,更优选为$275m^2/g$以下,还更优选为$250m^2/g$以下。当该N_2SA在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能等轮胎性能。

本文中,炭黑的氮吸附比表面积可以根据JIS K 6217-2:2001测定。

[0082] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,炭黑的量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,还更优选为15质量份以上。上限优选为200质量份以下,更优选为180质量份以下,还更优选为160质量份以下。当该量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

[0083] 聚合物组合物可含有增塑剂。此处,术语"增塑剂"是指对聚合物成分赋予塑性的材料。示例包括液体增塑剂(在室温(25℃)下为液态的增塑剂)和树脂(在室温(25℃)下为固态的树脂)。

[0084] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,增塑剂的量(增塑剂的总量)优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上,还更优选为7质量份以上。上限优选为120质量份以下,更优选为100质量份以下,还更优选为90质量份以下。当该量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

[0085] 聚合物组合物中可使用任何液体增塑剂(在室温(25℃)下为液态的增塑剂),并且示例包括油和液态聚合物(例如,上述液态树脂、液态二烯系聚合物和液态法呢烯系聚合物)。此处,除了上述液态树脂、液态二烯系聚合物和液态法呢烯系聚合物以外,液态聚合物还包括通过将这些液态树脂等与由式(1)表示的苯基硼酸化合物反应而得到的改性聚合物。这些液体增塑剂可单独使用,或可组合使用两种以上。

[0086] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,液体增塑剂的含量优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上,还更优选为7质量份以上。上限优选为120质量份以下,更优选为100质量份以下,还更优选为90质量份以下。当该量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。此处,如果使用充油橡胶,液体增塑剂的量包括充油橡胶中含有的油的量。

[0087] 油的示例包括操作油、植物油及其混合物。操作油的示例包括链烷烃系操作油、芳香族系操作油和环烷烃系操作油。植物油的示例包括蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、棕榈油、椰子油、花生油、松香、松油、松焦油、妥尔油、玉米油、米油、红花油、芝麻油、橄榄油、葵花籽油、棕榈仁油、山茶油、荷荷巴油、澳洲坚果油和桐油。可以使用的市售品购自出光兴产株式会社、三共油化工业株式会社、日本能源株式会社、Olisoy公司、H&R公司、丰国制油株式会社、昭和壳牌石油株式会社、富士兴产株式会社、日清奥利友集团株式会社等。其中,优选操作油(例如,链烷烃系操作油、芳香族系操作油和环烷烃系操作油)或者植物油。

[0088] 聚合物组合物中可以使用的树脂(在室温(25℃)下为固态的树脂)的示例包括上述芳香族乙烯基聚合物、香豆酮-茚树脂、香豆酮树脂、茚树脂、酚树脂、松香树脂、石油树脂、萜烯系树脂和丙烯酸系树脂,所有这些在室温(25℃)下均为固态。除上述芳香族乙烯基聚合物、香豆酮-茚树脂、香豆酮树脂、茚树脂、酚树脂、松香树脂、石油树脂、萜烯系树脂和丙烯酸系树脂(所有这些在室温(25℃)下均为固态)以外,上述树脂还包括通过将这些芳香族乙烯基聚合物等与由式(1)表示的苯基硼酸化合物反应而得到的改性聚合物。上述树脂可被氢化。这些树脂可单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,优选芳香族乙烯基聚合物、石油树脂和萜烯系树脂。

[0089] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,上述树脂的量优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上,还更优选为7质量份以上。上限优选为120质量份以下,更优选为100质量份以下,还更优选为90质量份以下。当该量在上述范围内时,倾向于更好地实现例如湿抓地性能的轮胎性能。

[0090] 增塑剂可从丸善石油化学株式会社、住友电木株式会社、安原化学株式会社、东曹株式会社、Rutgers Chemicals公司、BASF公司、亚利桑那化学(Arizona Chemical)公司、日涂化学株式会社、日本触媒株式会社、ENEOS株式会社、荒川化学工业株式会社、田冈化学工业株式会社等商购。

[0091] 从例如耐裂性和耐臭氧性等性能的角度考虑,聚合物组合物优选含有抗氧化剂。

[0092] 抗氧化剂的非限制性示例包括:萘胺系抗氧化剂,例如苯基-α-萘胺;二苯胺系抗氧化剂,例如辛基化二苯胺、4,4'-双(α,α'-二甲基苄基)二苯胺;对苯二胺系抗氧化剂,例如N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺;喹啉系抗氧化剂,例如聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉;单酚系抗氧化剂,例

如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚;双酚系、三酚系、多酚系抗氧化剂,例如四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。其中,优选对苯二胺系抗氧化剂、喹啉系抗氧化剂,更优选N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺或聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉。可以使用的市售品购自精工化学株式会社、住友化学株式会社、大内新兴化学工业株式会社、富莱克斯(Flexsys)公司等。

[0093] 聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,抗氧化剂的量优选为0.2质量份以上,更优选为0.5质量份以上。该量优选为7.0质量份以下,更优选为4.0质量份以下。

[0094] 聚合物组合物可含有硬脂酸。聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,硬脂酸的量优选为0.5至10质量份,更优选为0.5至5质量份。

[0095] 此处,可使用以往已知的硬脂酸,包括例如购自日油株式会社(NOF Corporation)、花王株式会社、富士胶片和光纯药株式会社、千叶脂肪酸株式会社等的那些。

[0096] 聚合物组合物可含有氧化锌。聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,氧化锌的量优选为0.5至10质量份,更优选为1至5质量份。

[0097] 此处,可使用以往已知的氧化锌,包括例如购自三井金属矿业株式会社、东邦锌业株式会社(Toho Zinc Co.,Ltd.)、白水科技(Hakusui Tech)株式会社、正同化学工业株式会社、堺化学工业株式会社等的那些。

[0098] 聚合物组合物可含有蜡。聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,蜡的量优选为0.5至10质量份,更优选为1至5质量份。

[0099] 可使用任何蜡,示例包括石油系蜡、天然系蜡和通过将多种蜡进行纯化或化学处理而得到的合成蜡。这些蜡可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0100] 石油系蜡的示例包括石蜡和微晶蜡。天然系蜡可为源自非石油资源的任何蜡,示例包括植物系蜡,例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、米糠蜡和荷荷巴蜡;动物系蜡,例如蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡;矿物系蜡,例如地蜡(ozokerite)、精制地蜡(ceresine)、矿脂(petrolatum);以及这些蜡的纯化物等。可以使用的市售品购自大内新兴化学工业株式会社、日本精蜡株式会社、精工化学株式会社等。

[0101] 聚合物组合物可含有硫。

聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,硫的量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,还更优选为0.7质量份以上。该量优选为6.0质量份以下,更优选为4.0质量份以下,还更优选为3.0质量份以下。

[0102] 硫的示例包括橡胶工业中通常使用的那些,例如粉末硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫、可溶性硫。可以使用的市售品购自鹤见化学工业株式会社、轻井泽硫黄株式会社、四国化成工业株式会社、富莱克斯(Flexsys)公司、日本乾溜工业株式会社、细井化学工业株式会社等。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。

[0103] 聚合物组合物可含有硫化促进剂。

聚合物组合物中,相对于100质量份的聚合物成分含量,硫化促进剂的量通常为0.3至10质量份,优选为0.5至7质量份。

[0104] 可使用任何种类的硫化促进剂,包括通常使用的硫化促进剂。硫化促进剂的示例

包括:噻唑系硫化促进剂,例如2-巯基苯并噻唑、二-2-苯并噻唑基二硫化物、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺;秋兰姆系硫化促进剂,例如四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)、四(2-乙基己基)秋兰姆二硫化物(TOT-N);次磺酰胺系硫化促进剂,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N-氧联亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺;胍系硫化促进剂,例如二苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍。这些可单独使用,或者可组合使用两种以上。其中,优选次磺酰胺系硫化促进剂、胍系硫化促进剂。

[0105] 除上述成分以外,橡胶组合物还可含有应用领域中通常使用的任何合适添加剂,例如,脱模剂、颜料。

[0106] 橡胶组合物可通过已知的方法制造。例如,其可通过下述方法制造:在橡胶混炼装置(例如,开炼机(open roll)或班伯里密炼机(Banbury mixer))中,混炼各成分,热选地然后进行交联。此处,关于混炼条件,混炼温度通常为50℃至200℃,优选为80℃至190℃,混炼时间通常为30秒至30分钟,优选为1分钟至30分钟。

[0107] 橡胶组合物可以用于轮胎、鞋底、地板材料、防振材料、免震材料、丁基框架材料、带材(belt)、软管、衬垫(packing)、药栓和其它工业橡胶制品等。特别是,由于其优异的轮胎性能(例如湿抓地性能),优选将聚合物组合物用作轮胎用聚合物组合物。

[0108] 聚合物组合物可应用于任何轮胎部件。示例包括胎面行驶面(cap tread)、胎侧壁、胎面基部(base tread)、胎圈三角胶、搭接部三角胶、内衬层、底胎面(under tread)、缓冲层贴胶(breaker topping)、帘布层贴胶(ply topping)和任何其它轮胎部件。其中,由于其优异的湿抓地性能等,可以合适地将其用于胎面行驶面。

[0109] <轮胎>

聚合物组合物可以合适地用于轮胎。轮胎的示例包括充气轮胎和非充气轮胎等,其中,优选充气轮胎。特别是,轮胎可以合适地用作夏季轮胎、冬季轮胎(无钉防滑轮胎、雪地轮胎、镶钉防滑轮胎等)、全季轮胎等。轮胎可用作乘用车用轮胎、大型乘用车用轮胎、大型SUV用轮胎、货车和客车等重载车辆用轮胎、轻型货车用轮胎或两轮机动车用轮胎、或者用作竞赛用轮胎(高性能轮胎)等。其中,轮胎可以合适地用作乘用车用轮胎或轻型货车用轮胎。

[0110] 轮胎可以通过常规方法由聚合物组合物制造。例如,轮胎可通过下述方法制造:将含有各种材料的未硫化的聚合物组合物挤出加工为轮胎部件的形状,通过常规方法在轮胎成型机上将其与其它轮胎部件组装在一起,形成未硫化轮胎,然后,在硫化机中加热加压该未硫化轮胎来制造轮胎。

实施例

[0111] 根据实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0112] <苯基硼酸化合物的合成>

通过图1中所示的合成路线,合成苯基硼酸化合物C(由式(1)表示的苯基硼酸化合物)。

具体地,其通过以下方法合成。

[0113] 苯基硼酸化合物C通过下述方法合成:在甲醇中,在室温下,将苯基硼酸化合物B与胺化合物反应过夜,并且用硼氢化钠($NaBH_4$)还原反应产物,然后用盐酸(HCl)进行叔丁氧

基羰基(Boc)基团的脱保护。

[0114] 图2中所示的合成物的^{1}H-NMR光谱证实苯基硼酸化合物C(由式(1)表示的苯基硼酸化合物)的合成。

[0115] <改性聚合物的合成>

通过图3中所示的合成路线,合成改性聚合物A至D(已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物)。

具体地,它们通过以下方法合成。

[0116] (改性聚合物A的合成)

将搅拌子、ENR25、THF加入到三颈烧瓶中,将它们搅拌溶解。将苯基硼酸化合物A添加到该溶液中,随后在70℃下反应24小时,然后在甲醇中沉淀。将沉淀物在通风室中空气干燥,并且在70℃下干燥,得到改性聚合物A。

[0117] (改性聚合物B的合成)

将搅拌子、ENR25、THF加入到三颈烧瓶中,将它们搅拌溶解。将苯基硼酸化合物C加入到该溶液中,随后在70℃下反应24小时,然后在甲醇中沉淀。将沉淀物在通风室中空气干燥,并且在70℃下干燥,得到改性聚合物B。

[0118] (改性聚合物C的合成)

在烧杯中,将苯基硼酸化合物C和DMTMM分别溶解在水中,然后将它们添加到羧酸改性的SBR胶乳中。将混合物在室温下搅拌48小时,然后用1%硫酸水溶液固化。干燥固体,得到改性聚合物C。

[0119] (改性聚合物D的合成)

向氯仿中添加羧基改性的液态聚异戊二烯和苯基硼酸化合物C。使用EDC/HOBt,对混合物进行脱水缩合反应,得到改性聚合物D。通过用甲醇洗涤来纯化改性聚合物D。

[0120] 此处,在图1和图3中的苯基硼酸化合物B和改性聚合物A至D的合成中使用以下材料。

苯基硼酸化合物B:Boron Molecular Pty Limited的产品(图1中的化合物B)

胺化合物:Combi-Blocks的产品(图1中的胺化合物)

苯基硼酸化合物A:Combi-Blocks的产品(图3中的化合物A)

硼氢化钠($NaBH_4$):富士胶片和光纯药株式会社的产品

盐酸(HCl):富士胶片和光纯药株式会社的产品

ENR:ENR25(环氧化度:25质量%),购自GUTHRIE POLYMER SDN BHD公司

羧酸改性的SBR:羧酸改性的SBR胶乳,购自旭化成株式会社、JSR或者NIPPON A&L INC.

羧基改性的液态聚异戊二烯:LIR-410,购自可乐丽株式会社,分子量:30,000,每1分子的羧基数:10,玻璃化转变温度:-59℃

EDC:1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺,购自TCI

HOBt:1-羟基苯并三唑,购自TCI

[0121] 图4中所示的IR光谱和^{1}H-NMR光谱证实苯基硼酸化合物C(由式(1)表示的苯基硼酸化合物)、羧基改性的液态聚异戊二烯以及通过苯基硼酸化合物C改性的液态聚异戊二烯(改性聚合物D)的合成。

[0122] 此外,认为已经合成了改性聚合物A至C(已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的改性聚合物)。

[0123] 如上所述,发现可以合成由式(1)表示的苯基硼酸化合物。此外,认为可以合成通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的聚合物。

[0124] 当对所得到的改性聚合物A至D进行反复在室温和常压下干燥至恒重以及浸渍在水中以用水润湿时,认为3个分子可逆地脱水缩合,形成环硼氧烷(环硼氧烷交联点),然后在与水接触时,所形成的环硼氧烷交联点断裂。因此,改性聚合物A至D被认为具有发生响应于水的可逆物性变化的能力。

[0125] 特别地,改性聚合物D变成透明凝胶,失去流动性,确认到交联的进行。另外,从凝胶中去除溶剂而得到的弹性体可以在100℃下成形。这表明交联是热可逆的。

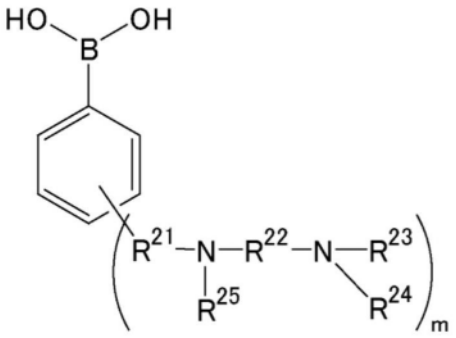
[0126] 此外,当将这样的具有发生响应于水的可逆物性变化的能力的改性聚合物用于轮胎用橡胶组合物中时,认为在与湿路面接触时,可以降低弹性模量,因此在湿路面上行驶时,可以增加与路面的接触面积,增加摩擦力,增强损失,从而提高湿抓地性能。

[0127] 此外,认为由式(1)表示的苯基硼酸化合物具有高反应性,并且可以与各种聚合物反应。因此,认为可以提供通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性的各种聚合物。

[0128] 本发明的示例性实施方式包括:

实施方式1.苯基硼酸化合物,其由下述式(1-1)表示:

[化5]

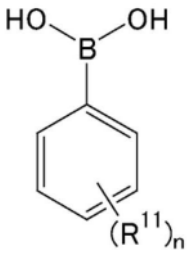


(1-1)

式中,R^{21}和R^{22}相同或不同,各自代表任选地含有杂原子的任选地取代的二价烃基;R^{23}至R^{25}相同或不同,各自代表氢原子或任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;m代表1至5的整数。

[0129] 实施方式2.改性聚合物,其已经通过由下述式(1)表示的苯基硼酸化合物改性:

[化6]



(1)

式中,各个R^{11}相同或不同,代表任选地含有杂原子的任选地取代的一价烃基;n代表1至5的整数。

[0130] 实施方式3.根据实施方式2所述的改性聚合物,

其中,构成改性聚合物主链的聚合物选自异戊二烯系橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯橡胶中的至少一种。

[0131] 实施方式4.根据实施方式2或3所述的改性聚合物,其中,所述改性聚合物在25℃下为固态并且重均分子量为10000以上。

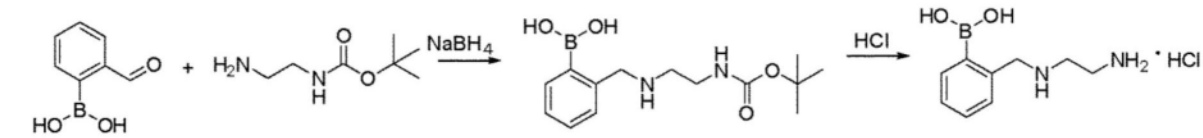
[0132] 实施方式5.根据实施方式2所述的改性聚合物,其中,所述改性聚合物在25℃下为液态。

[0133] 实施方式6.聚合物组合物,其含有如实施方式2至5中任一项所述的改性聚合物。

[0134] 实施方式7.根据实施方式6所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物组合物含有至少一种橡胶成分,所述橡胶成分包含已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性并且在25℃下为固态的改性聚合物。

[0135] 实施方式8.根据实施方式6所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物组合物含有至少一种液态聚合物,所述液态聚合物包含已经通过由式(1)表示的苯基硼酸化合物改性并且在25℃下为液态的改性聚合物。

[0136] 实施方式9.轮胎,其具有轮胎部件,所述轮胎部件包含如实施方式6至8中任一项所述的聚合物组合物。



苯基硼酸化合物 B **Boc 保护的苯基硼酸化合物 C** **苯基硼酸化合物 C**

图1

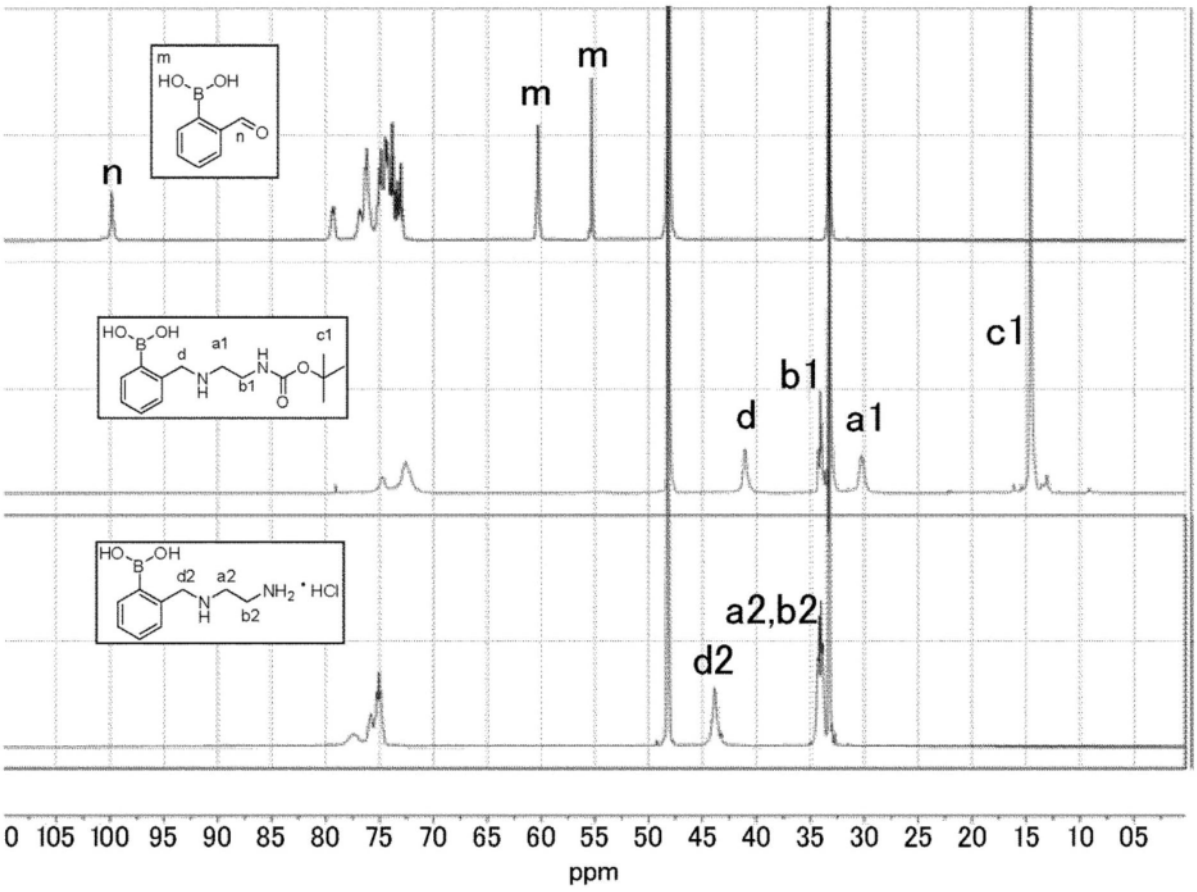


图2

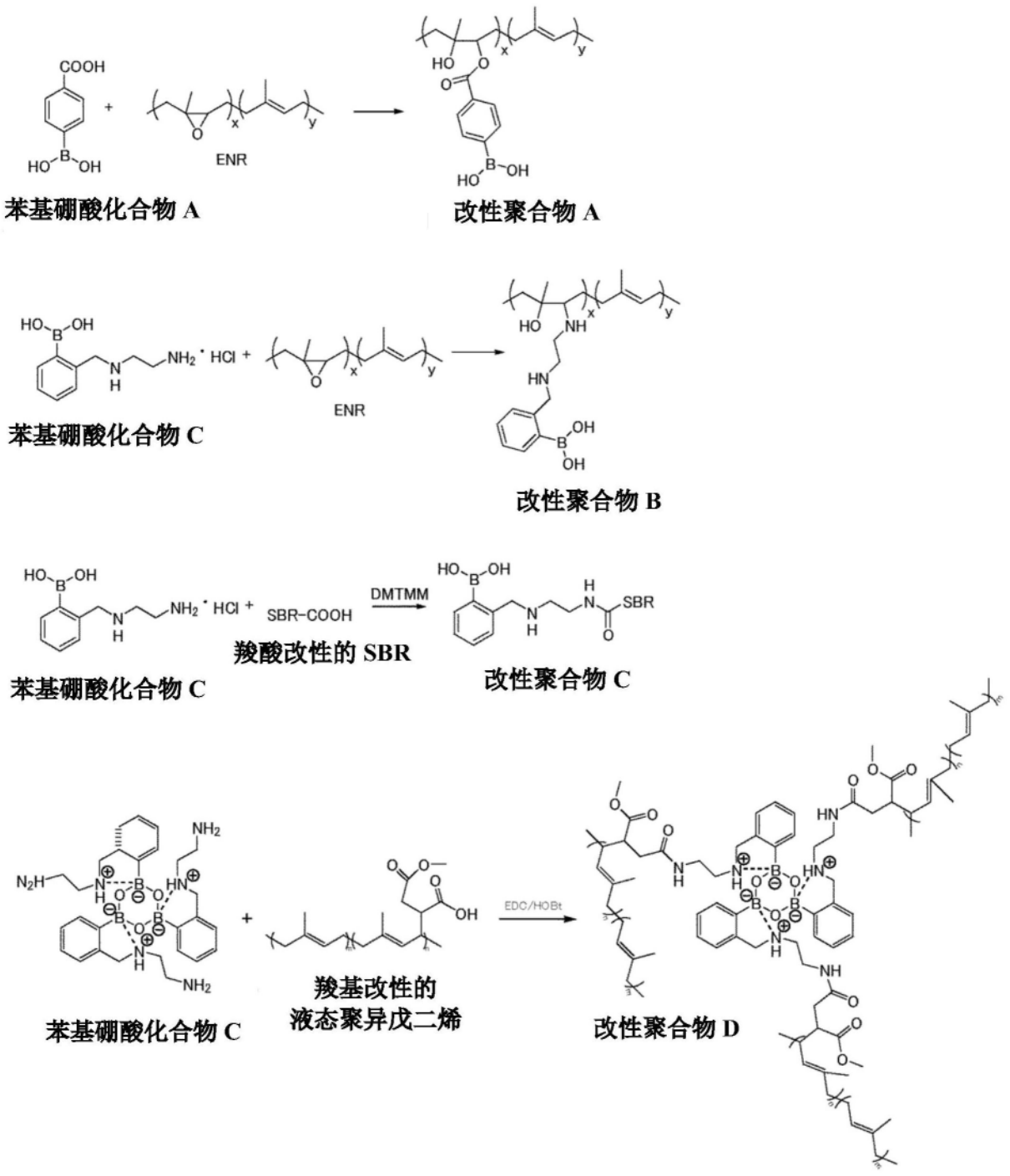
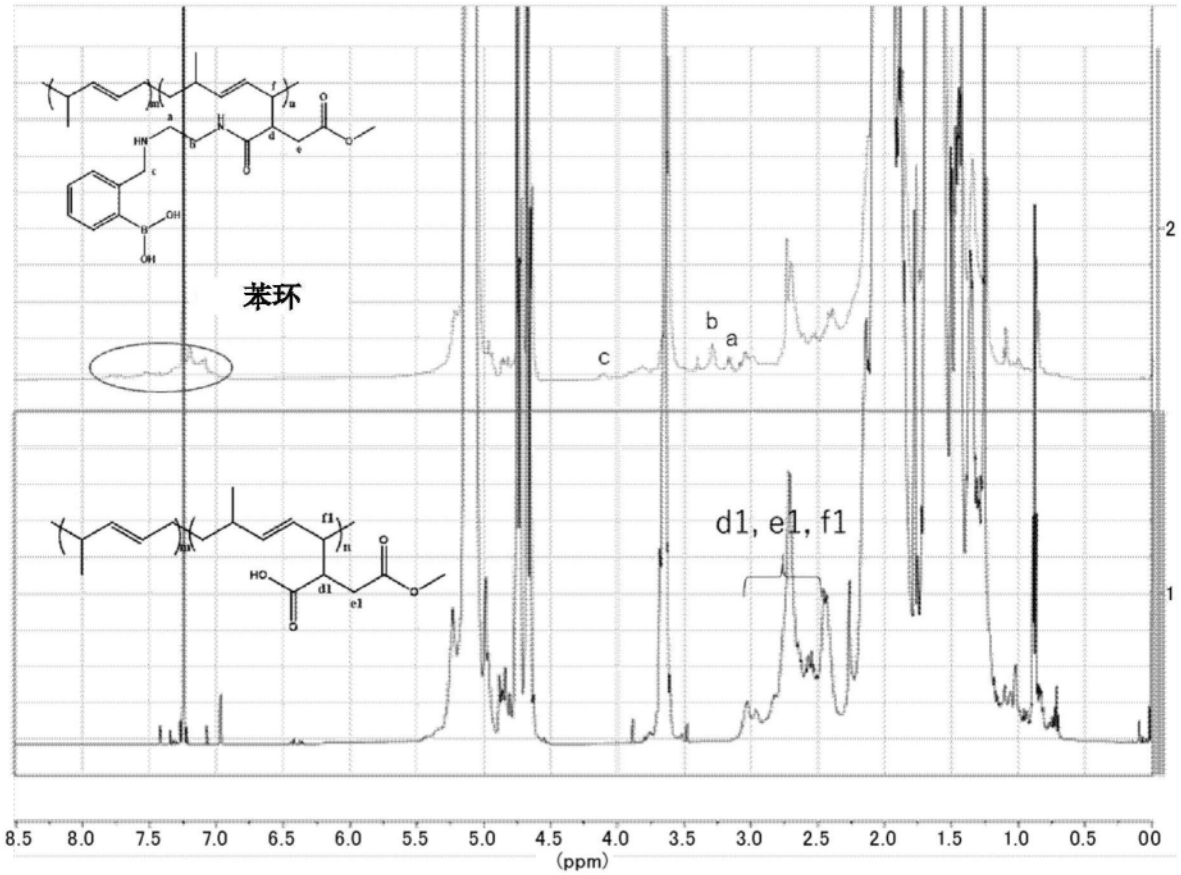

COOH
HO
B
OH
ENR
苯基硼酸化合物 A
改性聚合物 A
NH2 · HCl
苯基硼酸化合物 C
改性聚合物 B
DMTMM
SBR-COOH
羧酸改性的 SBR
苯基硼酸化合物 C
改性聚合物 C
EDC/HOBt
羧基改性的
液态聚异戊二烯
苯基硼酸化合物 C
改性聚合物 D

图3


苯环
c
b
a
d1, e1, f1
2
1
8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 00
(ppm)

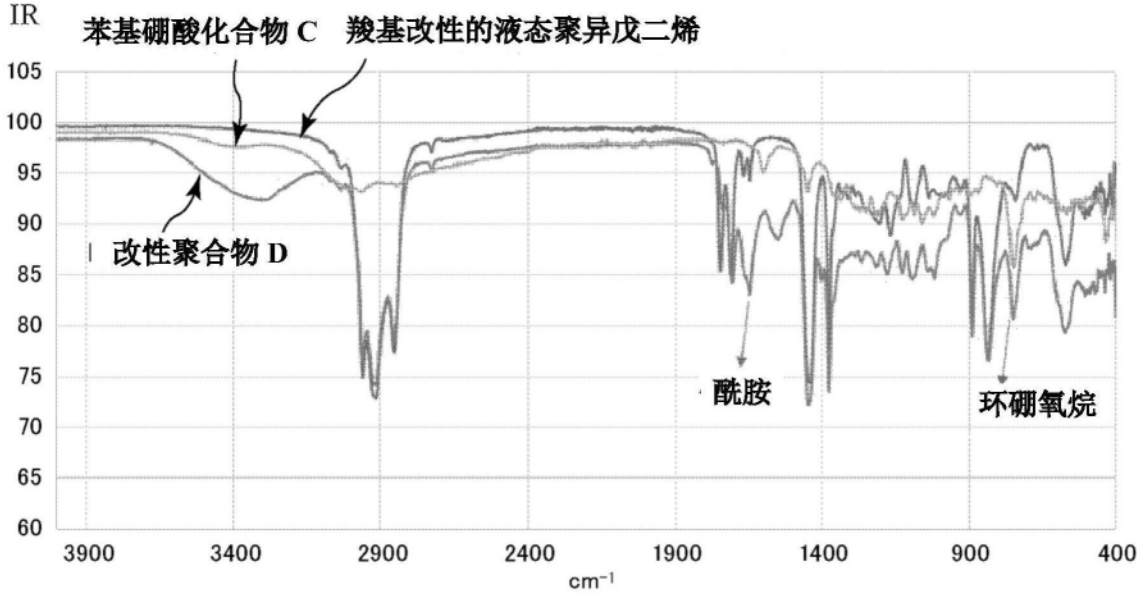

IR
苯基硼酸化合物 C
羧基改性的液态聚异戊二烯
改性聚合物 D
酰胺
环硼氧烷
105 100 95 90 85 80 75 70 65 60
3900 3400 2900 2400 1900 1400 900 400
cm⁻¹

图4