



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 30 012 T2 2004.11.25

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 879 848 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 30 012.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP97/03308

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 941 194.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/048264

(86) PCT-Anmeldetag: 19.09.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.12.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 25.11.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.11.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08L 7/00

C08L 9/00, C08K 13/02, B60C 1/00

(30) Unionspriorität:

31939996 29.11.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

ARAKI, Shunji, Tokyo 187, JP; YANAGISAWA, Kazuhiro, Tokyo 187, JP; MOTOFUSA, Shinichi, Tokyo 187, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: KAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNG UND DARAUS HERGESTELLTE REIFEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, die Silica und ein Silan-Kupplungsmittel umfasst, und einen Luftreifen, der unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung hergestellt wurde, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, bei welchem die Vernetzungsreaktion (d. h. Gelierung) eines Polymers infolge eines Silan-Kupplungsmittels während dem Vermischen bei hoher Temperatur von 150°C oder mehr unterdrückt wird, so dass die Umsetzung von Silica und dem Silan-Kupplungsmittel wirksam ohne Verschlechterung in der Verarbeitbarkeit fortschreitet.

**[0002]** Bisher wurde Ruß als verstärkender Füllstoff für Kautschuk verwendet, weil Ruß eine größere Verstärkung bietet und eine bessere Abriebfestigkeit als andere Füllstoffe. In der letzten Zeit wird wegen der sozialen Anforderungen, Energie zu sparen und Ressourcen zu schonen, insbesondere den Treibstoffverbrauch von Kraftfahrzeugen zu reduzieren, auch eine Abnahme des Wärmeaufbaus (heat buildup) von Kautschukzusammensetzungen gefordert.

**[0003]** Um den Wärmeaufbau von Kautschukzusammensetzungen unter Verwendung von Ruß zu verringern, wird die Verwendung einer geringen Menge Ruß oder von Ruß mit einer großen Partikelgröße in Betracht gezogen. Es ist jedoch gut bekannt, dass bei beiden Verfahren die Verringerung des Wärmeaufbaus in einer widersprüchlichen Beziehung zu der Erhöhung der Verstärkung und Abriebfestigkeit einer Kautschukzusammensetzung steht.

**[0004]** Andererseits ist Silica als Füllstoff bekannt, welcher einen verringerten Wärmeaufbau einer Kautschukzusammensetzung bietet, und Anmeldungen für viele Patente, beispielsweise die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. Hei-3-252431 wurden folglich eingereicht.

**[0005]** Silicapartikel neigen jedoch infolge der Wasserstoffbindung von Silanolgruppen, welche funktionelle Gruppen auf den Oberflächen der Silicapartikel sind, zum Zusammenkleben. Zur Verbesserung der Dispersion von Silicapartikeln in Kautschuk muss die Mischzeit erhöht werden. Wenn die Dispersion von Silicapartikeln in Kautschuk ungenügend ist, tritt das Problem auf, dass die Verarbeitbarkeit bei Verfahrensschritten, wie beispielsweise der Extrusion und dergleichen sich infolge der Erhöhung der Mooney-Viskosität verschlechtert.

**[0006]** Darüber hinaus sind die Oberflächen der Silicapartikel sauer. Folglich gibt es die Probleme, dass basische Substanzen, die als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet werden, absorbiert werden, so dass die Vulkanisation nicht ausreichend durchgeführt wird und ein ausreichender Elastizitätsmodul nicht erhalten wird.

**[0007]** Um diese Probleme zu lösen, wurden unterschiedliche Typen von Silan-Kupplungsmitteln entwickelt. Beispielsweise ist die Verwendung eines Silica-Silan-Kupplungsmittels als Verstärkungsmaterial offenbart in der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung Nr. Sho-51-20208. Als Silan-Kupplungsmittel wird Si69 (Handelsname), welches von Degussa AG, einer deutschen Firma, hergestellt wird und eine durch die folgende Formel wiedergegebene Struktur besitzt, weithin verwendet:



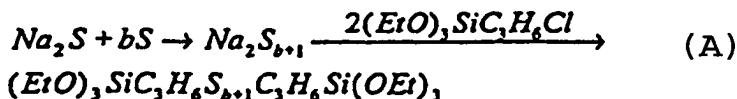
worin a eine positive Zahl von 1 bis 9 bedeutet. Hier ist das Silan-Kupplungsmittel eine Mischung, in welcher a eine Zahl von 1 bis 9 ist, in der die durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen normalerweise etwa 4 ist und die eine relativ große Menge eines hohen Polysulfid-Silans enthält, in welchem a eine Zahl von 5 oder größer ist.

**[0008]** Wenn jedoch die Mischtemperatur des Kautschuks niedrig ist, wird mit diesem Typ Silan-Kupplungsmittel ein ausreichender Verstärkungseffekt nicht erhalten. Darüber hinaus wird das Silan-Kupplungsmittel hydrolysiert und das erzeugte Ethanol verdampft nicht ausreichend und verdampft während der Extrusion. Folglich besteht der Nachteil, dass sich Blasen bilden. Andererseits wird die Verstärkungseigenschaft verbessert, wenn das Mischen bei hohen Temperaturen von 150°C durchgeführt wird. Als Nachteil findet jedoch beim Mischen eine durch das Silan-Kupplungsmittel verursachte Gelierung des Polymers statt und die Mooney-Viskosität erhöht sich. Somit besteht ein Problem darin, dass die Verarbeitung in späteren Stufen schwierig wird.

**[0009]** Folglich wurde als Ergebnis von Studien, welche von den Erfindern an einem Silan-Kupplungsmittel durchgeführt wurden, welches geeignet ist für das Mischen bei hoher Temperatur, gefunden, dass es, um die Gelierung des Polymers zu verhindern, notwendig ist, den Gehalt von hohem Polysulfid-Silan, wie beispiels-

weise Pentasulfid-Silan, Heptasulfid-Silan, Hexasulfid-Silan und dergleichen im Polysulfid-Silan zu verringern.

**[0010]** Wenn jedoch der Schwefelgehalt im Polysulfid-Silan einfach gemäß der folgenden Reaktionsformel (A) geändert wird:



(worin Et eine Ethylgruppe bedeutet), wird die gesamte Verteilung der Zahl von Schwefel verschoben und der Gehalt an Disulfid-Silan, welches eine schwache Kupplungswirkung besitzt, erhöht sich. Folglich wird ein Verfahren zur selektiven Entfernung von hohem Polysulfid-Silan benötigt.

**[0011]** Die Aufmerksamkeit wird auch auf die Offenbarung der US-3978103 A gelenkt.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung und einen Luftreifen unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, wobei hohes Polysulfid-Silan, wie beispielsweise Pentasulfid-Silan, Heptasulfid-Silan, Hexasulfid-Silan und dergleichen verlässlich und selektiv entfernt wird, und wobei, wenn ein auf diese Weise erhaltenes Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit einem Silica-komponierten Kautschuk gemischt wird, die Vernetzungsreaktion eines Polymers bei hohen Temperaturen von 150°C oder darüber unterdrückt wird, Gelierung des Polymers kaum auftritt und ein guter Kupplungseffekt erhalten wird.

**[0013]** Im Ergebnis gewissenhafter Studien, um die obigen Ziele zu erreichen, haben die Erfinder die folgenden Ergebnisse gefunden. Und zwar wird eine dreiwertige Phosphorverbindung, wie beispielsweise ein Phosphin oder ein Phosphit zu der Polysulfid-Silan-Mischung gegeben, welche durch die folgende allgemeine Formel (1) wiedergegeben ist, in welche 1 bis 9 Schwefelatome eingeschlossen sind und die durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen mehr als 2 ist. Die Phosphorverbindung reagiert selektiv mit dem hohen Polysulfid-Silan und ein Teil des Schwefels wird vom Polysulfid-Silan devulkanisiert. Folglich wird eine Polysulfid-Silan-Mischung erhalten, welche durch die folgende allgemeine Formel (2) wiedergegeben wird, und in welcher der Gehalt an hohem Polysulfid-Silan, wie beispielsweise Pentasulfid-Silan, Heptasulfid-Silan und Hexasulfid-Silan verringert ist. Die, wie oben beschrieben, erhaltene Polysulfid-Silan-Mischung kann geeignet als Silan-Kupplungsmittel für einen Silica-komponierten Kautschuk verwendet werden, und insbesondere kann die Vernetzungsreaktion eines Polymers infolge eines Silan-Kupplungsmittels beim Mischen bei hohen Temperaturen von 150°C oder mehr unterdrückt werden. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Basis der obigen Beschreibung.

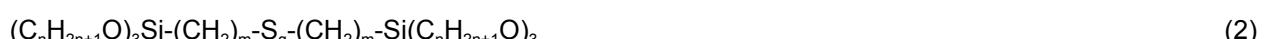
**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung zur Verfügung, welches die folgenden Schritte umfasst:

(a) Herstellen eines Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der folgenden allgemeinen Formel (1):



(worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, m eine ganze Zahl von 1 bis 9 bedeutet, p eine durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl größer als 2 bedeutet);

(b) Umsetzen des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der allgemeinen Formel (1) mit einer dreiwertigen Phosphorverbindung, wodurch die Zahl von Schwefelatomen in einem Polysulfidteil des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels verringert wird und ein Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der folgenden allgemeinen Formel (2) erhalten wird:



(worin n und m dieselben wie oben sind, q eine durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl kleiner als p bezeichnet); und

(c) Vermischen einer Kautschukkomponente, die mindestens einen Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk und synthetischen Kautschuktypen auf Dienbasis umfasst, von 10 bis 85 Gew.-Teilen Silica pro 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente, sowie des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% der Silicamenge.

**[0015]** Gemäß bevorzugten Merkmalen der vorliegenden Erfindung

– ist die Kautschukkomponente zusätzlich vermischt mit 80 Gew.-Teilen oder weniger Ruß als verstärken-

dem Füllstoff pro 100 Gew.-Teile der Kautschukkomponente;

– ist die dreiwertige Phosphorverbindung mindestens ein Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphinverbindungen und Phosphitverbindungen;

– ist der Gehalt an Disulfid-Silan in dem Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2) weniger als 80%, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, und der Gehalt eines Polysulfid-Silans, welches genauso viele wie oder mehr Schwefelatome als Pentasulfid-Silan besitzt, ist 30% oder weniger, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt;

– ist der Gehalt eines Disulfid-Silans in dem Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2) 60% oder weniger, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, und der Gehalt eines Polysulfid-Silans, welches genauso viele wie oder mehr Schwefelatome als Pentasulfid-Silan besitzt, ist 25% oder weniger, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt;

– ist die durchschnittliche Zahl q von Schwefelatomen in dem Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2) eine positive Zahl von 2,5 bis 3.

**[0016]** Die Erfindung stellt in einem weiteren Aspekt einen Luftreifen zur Verfügung, welcher hergestellt wurde unter Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kautschukzusammensetzung für den Profilgummi.

**[0017]** In der folgenden Beschreibung wird auf die beigefügte Zeichnung Bezug genommen, in der

**[0018]** **Fig.** 1 ein Graph ist, welcher den Zusammenhang zwischen der Mooney-Viskosität (Kennzahl) und der Wärmeaufbaueigenschaft (Kennzahl) in den Beispielen 1 bis 10 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8, die später beschrieben werden, zeigt.

**[0019]** Ausführungsformen, um die vorliegende Erfindung in die Praxis umzusetzen, sind nachfolgend ausführlich beschrieben.

**[0020]** Als erfindungsgemäße Kautschukkomponente können Naturkautschuk (natural rubber, NR) und synthetische Kautschuktypen allein oder als Mischung von zwei oder mehr Kautschuktypen verwendet werden. Beispiele des synthetischen Kautschuks schließen synthetischen Polyisoprenkautschuk (polyisoprene rubber, IR), Polybutadienkautschuk (polybutadiene rubber, BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (styrene-butadiene rubber, SBR) und dergleichen ein.

**[0021]** Das erfindungsgemäß verwendete Silica ist vorzugsweise beispielsweise synthetisches Kieselsäuregel. Das erfindungsgemäß verwendete Silica ist jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0022]** Die verwendete Silicamenge ist 10 bis 85 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Kautschukkomponente von oben. Wenn die verwendete Silicamenge weniger als 10 Gew.-Teile ist, verschlechtert sich die Verstärkungseigenschaft. Andererseits verschlechtert sich, wenn die verwendete Silicamenge 85 Gew.-Teile übersteigt, die Verarbeitbarkeit, wie beispielsweise die Verarbeitbarkeit beim Aufwärmen und der Extrusion. Im Hinblick auf die Eigenschaft eines geringen Wärmeaufbaus und der Verarbeitbarkeit ist die verwendete Silicamenge vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-Teile.

**[0023]** Als nächstes wird das erfindungsgemäß verwendete Silan-Kupplungsmittel ausführlicher beschrieben.

**[0024]** In der vorliegenden Erfindung wird die zu devulkanisierende Polysulfid-Silan-Mischung durch die folgende allgemeine Formel (1) wiedergegeben:

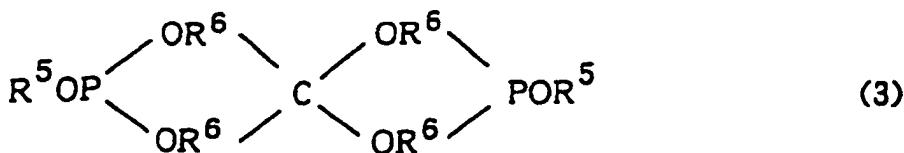


worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und m eine ganze Zahl von 1 bis 9 bedeutet. Ferner bedeutet p eine durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl von größer als 2, und vorzugsweise bedeutet p eine positive Zahl von 2,2 bis 9.

**[0025]** Die Mischung umfasst ein Sulfid-Silan, in welchem die Zahl von Schwefelatomen 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 8 ist. Beispielsweise kann eine Mischung, die erhalten wurde durch geeignete Auswahl der Schwefelmenge, gleich dem zuvor beschriebenen Wert von p gemäß dem Verfahren ähnlich der Reaktionsformel (A) von oben als die Polysulfid-Silan-Mischung verwendet werden.

**[0026]** Als dreiwertige Phosphorverbindung, welche zur Umsetzung mit dem zuvor beschriebenen Polysul-

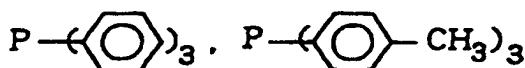
fid-Silan verwendet wird, kann eine Phosphinverbindung, wie beispielsweise  $P(NR^1R^2)_3$  oder  $P(R^3)_3$  und eine Phosphitverbindung, wie beispielsweise  $P(OR^4)_3$  oder eine durch folgende Formel (3) wiedergegebene Verbindung verwendet werden.



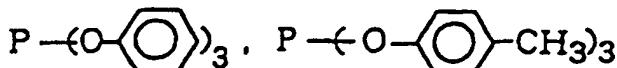
worin  $R^1$  bis  $R^5$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, wie beispielsweise eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe und eine Aralkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist. Ferner kann als eine substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe beispielsweise eine Halogen-substituierte Verbindung verwendet werden.

**[0027]** Unter diesen wird ein  $P(R^3)_3$ -Typ, in welchem R keine Wasserstoffatome einschließt, vorzugsweise als eine Phosphinverbindung verwendet.

**[0028]** Beispiele einer bevorzugten Phosphinverbindung sind wie folgt:  
 $P(CH_3)_3$ ,  $P(C_2H_5)_3$ ,  $P(C_3H_7)_3$ ,  $P(C_4H_9)_3$ ,  $P(C_6H_{13})_3$ ,  $P(C_8H_{17})_3$ ,  $P(C_{11}H_{23})_3$ ,



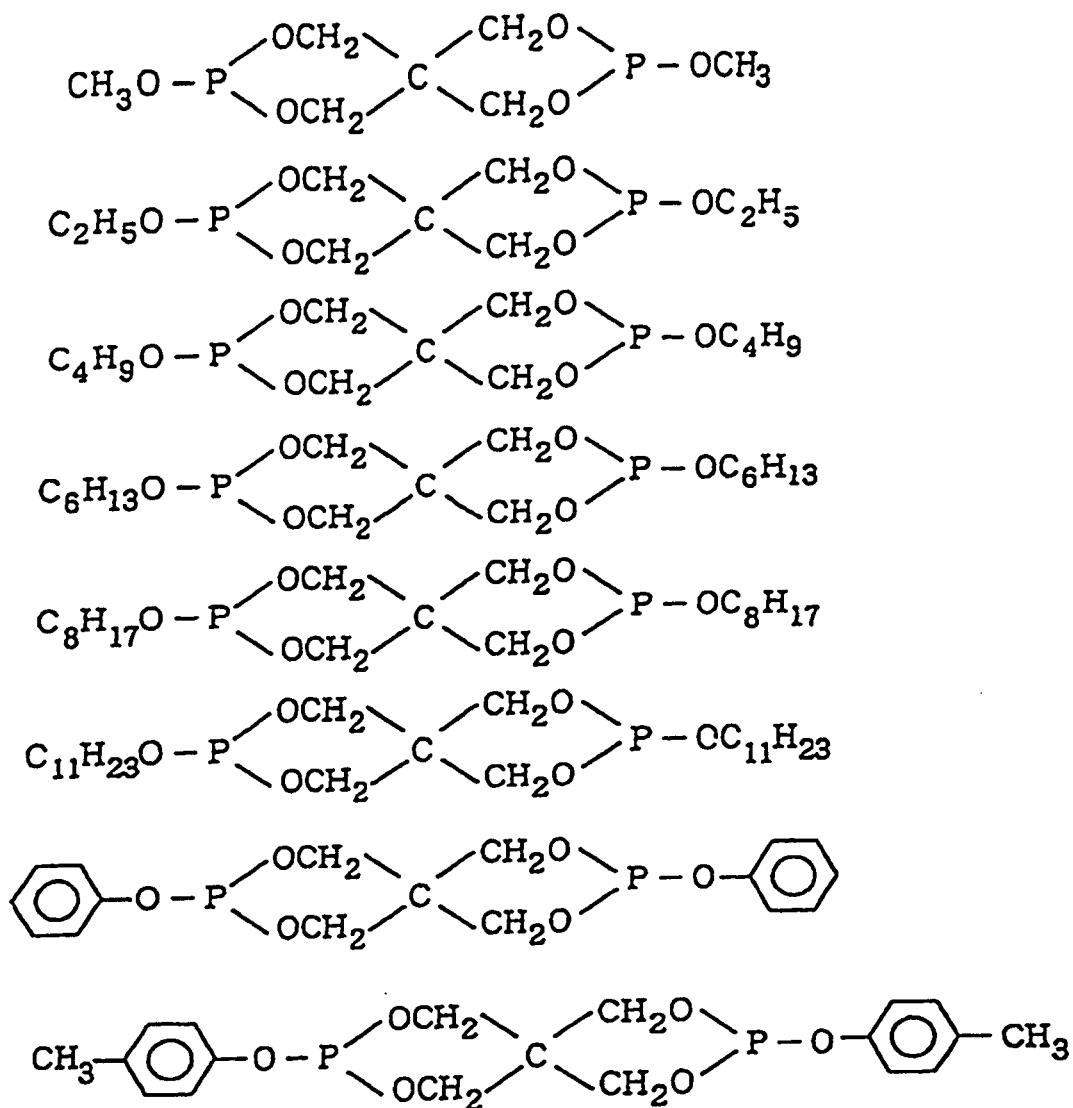
**[0029]** Beispiele einer bevorzugten Phosphitverbindung sind wie folgt:  
 $P(OCH_3)_3$ ,  $P(OC_2H_5)_3$ ,  $P(OC_3H_7)_3$ ,  $P(OC_4H_9)_3$ ,  $P(OC_6H_{13})_3$ ,  $P(OC_8H_{17})_3$ ,  $P(OC_{11}H_{23})_3$ ,



$HOP(OC_4H_9)_2$ ,



Ferner wird eine beliebige Diphosphitverbindung, wie nachstehend gezeigt, ebenso bevorzugt verwendet.



**[0030]** Die Umsetzung der zuvor beschriebenen Polysulfid-Silan-Mischung mit einer dreiwertigen Phosphorverbindung wird üblicherweise bei  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

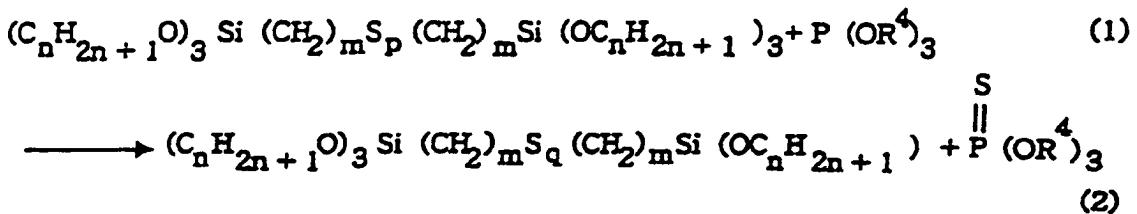
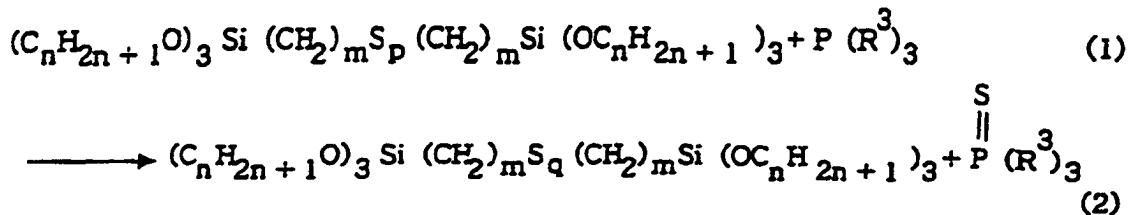
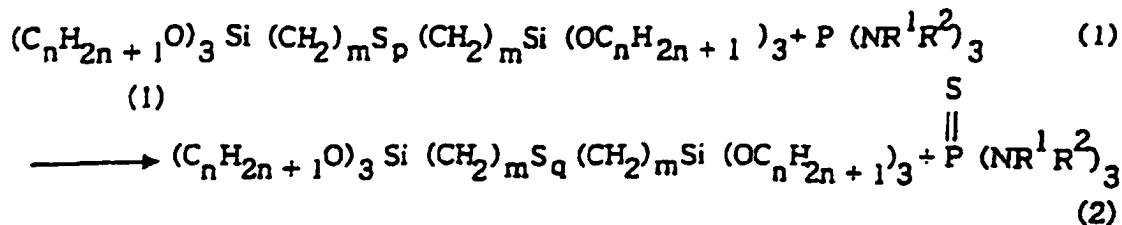
**[0031]** Weil die Reaktion üblicherweise eine exotherme Reaktion ist, kann die Reaktion durchgeführt werden durch Zutropfen einer dreiwertigen Phosphorverbindung in das Polysulfid-Silan. Wenn die Reaktionstemperatur  $50$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  ist, genügt es, wenn die Reaktionszeit innerhalb von  $8$  Stunden liegt. Ein Lösungsmittel kann verwendet werden. Wenn das Lösungsmittel verwendet wird, kann es jedoch ein übliches Lösungsmittel, wie beispielsweise ein Alkohol-Lösungsmittel (z. B. Ethanol), ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel (aromatisch oder aliphatisch), ein Ester-Lösungsmittel, ein Ether-Lösungsmittel, ein Keton-Lösungsmittel und ein chlorhaltiges Lösungsmittel sein. Eine schwefelhaltige Phosphorverbindung, die durch Devulkanisation entstanden ist, kann aus der Polysulfid-Silan-Mischung entfernt werden durch Entfernung mittels Destillation unter verringerterem Druck, Filtration oder dergleichen. Im Fall, dass die resultierende Polysulfid-Silan-Mischung als Silan-Kupplungsmittel für einen Silica-komponierten Kautschuk verwendet wird, insbesondere im Fall, dass die Mischung für einen Kfz-Reifen oder dergleichen verwendet wird, kann, weil die schwefelhaltige Phosphorverbindung die physikalischen Eigenschaften eines Reifens nicht beeinflusst, die Verbindung in der Polysulfid-Silan-Mischung verbleiben und so, wie sie ist, verwendet werden.

**[0032]** Das molare Reaktionsverhältnis zwischen der Polysulfid-Silan-Mischung und der dreiwertigen Phosphorverbindung kann in Übereinstimmung mit der durchschnittlichen Zahl von Polysulfid (dem Wert von  $p$ ) in der Polysulfid-Silan-Mischung optimal ausgewählt werden. Im Fall, dass die durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen im Polysulfid-Teil  $2$  bis  $4$  ist, reicht es aus, wenn die Reaktions-Molzahl der dreiwertigen Phosphorverbindung pro Mol der Polysulfid-Silan-Mischung  $2$  mol oder weniger ist. Im Fall eines Tetrafulfid-Silans, in welchem  $p$  in Formel (1)  $4$  ist, ist es beispielsweise bevorzugt, dass die verwendete dreiwertige Phosphorverbindung  $0,5$  bis  $2$  mol pro Mol des Tetrasulfid-Silans ist.

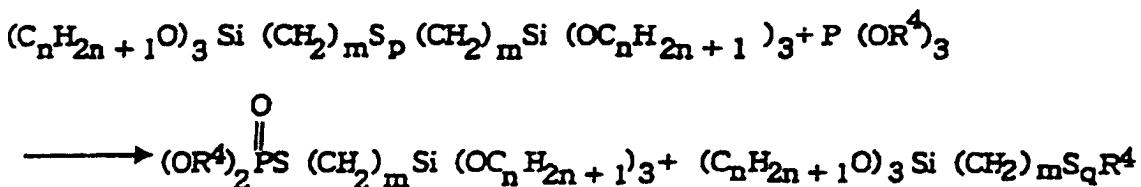
**[0033]** Wenn 1 mol  $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6SpC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$  (worin in der allgemeinen Formel (1)  $p = 4$ ) mit 0,5 mol Phosphin oder Phosphit reagiert, ist nämlich die durchschnittliche Zahl  $q$  von Schwefelatomen in der allgemeinen Formel (2) des Polysulfidteils eines erhaltenen Polysulfid-Silans etwa 3,5. In diesem Fall ist das Hochtemperatur-Mischungsverhalten eines Reifenkautschuks, in welchen das Polysulfid-Silan kompoundiert ist, recht gut und die Eigenschaft eines geringen Treibstoffverbrauchs ist äußerst gut. Im Fall, dass 1 mol des zuvor beschriebenen Polysulfid-Silans mit 1 bis 1,5 mol des Phosphins oder Phosphits reagiert, führt  $p = 4$  im Polysulfidteil des Silans zu  $q = 2,5$  bis 3. In diesem Fall sind das Hochtemperatur-Mischungsverhalten und die Eigenschaft eines niedrigen Treibstoffverbrauchs gut ausgeglichen. Wenn 1 mol des Polysulfid-Silans mit 2 mol des Phosphins oder Phosphits reagiert, ist darüber hinaus das Hochtemperatursmischen des Reifenkautschuks, in welchen das erhaltene Silan kompoundiert wird, extrem gut und die Eigenschaft eines niedrigen Treibstoffverbrauchs ist recht gut.

**[0034]** Ferner kann, wenn 1 mol der Polysulfid-Silan-Mischung mit dem Polysulfidteil, in dem  $p = 2,5$  bis 3 ist, mit 0,5 mol oder weniger der dreiwertigen Phosphorverbindung reagiert, ein hohes Polysulfid-Silan mit so vielen wie oder mehr Schwefelatomen als Pentasulfid-Silan entfernt werden.

**[0035]** Die Devulkanisationsreaktion durch eine Phosphinverbindung und eine Phosphitverbindung läuft wie folgt ab:



**[0036]** Ferner läuft die folgende Reaktion gleichzeitig ab, die Reaktion ist jedoch keine Hauptreaktion.



worin  $n$ ,  $m$  und  $p$  dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und  $q$  die durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl von weniger als  $p$  bezeichnet.

**[0037]** In der Polysulfid-Silan-Mischung mit der obigen Formel (2), die wie zuvor beschrieben erhalten wird, wird die Polysulfid-Silan-Mischung, in welcher der Gehalt von Disulfid-Silan 80% oder weniger ist, vorzugsweise 60% oder weniger, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, der Gehalt an hohem Polysulfid-Silan, welches genauso viele oder mehr Schwefelatome als Pentasulfid-Silan besitzt, 30% oder weniger ist, vorzugsweise 25% oder weniger, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, und die Polysulfid-Silan-Mischung, in welcher der Gehalt an Trisulfid-Silan und Tetrasulfid-Silan groß ist, vorzugsweise als ein Silan-Kupplungsmittel

verwendet. Erfindungsgemäß kann die zuvor beschriebene Polysulfid-Silan-Mischung bevorzugt verwendet werden.

**[0038]** Die Menge Silan-Kupplungsmittel ist 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Silica. Wenn die Menge des Silan-Kupplungsmittels weniger als 1 Gew.-% ist, ist der Kupplungseffekt klein. Andererseits findet, wenn die Menge von Silan-Kupplungsmittel 20 Gew.-% übersteigt, Gelierung des Polymers statt.

**[0039]** Als Ruß, der erfindungsgemäß als verstärkender Füllstoff verwendet wird, wird vorzugsweise ein Ruß des Grads SAF, ISAF oder HAF verwendet. Der Typ Ruß ist jedoch nicht besonders beschränkt.

**[0040]** Die Menge Ruß ist vorzugsweise 5 Gew.-Teile oder mehr und 80 Gew.-Teile oder weniger pro 100 Gew.-Teile der obigen Kautschukkomponente. Wenn die Menge Ruß 5 Gew.-Teile oder weniger ist, ist das Leistungsverhalten gut, jedoch kommt eine schwarze Farbe nicht gut heraus. Andererseits verschlechtert sich, wenn die Menge Ruß 80 Gew.-Teile übersteigt, die Eigenschaft eines geringen Wärmeaufbaus in hohem Maße. Unter dem Gesichtspunkt der Verstärkungseigenschaft und der Eigenschaft eines geringen Wärmeaufbaus ist die Menge mehr bevorzugt 25 bis 60 Gew.-Teile.

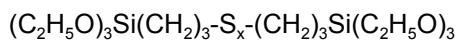
**[0041]** In die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Kautschukzusammensetzung können Komponenten-Bestandteile, die üblicherweise in der Gummiindustrie verwendet werden, wie beispielsweise Weichmacher, Antioxidationsmittel, Vulkanisiermittel, Vulkanisationsbeschleuniger und Vulkanisationsbeschleunigungs-Aktivatoren geeignet nach Bedarf zusätzlich zu der Kautschukkomponente, Silica, dem Silan-Kupplungsmittel und dem Ruß, der vorzugsweise als verstärkender Füllstoff dient, eingemischt werden.

**[0042]** Um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung wirksam zu zeigen, ist die Mischtemperatur vorzugsweise 150°C oder höher und 185°C oder niedriger. Wenn die Mischtemperatur niedriger als 150°C ist, reagiert das Silan-Kupplungsmittel nicht ausreichend mit dem Silica und während der Extrusion bilden sich Blasen. Wenn andererseits die Temperatur 185°C übersteigt, findet Gelierung des Polymers statt, so dass die Mooney-Viskosität ansteigt. Folglich sind solche Temperaturen im Hinblick auf die Verarbeitung nicht bevorzugt.

**[0043]** Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

**[0044]** Zuerst wird ein Verfahren zur Messung einer Polysulfid-Verteilung von unterschiedlichen Typen von Polysulfid-Silan, die gemäß den folgenden Herstellungsbeispielen 1 bis 8 hergestellt wurden, erläutert.

**[0045]** Unterschiedliche Typen von Silan-Kupplungsmitteln werden durch die folgende Formel ausgedrückt:



und  $-S_x-$  in dieser Formel hat die in Tabelle 1 gezeigte Verteilung. Die Verteilungen der verschiedenen Schwellketten-Komponenten ( $-S_x-$ ), die in Tabelle 1 gezeigt sind, wurden erhalten durch Berechnung aus den Peakflächen (%), die durch Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) erhalten wurden. Die Analyse durch HPLC wird nachfolgend ausführlich beschrieben.

HPLC: hergestellt von TOSHO CORPORATION, HLC-8020

UV-Detektor: hergestellt von TOSHO CORPORATION, UV-8010 (254 nm)

Aufzeichnungsgerät: hergestellt von TOSHO CORPORATION, SUPER SYSTEM CONTROLLER SC-8010

Säule: hergestellt von TOSHO CORPORATION, TSKgel ODS-80T<sub>M</sub>CTR (Innendurchmesser: 4,6 mm, Länge: 10 cm)

Temperatur zum Zeitpunkt der Messung: 25°C

Probenkonzentration: 6 mg/10 cm<sup>3</sup> (6 mg pro 10 cm<sup>3</sup> von) Acetonitrillösung

Menge der eingespritzten Probe: 20 µl

Elutionsbedingung: Flußrate von 1 cm<sup>3</sup>/min.

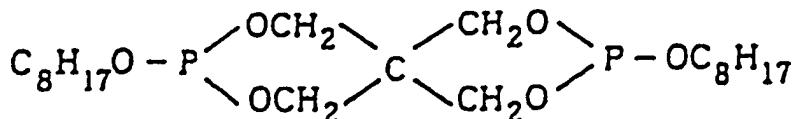
**[0046]** Eine Probe wurde für 2 Minuten mit einer gemischten Lösung aus Acetonitril und Wasser mit einer festen Zusammensetzung von 1 : 1 und dann mit einer gemischten Lösung mit einer variablen Zusammensetzung mit einem solchen Gradienten, dass die Lösung nach 18 Minuten 100% Acetonitril enthielt, eluiert.

## Herstellungsbeispiel 1

**[0047]** 506 g (1,0 mol) Silan (A), welches die in der folgenden Tabelle 1 gezeigte Polysulfid-Verteilung besitzt und welches durchschnittlich drei Schwefelatome pro Polysulfid-Kette besitzt, wurde abgewogen und in einen 1 l Kolben gegeben. 49,9 g (0,3 mol) Triethylphosphit wurden durch einen Tropftrichter über 2 Stunden in den Kolben getropft, während die Lösung im Kolben gerührt wurde. Während dieser Zeit stieg die Temperatur im Kolben von 25°C auf 50°C. Das Rühren wurde für weitere 3 Stunden fortgesetzt und die Lösung mittels Gaschromatographie untersucht. Es wurde gefunden, dass ein Peak, der Triethylphosphit zugeordnet wird, verschwunden war, und dass die Reaktion stattgefunden hatte. Tabelle 1 zeigt die Resultate der Messung der Polysulfid-Verteilungen in der erhaltenen Zusammensetzung (I) mittels Flüssigchromatographie. Sie zeigt, dass hohe Polysulfid-Bereiche selektiv mit dem Phosphit reagierten.

## Herstellungsbeispiel 2

**[0048]** Anstelle des Triethylphosphits von Herstellungsbeispiel 1 wurden 67,8 g (0,15 mol) einer Verbindung mit der folgenden Formel verwendet:



**[0049]** Eine Reaktion wurde in derselben Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt und Zusammensetzung (II) erhalten.

## Herstellungsbeispiel 3

**[0050]** Anstelle des Triethylphosphits von Herstellungsbeispiel 1 wurden 78,7 g (0,3 mol) Triphenylphosphin verwendet. Eine Reaktion wurde in derselben Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt und Zusammensetzung (III) erhalten.

## Herstellungsbeispiel 4

**[0051]** Anstelle des durchschnittlichen Trisulfid-Silans (A) von Herstellungsbeispiel 1 wurden 1490 g (1 mol) Polysulfid-Silan (B) mit einem durchschnittlichen Wert von 2,5 verwendet. Abgesehen vom Silan wurde eine Reaktion in derselben Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt und Zusammensetzung (IV) erhalten.

## Herstellungsbeispiel 5

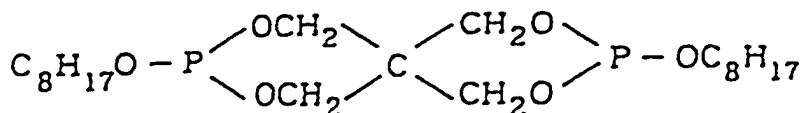
**[0052]** 538 g (1 mol) eines durchschnittlichen Tetrasulfid-Silans (C) (Si69, hergestellt von DEGUSSA AG, einer deutschen Firma), welches eine in der folgenden Tabelle 1 gezeigte Polysulfid-Verteilung besaß, wurde abgewogen und in einen 1 l Kolben gegeben. 83,1 g (0,5 mol) Triethylphosphit wurden durch einen Tropftrichter über 2 Stunden in den Kolben hinzutropft, während die Lösung im Kolben gerührt wurde. Während dieser Zeit stieg die Temperatur im Kolben von 25°C auf 50°C. Das Rühren wurde für weitere 3 Stunden durchgeführt und die Lösung mittels Gaschromatographie untersucht. Es wurde gefunden, dass ein Peak, der Triethylphosphit zugeordnet wird, verschwunden war, und dass die Reaktion stattgefunden hatte. Tabelle 1 zeigt die Resultate der Messung von Polysulfid-Verteilungen in der erhaltenen Zusammensetzung (V) mittels Flüssigchromatographie. Sie zeigt, dass hohe Polysulfid-Bereiche selektiv mit dem Phosphit reagierten.

## Herstellungsbeispiel 6

**[0053]** In Herstellungsbeispiel 5 wurden 166,2 g (1 mol) Triethylphosphit verwendet und im Verlauf von 2 Stunden zugetropft. Während dieser Zeit wurde der Kolben mit Wasser gekühlt, um die Temperatur darin bei 50°C oder darunter zu halten. Als nächstes wurde die Lösung im Inneren des Kolbens erhitzt und für 3 Stunden bei 40 bis 50°C gerührt und anschließend wurde Zusammensetzung (VI) in derselben Weise wie im Vergleichsbeispiel 5 erhalten.

## Herstellungsbeispiel 7

**[0054]** Anstelle von Triethylphosphit von Herstellungsbeispiel 6 wurden 226 g (0,5 mol) einer Verbindung mit der folgenden Formel verwendet:



[0055] Eine Reaktion wurde in derselben Weise wie in Herstellungsbeispiel 6 durchgeführt und Zusammensetzung (VII) erhalten.

#### Herstellungsbeispiel 8

[0056] Anstelle von Triethylphosphit von Herstellungsbeispiel 6 wurden 262,3 g (1 mol) Triphenylphosphin verwendet. Eine Reaktion wurde in derselben Weise durchgeführt wie in Herstellungsbeispiel 6 und Zusammensetzung (VIII) wurde erhalten.

Tabelle 1

		<b>-S<sub>2</sub>-</b>	<b>-S<sub>3</sub>-</b>	<b>-S<sub>4</sub>-</b>	<b>-S<sub>5</sub>-</b>	<b>-S<sub>6</sub>-</b>	<b>-S<sub>7</sub>-</b>	<b>-S<sub>8</sub>-</b>	<b>Summe von -S<sub>5</sub>- oder mehr</b>
Typen von Polysulfid-Silan-Kuppelungsmittel (Gew. %)	Zusammensetzung (A)	6,3	31,2	27,8	20,4	10,4	3,9	0	34,7
	Zusammensetzung (I)	7,7	48,9	25,7	15,6	2,1	0	0	17,7
	Zusammensetzung (II)	8,0	46,5	26,3	15,8	3,4	0	0	19,2
	Zusammensetzung (III)	8,1	59,0	18,7	14,2	0	0	0	14,2
	Zusammensetzung (B)	17,4	42,1	25,9	10,7	3,9	0	0	14,6
	Zusammensetzung (IV)	20,5	56,4	20,6	2,5	0	0	0	2,5
	Zusammensetzung (C)	2,6	16,0	23,7	24,8	18,6	10,4	3,9	57,7
	Zusammensetzung (V)	5,0	29,9	43,1	16,9	5,1	0	0	22,0
	Zusammensetzung (VI)	11,1	62,8	26,1	0	0	0	0	0
	Zusammensetzung (VII)	12,7	58,2	28,3	0,8	0	0	0	0,8
	Zusammensetzung (VIII)	8,3	64,1	27,6	0	0	0	0	0
	Zusammensetzung (D) *	97,3	2,7	0	0	0	0	0	0

Gemäß einem in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. Hei-8-259739 beschriebenen Verfahren synthetisiert

[0057] Unter Verwendung unterschiedlicher Typen von Polysulfid-Silan, die wie zuvor beschrieben hergestellt wurden, wurden unterschiedliche Typen von Kautschukzusammensetzungen hergestellt mit einem Basisverhältnis der Formulierung, die in der folgenden Tabelle 2 gezeigt ist, und mit der in den nachstehenden Tabellen 3 und 4 gezeigten Formulierung.

[0058] Unterschiedliche Typen von Kautschukzusammensetzungen, die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten worden waren, wurden auf die Laufflächen von Luftreifen der Größe 185/60R14 für Pkw aufgebracht und unterschiedliche Typen von Reifen hergestellt.

[0059] Die erhaltenen Kautschukzusammensetzungen wurden mit den folgenden Bewertungsverfahren in Bezug auf ihre Mooney-Viskosität und ihre Hysterese-Verlusteigenschaft (Wärmeaufbaueigenschaft) bewertet. Ferner wurde der Rollwiderstand der hergestellten Reifen gemäß dem folgenden Verfahren bewertet.

## (1) Mooney-Viskosität

**[0060]** Die Mooney-Viskosität wurde gemäß dem Verfahren des japanischen Industriestandards K6300 für eine Zeit von 4 Minuten bei einer Temperatur von 130°C nach Vorheizen für eine Minute gemessen. Das erhaltene Resultat ist ausgedrückt als Kennzahl in Bezug auf eine Kontrolle. Je kleiner die Kennzahl, um so niedriger ist die Mooney-Viskosität und um so besser die Verarbeitbarkeit.

## (2) Messung der Hysterese-Verlusteigenschaft (Wärmeaufbau)

**[0061]** Der interne Verlust ( $\tan\delta$ ) wurde gemessen unter Verwendung eines von IWAMOTO SEISAKUSHO Co., Ltd. hergestellten Viscoelastizitäts-Spektrometers unter den Bedingungen einer dynamischen Zugspannung von 1%, einer Frequenz von 50 Hz und einer Temperatur von 60°C. Ein Plattsheet mit einer Dicke von etwa 2 mm und einer Breite von 5 mm wurde als Teststück verwendet. Der Abstand zwischen den Halterungen war 2 cm und die Anfangslast 160 g. Der erhaltene Wert von  $\tan\delta$  ist als Kennzahl in Bezug auf eine Kontrolle ausgedrückt. Je kleiner die Kennzahl, um so kleiner ist der Hystereseverlust und um so kleiner ist der Wärmeaufbau.

## (3) Messung des Rollwiderstands

**[0062]** Der, wie zuvor beschrieben, hergestellte Reifen wurde auf eine Felge 6JJ aufgezogen, bis zu einem Innendruck von 2,0 kg/cm<sup>2</sup> aufgeblasen und bei einer Last von 440 kg in Kontakt gebracht mit einer Trommel mit einem Außendurchmesser von 1,7 m, und man ließ die Trommel rotieren. Die Geschwindigkeit wurde auf 120 km/h erhöht und dann ließ man die Trommel inertial rotieren. Das Trägheitsmoment wurde gemessen, wenn die Geschwindigkeit 80 km/h erreichte. Der Rollwiderstand wurde aus dem erhaltenen Trägheitsmoment gemäß der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Kennzahl} = [(\text{Trägheitsmoment des Kontrollreifens})/(\text{Trägheitsmoment des Probenreifens})] \times 100$$

**[0063]** Der errechnete Wert wird als Kennzahl ausgedrückt, wobei der Wert eine Kontrolle auf 100 eingestellt wird. Je größer die Kennzahl, um so besser ist der Rollwiderstand.

**[0064]** In den Bewertungen (1), (2) und (3) von oben wurde die Kautschukzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 1 als Kontrolle für die Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8 verwendet, die Kautschukzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 9 wurde als Kontrolle für Beispiel 11 und Vergleichsbeispiele 9 und 10 verwendet, und die Kautschukzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 11 wurde als Kontrolle für Beispiele 12 und 13 und Vergleichsbeispiel 11 verwendet.

Tabelle 2

Komponenten der Formulierung	Gew.-Teile
Kautschukkomponente	100
Silica	variabel
Ruß	variabel
Aromatisches Öl	20
Stearinsäure	2
Silan-Kupplungsmittel	variabel
Zinkoxid	3
Antioxidationsmittel <sup>*1</sup>	1
Vulkanisations-Beschleuniger <sup>*2</sup>	1,5
Schwefel	1,5

<sup>\*1</sup>N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenyleniamin

<sup>\*2</sup>N-Oxydiethylen-2-benzothiazolsulfenamid

Tabelle 3

Beispiel		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Vergleichsbeispiel													
Formulierung (Gew.-Teile)		1	2	3	4	5	6						
BR01 *1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR1500 *1		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
NR		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Silica (NIPSIL AQ) *2		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ruß (SEAST 3H) *3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silan-Kupplungsmittel	Typ	A	A	B	C	D	I	II	III	IV	V	VI	
	Menge	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Gemessene Temperatur des gemischten Kautschuks (°C)		143	154	165	155	156	154	164	163	164	162	165	164
Resultate der Bewertung													
Mooney-Viskosität (Kennzahl)		100	116	121	112	194	80	89	91	90	85	95	93
Wärmeaufbau (Kennzahl)		100	82	73	98	72	137	86	84	86	90	78	82
Rollwiderstand (Kennzahl)		100	110	114	102	114	85	107	108	105	106	111	110

\*1 Hergestellt von JAPAN SYNTHETIC RUBBER Co., Ltd.

\*2 Hergestellt von NIPPON SILICA INDUSTRIAL Co., Ltd.

\*3 Hergestellt von TOKAI CARBON Co., Ltd.

**Tabelle 4**

Beispiel		7	8	9	10	8	9	10	11	12	13
Vergleichsbeispiel				7							
Formulierung (Gew.-Teile)											
BR01 *1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR1500 *1		60	60	60	60	60	60	-	-	-	-
NR		40	40	40	40	40	40	100	100	100	100
Silica (NIPSIL AQ) *2		50	50	70	90	50	50	10	10	30	30
Ruß (SEAST 3H) *3		-	-	-	-	-	-	40	40	60	70
Silan-Kupplungsmittel	Typ	VII	VIII	I	I	V	V	A	A	I	I
Menge		5,0	5,0	7,0	9,0	8,0	12,0	1,0	1,5	3,0	3,6
Gemessene Temperatur des gemischten Kautschuks (°C)		162	166	166	167	163	164	164	162	-	-
Resultate der Bewertung											
Mooney-Viskosität (Kennzahl)		93	94	96	106	99	138	100	112	90	100
Wärmeaufbau (Kennzahl)		83	81	92	102	76	72	100	94	95	100
Rollwiderstand (Kennzahl)		109	110	95	98	112	114	100	102	100	104

\*1 Hergestellt von JAPAN SYNTHETIC RUBBER Co., Ltd.

\*2 Hergestellt von NIPPON SILICA INDUSTRIAL Co., Ltd.

\*3 Hergestellt von TOKAI CARBON Co., Ltd.

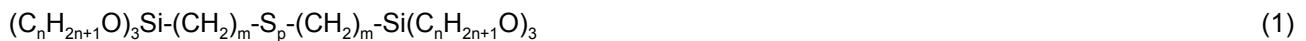
**[0065]** **Fig. 1** ist ein Graph, welcher den Zusammenhang zwischen der Mooney-Viskosität und der Wärmeaufbau-Eigenschaft der zuvor beschriebenen Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigt. Wie in **Fig. 1** zu sehen ist, wurde eine gute Verarbeitbarkeit (Mooney-Viskosität) und eine gute Wärmeaufbau-Eigenschaft in allen Bei-

spielen erhalten.

**[0066]** Weil die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Kautschukzusammensetzung ein Silan-Kupplungsmittel mit einer bestimmten Verteilung von Schwefel verwendet, wird die Vernetzungsreaktion eines Polymers infolge des Silan-Kupplungsmittels beim Mischen bei hohen Temperaturen von 150°C oder mehr unterdrückt. Die Reaktion von Silica und dem Silan-Kupplungsmittel kann wirksam durchgeführt werden ohne eine Abnahme der Verarbeitbarkeit, und die Dispersion des Silicas in den Kautschuk wird verbessert. Folglich wird die Kautschukzusammensetzung weithin für unterschiedliche Typen von Luftreifen mit ausgezeichneter Wärmeaufbaueigenschaft verwendet.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, welches die folgenden Schritte umfaßt  
 (a) Herstellen eines Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der nachstehenden allgemeinen Formel (1):



(worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, m eine ganze Zahl von 1 bis 9 bedeutet, p eine durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl größer als 2 bedeutet);

(b) Umsetzen des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der allgemeinen Formel (1) mit einer dreiwertigen Phosphorverbindung, wodurch die Zahl von Schwefelatomen in einem Polysulfidteil des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels verringert wird und ein Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der nachstehenden allgemeinen Formel (2) erhalten wird:



(worin n, m dieselben wie oben sind, q eine durchschnittliche Zahl von Schwefelatomen und eine positive Zahl kleiner als p bezeichnet); und

(c) Vermischen einer Kautschukkomponente, die mindestens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk und synthetischen Kautschuktypen auf Dienbasis umfaßt, von 10 bis 85 Gew.-Teilen Silica pro 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente, und des Polysulfid-Silan-Kupplungsmittels mit der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% der Silicamenge.

2. Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei die Kautschukkomponente zusätzlich vermischt wird mit 80 Gew.-Teilen oder weniger Ruß als verstärkendem Füllstoff pro 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente.

3. Verfahren wie in Anspruch 1 oder 2 beansprucht, wobei die dreiwertige Phosphorverbindung mindestens ein Vertreter ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinverbindungen und Phosphitverbindungen.

4. Verfahren wie in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 beansprucht, wobei der Gehalt eines Disulfid-Silans im Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2), bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, weniger als 80% ist und der Gehalt eines Polysulfid-Silans, welches genau so viele oder mehr Schwefelatome als Pentasulfid-Silan besitzt, 30% oder weniger ist, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt.

5. Verfahren wie in Anspruch 4 beansprucht, wobei der Gehalt eines Disulfid-Silans im Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2), bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt, 60% oder weniger ist und der Gehalt eines Polysulfid-Silans, welches genau so viele oder mehr Schwefelatome als Pentasulfid-Silan besitzt, 25% oder weniger ist, bezogen auf das Polysulfid-Silan insgesamt.

6. Verfahren wie in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 beansprucht, wobei die durchschnittliche Zahl q von Schwefelatomen im Polysulfid-Silan-Kupplungsmittel mit der allgemeinen Formel (2) eine positive Zahl von 2,5 bis 3 ist.

7. Luftreifen, der hergestellt wurde unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung, die mit dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 erhalten wurde, für den Profilgummi.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**FIG. 1**