



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201920583 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107127078

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl. : **C09K3/00 (2006.01)** **C08L93/04 (2006.01)**
C08L25/14 (2006.01) **C08L45/00 (2006.01)**
B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/08 日本 2017-152847

(71)申請人：日商播磨化成股份有限公司 (日本) HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED
 (JP)

日本

(72)發明人：松芳勝也 MATSUYOSHI, KATSUYA (JP)；阿部洋樹 ABE, HIROKI (JP)；周霖
 ZHOU, LIN (CN)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

輪胎用橡膠改質劑

(57)摘要

本發明之輪胎用橡膠改質劑，係用於對輪胎用橡膠進行改質者，其含有：松香類；與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體，係含有苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之單體成分的聚合體。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

輪胎用橡膠改質劑

【技術領域】

【0001】本發明係關於輪胎用橡膠改質劑，詳言之，係關於用於對輪胎用橡膠進行改質而添加至輪胎用橡膠組成物的輪胎用橡膠改質劑。

【先前技術】

【0002】近年來，車輛輪胎等方面，為了使低燃料消耗性、機械強度、抓地性等各種物性提升，已知有添加機能性填充材、或橡膠改質劑等。

【0003】更具體而言，提案有一種橡膠組成物，其特徵係相對於選自由天然橡膠及合成橡膠所構成群之至少一種橡膠原料 100 重量份，調配軟化點為 100℃ 以下之松香酯 0.1~30 重量份而成(例如參照下述專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本專利特開平 10-287768 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】如上述專利文獻 1 所記載般，藉由將松香酯添加至橡膠組成物作為橡膠改質劑，可達到耐發熱性等之提升(亦即，滾動

阻抗性之降低)。

【0006】 另一方面，對於輪胎，係除了要求進一步之滾動阻抗性降低之外，尚要求濕抓地性的提升。

【0007】 然而，存在有滾動阻抗性之降低與濕抓地性之提升難以兼顧的不良情形。

【0008】 本發明係可獲得具有優越滾動阻抗性及濕抓地性之輪胎的輪胎用橡膠改質劑。

(解決問題之技術手段)

【0009】 本發明[1]包括一種輪胎用橡膠改質劑，係用於對輪胎用橡膠進行改質者，其含有：松香類；與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體，係含有苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之單體成分的聚合體。

【0010】 本發明[2]包括上述[1]之輪胎用橡膠改質劑，其中，上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體的重量平均分子量為 3000 以上且 35000 以下。

【0011】 本發明[3]包括上述[1]或[2]之輪胎用橡膠改質劑，其酸價為超過 0mgKOH/g 且 25mgKOH/g 以下。

【0012】 本發明[4]包括上述[1]~[3]中任一項之輪胎用橡膠改質劑，其軟化點為 30℃ 以上且 100℃ 以下。

【0013】 本發明[5]包括上述[1]~[4]中任一項之輪胎用橡膠改質劑，其中，相對於上述松香類與上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之總量，上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例為 2 質量%以上且 20 質量%以下。

【0014】 本發明[6]包括上述[1]~[5]中任一項之輪胎用橡膠改

質劑，其中，相對於上述單體成分之總量，上述苯乙烯系單體之含有比例為 50 質量%以上且 95 質量%以下。

(對照先前技術之功效)

【0015】本發明之輪胎用橡膠改質劑係藉由添加至輪胎用橡膠組成物中，可對由此橡膠組成物所製造之輪胎賦予優越的滾動阻抗性及濕抓地性。

【0016】亦即，根據本發明之輪胎用橡膠改質劑，可獲得滾動阻抗性及濕抓地性優越的輪胎。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】本發明之輪胎用橡膠改質劑係含有松香類、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體。

【0018】松香類係由針葉樹等樹木(例如松等)所分泌之固體烴等而獲得，含有具反應性雙鍵之樹脂酸。

【0019】所謂樹脂酸，係來自樹木之具羧基的化合物，作為具反應性雙鍵之樹脂酸，具體而言，可舉例如松脂酸、長葉松酸、新松脂酸、左旋海松酸等。

【0020】此種松香類係藉由有無改質而分類，具體而言，作為松香類，可舉例如無改質松香(未改質松香)、松香改質物(松香衍生物)。

【0021】作為無改質松香，可舉例如浮油松香(tall oil rosin)、脂松香、木松香、歧化松香、聚合松香、氫化松香、其他經化學修飾的松香等。

【0022】此等無改質松香可單獨使用或併用 2 種以上。

【0023】作為無改質松香，較佳可舉例如浮油松香。

【0024】松香改質物係上述無改質松香之改質物，可舉例如松香酯類、不飽和羧酸改質松香類、不飽和羧酸改質松香酯類、松香之醯胺化合物、松香之胺鹽等。

【0025】松香酯類例如可藉由使上述無改質松香與多元醇利用公知之酯化法進行反應而獲得。

【0026】作為多元醇，可舉例如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三亞甲二醇、四亞甲二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇等之二元醇，例如甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、三羥乙基乙烷等之三元醇，例如季戊四醇、二季戊四醇等四元醇，例如三乙醇胺、三丙醇胺、三異丙醇胺、N-異丁基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺等之胺基醇等。此等多元醇可單獨使用或併用 2 種以上。

【0027】無改質松香與多元醇類的調配比例，係多元醇之羥基相對於無改質松香之羧基的莫耳比(OH/COOH)為例如 0.2~1.2。又，於無改質松香與多元醇類之反應中，反應溫度為例如 150~300℃，反應時間為例如 2~30 小時。又，此反應中，視需要亦可依適當比例調配公知觸媒。

【0028】不飽和羧酸改質松香類可例如對上述無改質松香使 α,β -不飽和羧酸類藉由公知方法進行反應而獲得。

【0029】作為 α,β -不飽和羧酸類，可舉例如 α,β -不飽和羧酸、及其酸酐等，具體而言，可舉例如反丁烯二酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸、檸康酸、檸康酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸等。此等 α,β -不飽和羧酸類可單獨使用或併用 2 種以上。

【0030】無改質松香與 α,β -不飽和羧酸類之調配比例，係相對於無改質松香 1 莫耳， α,β -不飽和羧酸類為例如 1 莫耳以下。又，無改質松香與 α,β -不飽和羧酸類之反應中，反應溫度為例如 150~300℃，反應時間為例如 1~24 小時。又，此反應中，視需要亦可依適當比例調配公知觸媒。

【0031】不飽和羧酸改質松香酯類，例如可藉由對上述無改質松香，使上述多元醇類、及上述 α,β -不飽和羧酸類依序或同時進行反應而獲得。

【0032】在使上述成分依序反應時，首先使無改質松香與多元醇反應，其後使 α,β -不飽和羧酸類反應；或，首先使無改質松香與 α,β -不飽和羧酸類反應，其後使多元醇反應。無改質松香與多元醇之酯化反應、或無改質松香與 α,β -不飽和羧酸類之改質反應中的反應條件，可設為與上述相同。

【0033】松香之醯胺化合物，例如可藉由使上述無改質松香、與醯胺化劑進行反應而獲得。

【0034】作為醯胺化劑，可舉例如 1 級及/或 2 級多胺化合物、聚噁唑啉化合物、聚異氰酸酯化合物等。

【0035】1 級及/或 2 級多胺化合物係 1 分子中含有 1 級及/或 2 級胺基 2 個以上的化合物，藉由與無改質松香中含有之羧基的縮合反應，可將松香醯胺化。作為此種聚醯胺化合物，具體而言，可舉例如乙二胺、N-乙基胺基乙基胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、雙(3-胺基丙基)醚、1,2-雙(3-胺基丙氧基)乙烷、1,3-雙(3-胺基丙氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,4-二胺基丁烷、月桂基胺基丙基胺等之鏈狀二胺類，例如 2-胺基甲基哌啶、4-胺基甲基哌啶、1,3-

二(4-哌啶基)-丙烷、高哌嗪等之環狀二胺類，例如二乙三胺、三乙四胺、亞胺基雙丙基胺、甲基亞胺基雙丙基胺等之多胺類，進而此等之氫鹵酸鹽等。

【0036】此等 1 級及/或 2 級多胺化合物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0037】聚噁唑啉化合物係 1 分子中含有聚噁唑啉環 2 個以上的化合物，藉由與無改質松香所含有之羧基間的加成反應，可將松香醯胺化。作為此種聚噁唑啉化合物，可舉例如 2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-噁唑啉)等。

【0038】此等聚噁唑啉化合物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0039】聚異氰酸酯化合物係於 1 分子中含有異氰酸酯基 2 個以上的化合物，藉由與無改質松香所含之羧基間的加成縮合脫碳酸反應，可將松香醯胺化。作為此種聚異氰酸酯化合物，可舉例如芳香族二異氰酸酯(例如甲苯二異氰酸酯(2,4-或 2,6-甲苯二異氰酸酯或其混合物)、伸苯基二異氰酸酯(間-、對-伸苯基二異氰酸酯或其混合物)、1,5-萘二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其混合物)、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯等)、芳香脂肪族二異氰酸酯(例如二甲苯二異氰酸酯(1,3-或 1,4-二甲苯二異氰酸酯或其混合物)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(1,3-或 1,4-四甲基二甲苯二異氰酸酯或其混合物)等)、脂肪族二異氰酸酯(例如 1,3-三亞甲基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,5-五亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯等)、脂環族二異氰酸酯(例如環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯)、亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、降萘

烷二異氰酸酯、雙(異氰酸基甲基)環己烷等之二異氰酸酯，進而此等之衍生物(例如聚合物、多元醇加成物等)等。

【0040】此等聚異氰酸酯化合物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0041】又，此等醯胺化劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0042】無改質松香與醯胺化劑之調配比例，係醯胺化劑之活性基(1 級及/或 2 級胺基、聚噁唑啉環、異氰酸酯基)相對於無改質松香之羧基的莫耳比(OH/活性基)，為例如 0.2~1.2。又，無改質松香與多元醇之反應中，反應溫度為例如 120~300℃，反應時間為例如 2~30 小時。又，此反應中，視需要亦可依適當比例調配公知觸媒。

【0043】松香之胺鹽可藉由對無改質松香所含有之羧基利用 3 級胺化合物進行中和而獲得。

【0044】作為 3 級胺化合物，可舉例如三甲基胺、三乙基胺等三 C₁~4 烷基胺，例如咪啉等之雜環式胺等。

【0045】此等 3 級胺化合物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0046】再者，作為松香改質物，可舉例如松香改質酚類，例如對松香類(無改質松香、不飽和羧酸改質松香類等)之羧基進行了還原處理的松香醇類等。

【0047】此等松香改質物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0048】作為松香改質物，較佳可舉例如松香酯類。

【0049】又，松香類可單獨使用或併用 2 種以上。

【0050】作為松香類，較佳可舉例如浮油松香之改質物，更佳可舉例如浮油松香之松香酯類。

【0051】又，作為松香類，較佳可舉例如羧基之含量不過高、

具有適度酸價者。

【0052】具體而言，松香類之酸價通常超過 0mgKOH/g，並為例如 100mgKOH/g 以下、較佳為 30mgKOH/g 以下、更佳為 10mgKOH/g 以下、再更佳為 9mgKOH/g 以下。

【0053】尚且，酸價係根據後述實施例而測定(以下相同)。

【0054】又，在酸價過高的情況等，亦可藉由公知之酯化處理，減低松香類之羧基，將酸價調整為上述範圍。

【0055】苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體係含有苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之單體成分的聚合體。又，所謂(甲基)丙烯酸，係定義為丙烯酸及/或甲基丙烯酸。

【0056】作為苯乙烯系單體，可舉例如苯乙烯及其衍生物，具體而言，可舉例如苯乙烯(乙烯基苯)、對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯等之芳香族乙烯基單體。

【0057】此等苯乙烯系單體可單獨使用或併用 2 種以上。

【0058】作為苯乙烯系單體，較佳可舉例如苯乙烯。

【0059】(甲基)丙烯酸系單體係具有(甲基)丙烯酸基之共聚合性單體，可舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯等。

【0060】此等(甲基)丙烯酸系單體可單獨使用或併用 2 種以

上。又，在併用 2 種以上(甲基)丙烯酸系單體時，其等之併用比例係視目的及用途而適當設定。

【0061】作為(甲基)丙烯酸系單體，較佳係含有(甲基)丙烯酸異苧酯，更佳係含有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯及(甲基)丙烯酸異苧酯。

【0062】又，單體成分係除了苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之外，可含有能與此等進行共聚合的共聚合性單體。

【0063】作為共聚合性單體，可舉例如(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、衣康酸、丁烯酸、桂皮酸等不飽和羧酸，例如反丁烯二酸酐、順丁烯二酸酐、衣康酸酐等之不飽和二羧酸酐，例如衣康酸單甲酯、衣康酸單丁酯、2-丙烯醯氧基乙基酞酸等之不飽和二羧酸單酯，例如 2-甲基丙烯醯氧基乙基偏苯三甲酸、2-甲基丙烯醯氧基乙基苯均四酸等之不飽和三羧酸單酯，例如苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及此等之鹽等的含磺醯基乙烯基單體，例如丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等之二烯系單體等。

【0064】共聚合性單體可單獨使用或併用 2 種以上。

【0065】在使用共聚合性單體的情況，作為其共聚合性單體，較佳可舉例如不含二烯系單體者。

【0066】單體成分較佳係不含共聚合性單體，由苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體所構成。

【0067】苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之含有比例，係相對於單體成分的總量，苯乙烯系單體為例如 50 質量%以上、較佳為超過 50 質量%，更佳為 60 質量%以上、更佳為 70 質量%以上，

且例如為 95 質量%以下、較佳為 90 質量%以下、更佳為 80 質量%以下。又，(甲基)丙烯酸系單體為例如 5 質量%以上、較佳為 10 質量%以上、更佳為 20 質量%以上，且例如為 50 質量%以下、較佳為未滿 50 質量%、更佳為 40 質量%以下、再更佳為 30 質量%以下。

【0068】 苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之含有比例若為上述範圍，則可達到滾動阻抗性之降低、及濕抓地性之提升。

【0069】 而且，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體可藉由將上述單體成分依公知方法進行聚合而獲得。

【0070】 具體而言，例如於既定反應容器中，填裝單體成分、聚合起始劑及溶劑，使其反應。又，此方法中，亦可一邊將聚合起始劑之一部分或全部滴下至反應容器中，一邊使反應進行。

【0071】 作為聚合起始劑，可舉例如自由基聚合起始劑，較佳係偶氮系化合物以外之自由基聚合起始劑，具體而言，可舉例如過氧化物系化合物、硫化物類、亞磺醯(sulfin)類、亞磺酸類等，更佳可舉例如過氧化物系化合物。又，過氧化物系化合物亦可與還原劑併用，而使用作為氧化還原系聚合起始劑。

【0072】 作為過氧化物系化合物，可舉例如有機過氧化物、無機過氧化物等，較佳為無機過氧化物。

【0073】 作為有機過氧化物，可舉例如過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、過氧化辛醯、過氧化 2,4-二氯苯甲醯、過氧化異丁基、過氧化乙醯基環己基磺醯、過氧化第三丁基、過氧化第三丁基-2-乙基己酸酯、過氧化 1,1-二第三丁基環己烷、過氧化 1,1-二第三丁基-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化 1,1-二第三己基-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化異丙基二碳酸酯、過氧化異丁基二碳酸酯、過

氧化二級丁基二碳酸酯、過氧化正丁基二碳酸酯、過氧化 2-乙基己基二碳酸酯、過氧化雙(4-第三丁基環己基)二碳酸酯、過氧化第三戊基-2-乙基己酸酯、過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基-乙基己酸酯、過氧化 1,1,2-三甲基丙基-2-乙基己酸酯、過氧化第三丁基異丙基單碳酸酯、過氧化第三戊基異丙基單碳酸酯、過氧化第三丁基-2-乙基己基碳酸酯、過氧化第三丁基烯丙基碳酸酯、過氧化第三丁基異丙基碳酸酯、過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基異丙基單碳酸酯、過氧化 1,1,2-三甲基丙基異丙基單碳酸酯、過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基異壬酸酯、過氧化 1,1,2-三甲基丙基-異壬酸酯、過氧化第三丁基苯甲酸酯等。

【0074】作為無機過氧化物，可舉例如過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等之過硫酸鹽，過氧化氫、過錳酸鉀、溴酸鈉、溴酸鉀等之溴酸鹽、過硼酸鈉、過硼酸鉀、過硼酸銨等之過硼酸鹽，過碳酸鈉、過碳酸鉀、過碳酸銨等之過碳酸鹽，過磷酸鈉、過磷酸鉀、過磷酸銨等之過磷酸鹽等，較佳可舉例如過硫酸鹽，更佳可舉例如過硫酸鉀、過硫酸銨，再更佳可舉例如過硫酸銨。

【0075】此等聚合起始劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0076】聚合起始劑之調配比例係相對於單體成分之總量 100 質量份，為例如 1 質量份以上、較佳為 2 質量份以上，且為例如 10 質量份以下、較佳為 7 質量份以下。

【0077】作為溶劑，可舉例如水，例如丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑，例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等一元醇系溶劑，例如乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚等二醇醚系溶劑，例如丙二醇單甲基醚乙酸酯等酯醚系溶劑，例如環己烷、甲基環己烷、甲苯、

二甲苯等之烴系溶劑等；較佳可舉例如烴系溶劑，更佳可舉例如甲苯。

【0078】此等溶劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0079】尚且，溶劑之調配比例並無特別限制，視目的及用途而適當設定。

【0080】又，此方法中，可與上述單體成分、聚合起始劑及溶劑一起進一步適當調配交聯劑、鏈移動劑等。

【0081】作為交聯劑，可舉例如 2 官能性交聯劑(例如亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、二乙烯基苯、烯丙基(甲基)丙烯醯胺、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯等)、多官能性交聯劑(例如 1,3,5-三丙烯醯基六氫-S-三吡、三烯丙基異三聚氰酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷丙烯酸酯、二丙烯醯基醯亞胺等)、N-取代丙烯醯胺系單體(例如 N,N'-二甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、異丙基丙烯醯胺)等，較佳為 2 官能性交聯劑、N-取代丙烯醯胺系單體，更佳為亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二甲基丙烯醯胺。此等交聯劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0082】此等交聯劑之調配比例係視目的及用途而適當設定。

【0083】作為鏈移動劑，可舉例如異丙醇，例如巯基類(例如巯基乙醇、硫脲、硫乙醇酸、巯基丙酸、硫水楊酸、硫乳酸、胺基乙硫醇、硫甘油、硫蘋果酸等)，例如烯丙基類(例如烯丙基醇、烯丙基磺酸鈉、甲基烯丙基磺酸鈉等)等。

【0084】此等鏈移動劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0085】此等鏈移動劑之調配比例係視目的及用途而適當設

定。

【0086】又，聚合條件係視單體成分、聚合起始劑、溶劑等之種類而異，聚合溫度為例如 85℃ 以上、較佳為 100℃ 以上。又，聚合時間為例如 5 小時以上、較佳為 7 小時以上。

【0087】然後，藉由此種聚合反應可獲得苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體。

【0088】所得苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之重量平均分子量(GPC 測定所得之標準聚苯乙烯換算分子量)，為例如 3000 以上、較佳為 5000 以上、更佳為 7000 以上，且為例如 35000 以下、較佳為 20000 以下、更佳為 13000 以下、再更佳為 10000 以下。

【0089】若苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之重量平均分子量為上述範圍，可達到滾動阻抗性之降低及濕抓地性之提升。

【0090】尚且，重量平均分子量係根據後述實施例進行測定(以下相同)。

【0091】然而，藉由依公知方法將松香類、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體混合，可獲得輪胎用橡膠改質劑。

【0092】混合方法並無特別限定，可舉例如將松香類及苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體於此等溶解之狀態下進行混合的方法；具體而言，可舉例如將松香類及苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體溶解於公知有機溶媒中，並將松香類之溶液與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之溶液混合的方法等。

【0093】輪胎用橡膠改質劑中，相對於松香類與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之總量，松香類之含有比例為 80 質量%以上、較佳為 83 質量%以上、更佳為 88 質量%以上、再更佳為 93 質量%以上，

且為例如 98 質量%以下、較佳為 97 質量%以下、更佳為 96 質量%以下。

又，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例為例如 2 質量%以上、較佳為 3 質量%以上、更佳為 4 質量%以上，且為例如 20 質量%以下、較佳為 17 質量%以下、更佳為 12 質量%以下、再更佳為 7 質量%以下。

【0094】若苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例為上述範圍，可達到滾動阻抗性之降低及濕抓地性之提升。

【0095】又，輪胎用橡膠改質劑亦可進一步含有其他樹脂。

【0096】其他樹脂係除了松香類及苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體以外的樹脂，可舉例如薰草萜樹脂等。此等可單獨使用或併用 2 種以上。作為其他樹脂，由達到輪胎用橡膠改質劑之軟化點降低及分散性提升、使輪胎之抓地性提升的觀點而言，較佳可舉例如薰草萜樹脂。

【0097】薰草萜樹脂係含有薰草萜及萜作為構成樹脂骨架(主鏈)之原料單體成分的樹脂。又，薰草萜樹脂之原料單體成分可含有例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基萜、乙烯基甲苯等單體。

【0098】薰草萜樹脂並無特別限制，依公知方法製造。

【0099】作為此種薰草萜樹脂，可舉例如液狀薰草萜樹脂。

【0100】液狀薰草萜樹脂之軟化點為例如-20℃以上、較佳為-10℃以上、更佳為-5℃以上，且為例如 45℃以下、較佳為 40℃以下、更佳為 35℃以下。

【0101】又，輪胎用橡膠改質劑係除了含有上述松香及苯乙烯

-(甲基)丙烯酸共聚合體(進而其他樹脂)之樹脂成分之外，尚可含有樹脂以外之成分。

【0102】作為樹脂以外之成分，可舉例如分散劑、硫化促進助劑、補強材、抗老化劑、劣化防止劑、防龜裂劑、矽烷偶合劑、硫化延遲劑、硫化活性化劑、可塑劑、軟化劑、油、抗老化劑、填充劑等公知添加劑。

【0103】此等樹脂以外的成分可單獨使用或併用 2 種以上。

【0104】輪胎用橡膠改質劑中，樹脂以外之成分的含有比例若為不妨礙本發明優越效果的範圍，則無特別限制，相對於輪胎用橡膠改質劑之總量，為例如 20 質量%以下、較佳為 10 質量%以下、更佳為 5 質量%以下，且通常為 0 質量%以上。

【0105】換言之，輪胎用橡膠改質劑中，樹脂成分之含有比例係由良好發揮本發明效果的觀點而言，相對於輪胎用橡膠改質劑之總量，為例如 80 質量%以上、較佳為 90 質量%以上、更佳為 95 質量%以上，且通常為 100 質量%以下。

【0106】又，相對於樹脂成分之總量，松香類之含有比例係由良好發揮本發明效果的觀點而言，為例如 70 質量%以上、較佳為 75 質量%以上、更佳為 80 質量%以上，且為例如 98 質量%以下、較佳為 97 質量%以下、更佳為 96 質量%以下。

【0107】又，相對於樹脂成分之總量，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例係由良好發揮本發明效果的觀點而言，為例如 2 質量%以上、較佳為 3 質量%以上、更佳為 4 質量%以上，且為例如 20 質量%以下、較佳為 17 質量%以下、更佳為 12 質量%以下、再更佳為 7 質量%以下。

【0108】又，相對於樹脂成分之總量，松香類及苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例的合計，係由良好發揮本發明效果的觀點而言，為例如 70 質量%以上、較佳為 75 質量%以上、更佳為 80 質量%以上、再更佳為 85 質量%以上，且通常為 100 質量%以下、較佳為 95 質量%以下。

【0109】又，相對於樹脂成分之總量，其他樹脂(較佳為薰草萵節樹脂)的含有比例係由良好發揮本發明效果的觀點而言，為例如 0 質量%以上、較佳為 3 質量%以上、更佳為 5 質量%以上，且為例如 25 質量%以下、較佳為 15 質量%以下。

【0110】又，作為輪胎用橡膠改質劑，較佳可舉例如羧基含量不過高、具有適度酸價者。

【0111】具體而言，輪胎用橡膠改質劑之酸價為例如超過 0mgKOH/g、較佳為 2mgKOH/g 以上、更佳為 5mgKOH/g 以上、再更佳為 7mgKOH/g 以上、又更佳為 9mgKOH/g 以上，且為例如 30mgKOH/g 以下、較佳為 25mgKOH/g 以下、更佳為 20mgKOH/g 以下、再更佳為 15mgKOH/g 以下、又更佳為 12mgKOH/g 以下。

【0112】若輪胎用橡膠改質劑之酸價為上述範圍，可達到滾動阻抗性之減低、及濕抓地性之提升。

【0113】尚且，輪胎用橡膠改質劑之酸價較佳為僅來自松香類之酸價。

【0114】又，在酸價過高的情況等，亦可藉由公知之酯化處理，減低輪胎用橡膠改質劑之羧基，將酸價調整為上述範圍。

【0115】又，輪胎用橡膠改質劑之軟化點(輪胎用橡膠改質劑中之樹脂成分之軟化點)為例如 30℃ 以上、較佳為 40℃ 以上、更佳

為 60℃ 以上、再更佳為 65℃ 以上，且為例如 130℃ 以下、較佳為 120℃ 以下、更佳為 100℃ 以下、再更佳為 90℃ 以下、特佳為 80℃ 以下。

【0116】若軟化點為上述範圍，可達到滾動阻抗性之減低及濕抓地性之提升。

【0117】尚且，軟化點係藉由 JIS K 6220-1(2001 年)規定之方法，依環球式軟化點測定裝置進行測定，為球下降時之溫度。

【0118】然後，此種輪胎用橡膠改質劑係藉由添加至輪胎用橡膠組成物中，可對由此橡膠組成物所製造之輪胎賦予優越的滾動阻抗性及濕抓地性。

【0119】亦即，根據上述輪胎用橡膠改質劑，可得到滾動阻抗性及濕抓地性優越的輪胎。

【0120】更具體而言，上述輪胎用橡膠改質劑係添加至輪胎用橡膠成分中，藉此製備輪胎用橡膠組成物。

【0121】換言之，輪胎用橡膠組成物係含有上述輪胎用橡膠改質劑與橡膠成分。

【0122】作為橡膠成分並無特別限制，可舉例如二烯系橡膠。

【0123】作為二烯系橡膠並無特別限制，可舉例如天然橡膠(NR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、異戊二烯橡膠(IR)、丁基橡膠(IIR)、丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)、乙烯丙烯二烯橡膠(EPDM)、氯丁二烯橡膠(CR)等。

【0124】此等橡膠成分可單獨使用或併用 2 種以上。

【0125】由達到所得成形物之強度或耐摩耗性之提升的觀點而言，作為橡膠成分，較佳可舉例如天然橡膠(NR)、苯乙烯丁二烯

橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)，更佳可舉例如苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及丁二烯橡膠(BR)的併用。

【0126】在併用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及丁二烯橡膠(BR)時，其等之併用比例係相對於苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及丁二烯橡膠(BR)之總量 100 質量份，苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)為例如 40 質量份以上、較佳為 60 質量份以上，且為例如 95 質量份以下、較佳為 85 質量份以下。又，丁二烯橡膠(BR)為例如 5 質量份以上、較佳為 15 質量份以上，且為例如 60 質量份以下、較佳為 40 質量份以下。

【0127】若苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)及丁二烯橡膠(BR)的併用比例為上述範圍，可達到所得成形物之強度或耐摩耗性之提升。

【0128】輪胎用橡膠組成物中，輪胎用橡膠改質劑與橡膠成分的調配比例係視目的及用途而適當設定，例如輪胎用橡膠改質劑係相對於橡膠成分 100 質量份，為例如 0.1 質量份以上、較佳為 1 質量份以上、更佳為 3 質量份以上、再更佳為 5 質量份以上、又更佳為 10 質量份以上、特佳為 15 質量份以上，且為例如 50 質量份以下、較佳 40 為質量份以下、更佳為 30 質量份以下。

【0129】又，輪胎用橡膠組成物可含有填充材。

【0130】作為填充材，可舉例如碳酸鉀、碳酸鎂、矽酸及其鹽類、二氧化矽、黏土、滑石、雲母粉、膨潤土、氧化鋁、矽酸鋁、碳(乙炔黑等)、鋁粉等之無機填充材，例如軟木等有機填充材等。此等可單獨使用或併用 2 種以上。

【0131】在調配填充材時，其調配比例係視目的及用途而適當設定。

【0132】又，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化劑。

【0133】 作為硫化劑可舉例如硫。

【0134】 作為硫並無特別限制，可舉例如粉末硫、沉澱硫、膠體硫、不溶性硫、高分散性硫等。

【0135】 此等硫化劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0136】 硫化劑之調配比例係相對於橡膠成分 100 質量份，為例如 0.5 質量份以上、較佳為 1 質量份以上，且為例如 5 質量份以下、較佳為 3 質量份以下。

【0137】 又，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化促進劑。

【0138】 作為硫化促進劑，可舉例如氧化鋅、硬脂酸等，進而次磺醯胺系硫化促進劑[N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺(TBBS)、N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺(CBS)、N,N-二環己基-2-苯氧噻唑次磺醯胺(DCBS)、N,N-二異丙基-2-苯并噻唑次磺醯胺等]、胍系硫化促進劑(二苯基胍(DPG)、二鄰三胍、三苯基胍、鄰甲苯基雙胍、二苯基胍酞酸酯等)等。

【0139】 此等硫化促進劑可單獨使用或併用 2 種以上。

【0140】 硫化促進劑之調配比例係視目的及用途而適當設定。

【0141】 再者，此種輪胎用橡膠組成物中，視需要可依適當比例調配例如劣化防止劑(例如臭氧劣化防止劑、熱劣化防止劑、氧化劣化防止劑)、抗龜裂劑、矽烷偶合劑、硫化促進劑、進而硫化助劑、硫化延遲劑、硫化活性化劑、可塑劑、軟化劑(處理蒸餾芳香族系餾出物(TDAE)等)、抗老化劑等公知各種添加劑。

【0142】 又，此等添加劑亦可例如事先調配於上述各成分之至少任一者中，或於此等之混合時同時進行調配。

【0143】 而且，輪胎用橡膠組成物係藉由將上述各成分混合而

可獲得。

【0144】作為混合方法並無特別限制，例如可使用輥、班布里混合機、捏合機等公知之橡膠用混練機械。又，混合條件並無特別限制，視所使用之裝置等而適當設定。

【0145】而且，此種輪胎用橡膠組成物由於含有上述輪胎用橡膠改質劑，故可得到滾動阻抗性及濕抓地性優越的輪胎。

【0146】而且，上述輪胎用橡膠組成物係用於輪胎製造。

【0147】作為使用上述輪胎用橡膠組成物製造輪胎的方法，並無特別限制，可採用公知之硫化成形法。

【0148】亦即，例如將輪胎用橡膠組成物依未硫化狀態層合擠出加工為輪胎形狀，於輪胎成形機上，與其他輪胎構件(例如側壁部、胎肩部、胎圈部、內襯等)之構件貼合，形成未硫化輪胎。接著，將此未硫化輪胎於硫化機中進行加熱加壓，進行硫化。

【0149】然後，如此所得之輪胎由於含有上述輪胎用橡膠改質劑，故滾動阻抗性及濕抓地性優越。

【0150】因此，可適合使用於例如汽車、兩輪車、鐵路車輛(例如單軌電車等)等各種車輛之輪胎，或例如航空機之輪胎等。

[實施例]

【0151】接著，根據實施例及比較例說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。又，在未特別述及之前提下，「份」及「%」係指質量基準。又，以下記載中所使用之調配比例(含有比例)、物性值、參數等之具體數值，可替代為上述「實施方式」中所記載之與此等對應之調配比例(含有比例)、物性值、參數等所記載之上限值(定義為「以下」、「未滿」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超

過」之數值)。

【0152】 尚且，以下詳述製造例、實施例及比較例所使用之測定方法。

【0153】

<凝膠滲透層析法之重量平均分子量(Mw)測定>

使樣本溶解於四氫呋喃中，將試料濃度設為 5.0g/L，藉由裝備了示差折射率檢測器(RID)之凝膠滲透層析儀(GPC)進行測定，得到樣本之分子量分佈。

【0154】 其後，由所得層析光譜(圖譜)，以標準聚苯乙烯作為標準曲線，算出樣本之重量平均分子量(Mw)。測定裝置及測定條件如以下所示。

數據處理裝置：型號 GPC-101(昭和電工公司製)

示差折射率檢測器：型號 GPC-101 所內裝之 RI 檢測器

管柱：型號 KF-803、KF-802、KF-801×2 根(昭和電工公司製)

移動相：四氫呋喃

管柱流量：1.0mL/min

試料濃度：5.0g/L

注入量：100μL

測定溫度：40℃

分子量標記：標準聚苯乙烯(SHODEX STANDARD，昭和電工公司製標準物質)

<酸價(mgKOH/g)>

根據 JIS K 5902(2006 年)，於 100ml 錐型瓶以化學天秤量取樣本 0.5~0.7g，仔細搖盪使其完全溶解於中性溶劑(甲苯/甲醇=2：1)

後，加入 1%酚酞約 5 滴，以 N/5KOH 進行滴定，藉此求得酸價。

【0155】尚且，滴定之終點係設為測定液成為微紅色且於 30 秒內未消失之時點。

【0156】

<軟化點(°C)>

軟化點係依 JIS K 6220-1(2001 年)規定之方法，藉環球式軟化點測定裝置進行測定，設為球下降時之溫度。

【0157】

<苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之製造>

[製造例 1]

於具備攪拌機、冷凝器、溫度計、惰性氣體導入管及滴下漏斗之燒瓶，裝入甲苯 100 份作為溶劑，導入惰性氣體(氮氣)，升溫至 100°C。

【0158】其後，於攪拌下，對滴下漏斗填裝作為單體成分之苯乙烯 75 份(79 莫耳%)、甲基丙烯酸異苄酯 10 份(5 莫耳%)、甲基丙烯酸甲酯 10 份(11 莫耳%)及甲基丙烯酸乙酯 5 份(5 莫耳%)。

【0159】再者，對單體成分，加入作為聚合起始劑之過氧化第三丁基-2-乙基己酸酯 2 份，歷時 2 小時滴下。

【0160】滴下結束後，將聚合起始劑適當地每 0.3 份添加數次，於同溫度下反應 5 小時。

【0161】藉此，得到苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 之甲苯溶液(50 質量%)。

【0162】苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 之重量平均分子量為 31455。

【0163】又，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 之酸價為 0mgKOH/g。

【0164】

[製造例 2]

對製造例 1，除了將反應溫度變更為 105℃，並將最初滴下之聚合起始劑之量變更為 3 份以外，其餘依與製造例 1 相同之方法，得到苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 之甲苯溶液(50 質量%)。

【0165】苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 之重量平均分子量為 13901。

【0166】又，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 之酸價為 0mgKOH/g。

【0167】

[製造例 3]

對製造例 1，除了將反應溫度變更為 108℃，並將最初滴下之聚合起始劑之量變更為 5.5 份以外，其餘依與製造例 1 相同之方法，得到苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之甲苯溶液(50 質量%)。

【0168】苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之重量平均分子量為 8607。

【0169】又，苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之酸價為 0mgKOH/g。

【0170】

<輪胎用橡膠改質劑>

[實施例 1]

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填

裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)85 份，依 180℃ 使其溶解。

【0171】接著，於浮油松香加入甘油 9.2 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 4 小時，將浮油松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 90.3 質量份。

【0172】其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得浮油松香之酯改質物滴下製造例 1 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 之 50 質量%甲苯溶液 30 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 之固形份計為 15 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0173】藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 1 的輪胎用橡膠改質劑。

【0174】輪胎用橡膠改質劑之酸價為 21.7mgKOH/g，軟化點為 88℃。

【0175】

[實施例 2]

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)90 份，依 180℃ 使其溶解。

【0176】接著，於浮油松香加入甘油 9.7 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 4 小時，將浮油松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 95.6 質量份。

【0177】其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得

浮油松香之酯改質物滴下製造例 2 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 之 50 質量%甲苯溶液 20 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 之固形份計為 10 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0178】 藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 2 的輪胎用橡膠改質劑。

【0179】 輪胎用橡膠改質劑之酸價為 19.1mgKOH/g，軟化點為 85℃。

【0180】

[實施例 3]

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)95 份，依 180℃ 使其溶解。

【0181】 接著，於浮油松香加入甘油 10.3 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 4 小時，將浮油松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 100.9 質量份。

【0182】 其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得浮油松香之酯改質物滴下製造例 3 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之 50 質量%甲苯溶液 10 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之固形份計為 5 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0183】 藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 的輪胎用橡膠改質劑。

【0184】 輪胎用橡膠改質劑之酸價為 22.6mgKOH/g，軟化點為 80℃。

【0185】**[實施例 4]**

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)95 份，依 180℃ 使其溶解。

【0186】 接著，於浮油松香加入甘油 10.3 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 10 小時，將浮油松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 100.5 質量份。

【0187】 其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得浮油松香之酯改質物滴下製造例 3 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之 50 質量%甲苯溶液 10 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之固形份計為 5 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0188】 藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 的輪胎用橡膠改質劑。

【0189】 輪胎用橡膠改質劑之酸價為 9.8mgKOH/g，軟化點為 86℃。

【0190】**[實施例 5]**

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)97.5 份，依 180℃ 使其溶解。

【0191】 接著，於浮油松香加入甘油 10.6 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 4 小時，將浮油

松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 103.5 質量份。

【0192】 其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得浮油松香之酯改質物滴下製造例 3 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之 50 質量%甲苯溶液 5 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之固形份計為 2.5 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0193】 藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 的輪胎用橡膠改質劑。

【0194】 輪胎用橡膠改質劑之酸價為 20.3mgKOH/g，軟化點為 78℃。

【0195】

[實施例 6]

於具備攪拌裝置、冷卻器、溫度計及氮導入管之反應裝置，填裝浮油松香(未改質松香，製品名 HARTALL R-WW，哈利瑪化成公司製)95 份，依 180℃ 使其溶解。

【0196】 接著，於浮油松香加入甘油 10.3 份，於氮氣流下，徐緩加熱至系統內成為 260℃ 為止，依同溫度反應 10 小時，將浮油松香藉由甘油進行酯改質。藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)的松香類 100.5 質量份。

【0197】 其後，將系統內徐緩地冷卻並保持為 180℃，對所得浮油松香之酯改質物滴下製造例 3 之苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之 50 質量%甲苯溶液 10 份(亦即，以苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3 之固形份計為 5 質量份)，一邊混合、一邊餾除所有溶媒。

【0198】 然後，對所得混合物 90 份，加入薰草萆薢樹脂(液狀

薰草萆薢樹脂，商品名 NOVARES C10，Rutgers Chemicals 公司製)10 份，依 200℃ 使其溶解後，進一步混合。

【0199】藉此，得到含有浮油松香之酯改質物(松香酯類)、與 苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體 3、與薰草萆薢樹脂的輪胎用橡膠改質劑。

【0200】輪胎用橡膠改質劑之酸價為 8.5mgKOH/g，軟化點為 72℃。

【0201】

[比較例 1]

未使用 苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體，準備松香酯(商品名 HARIESTER TF(松香改質甘油酯(軟化點：80℃，酸價：7.8mgKOH/g，重量平均分子量：1000)。以此作為輪胎用橡膠改質劑。

【0202】

<<評價>>

<評價樣本之製造>

將以下所示原料 A，使用 1.7L 斑布里混合機(神戶製鋼所製)依設定溫度 150℃ 之條件下混練 5 分鐘，得到混練物。

【0203】接著，對所得混練物添加以下所示原料 B，使用開口輥，依 80℃ 條件下練合 5 分鐘，得到未硫化橡膠組成物。

【0204】其後，將所得未硫化橡膠組成物成形為片材形狀，依 170℃ 之條件下進行壓製硫化 10 分鐘而得到 2mm 厚之成形品。

【0205】然後，使用所得成形品，依以下方法進行評價。將其結果示於表 2。

【0206】

<原料 A>

苯乙烯丁二烯橡膠(商品名 NS616(非油展 SBR，苯乙烯量：20 質量%，乙烯量：66 質量%， T_g ：-23℃， M_w ：24 萬)，日本瑞翁公司製)80 質量份，聚丁二烯橡膠(商品名 CB25(使用 Nd 系觸媒所合成之稀土族系 BR， T_g ：-110℃)，朗盛公司製)20 質量份

二氧化矽(商品名 ULTRASIL VN3，德固薩公司製)75 質量份

碳黑(商品名 SHOW BLACK N220，日本卡博特公司製)5 質量份，矽烷偶合劑(Si75(雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫化物)，德固薩公司製)8 質量份

石蠟(商品名 OZOACE0355，日本精蠟製)1.5 質量份

硬脂酸(商品名：椿，日油製)2 質量份

芳香系加工油(商品名 Diana Process Oil AH-24，出光興產製)20 質量份，抗老化劑(商品名 Antigen 6C，住友化學製)2.5 質量份

氧化鋅(氧化鋅第 2 種，三井金屬礦業製)2 質量份

各實施例及比較例所得輪胎用橡膠改質劑 20 質量份

<原料 B>

粉末硫(商品名 HK-200-5(含 5 質量%油的粉末硫)，細井化學工業製)1.5 質量份

硫化促進劑(商品名 NOCCELER NS(N-第三丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺)，大內新興化學工業製)1.3 質量份

硫化促進劑(商品名 NOCCELER D(1,3-二苯基胍)，大內新興化學工業製)2.5 質量份

<1. $\tan\delta$ >

使用黏彈性光譜儀 VES(岩本製作所製)，依溫度 0℃ 及 50℃，於頻率 10Hz、初期應變 10%及動應變 2%之條件下，測定損耗正切 $\tan\delta$ 。

【0207】尚且，關於實施例 1~6，係以比較例 1 之 0℃ 及 50℃ 時之 $\tan\delta$ 之值分別設為 100 而表示指數。

【0208】0℃時之 $\tan\delta$ 係指數值越大，表示濕抓地性越良好。

【0209】又，50℃時之 $\tan\delta$ 係指數值越小，表示滾動阻抗性越小。

【0210】 [表 1]

No.			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	
填 裝 量	松香類 (松香酯類)	浮油松香	(質量份)	85	90	95	95	97.5
		甘油	(質量份)	9.2	9.7	10.3	10.3	10.6
		反應溫度	(℃)	260	260	260	260	260
		反應時間	(小時)	4	4	4	10	4
	苯乙烯-(甲基)丙 烯酸共聚合體	製造例 1 (Mw : 31455)	(質量份)	15	-	-	-	-
		製造例 2 (Mw : 13901)	(質量份)	-	10	-	-	-
		製造例 3 (Mw : 8607)	(質量份)	-	-	5	5	2.5

【0211】 [表 2]

		No.	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
輪胎用橡 膠改質劑	軟化點		88	85	80	86	78	72	80
	酸價(mgKOH/g)		21.7	19.1	22.6	9.8	20.3	8.5	7.8
評價	低燃料消耗性	50°C tanδ 值	93.3	86.7	86.7	86.7	93.3	76.7	100
	抓地性	0°C tanδ 值	100	101.4	101.4	105.6	102.8	108.5	100

【0212】尚且，上述發明係提供作為本發明例示之實施形態，但此僅只於例示，並非限定性解釋。該技術領域之從事者當知本發明之變形例係包含於後述申請專利範圍內。

(產業上之可利用性)

【0213】本發明之輪胎用橡膠改質劑係適合使用於例如汽車、兩輪車、鐵路車輛(例如單軌電車等)等各種車輛之輪胎，或例如航空機之輪胎等。

【符號說明】

無

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

輪胎用橡膠改質劑

【中文】

本發明之輪胎用橡膠改質劑，係用於對輪胎用橡膠進行改質者，其含有：松香類；與苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體，係含有苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之單體成分的聚合體。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種輪胎用橡膠改質劑，係用於對輪胎用橡膠進行改質者，其特徵係含有：

松香類；與

苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體，其為含有苯乙烯系單體及(甲基)丙烯酸系單體之單體成分的聚合體。

2. 如請求項 1 之輪胎用橡膠改質劑，其中，上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體的重量平均分子量為 3000 以上且 35000 以下。

3. 如請求項 1 之輪胎用橡膠改質劑，其酸價為超過 0mgKOH/g 且 25mgKOH/g 以下。

4. 如請求項 1 之輪胎用橡膠改質劑，其軟化點為 30℃ 以上且 100℃ 以下。

5. 如請求項 1 之輪胎用橡膠改質劑，其中，相對於上述松香類與上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之總量，上述苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚合體之含有比例為 2 質量%以上且 20 質量%以下。

6. 如請求項 1 之輪胎用橡膠改質劑，其中，相對於上述單體成分之總量，上述苯乙烯系單體之含有比例為 50 質量%以上且 95 質量%以下。