

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 12 日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/020171 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070940
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-166217 2013 年 8 月 9 日(09.08.2013) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 成瀬 雅公 (NARUSE Masahiro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLAT TIRE SEALANT

(54) 発明の名称: タイヤパンクシール剤

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a flat tire sealant which exhibits excellent low-temperature properties and storage performance. This flat tire sealant contains natural rubber latex (A) and a versatic acid vinyl copolymer resin emulsion (B) which is an emulsion of a versatic acid vinyl copolymer resin (b1) containing versatic acid vinyl as a monomer unit thereof. Furthermore, the proportion of the versatic acid vinyl in relation to the total of the monomer units which constitute the versatic acid vinyl copolymer resin (b1) is 30-70 mass%.

(57) 要約: 本発明は、保管性能および低温特性に優れるタイヤパンクシール剤を提供することを目的とする。本発明のタイヤパンクシール剤は、天然ゴムラテックス (A) と、バーサチック酸ビニルをモノマー単位として含むバーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b1) のエマルジョンであるバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) と、を含有し、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b1) を構成する全モノマー単位に対する上記バーサチック酸ビニルの割合が、30~70質量%である。



WO 2015/020171 A1

明 細 書

発明の名称： タイヤパンクシール剤

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤパンクシール剤に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、「天然ゴムラテックスと合成樹脂エマルジョンとプロピレングリコールとを含むタイヤパンクシール剤」であって、合成樹脂エマルジョンに含有される合成樹脂が「エチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂」であるタイヤパンクシール剤が記載されている（[請求項1] および [請求項3]）。

また、特許文献1の[0014]には、上記「エチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂」を構成するモノマー比（エチレン：酢酸ビニル：バーサチック酸ビニル）として「質量比で5：5：90～10：5：85」が好ましいと記載されており、実際に[実施例]では、「スミカフレックス950HQ、住化ケムテックス社製、エチレン：酢酸ビニル：バーサチック酸ビニル＝10：5：85、固形分53質量%」が使用されている（[0031]）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5168394号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、タイヤパンクシール剤に要求される性能のレベルが上がっており、とりわけ、タイヤパンクシール剤としての基本的性能である保管性能を維持しつつ、低温環境下でのシール性能や注入性能など（低温特性）を向上することが求められている。

本発明者は、特許文献1に記載のタイヤパンクシール剤について検討を行

なったところ、低温特性に関して、改善の余地があることを明らかにした。

本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、保管性能および低温特性に優れるタイヤパンクシール剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、タイヤパンクシール剤に含まれるバーサチック酸ビニル共重合樹脂中のバーサチック酸ビニルを特定割合とすることで、保管性能を維持しつつ、低温特性を向上できることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、以下の(1)～(5)を提供する。

(1) 天然ゴムラテックス(A)と、バーサチック酸ビニルをモノマー単位として含むバーサチック酸ビニル共重合樹脂(b1)のエマルジョンであるバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン(B)と、を含有し、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂(b1)を構成する全モノマー単位に対する上記バーサチック酸ビニルの割合が、30～70質量%である、タイヤパンクシール剤。

(2) 上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン(B)が、ポリビニルアルコールを含む乳化剤(b2)を含有し、上記乳化剤(b2)の含有量が、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン(B)の固形分に対して、0.8～3.0質量%である、請求項1に記載のタイヤパンクシール剤。

(3) 上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂(b1)が、エチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂である、上記(1)または(2)に記載のタイヤパンクシール剤。

(4) さらに、プロピレングリコール(C)を含有し、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン(B)の固形分と上記プロピレングリコール(C)との質量比(B/C)が、0.1～1.1である、上記(1)～(3)のいずれかに記載のタイヤパンクシール剤。

(5) 上記天然ゴムラテックス(A)の固形分と上記バーサチック酸ビニ

ル共重合樹脂エマルジョン（B）の固形分との質量比（A／B）が、90／10～40／60である、上記（1）～（4）のいずれかに記載のタイヤパンクシール剤。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、保管性能および低温特性に優れるタイヤパンクシール剤を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] [タイヤパンクシール剤]

本発明のタイヤパンクシール剤は、天然ゴムラテックス（A）と、バーサチック酸ビニルをモノマー単位として含むバーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）のエマルジョンであるバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）と、を含有し、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）を構成する全モノマー単位に対する上記バーサチック酸ビニルの割合が、30～70質量％である、タイヤパンクシール剤である。

[0009] 上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）を構成する全モノマー単位に対するバーサチック酸ビニルの割合（以下、便宜的に「バーサチック酸ビニル量」ともいう）が70質量％を超える場合には、低温シール性能や低温注入性能といった低温特性が不十分となるが、70質量％以下であれば、これらの低温特性が良好となる。

この理由は明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、バーサチック酸ビニルはモノマー単位としては比較的分子量が大きいため、上記バーサチック酸ビニル量が多い場合には共重合樹脂全体の粘度が高くなりやすいところ、上記バーサチック酸ビニル量を抑えることで、適度な粘度となり、低温環境下でのシール性能や注入性能が改善されるものと考えられる。もっとも、これ以外のメカニズムであっても、本発明の範囲内とする。

なお、上記バーサチック酸ビニル量が30質量％未満であっても、低温特性は比較的良好であるが、タイヤパンクシール剤の基本的な性能である保管性能が劣るため、30質量％以上とする。

以下、本発明のタイヤパンクシール剤が含有する各成分について詳述する。

[0010] 〔天然ゴムラテックス（A）〕

上記天然ゴムラテックス（A）としては、特に限定されず、従来公知のものを使用でき、例えば、天然ゴムラテックスからタンパク質を除去した脱蛋白天然ゴムラテックスが好適に挙げられる。タンパク質が少ないと、アンモニアの発生量を少なくでき、アンモニアによるスチールコードへの腐食損傷および刺激臭の発生を防止するという理由からである。具体的には、例えば、脱蛋白天然ゴムラテックス（S e L a t e xシリーズ、S R Iハイブリッド社製）、脱蛋白天然ゴムラテックス（H A、野村貿易社製）、超低アンモニア天然ゴムラテックス（U L A C O L、レヂテックス社製）等が挙げられる。

上記天然ゴムラテックス（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0011] 上記天然ゴムラテックス（A）に含まれる天然ゴムの重量平均分子量（M_w）は、特に限定されない。

なお、重量平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で表わされる重量平均分子量である（以下、同様）。

[0012] また、本発明のタイヤパンクシール剤は、上記天然ゴムラテックス（A）の他に、さらに合成ゴムラテックスを含むことができ、例えば、S B Rラテックス、N B Rラテックス、カルボキシ変性N B Rラテックス、カルボキシ変性S B Rラテックス等が挙げられる。

[0013] 〔バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）〕

上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）は、バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b 1）が分散質として、水等の分散媒に分散しているエマルジョンである。

このとき、分散質である上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b 1）の

相は、液相であっても固相であってもよい。

すなわち、一般的には、液相である分散媒に液相である分散質が分散した系を「エマルジョン」と呼び、液相である分散媒に固相である分散質が分散した系を「サスペンション」と呼ぶが、本発明では、「エマルジョン」は「サスペンション」を含む概念とする。

[0014] <バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1)>

上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1) は、バーサチック酸とビニルアルコールとのエステルであるバーサチック酸ビニルをモノマー単位として含む共重合樹脂、すなわち、バーサチック酸ビニルを含むモノマー単位で構成される共重合樹脂である。

バーサチック酸ビニル以外のモノマー単位としては、例えば、エチレン、酢酸ビニル、(メタ) アクリルエステル等が好適に挙げられる。

なお、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1) は、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト重合体とすることができる。

[0015] このような上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1) としては、具体的には、例えば、エチレンー酢酸ビニルーバーサチック酸ビニル共重合樹脂、酢酸ビニルーバーサチック酸ビニル共重合樹脂、酢酸ビニルーバーサチック酸ビニルー(メタ) アクリル酸エステル共重合樹脂、酢酸ビニルーバーサチック酸ビニルー(メタ) アクリル酸エステルーエチレン共重合樹脂などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、低温シール性能がより優れるという理由から、エチレンー酢酸ビニルーバーサチック酸ビニル共重合樹脂が好ましい。

[0016] なお、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1) の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、10,000~500,000が好ましく、50,000~200,000がより好ましい。

また、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂 (b 1) のガラス転移点 (T_g) は、特に限定されないが、約-20℃以下が好ましく、約-25℃以下がより好ましく、約-30℃以下がさらに好ましい。

ここで、ガラス転移点（ T_g ）は、示差走査熱量測定（DSC）により $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度条件によりサーモグラムを測定し、転移域の midpoint の温度とする（以下、同様）。

[0017] （バーサチック酸ビニル量）

本発明においては、上述した理由から、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）を構成する全モノマー単位に対するバーサチック酸ビニルの割合（バーサチック酸ビニル量）が、 $30\sim 70$ 質量%であり、 $40\sim 60$ 質量%が好ましい。

[0018] （モノマー質量比）

なお、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）が、エチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂の場合、この樹脂を構成するモノマー比（エチレン：酢酸ビニル：バーサチック酸ビニル）は、質量比（以下、これを「モノマー質量比」ともいう）で、 $10\sim 40 : 10\sim 40 : 30\sim 70$ が好ましく、 $15\sim 35 : 15\sim 35 : 40\sim 60$ がより好ましい。

[0019] ＜乳化剤（b2）＞

上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）は、ポリビニルアルコールを含む乳化剤（b2）を含有するのが好ましい。すなわち、分散質である上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）は、上記乳化剤（b2）の作用によって、分散媒中に分散しているのが好ましい。

なお、上記乳化剤（b2）は、ポリビニルアルコールのみを含有していてもよく、ポリビニルアルコール以外の乳化剤成分を含有していてもよい。ポリビニルアルコール以外の乳化剤成分としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの保護コロイド；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アル

キルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤；等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0020] ポリビニルアルコール（PVA）は、ポバールとも呼ばれ、一般的に、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものである。このようなポリビニルアルコールとしては、低ケン化PVAや完全ケン化PVAを使用してもよいが、例えば、ケン化度が８０～９０モル％の部分ケン化PVAが好適に用いられ、また、重合度は３００～１，７００が好ましい。

また、ポリビニルアルコールは、カルボン酸、スルホン酸、シロキサン等の化合物で変性されたものであってもよい。

ポリビニルアルコールは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0021] （乳化剤量）

上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）において、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）の固形分に対する上記乳化剤（b2）の含有量（以下、「乳化剤量」ともいう）は、０．８～３．０質量％が好ましく、１．２～２．０質量％がより好ましい。

上記乳化剤量が上記範囲であれば、本発明のタイヤパンクシール剤の保管性能と低温特性とを、高いレベルで両立できる。

とりわけ、ポリビニルアルコールが多すぎるとタイヤパンクシール剤が増粘する可能性があるが、上記乳化剤量が上記範囲であれば、増粘が抑制され、低温注入性能をより良好にできる。

[0022] ＜バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）の製造方法＞

上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）のエマルジョンである上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）を製造する方法については、特に限定されず、例えば、バーサチック酸ビニルを含むモノマーと、上記乳化剤（b2）とを用いて、従来公知の乳化重合方法により製造（重合

) する方法が挙げられる。

重合条件にも特に限定されないが、一般的には重合温度は20～80℃である。触媒としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素および各種有機過酸化物が挙げられる。レドソックス開始系の場合は、さらに還元物質としてホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートなどが組み合わせて用いられる。

なお、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) を製造するにあたっては、さらに必要に応じて、pH調整剤、増粘剤、消泡剤、分散剤、防腐剤などの添加剤を添加してもよい。

[0023] <質量比 (A/B)>

本発明のタイヤパンクシール剤において、上記天然ゴムラテックス (A) の固形分と上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) の固形分との質量比 (A/B) は、90/10～40/60が好ましく、50/50～70/30がより好ましい。

上記質量比 (A/B) が上記範囲であれば、本発明のタイヤパンクシール剤の保管性能と低温シール性能とを、高いレベルで両立できる。

[0024] なお、本発明において、上記天然ゴムラテックス (A) および上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) の固形分は、それぞれ、加熱残分であり、具体的には、200℃で1時間加熱した後に得られる残存物の量である。

例えば、上記乳化剤 (b2) は、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) の固形分に含まれる。

[0025] [プロピレングリコール (C)]

本発明のタイヤパンクシール剤は、さらに、凍結防止剤として、プロピレングリコール (C) を含有するのが好ましい。

このとき、上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン (B) の固形分と上記プロピレングリコール (C) との質量比 (B/C) は、0.1～1.1が好ましく、0.3～0.5がより好ましい。

上記質量比（B／C）が上記範囲であれば、本発明のタイヤパンクシール剤の保管性能と低温シール性能とを高いレベルで両立できる。

[0026] なお、本発明のタイヤパンクシール剤は、溶媒として水を含み得るが、上記プロピレングリコール（C）と水との質量比（C／水）は、本発明のタイヤパンクシール剤の低温特性がより良好になるという理由から、0.9～1.8が好ましく、1.0～1.2がより好ましい。

[0027] 〔その他の添加剤〕

本発明のタイヤパンクシール剤は、上述した各成分以外に、必要に応じて所望により、添加剤をさらに含むことができる。上記添加剤としては、例えば、上記プロピレングリコール（C）以外の凍結防止剤（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等）、粘着付与剤、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、帯電防止剤などが挙げられる。上記添加剤の量は、特に限定されない。

[0028] 〔タイヤパンクシール剤の製造方法〕

本発明のタイヤパンクシール剤を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、上述した必須成分および任意成分を、減圧下で混合ミキサー等のかくはん機を用いて十分に混合することによってタイヤパンクシール剤を製造する方法が挙げられる。

[0029] 〔タイヤパンクシール剤の使用方法〕

次に、本発明のタイヤパンクシール剤の使用方法を説明する。ただし、下記方法に限定されるものではない。

まず、本発明のタイヤパンクシール剤をタイヤの空気充填部からタイヤ内に注入する。本発明のタイヤパンクシール剤をタイヤ内に注入する方法は、特に限定されず従来公知の方法を用いることができ、例えば、シリンジ、スプレー缶等を用いる方法が挙げられる。タイヤ内に注入されるタイヤパンクシール剤の量は、特に限定されず、パンク穴の大きさ等に応じて適宜選択される。

次に、所定の空気圧までタイヤに空気を充填する。

その後、車を走行させる。タイヤが回転接地する際に受ける圧縮力や剪断力によって、上記天然ゴムラテックス（A）の天然ゴムや上記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）の粒子等による凝集体を形成し、パンク穴をシールできる。

実施例

[0030] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

[0031] <バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョンの製造>

投入分量を適宜変更して、「モノマー質量比」および「乳化剤量」を異ならせた複数種類のエチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（以下、単に、「バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン」という）を得た。

具体的には、耐圧容器に、水、酢酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ポリビニルアルコール（ポバール205、クラレ社製、ケン化度88モル%、平均重合度：500）、ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、エマルゲン1108、花王社製）、および、硫酸第一鉄七水和物を溶解した溶液を添加した。

次に、耐圧容器内を窒素ガスで置換し、容器内を45℃まで昇温した後、エチレンで6.0MPaまで加圧し、5%過硫酸ナトリウム水溶液を添加し、7%エリソルビン酸ナトリウム水溶液を耐圧容器に添加して重合を開始させた。

続いて、耐圧容器内の液温が上昇したことを確認した後、容器内の液温を50℃に維持しながら、重合開始後4時間経過した時点で、酸化剤を10%過硫酸ナトリウムおよび2%tert-ブチルヒドロパーオキシド水溶液に切り替え、耐圧容器に添加し、残留酢酸ビニル単量体が1%未満になった時点で耐圧容器を冷却し、未反応のエチレンガスを除去した後、生成物を取り出した。このようにして、バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョ

ンを得た。固形分は53質量%、ガラス転移温度は -30°C であった。

[0032] <タイヤパンクシール剤の製造>

下記第1表に示す成分を、同表に示す量（質量部）で用いて、これらを混合することによってタイヤパンクシール剤を製造した。

このとき、（B）成分として、上記のようにして製造したバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョンを用いた。用いたバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョンの「モノマー質量比」および「乳化剤量」を下記第1表に示す。

なお、下記第1表中、（A）および（B）成分における下段の数値（括弧内の数値）は、それぞれ、固形分換算した配合量を、（A）および（B）成分の合計固形分を100質量部とした場合の相対的な値で表したものである（単位は質量部）。

また、タイヤパンクシール剤を製造する際に必要に応じて水を添加した。下記第1表に示す水の量はタイヤパンクシール剤全量中に含まれるトータルの水の量である。

[0033] <評価>

得られたタイヤパンクシール剤について、以下の評価を行った。結果を下記第1表に示す。

[0034] （低温シール性能）

得られたパンクシール剤を用いて、 -30°C でのシール性能を評価した。

具体的には、まず、タイヤのショルダー部に直径4mmの大きさのパンク孔を再現した。次いで、パンク孔を再現したタイヤをドラム試験機に装着し、タイヤのバルブ口からタイヤパンクシール剤を注入し、タイヤ内圧が200kPaになるように空気を充填して、雰囲気温度を -30°C として、ドラム試験を行なった。ドラム試験は、荷重350kg、走行速度30km/h、走行時間1分とし、これを1サイクルとした。

シール性能の評価基準は、5サイクル以内でシールできた（空気漏れがなくなった）場合を「◎」、6～10サイクルでシールできた場合を「○」、

11 サイクル以上でシールできた場合を「△」、シールできなかった場合を「×」とした。「◎」または「○」であれば、低温特性である低温シール性能に優れるものとして評価できる。

[0035] (低温注入性能)

得られたタイヤパンクシール剤の粘度を、 -40°C の条件下で、BL型粘度計（ローターNo. 4）を用いて回転数60rpmで測定した。

-40°C におけるタイヤパンクシール剤の粘度が、 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合を「◎」、 $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合を「○」、 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上の場合を「×」とした。「◎」または「○」であれば、低温特性である低温注入性能に優れるものとして評価できる。

[0036] (保管性能)

80°C 雰囲気下において、タイヤパンクシール剤に20Hz、振幅 $\pm 3\text{mm}$ の振動を168時間与える試験を行なった。

保管性能の評価基準は、クリームが発生なしで安定している場合を「◎」、クリームが発生したがタイヤパンクシール剤を攪拌すればクリームが消失し均一となった場合を「○」、凝集物が発生した場合を「×」とした。「◎」または「○」であれば、保管性能に優れるものとして評価できる。

[0037] [表1]

			第1表(その1)												
			比較例	実施例										比較例	
			1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2	3
配合組成	(A)	天然ゴムラテックス	75 (45)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	(B)	パーサチク酸ビニル 共重合樹脂エマルジョン	104 (55)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	(C)	プロピレングリコール	110	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
		水	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
		質量比(B/C)	0.50	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
(B) 物性	モノマー 質量比	エチレン	30	30	25	←	←	←	←	←	←	15	13	8	8
		酢酸ビニル	50	40	35	←	←	←	←	←	←	25	17	12	12
		パーサチク酸ビニル	20	30	40	←	←	←	←	←	←	60	70	80	←
	乳化剤量 / 質量%		1.2	←	0.4	0.8	1.2	1.6	2.4	3.0	4.0	1.2	←	0.8	1.2
性能	低温シール性能		◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△
	低温注入性能		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	×
	保管性能		×	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○

[0038] [表2]

第1表(その2)

			実施例	比較例	実施例	比較例	実施例		
			11	4	12	5	13	14	15
配合組成	(A)	天然ゴムラテックス	50 (40)	117 (70)	←	←	150 (90)	117 (70)	←
	(B)	バーサチック酸ビニル 共重合樹脂エマルジョン	132 (60)	57 (30)	←	←	19 (10)	57 (30)	←
	(C)	プロピレングリコール	140	60	←	←	20	38	10
	水		127	55	←	←	18	34	9
	質量比(B/C)		0.50	←	←	←	←	0.80	3.00
(B) 物性	モノマー 質量比	エチレン	25	30	25	8	25	←	←
		酢酸ビニル	35	50	35	12	35	←	←
		バーサチック酸ビニル	40	20	40	80	40	←	←
	乳化剤量 / 質量%		1.6	←	←	←	←	2.4	←
性能	低温シール性能		◎	◎	◎	△	◎	◎	○
	低温注入性能		○	◎	◎	×	◎	○	○
	保管性能		◎	×	◎	◎	○	◎	◎

[0039] 上記第1表に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・天然ゴムラテックス：H y t e x H A（野村貿易社製、固形分約60質量%）
- ・バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン：上述したもの
- ・プロピレングリコール：試薬1級、和光純薬社製

[0040] 上記第1表（その1）に示す結果から明らかなように、上記バーサチック酸ビニル量が70質量%を超える比較例2および3は、低温特性が不十分であった。また、上記バーサチック酸ビニル量が30質量%未満である比較例1は、タイヤパンクシール剤としての基本的性能である保管性能が劣っていた。

これに対して、上記バーサチック酸ビニル量が30～70質量%である実施例1～10は、保管性能が良好であるうえ、低温特性にも優れていた。

また、上記バーサチック酸ビニル量が40質量%である実施例2～8を対比すると、上記乳化剤量が3.0質量%を超える実施例8よりも、上記乳化剤量が3.0質量%以下である実施例2～7の方が、低温注入性能がより良好であった。

[0041] また、上記第1表（その2）に示す結果でも同様の傾向が見られた。すな

わち、上記バーサチック酸ビニル量が70質量%を超える比較例5は低温特性が不十分であり、30質量%未満である比較例4は保管性能が劣っていたが、上記バーサチック酸ビニル量が30～70質量%である実施例11～15は、保管性能が良好であるうえ、低温特性にも優れていた。

請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴムラテックス（A）と、バーサチック酸ビニルをモノマー単位として含むバーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）のエマルジョンであるバーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）と、を含有し、
- 前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）を構成する全モノマー単位に対する前記バーサチック酸ビニルの割合が、30～70質量％である、タイヤパンクシール剤。
- [請求項2] 前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）が、ポリビニルアルコールを含む乳化剤（b2）を含有し、
- 前記乳化剤（b2）の含有量が、前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）の固形分に対して、0.8～3.0質量％である、請求項1に記載のタイヤパンクシール剤。
- [請求項3] 前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂（b1）が、エチレン-酢酸ビニル-バーサチック酸ビニル共重合樹脂である、請求項1または2に記載のタイヤパンクシール剤。
- [請求項4] さらに、プロピレングリコール（C）を含有し、
- 前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）の固形分と前記プロピレングリコール（C）との質量比（B/C）が、0.1～1.1である、請求項1～3のいずれかに記載のタイヤパンクシール剤。
- [請求項5] 前記天然ゴムラテックス（A）の固形分と前記バーサチック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン（B）の固形分との質量比（A/B）が、90/10～40/60である、請求項1～4のいずれかに記載のタイヤパンクシール剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/10-3/12, B29C73/00-73/34, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-133432 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0024]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2013-40297 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0001], [0014] to [0015], [0031]; examples & WO 2013/024759 A1 & CN 103732714 A & KR 10-2014-0027555 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2014 (05.11.14)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2014 (18.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-6949 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0001], [0026] to [0028], [0080]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2011-26533 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0025] to [0028], [0075], [0089]; examples & US 2011/0144237 A1 & DE 102010030320 A & CN 101928414 A	1-5
A	WO 2010/150589 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0040] to [0045], [0080], [0089]; examples; claims 1 to 3 & JP 2011-26544 A & US 2011/0201722 A1 & CN 102414292 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/10-3/12, B29C73/00-73/34, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-133432 A（横浜ゴム株式会社）2013.07.08, 請求項 1-6、段落 0001、0024、実施例（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2013-40297 A（横浜ゴム株式会社）2013.02.28, 請求項 1-4、段落 0001、0014-0015、0031、実施例 & WO 2013/024759 A1 & CN 103732714 A & KR 10-2014-0027555 A	1-5
A	JP 2013-6949 A（横浜ゴム株式会社）2013.01.10, 請求項 1-5、段落 0001、0026-0028、0080、実施例（ファミリーなし）	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 孝一

4 V

9 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-26533 A (横浜ゴム株式会社) 2011. 02. 10, 請求項 1-8、段落 0001、0025-0028、0075、0089、実施例 & US 2011/0144237 A1 & DE 102010030320 A & CN 101928414 A	1-5
A	WO 2010/150589 A1 (横浜ゴム株式会社) 2010. 12. 29, 段落 0040-0045、0080、0089、実施例、請求項 1-3 & JP 2011-26544 A & US 2011/0201722 A1 & CN 102414292 A	1-5