



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452415 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201480043772.1

(73)专利权人 横滨橡胶株式会社

(22)申请日 2014.08.07

地址 日本东京都

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 成濑雅公

申请公布号 CN 105452415 A

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(43)申请公布日 2016.03.30

11247

(30)优先权数据

代理人 黄媛 段承恩

2013-166301 2013.08.09 JP

(51)Int.Cl.

C09K 3/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.02

(56)对比文件

US 2011144237 A1,2011.06.16,

WO 2013024759 A1,2013.02.21,

US 2011144237 A1,2011.06.16,

US 5434216 A,1995.06.18,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/070937 2014.08.07

审查员 霍艳丽

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/020170 JA 2015.02.12

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

轮胎刺破密封剂

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种低温注入性能和保存性能都优异的轮胎刺破密封剂。本发明的轮胎刺破密封剂含有天然橡胶胶乳(A)以及支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B),该支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)是包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸作为单体单元的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的乳液。

1. 一种轮胎刺破密封剂, 其含有天然橡胶胶乳(A)以及支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B), 所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)是包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸作为单体单元的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的乳液, 所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)含有包含聚乙烯醇的乳化剂(b2),

所述乳化剂(b2)的含量相对于所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分为0.8~3.0质量%,

所述不饱和有机酸相对于构成所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的全部单体单元的比例为0.01~2.00质量%。

2. 根据权利要求1所述的轮胎刺破密封剂, 所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)为不饱和有机酸-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的轮胎刺破密封剂, 所述天然橡胶胶乳(A)的固体成分与所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分的质量比即A/B为90/10~40/60。

## 轮胎刺破密封剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎刺破密封剂。

### 背景技术

[0002] 在专利文献1中记载了一种轮胎刺破密封剂,其为“包含天然橡胶胶乳、合成树脂乳液和丙二醇的轮胎刺破密封剂”,合成树脂乳液所含有的合成树脂为“乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂”([权利要求1]和[权利要求3])。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特许第5168394号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 近年来,轮胎刺破密封剂所要求的性能的水平提高,特别是要求在低温环境下的注入性能(低温注入性能)等低温特性的提高。

[0008] 本发明人对于专利文献1所记载的轮胎刺破密封剂进行了研究,结果发现,通过降低“乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂”的乳液中所使用的乳化剂量,从而改善低温注入性能。

[0009] 然而,此时,虽然通过降低乳化剂量,低温注入性能被改善了,但另一方面,明确了作为轮胎刺破密封剂的基本性能的保存性能降低。

[0010] 本发明是鉴于以上方面而提出的,其目的在于提供一种低温注入性能和保存性能都优异的轮胎刺破密封剂。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明人为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现,通过使不饱和有机酸与轮胎刺破密封剂所含的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂进行共聚,从而可以不降低保存性能,而提高低温注入性能,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明提供以下的(1)~(5)。

[0014] (1) 一种轮胎刺破密封剂,其含有天然橡胶胶乳(A)以及支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B),所述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)是包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸作为单体单元的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的乳液。

[0015] (2) 根据上述(1)所述的轮胎刺破密封剂,上述不饱和有机酸相对于构成上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的全部单体单元的比例为0.01~2.00质量%。

[0016] (3) 根据上述(1)或(2)所述的轮胎刺破密封剂,上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)含有包含聚乙烯醇的乳化剂(b2),上述乳化剂(b2)的含量相对于上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分为0.8~3.0质量%。

[0017] (4) 根据上述(1)~(3)的任一项所述的轮胎刺破密封剂,上述支链烷烃羧酸乙烯

酯共聚树脂(b1)为不饱和有机酸-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂。

[0018] (5)根据上述(1)～(4)的任一项所述的轮胎刺破密封剂,上述天然橡胶胶乳(A)的固体成分与上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分的质量比(A/B)为90/10～40/60。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可以提供低温注入性能和保存性能都优异的轮胎刺破密封剂。

## 具体实施方式

[0021] [轮胎刺破密封剂]

[0022] 本发明的轮胎刺破密封剂是含有天然橡胶胶乳(A)以及支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的轮胎刺破密封剂,该支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)是包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸作为单体单元的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的乳液。

[0023] 例如,如果减少使上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的粒子分散的乳化剂(参照后述的乳化剂(b2)),则虽然可以提高低温注入性能,但在该情况下,由于乳化剂变少,粒子彼此的离子斥力变小而粒子彼此接近,保存性能降低。

[0024] 然而,通过使作为构成上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的单体单元的(甲基)丙烯酸等不饱和有机酸进行共聚,从而来源于不饱和有机酸的酸基在粒子表面出现,由此,粒子彼此的离子斥力变大,即使减少乳化剂,也可以不降低保存性能,而提高低温注入性能。

[0025] 另外,上述机理为推测,即使是除此以外的机理,也在本发明的范围内。

[0026] 以下,对于本发明的轮胎刺破密封剂所含有的各成分进行详述。

[0027] [天然橡胶胶乳(A)]

[0028] 作为上述天然橡胶胶乳(A),没有特别限定,可以使用以往公知的物质,可适合举出例如,从天然橡胶胶乳除了蛋白质的脱蛋白天然橡胶胶乳。其理由是,如果蛋白质少,则可以减少氨的产生量,防止由氨带来的对钢帘线的腐蚀损伤和刺激臭的产生。具体而言,可举出例如,脱蛋白天然橡胶胶乳(SeLatex系列,SRIハイブリッド社制)、脱蛋白天然橡胶胶乳(HA,野村贸易社制)、超低氨天然橡胶胶乳(ULACOL,レヂテックス社制)等。

[0029] 上述天然橡胶胶乳(A)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0030] 上述天然橡胶胶乳(A)所包含的天然橡胶的重均分子量(Mw)没有特别限定。

[0031] 另外,重均分子量是通过将四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)以聚苯乙烯换算所表示的重均分子量(以下,同样)。

[0032] 此外,本发明的轮胎刺破密封剂中,除了上述天然橡胶胶乳(A)以外,可以进一步包含合成橡胶胶乳,可举出例如,SBR胶乳、NBR胶乳、羧基改性NBR胶乳、羧基改性SBR胶乳等。

[0033] [支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)]

[0034] 上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)是支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)作为分散质,分散于水等分散介质的乳液。

[0035] 此时,作为分散质的上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的相可以为液相也可以为固相。

[0036] 即,一般而言,将作为液相的分散质分散于作为液相的分散介质的体系称为“乳液”,将作为固相的分散质分散于作为液相的分散介质的体系称为“悬浮液”,但在本发明中,“乳液”为包含“悬浮液”的概念。

[0037] <支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)>

[0038] 上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)是包含支链烷烃羧酸乙烯酯(支链烷烃羧酸与乙烯醇的酯)和不饱和有机酸作为单体单元的共聚树脂,即,由包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸的单体单元构成的共聚树脂。

[0039] 这里,作为不饱和有机酸,只要具有不饱和键和羧基,则没有特别限定,可举出例如,丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和一元羧酸类;马来酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、粘康酸、柠康酸等不饱和二羧酸类;使这些不饱和二羧酸类与具有碳原子数1~18左右的烷基(可以为直链状、支链状、环状的任一者)的醇进行酯结合而成的不饱和二羧酸半酯类;等,它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0040] 其中,优选为不饱和一元羧酸类、不饱和二羧酸类,从本发明的轮胎刺破密封剂的保存性能更优异这样的理由出发,进一步优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸。

[0041] 另外,本说明书中,将丙烯酸和/或甲基丙烯酸称为“(甲基)丙烯酸”。

[0042] 此外,作为支链烷烃羧酸乙烯酯、不饱和有机酸以外的单体单元,可适合举出例如,乙烯、乙酸乙烯酯等。

[0043] 另外,上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)可以为例如,无规共聚物、嵌段共聚物、接枝聚合物。

[0044] 作为这样的上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1),具体而言,可举出例如,不饱和有机酸-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂、不饱和有机酸-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂等,它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0045] 其中,从通过包含乙烯而为低粘度这样的理由出发,优选为不饱和有机酸-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂。

[0046] 另外,上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为10,000~500,000,进一步优选为50,000~200,000。

[0047] 此外,上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的玻璃化转变点(Tg)没有特别限定,优选为约-20℃以下,更优选为约-25℃以下,进一步优选为约-30℃以下。

[0048] 这里,玻璃化转变点(Tg)是通过差示扫描量热测定(DSC),在10℃/分钟的升温速度条件下测定差示热分析图,作为转变区的中点的温度(以下,同样)。

[0049] (不饱和有机酸量)

[0050] 在本发明中,关于不饱和有机酸相对于构成上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的全部单体单元的比例(以下,为了方便也称为“不饱和有机酸量”),从本发明的轮胎刺破密封剂的保存性能和低温注入性能更优异这样的理由出发,优选为0.01~2.00质量%,进一步优选为0.15~0.50质量%。

[0051] (单体质量比)

[0052] 在上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)为不饱和有机酸-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂的情况下,构成该树脂的单体比(不饱和有机酸:乙烯:乙酸乙烯酯:支链烷烃羧酸乙烯酯)以质量比(以下,也将其称为“单体质量比”)计优选为0.01~

2.00:2.5~56:2.5~56:20~90,进一步优选为0.15~0.50:3~56:3~56:20~90。

[0053] <乳化剂(b2)>

[0054] 上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)优选含有包含聚乙烯醇的乳化剂(b2)。即,作为分散质的上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)优选通过上述乳化剂(b2)的作用而分散于分散介质中。

[0055] 另外,上述乳化剂(b2)可以仅含有聚乙烯醇,也可以含有聚乙烯醇以外的乳化剂成分。作为聚乙烯醇以外的乳化剂成分,可举出例如,羟基乙基纤维素、甲基纤维素、羧基甲基纤维素等保护胶体;聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯等非离子系表面活性剂;烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、聚氧乙烯烷基硫酸盐、聚氧乙烯烷基磷酸酯等阴离子系表面活性剂;等,它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0056] 聚乙烯醇(PVA)也被称为pova1(聚乙烯醇的简称),一般而言,通过将由乙酸乙烯酯聚合而得的聚乙酸乙烯酯皂化而获得。作为这样的聚乙烯醇,可以使用低皂化PVA、完全皂化PVA,例如,适合使用皂化度为80~90摩尔%的部分皂化PVA,此外,聚合度优选为300~1,700。

[0057] 此外,聚乙烯醇可以被羧酸、磺酸、硅氧烷等化合物改性。

[0058] 聚乙烯醇可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0059] (乳化剂量)

[0060] 在上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)中,上述乳化剂(b2)相对于上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分的含量(以下,也称为“乳化剂量”)优选为0.8~3.0质量%,进一步优选为1.2~2.0质量%。

[0061] 如果上述乳化剂量为上述范围,则本发明的轮胎刺破密封剂的保存性能和低温注入性能更优异。

[0062] 特别是,如果聚乙烯醇过多,则有轮胎刺破密封剂增稠的可能性,但如果上述乳化剂量为上述范围,则可以抑制增稠,使低温注入性能更良好。

[0063] <支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的制造方法>

[0064] 关于制造作为上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的乳液的上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的方法,没有特别限定,可举出例如,使用包含支链烷烃羧酸乙烯酯和不饱和有机酸的单体、以及上述乳化剂(b2),通过以往公知的乳液聚合方法进行制造(聚合)的方法。

[0065] 聚合条件也没有特别限定,一般而言,聚合温度为20~80℃。作为催化剂,可举出过硫酸钾等过硫酸盐、过氧化氢和各种有机过氧化物。在氧化还原引发体系的情况下,进一步组合使用作为还原物质的甲醛化次硫酸钠等。

[0066] 另外,在制造上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)时,可以进一步根据需要添加pH调节剂、增稠剂、消泡剂、分散剂、防腐剂等添加剂。

[0067] <质量比(A/B)>

[0068] 在本发明的轮胎刺破密封剂中,上述天然橡胶胶乳(A)的固体成分与上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分的质量比(A/B)优选为90/10~40/60,进一步优

选为50/50~70/30。

[0069] 如果上述质量比(A/B)为上述范围,则可以以高水平兼具本发明的轮胎刺破密封剂的保存性能和密封性能。

[0070] 另外,在本发明中,上述天然橡胶胶乳(A)和上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分各自为加热残余成分,具体而言,在200℃加热1小时之后获得的残存物的量。

[0071] 例如,上述乳化剂(b2)包含于上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分中。

[0072] (丙二醇(C))

[0073] 本发明的轮胎刺破密封剂优选进一步含有丙二醇(C)作为防冻剂。

[0074] 此时,上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(B)的固体成分与上述丙二醇(C)的质量比(B/C)优选为0.1~1.1,进一步优选为0.3~0.5。

[0075] 如果上述质量比(B/C)为上述范围,则可以以高水平兼具本发明的轮胎刺破密封剂的保存性能和密封性能。

[0076] 另外,本发明的轮胎刺破密封剂可以包含水作为溶剂,但上述丙二醇(C)与水的质量比(C/水)优选为0.9~1.8。

[0077] (其它添加剂)

[0078] 本发明的轮胎刺破密封剂中,除了上述各成分以外,根据期望根据需要可以进一步包含添加剂。作为上述添加剂,可举出例如,上述丙二醇(C)以外的防冻剂(例如,乙二醇、二甘醇、甘油等)、增粘剂、填充剂、防老剂、抗氧化剂、颜料(染料)、增塑剂、触变性赋予剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、表面活性剂(包含流平剂)、分散剂、脱水剂、抗静电剂等。上述添加剂的量没有特别限定。

[0079] [轮胎刺破密封剂的制造方法]

[0080] 制造本发明的轮胎刺破密封剂的方法没有特别限定,可举出例如,通过将上述必须成分和任意成分在减压下使用混合器等搅拌机进行充分地混合,从而制造轮胎刺破密封剂的方法。

[0081] [轮胎刺破密封剂的使用方法]

[0082] 接下来,说明本发明的轮胎刺破密封剂的使用方法。然而,不限定于下述方法。

[0083] 首先,将本发明的轮胎刺破密封剂从轮胎的空气填充部注入至轮胎内。将本发明的轮胎刺破密封剂注入至轮胎内的方法没有特别限定,可以使用以往公知的方法,可举出例如,使用注射器、喷射罐等的方法。注入至轮胎内的轮胎刺破密封剂的量没有特别限定,可以根据刺破孔的大小等进行适当选择。

[0084] 接下来,在轮胎中填充空气直至规定的空气压。

[0085] 然后,使车行驶。通过轮胎旋转接地时所受到的压缩力、剪切力,形成由上述天然橡胶胶乳(A)的天然橡胶、上述支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂(b1)的粒子等而形成的凝集体,可以将刺破孔密封。

[0086] 实施例

[0087] 以下,示出实施例来具体地说明本发明。然而,本发明不限定于此。

[0088] <支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液的制造>

[0089] 将投入成分量进行适当变更,获得了使“单体质量比”和“乳化剂量”不同的多种不饱和有机酸(丙烯酸或马来酸)-乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液(以下,简称为“支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液”)。

[0090] 具体而言,在耐压容器中添加了水、丙烯酸或马来酸、乙酸乙烯酯、支链烷烃羧酸乙烯酯、聚乙烯醇(poval 205, クラレ社制, 皂化度88摩尔%, 平均聚合度:500)、非离子表面活性剂(聚氧乙烯烷基醚, エマルゲン1108, 花王社制)、和溶解有硫酸亚铁七水合物的溶液。

[0091] 接下来,将耐压容器内用氮气进行置换,将容器内升温至45℃之后,用乙烯加压直至6.0MPa,添加5%过硫酸钠水溶液,将7%异抗坏血酸钠水溶液添加至耐压容器中开始聚合。

[0092] 接着,确认到耐压容器内的液体温度上升了,然后一边将容器内的液体温度维持于50℃,一边在聚合开始后经过4小时的时刻,将氧化剂变更为10%过硫酸钠和2%叔丁基过氧化氢水溶液,添加至耐压容器中,在残留乙酸乙烯酯单体低于1%的时刻将耐压容器进行冷却,除去未反应的乙烯气体,然后取出生成物。这样,获得了支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液。固体成分为53质量%,玻璃化转变温度为-30℃。

[0093] <轮胎刺破密封剂的制造>

[0094] 将下述第1表所示的成分以同表所示的量(质量份)来使用,将它们进行混合,从而制造出轮胎刺破密封剂。

[0095] 此时,作为(B)成分,使用了如上述那样操作而制造的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液。将所使用的支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液的“单体质量比”和“乳化剂量”示于下述第1表中。对于未使用的单体,记载为“-”。

[0096] 另外,下述第1表中,(A)和(B)成分中的下层数值(括弧内的数值)分别为由将(A)和(B)成分的合计固体成分设为100质量份的情况下相对值表示固体成分换算后的配合量的值(单位为质量份)。

[0097] 此外,制造轮胎刺破密封剂时根据需要添加水。下述第1表所示的水的量为轮胎刺破密封剂总量中所包含的总的水量。

[0098] <评价>

[0099] 关于所得的轮胎刺破密封剂,进行了以下的评价。将结果示于下述第1表中。

[0100] (密封性能)

[0101] 使用所得的刺破密封剂,评价密封性能。

[0102] 具体而言,首先,在轮胎的胎肩部再现了直径4mm的大小的刺破孔。接着,将再现了刺破孔的轮胎安装于滚筒试验机,从轮胎的气门嘴注入轮胎刺破密封剂,填充空气直至轮胎内压变为200kPa,将气氛温度设为25℃(常温),进行了滚筒试验。滚筒试验设为荷重350kg、行驶速度30km/h、行驶时间1分钟,将其作为1循环。

[0103] 密封性能的评价基准是,将在5循环以内可以密封的(漏气消失了)情况设为“◎”,将在6~10循环可以密封的情况设为“○”,将在11循环以上可以密封的情况设为“△”,将不能密封的情况设为“×”。如果为“◎”或“○”,则可以评价为密封性能优异。

[0104] (保存性能)

[0105] 在80℃气氛下,对轮胎刺破密封剂进行施加168小时20Hz、振幅±3mm的振动的试

验。

[0106] 保存性能的评价基准为将膏状物(cream)没有产生且稳定的情况设为“◎”，将产生了膏状物但如果将轮胎刺破密封剂进行搅拌则膏状物消失并变得均匀的情况设为“○”，将凝集物产生了的情况设为“×”。如果为“◎”或“○”，则可以评价为保存性能优异。

[0107] (低温注入性能)

[0108] 在-40℃的条件下，使用BL型粘度计(转子No.4)以转速60rpm来测定所得的轮胎刺破密封剂的粘度。

[0109] 将-40℃时的轮胎刺破密封剂的粘度为2000mPa·s以上且低于3000mPa·s的情况设为“◎”，将3000mPa·s以上且低于4000mPa·s的情况设为“○”，将4000mPa·s以上的情况设为“×”。如果为“◎”或“○”，则可以评价为作为低温特性的低温注入性能优异。

[0110] [表1]

[0111] [表1]

[0112] 第3表

[0113]

			比較例				実施例										
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) 組成	(A)	天然橡胶胶乳	117 (70)	—	—	—	—	87 (60)	117 (70)	—	150 (80)	117 (70)	—	—	—	—	
	(B)	支链烷烃羧酸乙烯酯 共聚树脂乳液	57 (38)	—	—	—	—	113 (80)	57 (38)	—	19 (10)	57 (30)	—	—	—	—	
	(C)	丙二醇	80	—	—	—	—	120	80	—	33	80	—	—	—	—	
			水	55	—	—	—	—	109	55	—	18	55	—	—	—	
(B) 物性	乳化剂量 / 质量%		3.0	2.0	1.2	0.8	—	—	—	—	—	0.4	3.0	3.5	0.8	—	
	单体 质量比	丙烯酸					0.01	0.30	—		0.30	—	—	—	0.80	2.00	2.50
		马来酸							0.30								
		乙烯	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		乙酸乙烯酯	7	—	—	—	6.99	6.70	—	—	—	—	—	—	6.20	5.00	4.50
性能	支链烷烃羧酸乙烯酯		90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	密封性能		○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	
	保存性能		◎	×	×	×	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	
			低温注入性能	×	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0114] 上述第1表所示的各成分的详细情况如下。

[0115] • 天然橡胶胶乳: Hytex HA(野村贸易社制, 固体成分约60质量%)

[0116] • 支链烷烃羧酸乙烯酯共聚树脂乳液: 如上所述

[0117] • 丙二醇: 试剂1级, 和光纯药社制

[0118] 如果观察上述第1表所示的比较例1~4，则可知将比较例1作为基准，通过降低乳化剂量，从而改善了低温注入性能，另一方面，保存性能差。

[0119] 与此相对可知，在实施例1~6和实施例9~11中，即使将乳化剂量降低至与比较例4同等以下，通过使用使不饱和有机酸(丙烯酸或马来酸)共聚了的(B)成分，从而可以在维持良好的保存性能的状态下，提高低温注入性能。

[0120] 此外，由实施例7和8的结果可知，即使不降低乳化剂量，通过使用使不饱和有机酸共聚了的(B)成分，从而低温注入性能也可以提高。