

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-126529

(P2011-126529A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 0 C 11/00 (2006.01)	B 6 0 C 11/00 D	
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-284616 (P2010-284616)	(71) 出願人	590002976
(22) 出願日	平成22年12月21日 (2010.12.21)		ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー
(31) 優先権主張番号	12/643, 242		THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
(32) 優先日	平成21年12月21日 (2009.12.21)		アメリカ合衆国オハイオ州44316-0 001, アクロン, イースト・マーケット ・ストリート 1144
(33) 優先権主張国	米国 (US)		1144 East Market St reet, Akron, Ohio 443 16-0001, U. S. A.
		(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

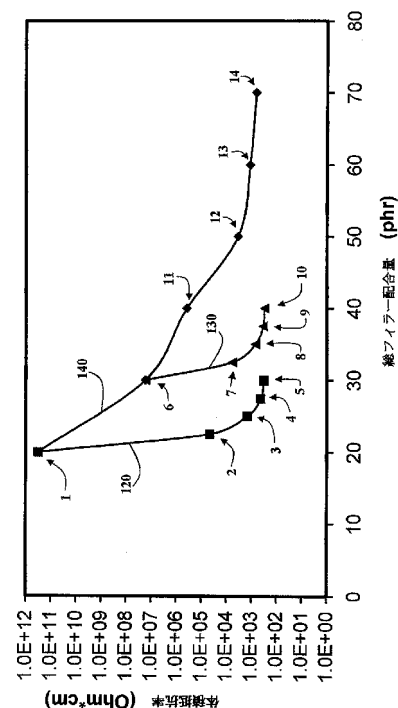
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有部品を有するタイヤ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 静電気の帯電を防止できる空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phrの沈降シリカ、40 phr未満のカーボンブラック、及び1～10 phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを混合し、該ゴムコンパウンドからタイヤトレッドを形成し、そして前記タイヤトレッドをタイヤに組み込むステップを含む。該タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTMD 257-98による測定で 1×10^9 ohm-cm未満である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空気入りタイヤにおける静電気の伝導法であって、

少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phr の沈降シリカ、40 phr 未満のカーボンブラック、及び1～10 phr の少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを混合し；

前記ゴムコンパウンドからタイヤトレッドを形成し；

前記タイヤトレッドをタイヤに組み込むステップを含み；そして

前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D 257-98 による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満であることを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

ゴムコンパウンドが1～2.5 phr のナノチューブを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ゴムコンパウンドがカーボンブラックを含まないことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

トレッドを含む空気入りタイヤであって、前記トレッドは、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phr の沈降シリカ、40 phr 未満のカーボンブラック、及び1～10 phr の少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを含み、

20

前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D 257-98 による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である空気入りタイヤ。

【請求項 5】

ゴムコンパウンドが1～2.5 phr のナノチューブを含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ含有部品を有するタイヤに関する。

30

【背景技術】

【0002】

低減された転がり抵抗、従って関連車輛の改良された燃費と、低減された発熱性、従ってタイヤ自体の改良された熱耐久性とを併せ持つタイヤを提供することが時に求められることもある。

【0003】

タイヤのそうした望ましい特性を促進するために、様々なタイヤゴム部品のヒステリシスを低減することが時に求められることもある。

タイヤ部品用の様々なゴム組成物のヒステリシスのそのような低減（例えばゴムの物理的リバウンド特性の低減）は、例えば、それらのカーボンブラックの含有量を、カーボンブラックの量を削減するか又は高表面積カーボンブラックを使用するか of the いずれかを通じて変更し、同時にシリカ補強材を増やすことによって達成できる。

40

【0004】

しかしながら、タイヤのゴム部品のカーボンブラック含有量を著しく削減すると、単にカーボンブラックの削減によってであれ、カーボンブラック補強材の相当部分をシリカ補強材で置き換えることによってであれ、各タイヤ部品の電気抵抗の増大、又は導電性の低下を促進することになる。このことは、特にゴム組成物のカーボンブラック含有量が浸透点（パーコレーションポイント(percolation point)、導電性が立ち上がる点）として知られている点を下回った場合、タイヤのビード部とそのトレッドの滑走面との間の静電気の通過に対する電気抵抗を著しく増大することになりかねない。

50

【0005】

そこで、カーボンブラック含有量は削減されているが、組成物をその浸透点以上に維持するために十分低い抵抗率を有するゴム組成物を得るのが有益であろう。

【発明の概要】

【0006】

本発明は、空気入りタイヤにおける静電気の伝導法に向けられる。該方法は、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phrの沈降シリカ、40 phr未満のカーボンブラック、及び1～10 phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを混合し；前記ゴムコンパウンドからタイヤトレッドを形成し；そして前記タイヤトレッドをタイヤに組み込むステップを含み、前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である。

10

【0007】

本発明はさらに、トレッドを含む空気入りタイヤにも向けられる。前記トレッドは、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phrの沈降シリカ、40 phr未満のカーボンブラック、及び1～10 phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを含み、前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

20

【図1】図1は、いくつかのゴムサンプルの体積抵抗率のグラフを示す。

【図2】図2は、いくつかのゴムサンプルの体積抵抗率のグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

空気入りタイヤにおける静電気の伝導法を開示する。該方法は、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phrの沈降シリカ、及び1～10 phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを混合し；前記ゴムコンパウンドからタイヤトレッドを形成し；そして前記タイヤトレッドをタイヤに組み込むステップを含み、前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である。

30

【0010】

さらに、トレッドを含む空気入りタイヤも開示する。前記トレッドは、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150 phrの沈降シリカ、及び1～10 phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを含み、前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である。

【0011】

ゴム組成物はカーボンナノチューブを含む。一態様において、該カーボンナノチューブは、3～15層の入れ子構造(nested structure)を有するカーボンナノチューブである。一態様において、該カーボンナノチューブは、5～20ナノメートルの範囲の外径と、2～6ナノメートルの範囲の内径を有しうる。一態様において、該カーボンナノチューブは1ミクロンより長い長さを有しうる。

40

【0012】

一態様において、カーボンナノチューブは、高純度、低分子量炭化水素から連続気相触媒反応で製造される。それらは、平行多層カーボンナノチューブである。該チューブの外径はおよそ10ナノメートルで、長さは10ミクロンを超える。製造されたままの状態では、カーボンナノチューブは一緒に絡み合っ塊状になっているが、当該技術分野で公知の様々な技術を用いてバラバラにすることができる。

【0013】

一態様において、ゴム組成物は、エラストマー100重量部あたり0.5～5重量部（

50

p h r) のカーボンナノチューブを含む。一態様において、ゴム組成物は 1 ~ 3 p h r のカーボンナノチューブを含む。

【0014】

適切な多層カーボンナノチューブは、Bayer 社から Bay tubes (登録商標) として、及び Hyperion Catalysis International 社から Fibril (登録商標) として市販されている。

【0015】

カーボンナノチューブを含むゴム組成物から製造されたトレッドを有するタイヤは、低い体積抵抗率を示し、静電気を伝導する良好な能力を示している。一態様において、ゴム組成物及びトレッドは、ASTM D 257-98 による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満の体積抵抗率を有する。一態様において、ゴム組成物及びトレッドは、ASTM D 257-98 による測定で $1 \times 10^5 \text{ ohm-cm}$ 未満の体積抵抗率を有する。

【0016】

該ゴム組成物は、オレフィン性不飽和を含有するゴム又はエラストマーを用いて使用される。“オレフィン性不飽和を含有するゴム又はエラストマー”又は“ジエン系エラストマー”という語句は、天然ゴムとその様々な生ゴム及び再生ゴム、並びに様々な合成ゴムの両方を含むものとする。本発明の記述において、“ゴム”及び“エラストマー”という用語は特に記載のない限り互換的に使用される。“ゴム組成物”、“配合ゴム”及び“ゴムコンパウンド”という用語は、様々な成分及び材料とブレンド又は混合されているゴムのことを言うのに互換的に使用され、そのような用語は、ゴム混合又はゴム配合分野の技術者には周知である。代表的な合成ポリマーは、ブタジエン及びその同族体及び誘導体、例えばメチルブタジエン、ジメチルブタジエン及びペンタジエンのホモ重合生成物、並びにブタジエン又はその同族体又は誘導体とその他の不飽和モノマーから形成されるようなコポリマーである。後者の中では、アセチレン類、例えばビニルアセチレン；オレフィン、例えばイソブチレン（イソプレンと共重合してブチルゴムを形成する）；ビニル化合物、例えばアクリル酸、アクリロニトリル（ブタジエンと重合して NBR を形成する）、メタクリル酸及びスチレン（後者の化合物はブタジエンと重合して SBR を形成する）のほか、ビニルエステル及び各種不飽和アルデヒド、ケトン及びエーテル、例えばアクロレイン、メチルイソプロペニルケトン及びビニルエチルエーテルが挙げられる。合成ゴムの具体例は、ネオプレン（ポリクロロプレン）、ポリブタジエン（シス-1, 4-ポリブタジエンを含む）、ポリイソプレン（シス-1, 4-ポリイソプレンを含む）、ブチルゴム、ハロブチルゴム、例えばクロロブチルゴム又はブロモブチルゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエンゴム、1, 3-ブタジエン又はイソプレンとスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートのようなモノマーとのコポリマー、並びにエチレン／プロピレンターポリマー（エチレン／プロピレン／ジエンモノマー（EPDM）としても知られる）、特にエチレン／プロピレン／ジシクロペンタジエンターポリマーなどである。使用できるゴムの追加の例は、アルコキシシリル末端官能化溶液重合ポリマー（SBR、PBR、IBR 及び SIBR）、ケイ素結合及びスズ結合星型分岐ポリマーなどである。好適なゴム又はエラストマーは、ポリイソプレン（天然又は合成）、ポリブタジエン及び SBR である。

【0017】

一側面において、ゴムは好ましくは、少なくとも二つのジエン系ゴムである。例えば、シス-1, 4-ポリイソプレンゴム（天然又は合成であるが、天然が好適である）、3, 4-ポリイソプレンゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエンゴム、乳化重合及び溶液重合由来のスチレン／ブタジエンゴム、シス 1, 4-ポリブタジエンゴム及び乳化重合により調製されたブタジエン／アクリロニトリルコポリマーなどの二つ以上のゴムの組合せが好適である。

【0018】

本発明の一側面において、約 20 ~ 約 28 パーセントの結合スチレンという比較的従来のスチレン含有量を有する乳化重合由来のスチレン／ブタジエン（E-SBR）、又は

一部の用途の場合、中～比較的高い結合スチレン含有量、すなわち約 28～約 45 パーセントの結合スチレン含有量を有する E-SBR が使用されうる。

【0019】

乳化重合により調製された E-SBR とは、スチレンと 1, 3-ブタジエンを水性エマルジョンとして共重合することを意味する。このようなことは当業者には周知である。結合スチレン含有量は、例えば、約 5～約 50 パーセントの間で変動しうる。一側面において、E-SBR は、アクリロニトリルも配合してターポリマーゴム、E-SBAR を形成してもよい。その場合の量は、ターポリマー中、例えば約 2～約 30 重量パーセントの結合アクリロニトリルである。

【0020】

乳化重合によって調製され、コポリマー中約 2～約 40 重量パーセントの結合アクリロニトリルを含有するスチレン/ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーゴムも、本発明で使用するためのジエン系ゴムと考えられる。

【0021】

溶液重合によって調製された SBR (S-SBR) は、典型的には、約 5～約 50、好ましくは約 9～約 36 パーセントの範囲の結合スチレン含有量を有する。S-SBR は、例えば、有機炭化水素溶媒の存在下、有機リチウム触媒作用によって都合よく製造することができる。

【0022】

一態様において、シス 1, 4-ポリブタジエンゴム (BR) が使用されうる。そのような BR は、例えば、1, 3-ブタジエンの有機溶液重合によって製造できる。BR は、少なくとも 90 パーセントのシス 1, 4-含有量を有することによって都合よく特徴付けられる。

【0023】

シス 1, 4-ポリイソプレン及びシス 1, 4-ポリイソプレン天然ゴムは、ゴム分野の技術者には周知である。

従来 of 慣行に従って本明細書中で使用されている “phr” という用語は、“100 重量部のゴム、又はエラストマーあたりの各材料の重量部” のことである。

【0024】

ゴム組成物は 70 phr までの加工油 (processing oil) も含みうる。加工油は、典型的にはエラストマーを増量するために使用されるエクステンダー油としてゴム組成物中に含めることができる。加工油は、ゴムの配合時にオイルを直接添加することによってゴム組成物に含めることもできる。使用される加工油は、エラストマー中に存在するエクステンダー油及び配合時に添加されるプロセスオイル (process oil) の両方を含みうる。適切なプロセスオイルは、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系、植物油、及び低 PCA オイル、例えば MES、TDAE、SRAE、及び重ナフテン系オイルを含む当該技術分野で公知の各種オイルなどである。適切な低 PCA オイルは、多環式芳香族含有量が IP346 法による測定で 3 重量パーセント未満のものを含む。IP346 法の手順は、Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products 及び British Standard 2000 Parts, 2003, 第 62 版、英国石油学会 (Institute of Petroleum) 出版に見つけることができる。

【0025】

ゴム組成物は約 60～約 150 phr のシリカを含みうる。別の態様では、80～120 phr のシリカが使用されうる。

ゴムコンパウンドに使用できる一般的に使用されるシリカ質顔料は、従来の焼成及び沈降シリカ質顔料 (シリカ) などである。一態様では沈降シリカが使用される。本発明で使用する従来のシリカ質顔料は、例えば、可溶性ケイ酸塩、例えばケイ酸ナトリウムの酸性化によって得られるような沈降シリカである。

【0026】

そのような従来シリカは、例えば、窒素ガスを使用して測定されるBET表面積を有することによって特徴付けることができる。一態様において、該BET表面積は1グラムあたり約40～約600平方メートルの範囲であろう。別の態様において、BET表面積は1グラムあたり約80～約300平方メートルの範囲であろう。表面積を測定するBET法は、Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Page 304 (1930)に記載されている。

【0027】

従来シリカは、約100～約400、あるいは約150～約300の範囲のジブチルフタレート(DBP)吸収値を有することによっても特徴付けることができる。

従来シリカは、例えば、電子顕微鏡による測定で0.01～0.05ミクロンの範囲の平均極限粒径を有することが期待されうるが、シリカ粒子はこれより小さい、又はおそらくは大きいサイズでもよい。

【0028】

様々な市販のシリカが使用できる。例えば、PPG Industries社からHi-Silの商標名で市販されている210、243などの表示名のシリカ；Rhodia社から例えばZ1165MP及びZ165GRの表示名で市販されているシリカ；及びDegussa AG社から例えばVN2及びVN3などの表示名で市販されているシリカなどであるが、ここでは単に例として挙げただけで、これらに限定されない。

【0029】

一般的に使用されているカーボンブラックは、従来フィラーとして使用できる。一態様において、カーボンブラックは40phr未満の量で使用される。別の態様では、20phr未満のカーボンブラックが使用される。別の態様では、10phr未満のカーボンブラックが使用される。一態様において、ゴム組成物はカーボンブラックを含まない。そのようなカーボンブラックの代表例は、N110、N121、N134、N220、N231、N234、N242、N293、N299、N315、N326、N330、N332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990及びN991などである。これらのカーボンブラックは、9～145g/kgの範囲のヨウ素吸収値及び34～150cm³/100gの範囲のDBP数を有している。

【0030】

その他のフィラーもゴム組成物に使用できる。例えば、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を含む粒状フィラー、米国特許第6,242,534号；6,207,757号；6,133,364号；6,372,857号；5,395,891号；又は6,127,488号に開示されているもの（これらに限定されない）を含む架橋粒状ポリマーゲル、及び米国特許第5,672,639号に開示されているもの（これに限定されない）を含む可塑化デンプン複合フィラー(plasticized starch composite filler)などであるが、これらに限定されない。そのようなその他のフィラーは、1～30phrの範囲の量で使用されうる。

【0031】

一態様において、ゴム組成物は従来の硫黄含有有機ケイ素化合物を含有しうる。適切な硫黄含有有機ケイ素化合物の例は、式：



のものである。上記式中、Zは、

【0032】

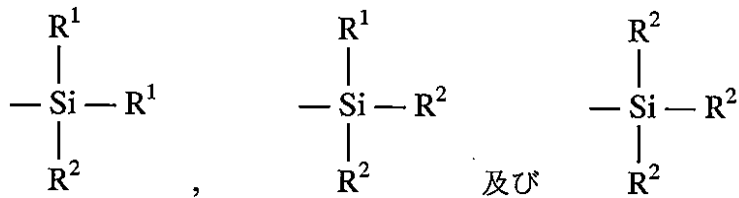
10

20

30

40

【化 1】



【0033】

〔式中、 R^1 は 1～4 個の炭素原子のアルキル基、シクロヘキシル又はフェニルであり； R^2 は 1～8 個の炭素原子のアルコキシ、又は 5～8 個の炭素原子のシクロアルコキシであり；Alk は 1～18 個の炭素原子の二価炭化水素であり、そして n は 2～8 の整数である〕からなる群から選ばれる。

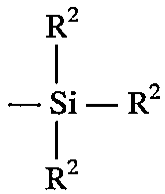
10

【0034】

一態様において、硫黄含有有機ケイ素化合物は、3, 3'-ビス（トリメトキシ又はトリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドである。一態様において、硫黄含有有機ケイ素化合物は、3, 3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド及び／又は 3, 3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドである。従って、式 I に関しては、Z は、

【0035】

【化 2】



20

【0036】

〔式中、 R^2 は 2～4 個の炭素原子、あるいは 2 個の炭素原子のアルコキシであり；Alk は 2～4 個の炭素原子、あるいは 3 個の炭素原子の二価炭化水素であり；そして n は 2～5、あるいは 2 又は 4 の整数である〕でありうる。

【0037】

別の態様において、適切な硫黄含有有機ケイ素化合物は、米国特許第 6, 608, 125 号に開示されている化合物を含む。一態様において、硫黄含有有機ケイ素化合物は、3-（オクタノイルチオ）-1-プロピルトリエトキシシラン、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で、Momentive Performance Materials 社から N X T（登録商標）として市販されている。

30

【0038】

別の態様において、適切な硫黄含有有機ケイ素化合物は、米国特許公開第 2003/0130535 号に開示されている化合物を含む。一態様において、硫黄含有有機ケイ素化合物は、Degussa 社製の Si-363 である。

40

【0039】

ゴム組成物中の硫黄含有有機ケイ素化合物の量は、使用されるその他の添加剤の量に応じて変動するであろう。一般的に言えば、該化合物の量は 0.5～20 phr の範囲であろう。一態様において、該量は 1～10 phr の範囲であろう。

【0040】

当業者であれば、ゴム組成物は、ゴム配合分野で一般的に知られている方法によって配合されることになることは容易に分かるはずである。例えば、様々な硫黄-加硫可能成分ゴムを、一般的に使用されている様々な添加剤材料、例えば、硫黄供与体、硬化補助剤、例えば活性化剤及び遅延剤及び加工添加剤、例えばオイル、粘着付与樹脂を含む樹脂及び可塑剤、フィラー、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤及びオゾン劣化防止剤

50

及びしゃく解剤と混合する。当業者には分かる通り、硫黄加硫可能(sulfur vulcanizable)材料及び硫黄－加硫化(sulfur-vulcanized)材料（ゴム）の意図する使用に応じて、上記添加剤は選択され、従来量で一般的に使用される。硫黄供与体の代表例は、元素硫黄（遊離硫黄）、アミンジスルフィド、ポリマー性ポリスルフィド及び硫黄オレフィン付加物などである。一態様において、硫黄－加硫剤は元素硫黄である。硫黄－加硫剤は、0.5～8 phrの範囲、あるいは1.5～6 phrの範囲の量で使用されうる。粘着付与樹脂の典型的な量は、使用される場合、約0.5～約10 phr、通常約1～約5 phrを構成する。加工補助剤の典型的な量は、約1～約50 phrを構成する。抗酸化剤の典型的な量は、約1～約5 phrを構成する。代表的抗酸化剤は、例えばジフェニル-p-フェニレンジアミン及びその他、例えばThe Vanderbilt Rubber Handbook（1978）、344～346ページに開示されているものであろう。オゾン劣化防止剤の典型的な量は、約1～約5 phrを構成する。脂肪酸の典型的な量は、使用される場合、ステアリン酸などでありうるが、約0.5～約3 phrを構成する。酸化亜鉛の典型的な量は、約2～約5 phrを構成する。ワックスの典型的な量は、約1～約5 phrを構成する。微晶質ワックス（マイクロワックス）が使用されることが多い。しゃく解剤の典型的な量は、約0.1～約1 phrを構成する。典型的なしゃく解剤は、例えば、ペンタクロロチオフェノール及びジベンズアミドジフェニルジスルフィドであらう。

10

【0041】

促進剤は、加硫に要する時間及び／又は温度を制御するため、及び加硫物の性質を改良するために使用される。一態様において、単一促進剤系、すなわち一次促進剤が使用されうる。一次促進剤（一つ又は複数）は、約0.5～約4、あるいは約0.8～約1.5 phrの範囲の総量で使用されうる。別の態様では、活性化及び加硫物の性質を改良するために、一次及び二次促進剤の組合せが使用されうる。その場合、二次促進剤は少量、例えば約0.05～約3 phr使用される。これらの促進剤の組合せは、最終的性質に対して相乗効果をもたらすことが期待され、いずれかの促進剤を単独で使用して製造されたものよりもいくらか良好である。さらに、標準的な加工温度には影響されないが、通常に加硫温度で満足のいく硬化をもたらす遅延作用促進剤を使用することもできる。加硫遅延剤も使用できる。本発明に使用されうる適切なタイプの促進剤は、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオウレア、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、ジチオカルバメート及びキサンテートである。一態様において、一次促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤を使用する場合、二次促進剤は、グアニジン、ジチオカルバメート又はチウラム化合物であらう。

20

30

【0042】

ゴム組成物の混合は、ゴム混合分野の技術者に公知の方法によって達成できる。例えば、成分は典型的には少なくとも二つの段階、すなわち、少なくとも一つのノンプロダクティブ段階とそれに続くプロダクティブ混合段階で混合される。硫黄－加硫剤を含む最終硬化剤は典型的には最終段階で混合される。この段階は従来、“プロダクティブ”混合段階と呼ばれ、そこでは混合が典型的にはその前のノンプロダクティブ混合段階（一つ又は複数）の混合温度より低い温度、又は極限温度で行われる。“ノンプロダクティブ”及び“プロダクティブ”混合段階という用語は、ゴム混合分野の技術者にはよく知られている。ゴム組成物は、熱機械的混合ステップに付してもよい。熱機械的混合ステップは、一般的に、ミキサー又は押出機内で、ゴムの温度を140℃～190℃にするのに適切な時間、機械的作業をすることを含む。熱機械的作業の適切な時間は、運転条件、並びに成分の体積及び性質に応じて変動する。例えば、熱機械的作業は1～20分であらう。

40

【0043】

当該ゴム組成物は、タイヤの様々なゴム部品に組み込むことができる。例えば、ゴム部品は、トレッド（トレッドキャップ及びトレッドベースを含む）、サイドウォール、アベックス、チェーファー、サイドウォールインサート、ワイヤコート又はインナーライナーでありうる。

【0044】

50

本発明の空気入りタイヤは、レース用タイヤ、乗用車用タイヤ、航空機用タイヤ、農業用、土工機械（ブルドーザーなど）用、オフロード用、トラック用タイヤなどでありうる。一態様において、タイヤは乗用車又はトラック用タイヤである。タイヤはラジアルでもバイアスでもよい。

【0045】

本発明の空気入りタイヤの加硫は、一般的に約100℃～200℃の範囲の従来温度で実施される。一態様において、加硫は約110℃～180℃の範囲の温度で実施される。成形機又は金型内での加熱、過熱蒸気又は熱風での加熱といった通常の加硫プロセスのいずれでも使用できる。そのようなタイヤは、当業者に知られている及び容易に明らかな様々な方法によって構築、成形(shaped)、成型(molded)及び硬化できる。

10

【0046】

本発明を以下の非制限的实施例によってさらに説明する。

【実施例】

【0047】

実施例 1

本実施例では、カーボンブラック含有ゴム組成物に多層カーボンナノチューブを添加することの効果を示す。ゴムサンプルは、二段階混合法を用い、表1に示された基本配合で製造した。カーボンブラック及びカーボンナノチューブの量は、表2に示されているように変動させた。

【0048】

20

サンプルをASTM D257-98に従って電気抵抗率について試験した。結果を図1に示す。

【0049】

【表1】

表1

ノンプロダクティブ混合段階

天然ゴム	100
カーボンブラック	表2のように変動
劣化防止剤	1
プロセスオイル	2
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	0.5
カーボンナノチューブ ¹	表2のように変動

30

プロダクティブ混合段階

劣化防止剤	2.5
促進剤	1.35
硫黄	1.75
遅延剤	0.1

40

¹ Bayer 社製 Baytubes®

【0050】

図1を参照する。ライン120は、20phrのカーボンブラックを含有する組成物に2.5～10phrのカーボンナノチューブを添加すると（データ点1～5はサンプル1～5に対応）、30phr未満の総フィラー配合で低い体積抵抗率が得られたことを示している。同様の結果が、30phrのカーボンブラックを含有する組成物（データ点6～10はサンプル6～10に対応）についてのライン130によっても示されている。これとは対照的に、ライン140によって示されているように、カーボンブラックのみを含有する組成物の場合、同等の低い体積抵抗率は、70phrまでの総フィラー配合でしか達

50

成されない（データ点 1 1 ～ 1 4 はサンプル 1 1 ～ 1 4 に対応）。

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

表 2

<u>サンプル番号</u>	<u>カーボンナノチューブ, phr</u>	<u>カーボンブラック, phr</u>
1	0	20
2	2.5	20
3	5	20
4	7.5	20
5	10	20
6	0	30
7	2.5	30
8	5	30
9	7.5	30
10	10	30
11	0	40
12	0	50
13	0	60
14	0	70

10

20

【 0 0 5 2 】

実施例 2

本実施例では、カーボンブラックとシリカ含有ゴム組成物に多層カーボンナノチューブを添加することの効果を示す。ゴムサンプルは、多段階混合法を用い、表 3 に示された基本配合で製造した。カーボンブラック、シリカ及びカーボンナノチューブの量は、表 4 に示されているように変動させた。

【 0 0 5 3 】

サンプルを A S T M D 2 5 7 - 9 8 に従って電気抵抗率について試験した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

30

【表 3】

表 3

ノンプロダクティブ混合段階

天然ゴム	90
ポリブタジエン	10
カーボンブラック	表 4 のように変動
シリカ	表 4 のように変動
シランカップリング剤	表 4 のように変動
ワックス	1.5
劣化防止剤	1
プロセスオイル	2
酸化亜鉛	2
ステアリン酸	2
カーボンナノチューブ ²	表 4 のように変動

10

プロダクティブ混合段階

劣化防止剤	1
促進剤	1.45
硫黄	2.4

20

² Hyperion Catalysis International 社製 Fibril®カーボンナノチューブ

【0055】

【表 4】

表 4

サンプル番号	カーボンブラック		シリカ		シラン		ナノチューブ	
	phr	vol %	phr	phr	phr	vol%	phr	vol%
15	20	8.15	20	3.2	0	0		
16	20	8.11	20	3.2	1.23	0.5		
17	20	8.07	20	3.2	2.48	1		
18	20	8.03	20	3.2	3.74	1.5		
19	20	7.99	20	3.2	5.01	2		
20	23	9.14	23	3.68	0	0		
21	23	9.09	23	3.68	1.26	0.5		
22	23	9.05	23	3.68	2.54	1		
23	23	9.00	23	3.68	3.83	1.5		
24	23	8.95	23	3.68	5.14	2		
25	26	10.07	26	4.16	0	0		
26	26	10.02	26	4.16	1.3	0.5		
27	26	9.97	26	4.16	2.61	1		
28	26	9.92	26	4.16	3.93	1.5		
29	26	9.87	26	4.16	5.27	2		

30

40

【0056】

今度は図 2 を参照すると、体積抵抗率に対して図 1 で観察されたのと同様の効果が観察されている。ライン 150 は、20 phr のカーボンブラックと 20 phr のシリカを含有する組成物に 0～2 重量パーセントのカーボンナノチューブを添加すると（データ点 15～19 はサンプル 15～19 に対応）、10 体積パーセント未満の総カーボンブラックとカーボンナノチューブで低い体積抵抗率が得られたことを示している。同様の結果が、23 phr のカーボンブラックと 23 phr のシリカを含有する組成物（データ点 20～

50

24はサンプル20～24に対応) についてのライン160、及び26phrのカーボンブラックと26phrのシリカを含有する組成物(データ点25～29はサンプル25～29に対応) についてのライン170によって示されている。

【0057】

本発明を説明する目的で、一定の代表的態様及び詳細を示してきたが、当業者には、本発明の精神又は範囲から離れることなく様々な変形及び変更がなされうことは明白であろう。

〔本発明の態様〕

〔1〕 空気入りタイヤにおける静電気の伝導法であって、

少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150phrの沈降シリカ、40phr未満のカーボンブラック、及び1～10phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを混合し；

前記ゴムコンパウンドからタイヤトレッドを形成し；

前記タイヤトレッドをタイヤに組み込むステップを含み；そして

前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である方法。

【0058】

〔2〕 カーボンナノチューブが少なくとも10ミクロンの長さを有する、1に記載の方法。

〔3〕 ゴムコンパウンドが1～5phrのナノチューブを含む、1又は2に記載の方法。

【0059】

〔4〕 ゴムコンパウンドが1～2.5phrのナノチューブを含む、1～3のいずれかに記載の方法。

〔5〕 ゴムコンパウンドが20phr未満のカーボンブラックを含む、1～4のいずれかに記載の方法。

【0060】

〔6〕 ゴムコンパウンドが10phr未満のカーボンブラックを含む、1～5のいずれかに記載の方法。

〔7〕 ゴムコンパウンドがカーボンブラックを含まない、1～6のいずれかに記載の方法。

【0061】

〔8〕 タイヤトレッドの体積抵抗率がASTM D257-98による測定で $1 \times 10^5 \text{ ohm-cm}$ 未満である、1～7のいずれかに記載の方法。

〔9〕 ゴムコンパウンドが80～120phrのシリカを含む、1～8のいずれかに記載の方法。

【0062】

〔10〕 トレッドを含む空気入りタイヤであって、前記トレッドは、少なくとも一つのジエン系ゴム、60～150phrの沈降シリカ、40phr未満のカーボンブラック、及び1～10phrの少なくとも5ミクロンの長さを有するカーボンナノチューブを含むゴムコンパウンドを含み、

前記タイヤトレッドの体積抵抗率は、ASTM D257-98による測定で $1 \times 10^9 \text{ ohm-cm}$ 未満である空気入りタイヤ。

【0063】

〔11〕 カーボンナノチューブが少なくとも10ミクロンの長さを有する、10に記載の空気入りタイヤ。

〔12〕 ゴムコンパウンドが1～5phrのナノチューブを含む、10又は11に記載の空気入りタイヤ。

【0064】

〔13〕 ゴムコンパウンドが1～2.5phrのナノチューブを含む、10～12の

10

20

30

40

50

いずれかに記載の空気入りタイヤ。

[14] ゴムコンパウンドが20 phr未満のカーボンブラックを含む、10～13のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【0065】

[15] ゴムコンパウンドが10 phr未満のカーボンブラックを含む、10～14のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[16] ゴムコンパウンドがカーボンブラックを含まない、10～15のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

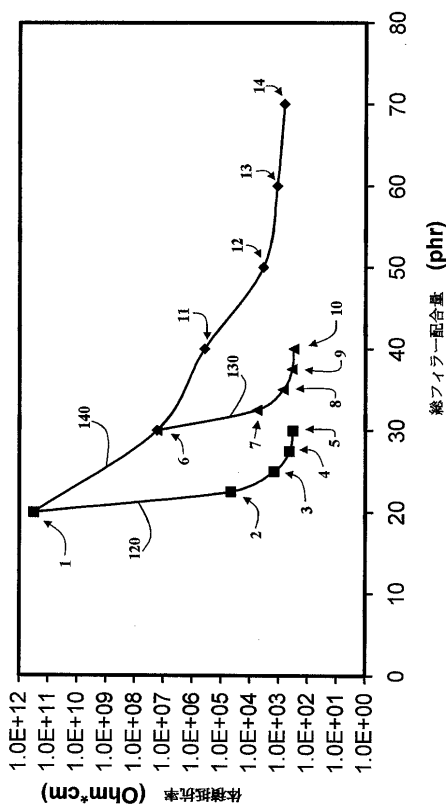
【0066】

[17] タイヤトレッドの体積抵抗率がASTM D257-98による測定で $1 \times 10^5 \text{ ohm-cm}$ 未満である、10～16のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

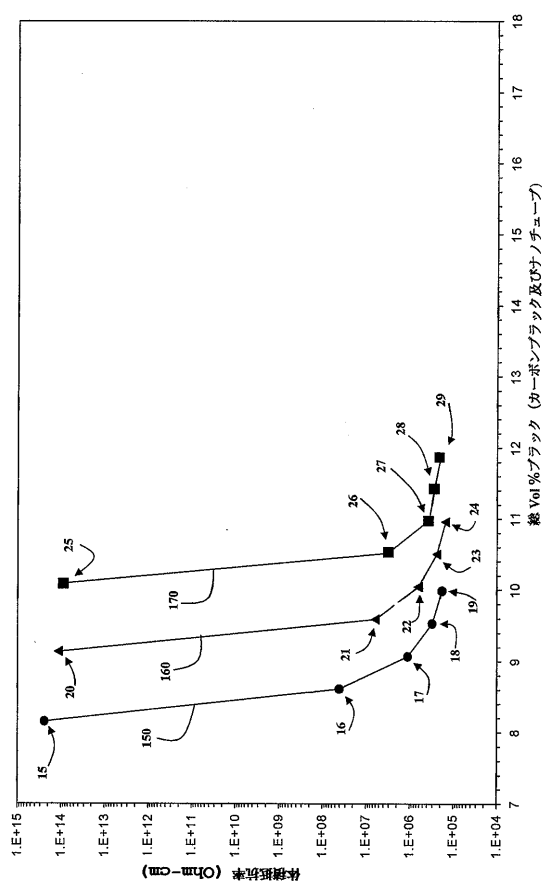
[18] ゴムコンパウンドが80～120 phrのシリカを含む、10～17のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男
- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
- (72)発明者 フランク・シュミット
ルクセンブルク国 7782 ビッセン, アン・デル・ユエヒト 12
- (72)発明者 ジョージス・マルセル・ヴィクター・ティーレン
ルクセンブルク国 4995 シュワイウレ, リュ・グラン デュシェス シャルロット 49
- (72)発明者 ニコラ・コンスタンティーニ
ルクセンブルク国 1260 ルクセンブルク, リュ・ドゥ・ボンネヴォワ 20
- (72)発明者 ジョルジョ・アゴスティーニ
ルクセンブルク国 7733 コルマールーベルグ, ルート・ドゥ・ルクセンブルク 7
- (72)発明者 イザベル・レア・ルイス・マリー・ランベール
ベルギー国 6700 アルロン, リュ・ドゥ・ヴィヴィル 58
- (72)発明者 リチャード・マイケル・ドシドッキー
アメリカ合衆国オハイオ州44266, ラヴェンナ, ワシントン・ストリート 6182
- (72)発明者 ラリー・アシュリー・ゴードン
アメリカ合衆国オハイオ州44312, アクロン, アイアンウッド・ドライブ 2892
- (72)発明者 シャオピン・ヤーン
アメリカ合衆国オハイオ州44241, ストリーツボロ, クリスタル・コート 8915
- (72)発明者 ブルース・レイモンド・ハーン
アメリカ合衆国オハイオ州44210, ハドソン, ダロウ・ロード 6881
- (72)発明者 レベッカ・リー・ダンド
アメリカ合衆国オハイオ州44685, ユニオンタウン, キング・ドライブ 1759
- (72)発明者 ジョン・ユージーン・ヴァーナー
アメリカ合衆国オハイオ州ノートン, フェアランド・ロード 5101
- (72)発明者 レスリー・アレン・ハラー
アメリカ合衆国オハイオ州45121, ジョージタウン, ケンウッド・アベニュー 401, ユニ
ット シー

【外国語明細書】
2011126529000001.pdf