



(10) **DE 10 2012 100 321 A1** 2012.08.23

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 100 321.1**

(22) Anmeldetag: **16.01.2012**

(43) Offenlegungstag: **23.08.2012**

(51) Int Cl.: **C08L 15/00** (2012.01)

**C08L 9/06** (2012.01)

**C08K 3/36** (2012.01)

**C08K 5/548** (2012.01)

**C08J 3/24** (2012.01)

**B60C 1/00** (2012.01)

(30) Unionspriorität:

**2011-033677**            **18.02.2011**    **JP**

**2011-033679**            **18.02.2011**    **JP**

(74) Vertreter:

**Hentrich, Swen, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 89073,  
Ulm, DE**

(71) Anmelder:

**Toyo Tire & Rubber Co., Ltd., Osaka-shi, Osaka,  
JP**

(72) Erfinder:

**Masumoto, Yuki, Osaka, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Gummizusammensetzung, dessen Herstellungsverfahren und luftgefüllter Reifen**

(57) Zusammenfassung: Ein Herstellungsverfahren einer Gummizusammensetzung für Reifenlauffläche oder anderem, das umfasst Zugabe von 30—110 Massenteile Quarzpulver auf 100 Massenteile Dien-Kautschukkomponente und Zugabe von Silanhaftungsmittel in Höhe von 3—15 Massen% des Quarzpulvers, umfassend: Herstellen hetero-modifiziertem SBR, der funktionale Gruppen mit Heteroatomen hat; ein erster Mischungsknetschritt, in dem 60—85 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente, die nicht wenig als 20 Massen% des hetero-modifizierten SBR beinhalten, in einer Knetmaschine mit im Wesentlichen dem gesamten Verstärkerfüllstoff vermischt wird; Entnehmen der erhaltenen Mischung, die eine Grundmischung gibt; und zweitem Mischungsknetschritt, in dem die Grundmischung im Wesentlichen ausschließlich mit den verbleibenden Massenteilen der Dien-Komponente vermischt wird.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Gummizusammensetzung und deren Herstellungsverfahren und betrifft detaillierter beispielsweise die Gummizusammensetzung, die für Laufflächen von Reifen geeignet ist, ebenso wie einen luftgefüllten Reifen, der durch die Verwendung dieser Gummimischung erhältlich ist. Die Erfindung betrifft speziell diese, die eine Verbesserung niedriger Kraftstoffverbrauchswerte oder Bremsleistung (Bodenhaftung auf nasser Straße) auf nasser Straße, zusammen mit Verschleißwiderstand unter Beibehaltung der Bremsleistung auf nasser Straße oder niedriger Verbrauchswerte ermöglichen.

**[0002]** Anforderung an die niedrigen Kraftstoffverbrauchswerte wird heutzutage immer strenger; und daraus resultierend ist die Verringerung des Rollwiderstandes des Reifens zweifellos erforderlich. Der Rollwiderstand ist verbunden mit Hitzeentwicklung des vulkanisierten Gummis, und daher ist es im Allgemeinen notwendig Hystereseverlust des vulkanisierten Gummis zu reduzieren oder den Verlustkoeffizienten herabzudrücken. Unterdessen ist die Anforderung an die Sicherheit des Automobils auch hoch; und deshalb ist für Gummizusammensetzung der Lauffläche des Reifens nicht nur eine reine Herabsetzung des Rollwiderstandes notwendig, sondern auch das Beibehalten von sowohl dem niedrigen Kraftstoffverbrauchswert als auch der Bremsleistung auf hohem Niveau.

**[0003]** Um diesen Anforderungen zu genügen, werden Quarzpulver als Verstärkerfüllstoff mit einem hohen Anteil in der Gummizusammensetzung eingearbeitet, zur Leistungssteigerung des Bremsens auf nasser Straße und niedrigen Kraftstoffverbrauchs.

**[0004]** Im Besonderen weist die JP2008-138086A (japanische Patentanmeldung mit Veröffentlichungsnummer 2008-138086) darauf hin, dass Versprödungstemperatur durch folgendes niedrig gehalten wird – „um eine Quarz enthaltende Gummizusammensetzung zu erhalten, die natürlichen und/oder Isopren-Kautschuk hat und die anderen Dien-Kautschuk, beispielsweise SBR, hat; wird der andere Dien-Kautschuk zuerst mit Quarzpulver vermischt und so weiter, um eine Grundmischung herzustellen und der natürliche und/oder Isopren-Kautschuk wird dann hinzugegeben; auf eine Weise um die Nichtkompatibilität zwischen zwei Gummiphasen zu erhöhen und um dadurch die Bipolarität der Temperaturabweichung in  $\tan\delta$  zu erhöhen“ (Absatz 0007).

**[0005]** Indes schlägt die JP2006-036918A folgendes vor – „Im ersten Mischungsschritt wird ein Teil der einzuarbeitenden Menge der Kautschukkomponente in einem fest geschlossenen Mixer mit Quarz oder anderem Füllstoffen, Silanhaftungsmittel und anderen Kautschukchemikalien bei voreingestellter Temperatur innerhalb eines kurzen Zeitraums vermischt, um eine gleichförmige Mischung zu erhalten. Dann, in einem zweiten Mischungsschritt, wird der erhaltenen Mischung sukzessive (ohne aus dem Mixer entfernt zu werden) die verbleibenden Teile der Kautschukkomponente zugegeben und weiter für einen kurzen Zeitraum bei einer voreinstellbaren Temperatur vermischt“ (Absatz 0008). Und auf diese Weise, „wird eine Grundmischung einer Quarz enthaltenden Gummizusammensetzung mit ausgezeichneter Verteilung des Quarz und guter Leistung hoch effizient und ohne Beeinträchtigung der Produktivität erzielt“ (Absatz 0008).

**[0006]** JP2008-138081A schlägt folgendes vor. Es wird darauf abgezielt, die „Dispersion der Quarzpulvers zu verbessern“, dadurch „wird die Verarbeitbarkeit als Ergebnis abnehmender Viskosität verbessert, ohne Zugabe verarbeitungserleichternder Additive“ und „Widerstand gegen Abplatzen ist verbessert“ (Absatz 0005). Zu diesem Zweck „wird in erstem Mischungsschritt, die einzuarbeitenden Kautschukkomponenten gänzlich oder teilweise mit Quarz und Silanhaftungsmittel vermischt um eine Quarzgrundmischung zu erhalten. in einem zweiten Mischschritt wird dann der Grundmischung der verbleibende Teil der Kautschukkomponente und andere Bestandteilen zugegeben, die keine Vulkanisierungskemikalien sind. Anschließend werden im letztem Mischungsschritt die Vulkanisierungskemikalien zugegeben.“ Siehe bitte Absatz 0008. In dem zweiten Mischungsschritt wird Ruß zugegeben, wie in Anspruch 1 und allen Arbeitsbeispielen in Tabelle 1 und 2 angegeben ist.

**[0007]** JP1998(H10)-101849A schlägt folgendes vor. Es wird darauf abgezielt, dass „Straßenlage und Laufstabilität verbessert werden, ohne andere Leistungen wie Verschleißfestigkeit und Ausblassicherheit zu beeinträchtigen (Absatz 0004).“ Zu diesem Zweck werden „Mineralöl basierendes aromatisches Kohlenwasserstoffharz, das einen bestimmten Grad kinematischer Viskosität hat, sowie Ruß, der mindestens 140 m<sup>2</sup>/g spezifischer Oberfläche (N<sub>2</sub>SA) bei Absorptionmessungen von gasförmigem Stickstoff hat, verteilt durch Nassverfahren in eine Grundmischung, die Styrol-Butadien-Kautschuk und Ruß enthält; und diese Grundmischung ist in eine Gummizusammensetzung in einem bestimmten Verhältnis eingebracht. Siehe bitte Absatz 0005.

**[0008]** Jede der oben genannten JP2006-036918A, JP2008-138081A und JP1998H10-101849A kann betrachtet werden dazu gedacht zu sein, effizient und einheitlich Quarzpulver oder andere Verstärkungsmittel in Kautschuk zu verteilen. Prämisse dafür ist vermutlich eine Erkenntnis, dass das Quarzpulver oder ähnliches möglichst gleichmäßig in dem Kautschuk verteilt werden muss um einen größtmöglichen Kontakt zwischen dem Pulver und dem Kautschuk zu erreichen, um einen vorgeschriebenen Umfang von niedrigem Kraftstoffverbrauch zu erreichen. Darüber hinaus basiert die oben genannte JP2008-138086A vermutlich auf einer Prämisse, dass Quarzpulver oder andere Verstärkungsfüllstoffe einheitlich in dem Kautschuk verteilt sind; und die Versprödungstemperatur als Ergebnis der Nichtkompatibilität zwischen den Kautschukkomponenten herabgesetzt wird. Daher ist es in jedem Verfahren der obengenannten Dokumente des Standes der Technik eine Prämisse Quarz oder andere Verstärkungsmaterialien einheitlich oder einheitlicher zu verteilen; und jedes der Verfahren ist aus diesem Grund entwickelt die Kompatibilität oder die Mischbarkeit zwischen Kautschuk- oder Polymerkomponenten zu steuern.

**[0009]** Indes, jedes der oben genannten Verfahren würde die immer schärfer werdenden Anforderungen an: niedrigen Kraftstoffverbrauch und Bremsleistung auf nasser Straße unter Beibehaltung eines erforderlichen Verschleißfestigkeitsniveau nicht erfüllen. Die oben erwähnten JP2008-138081A und JP1998(H10)-101849A beinhalten keine Erwähnung niedriger Kraftstoffverbrauchswerte; und daher wird es angenommen, dass die Verfahren dieser Dokumente naturgemäß nicht geeignet sind, niedrigen Kraftstoffverbrauch zu verbessern.

**[0010]** Es wird in Anbetracht des obenstehenden darauf abgezielt, eine Gummizusammensetzung und deren Herstellungsverfahren als auch einen luftgefüllten Reifen, der durch eine solche Gummizusammensetzung herstellbar ist, bereitzustellen, die Verbesserung des niedrigen Kraftstoffverbrauchs und Verschleißfestigkeit unter Beibehaltung der Bremsleistung auf nasser Straße ermöglicht oder die eine Verbesserung der Bremsleistung auf nasser Straße unter Beibehaltung des geringen Kraftstoffverbrauchs und der Verschleißfestigkeit erlaubt.

#### KURZZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Dem Erfinder ist im Zuge ernsthafter Untersuchung unter Beachtung des Obenstehenden die Idee gekommen, folgendes zu bilden: eine Phase mit einer hohen Quarzkonzentration, die die Mehrheit oder das meiste des Quarzfüllstoffes hat; und eine Phase mit einer geringen Quarzkonzentration, die die Minderheit oder wenig des Quarzfüllstoffes hat, um eine Gummizusammensetzung für eine Reifenlauffläche oder ähnlichem herzustellen.

**[0012]** Basierend auf der obenstehenden Idee wurde erstens folgendes beabsichtigt: die Phase mit der geringen Quarzkonzentration absorbiert zum Zeitpunkt einer Deformation Spannungen, um den Energieverlust zu verringern; und Verstärkung und Bremsleistung sind hauptsächlich durch ein Netzwerk der Phase mit der hohen Quarzkonzentration aufrechterhalten. In einem detaillierten Ausführungsbeispiel wurden folgende Vorgehensweisen angewandt. Bei erstem Mischungsknetschritt wird 60 Massen% oder mehr Kautschukkomponente, die mindestens einen Teil der hinzuzufügenden Menge des modifizierten Polymers enthält, das eine gute Kompatibilität mit den hauptsächlich aus Quarz bestehenden Verstärkerfüllstoffen hat, mit dem Ganzen der anzusetzenden Menge an Verstärkerfüller vermischt. Die erhaltene Mischung wird aus einem Knetgerät entfernt, um eine erste Grundmischung zu ergeben. Im zweiten Mischungsknetschritt wird dann der ersten Grundmischung ausschließlich die verbleibende Menge der Kautschukkomponente zugegeben. Die erhaltene Mischung wird wieder aus der Knetmaschine entfernt, um eine zweite Grundmischung zu ergeben. Danach wird in letztem Mischungsknetschritt Schwefel und/oder anderes Vulkanisierungsmittel zugegeben, um eine zu vulkanisierende Gummizusammensetzung zu erhalten. Es hat sich folglich gezeigt, dass ausgezeichnete niedriger Kraftstoffverbrauch und Verschleißfestigkeit erzielbar sind unter Beibehaltung der Bremsleistung auf nasser Straße.

**[0013]** Daher umfasst eine Gummizusammensetzung unter erstem Gesichtspunkt der Erfindung, in bevorzugten Ausführungsformen, eine Dien-Kautschukkomponente, die 20 Massen% oder mehr modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuks hat, eingebracht mit funktionalen Gruppen, die ein Heteroatom haben, (bezeichnet als „hetero-modifizierter SBR“); Quarzpulver als Verstärkerfüllstoffe in Höhe von 30–110 Massenteilen auf 100 Teile der Kautschukkomponente; und Silanhaftungsmittel in Höhe von 3–15 Massen% der Quarzpulver; besagte Gummizusammensetzung ist aus einer Phase mit relativ hoher Konzentration des Füllstoffes und einer Phase mit einer relativ geringen Konzentration des Füllstoffes gebildet. Die Gummizusammensetzung ist durch einen Prozess erhältlich, der umfasst: einen ersten Mischungsknetschritt, bei dem 60–85 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente, die nicht weniger als 20 Massen% des hetero-modifizierten SBR beinhaltet, mit im Wesentlichen allen Verstärkungsfüllstoffen zusammen mit im Wesentlichen allen chemischen Mitteln

für den Dien-Kautschuk, außer den Vulkanisierungs- und Vulkanisierungshilfsmitteln, vermischt wird; Entnahme der erhaltenen Mischung aus dem Knetgerät, um eine Grundmischung zu ergeben; und einen zweiten Mischungsknetschritt in dem die Grundmischung im Wesentlichen allein mit der verbleibenden Dien-Komponente vermischt wird.

**[0014]** Ein Herstellungsverfahren von Gummizusammensetzung unter dem ersten Gesichtspunkt, das in bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Zugabe von 30–110 Massenteilen Quarzpulver als Verstärkungsfüllstoffe auf 100 Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente und die Zugabe von Silanhaftvermittler in Höhe von 3–15 Massen% der Quarzpulver, umfassend: einen ersten Mischungsknetschritt, in dem 60–85 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente, die nicht weniger als 20 Massen% des hetero-modifizierte SBR beinhaltet, in einem Knetgerät mit im Wesentlichen all den Verstärkerfüllstoffen vermischt werden; entnehmen der erhaltenen Mischung, um eine Grundmischung zu ergeben; und zweiten Mischungsknetschritt, in dem die Grundmischung im Wesentlichen allein mit den verbleibenden Massenteilen oder der zu verwendenden Menge der Dien-Komponente vermischt wird.

**[0015]** Zweitens, basierend auf der obigen Idee, ist folgendes vorgesehen: eine Polymerphase; die eine hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) hat, was vorteilhaft für die Bremsleistung ist aufgrund der hohen Hitzeentwicklung und nachteilhaft für geringen Kraftstoffverbrauch und Verschleißfestigkeit ist, wird als die Phase mit geringer Quarzkonzentration zugegeben, um die Bremsleistung auf nasser Straße zu verbessern ohne den geringen Kraftstoffverbrauch und Verschleißwiderstand zu beeinträchtigen. In einer detaillierten Ausführungsform werden die folgenden Abläufe angewandt. Erstens, im ersten Mischungsknetschritt werden nicht weniger als 85 Massen% der Polymerkomponente, die zumindest teilweise das modifizierte Polymer beinhaltet, das kompatibel mit dem Verstärkerfüllstoff ist, mit allen Verstärkerfüllstoffen, die im Wesentlichen aus Quarzpulver bestehen, in einem Knetgerät vermischt. Die erhaltene Mischung wird aus dem Knetgerät entnommen, um eine erste Grundmischung zu ergeben. In einem zweiten Mischungsknetschritt wird danach der ersten Grundmischung im Wesentlichen ausschließlich Styrol-Butadien-Kautschuk zugegeben, der eine hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) in einem Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$  hat und einen hohen Massendurchschnitt der Molekularmasse von nicht weniger als 900.000 hat. Noch einmal wird dann die erhaltene Mischung entnommen, um eine zweite Grundmischung zu ergeben. In einem letzten Mischungsknetschritt werden danach Schwefel oder Schwefel und andere Vulkanisierungsmittel zu der zweiten Grundmischung zugegeben, um die zu vulkanisierende Gummizusammensetzung zu ergeben. Es wurde folgerichtig entdeckt, dass ausgezeichnete Bremsleistung auf nasser Straße und Verschleißfestigkeit erreicht werden können unter Beibehaltung der geringen Kraftstoffverbrauchswerte.

**[0016]** Eine Gummizusammensetzung unter dem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung umfasst daher in bevorzugten Ausführungsformen eine Dien-Kautschukkomponente, die 20 Massen% oder mehr des modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuks (bezeichnet als „hetero-modifizierter SBR“), der mit funktionellen Gruppen, die ein Heteroatom haben, eingebracht ist, und die 5–15 Massen% des Styrol-Butadien-Kautschuks enthalten (bezeichnet als „hoch- $T_g$  SBR“), der eine Glasübergangstemperatur im Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$  hat und einen Massendurchschnitt der Molekularmasse von nicht weniger als 900.000 hat; Quarzpulver als Verstärkerfüllstoffe in Höhe von 30–110 Massenteilen auf 100 Teile der Kautschukkomponente; und Silanhaftungsmittel in Höhe von 3–15 Massen% der Quarzpulver; besagte Gummizusammensetzung besteht aus einer Phase mit einer relativ hohen Konzentration der Füllstoffe und einer Phase mit einer relativ geringen Konzentration der Füllstoffe. Die Gummizusammensetzung ist erreichbar durch ein Verfahren umfassend: einen ersten Mischungsknetschritt, bei dem im Wesentlichen all die Dien-Kautschukkomponente, außer der hoch- $T_g$  SBR, mit im Wesentlichen sämtlichen Verstärkerfüllstoffen zusammen mit allen chemischen Mitteln für den Dien-Kautschuk, außer den Vulkanisierungs- und Vulkanisierungshilfsmitteln vermischt wird; entnehmen der erhaltenen Mischung aus dem Knetgerät, um eine Grundmischung zu ergeben; und ein zweiter Mischungsknetschritt, bei dem die Grundmischung im Wesentlichen allein mit dem hoch- $T_g$  SBR vermischt wird.

**[0017]** Ein Herstellungsverfahren von Gummizusammensetzung unter dem zweiten Gesichtspunkt, das, in bevorzugten Ausführungsformen, aus Zugabe von 30–110 Massenteilen Quarzpulvern als Verstärkungsfüllstoffen auf 100 Massenteilen von Dien-Kautschukkomponente besteht, die 20 Massen% oder mehr des mit hetero funktionalen Gruppen eingebrachten hetero-modifizierten SBR beinhaltet und 5–25 Massen% des hoch- $T_g$  SBR beinhaltet ( $T_g$  in einem Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$  habend und Massendurchschnitt der Molekularmasse von nicht weniger als 900.000 habend), und Zugabe von Silanhaftvermittler in Höhe von 3–15 Massen% der Quarzpulver, umfassend: einen ersten Mischungsknetschritt, bei dem im Wesentlichen all die Dien-Kautschukkomponente außer mindestens dem Teil des hoch- $T_g$  SBR, der in einem späterem Schritt zuzuführen ist, im Wesentlichen mit allen Verstärkungsfüllstoffen, zusammen mit im Wesentlichen allen chemischen Mitteln für den Dien-Kautschuk außer dem Vulkanisierungs- und Vulkanisierungsunterstützungsmitteln vermischt

wird; entnehmen der erhaltenen Mischung aus dem Knetgerät, um eine Grundmischung zu ergeben; und einem zweiten Mischungsknetschritt, in dem die Grundmischung im Wesentlichen ausschließlich mit dem hoch-Tg SBR vermischt wird.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0018]** Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind nachstehend im Detail beschrieben.

**[0019]** In der Gummizusammensetzung beinhaltet die Dien-Kautschukkomponente zur Verbesserung der Dispersion der Verstärkerfüllstoffe wie zum Beispiel Quarzpulver die modifizierten Styrol-Butadien Kautschukkomponente (modifizierter SBR) in Höhe 20 Massen% oder mehr, besonders in einem Bereich von 20–95 Massen%, bevorzugt in einem Bereich von 20–90 Massen% oder von 20–85 Massen%, mehr bevorzugt in einem Bereich von 30–70 Massen%, noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 40–60 Massen%. Der modifizierte SBR ist „hetero-modifizierter SBR“, das bedeutet ein SBR Polymer, das mit einer heteroatomaren Gruppe eingebracht ist (eine funktionelle Gruppe, die ein Heteroatom hat), zur Verbesserung von Kompatibilität oder chemischer Reaktivität bezüglich Silanolgruppen von anorganischen Füllstoffen, wie zum Beispiel Quarzpulvern. Die heteroatomare Gruppe ist bevorzugt mindestens eine aus einer Gruppe, die aus Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Carboxylgruppe, Alkoxylgruppe, Epoxygruppe, Cyanogruppe und Halogengruppe besteht. Solche hetero-modifizierten SBRs sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt und ihr Herstellungsverfahren ist nicht beschränkt. Beispielsweise kann die heteroatomare Gruppe eingebracht werden, indem ein SBR Polymer, das durch Anionenpolymerisation erhalten wurde, mit einem Modifizierungsmittel modifiziert wird. Das Monomer mit der heteroatomaren Gruppe kann auf anderer Weise mit Styrol und Butadien copolymerisiert werden, die Monomere für Basispolymere sind, um in eine Polymerkette eingebracht zu werden. Der hetero-modifizierte SBR kann im Besonderen beispielsweise durch ein Verfahren erhalten werden, das in dem erteilten japanischen Patent JP3488926B offenbart ist. Anwendbar sind auf andere Weise kommerzielle Produkte, wie: „Nipol NS616“ und „Nipol NS530“, die Produkte der Zeon Aktiengesellschaft sind, und „TUFENE E580“, ein Produkt der Asahi Kasei Chemicals Aktiengesellschaft. Wenn der Anteil des hetero-modifizierten SBR niedriger als der obenstehende Bereich ist, wäre die Ausbildung der Phase mit der niedrigen Quarzkonzentration nicht ausreichend und die Quarzdispersion der Phase mit der hohen Quarzkonzentration wäre nicht ausreichend.

**[0020]** Glasübergangstemperatur des heteromodifizierten SBR ist vorzugsweise nicht höher als  $-10^{\circ}\text{C}$ , mehr bevorzugt in einem Bereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$ . Die Glasübergangstemperatur, die höher als dies ist, ist nachteilig für das Erreichen niedriger Kraftstoffverbrauchswerte. Die Glasübergangstemperatur hier ist diese, die durch Messung mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) nach JIS K 7121 bei einer Temperaturanstiegsrate von  $20^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$  erhalten wurde. Der hetero-modifizierte SBR ist in bevorzugten Ausführungsformen lösungspolymerisierter SBR (S-SBR). Der S-SBR ist im Allgemeinen ein Kautschuk aus Copolymer, das durch Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol unter Verwendung einer Organolithiumverbindung als Initiator erhalten wurde. Bevorzugt ausgewählt wird einer, der einen Styrolgehalt (ST) von 10–40 Massen% hat und der einen Vinylgehalt (Vi) von 5–70 Massen% der Butadienanteile hat. Obwohl die Molekularmasse (Gewicht) des hetero-modifizierten SBR nicht speziell beschränkt ist, kann beispielsweise einer, der einen Massendurchschnitt der Molekularmasse ( $M_w$ ) im Bereich von 400.000–1.500.000 hat, bevorzugt verwendet werden.

**[0021]** Die Dien-Kautschukkomponente unter dem ersten Gesichtspunkt beinhaltet natürlichen Kautschuk (NR) und/oder Isopren-Kautschuk (IR), bevorzugt in Höhe von nicht weniger als 10 Massen% und mehr bevorzugt in Höhe von 20–50 Massen%. Die Dien-Kautschukkomponente kann nicht-modifizierten SBR, Butadien-Kautschuk (BR) und/oder „nicht-hetero-modifizierten SBR“ in Höhe von 5–30 Massen% enthalten. Der nicht-hetero-modifizierte SBR bedeutet einer, der zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder ähnlichem, außer zur Verbesserung von Kompatibilität oder Reaktivität mit dem Quarz, verändert wurde. Solch ausreichender Bereich des Anteils von natürlichem Kautschuk (NR) und/oder Isopren-Kautschuk (IR) ist vorteilhaft für das Erreichen gut ausgewogener Verstärkung und niedriger Kraftstoffverbrauchswerte. Die Dien-Kautschukkomponente kann auch Dien-Kautschuk aus Styrol-Isopren Copolymer, Butadien-Isopren Copolymer, Styrol-Isopren-Butadien Copolymer und/oder anderen beinhalten, es sei denn der vorteilhaft Effekt der Erfindung ist beeinträchtigt.

**[0022]** Die Dien-Kautschukkomponente beinhaltet unter dem zweiten Gesichtspunkt den hoch-Tg SBR in Höhe von 5–25 Massen%, bevorzugt in Höhe von 5–20 Massen%, mehr bevorzugt 5–15 Massen%, noch mehr bevorzugt 7–13 Massen%. Mindestens jedoch ein Teil des in dem obenstehende zweiten Mischungsknetschritt hinzuzufügenden hoch-TG SBR ist 5–15 Massen% der gesamten Dien-Kautschukkomponente und ist bevor-

zugt 7–13 Massen% der Gesamtmenge. Der hoch-Tg SBR hat bei der oben beschriebenen Messung eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bevorzugt in einem Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$ , mehr bevorzugt in einem Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ . Der hoch Tg SBR hat einen Massendurchschnitt der Molekularmasse (MW) von nicht weniger als 900.000, bevorzugt nicht weniger als 1.000.000, mehr bevorzugt nicht weniger als 1.100.000. Die Molekularmasse ( $M_w$ ) ist normalerweise nicht höher als 2.000.000, bevorzugt nicht mehr als 1.500.000, obwohl die obere Grenze der Molekularmasse ( $M_w$ ) nicht speziell beschränkt ist. Die Molekularmasse ( $M_w$ ) wird durch Gel-Filtrations (Permeations)-Chromatografie (GFC oder GPC) Technik „HCL-8220“ der Tosoh Aktiengesellschaft) gemessen unter Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Eluent bei  $40^\circ\text{C}$  und unter Verwendung einer Säule von Polystyrolgel und wird als Äquivalent von Standardpolystyrol berechnet. Wenn der hoch-Tg SBR eine Glasübergangstemperatur von weniger als  $-10^\circ\text{C}$  hat, wäre die Bremsleistung auf nasser Straße nicht verbessert; und wenn die Glasübergangstemperatur höher als  $10^\circ\text{C}$  ist, wäre es schwer die Leistung bei geringer Temperatur (beispielsweise nahe des Gefrierpunktes oder unterhalb des Gefrierpunktes) und Verschleißfestigkeit zu beizubehalten. Inzwischen sind sowohl der mit hoher Tg und hohem Molekulargewicht wie oben beschrieben eingeführt, so dass, in dem zweiten Mischungsknetschritt, die Füllstoffe wie Quarzpulver schwer in den hoch-Tg SBR hineinzumischen sind. Auf diese Weise wird die Bremsleistung auf nasser Straße (Grip) wirkungsvoller dargestellt. Der hoch-Tg SBR kann ein einzelnes SBR Polymer sein und kann auch eine Mischung aus zwei oder mehr SBR Polymeren sein.

**[0023]** Der Styrol-Butadien-Kautschuk, der eine hohe Tg hat, kann durch Kontrolle des Styrolgehalts (St) und/oder des Vinyl (Vi) Gehalts in den Butadien-Anteilen, im Besonderen durch Erhöhen sowohl dieser Styrol- als auch dieser Vinyl-Gehalte, erhalten werden. Folgendes mag bevorzugt angewandt werden, obwohl es nicht auf dieses beschränkt ist: der Styrolgehalt (St) ist in einem Bereich von 35–50 Massen%; und der Vinylgehalt (Vi) in dem Butadien-Anteil ist in einem Bereich von 55–80 Massen%, wobei der Vinylgehalt (Vi) den Gehalt von 1,2-Vinyl Struktur auf Basis der Gesamtmenge der Butadien-Anteile als 100 Massen% bedeutet. Der Gehalt von Styrol und Vinyl sind durch  $^1\text{HNMR}$ -Spektrum gemessen und berechnet durch die Verhältnisse zwischen den Flächeninhalten der Peaks, die durch Integration erhalten wurden. In bevorzugten Ausführungsformen ist der hoch Tg SBR lösungspolymerisierter SBR (S-SBR), der normalerweise durch Copolymerisation von Styrol und Butadien unter Verwendung von Organolithiumverbindung als Initiator gewonnen wird.

**[0024]** In der Gummizusammensetzung unter dem zweiten Gesichtspunkt, kann die Dien-Kautschukkomponente anderen Dien-Kautschuk enthalten, nämlich in einem Bereich von nicht mehr als 75 Massen% einen Dien-Kautschuk, der sich von dem hetero-modifizierten SBR und dem hoch-Tg SBR unterscheidet. Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) dieses anderen Dien-Kautschuks ist bevorzugt in einem Bereich von  $-120^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  (d. h.,  $-120^\circ\text{C} \leq T_g \leq -20^\circ\text{C}$ ); und der Gehalt dieses anderen Dien-Kautschuks in der Dien-Kautschukkomponente ist bevorzugt in einem Bereich von 5–70 Massen%, bevorzugt in einem Bereich von 10–60 Massen%, noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 20–50 Massen%. Wenn die  $T_g$  des anderen Dien-Kautschuks höher ist als der oben genannte Bereich, ist es für das Erreichen eines niedrigen Kraftstoffverbrauchswertes nachteilig. Solch anderer Dien-Kautschuk kann beispielsweise, obwohl darauf nicht beschränkt, Flüssigkeitspolymerisierter SBR (S-SBR) oder Emulsionspolymerisierter SBR (E-SBR), Polybutadien-Kautschuk (BR), natürlicher Kautschuk (NR), Polyisopren-Kautschuk (IR) und so weiter sein. Obwohl die Molekularmasse der anderen Dien-basierten Kautschuke im Wesentlichen nicht beschränkt ist, ist es bevorzugt einen Gewichtschnitt der Molekularmasse ( $M_w$ ) beispielsweise in einem Bereich von 400.000–1.500.000 zu haben.

**[0025]** In der Gummizusammensetzung gemäß der Erfindung, werden auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente Quarzpulver in einem Bereich von 30 bis 110 Massenteilen, bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 90 Massenteilen oder von 40 bis 100 Massenteilen zugegeben. Wenn die Menge des zugegebenen Quarzpulvers weniger als 30phr (Verhältnis von Anteilen zu hundert Kautschukanteilen) ist, selbst wenn ein Netzwerk mit höherer Quarzkonzentration gebildet wird, ist dessen Effekt sehr begrenzt, so dass eine Verbesserung der Kraftstoffverbrauchswerte nicht beobachtet werden würde. Wenn die zugegebene Menge der Quarzpulver höher als 110phr ist, wird die Konzentration der Quarzpulver in der Phase mit der hohen Quarzkonzentration zu hoch; und dadurch ist die Viskosität zum Zeitpunkt der Verarbeitung übermäßig erhöht und ein Verlustkoeffizient ( $\tan\delta$ ) des erhaltenen vulkanisierten Gummis ist erhöht. Beispiele der in die Gummizusammensetzung hinzugegebenen Quarzpulver, wenngleich nicht auf diese beschränkt, sind andererseits, Quarzpulver aus Nassverfahren, Quarzpulver aus Trockenverfahren, kolloidale Quarzpulver, abgeschiedene Quarzpulver oder ähnliches. Bevorzugt sind im Besonderen die Quarzpulver aus dem Nassprozess, die hauptsächlich aus hydriertem Quarz gebildet sind. BET spezifische Oberfläche (Ein-Punkt Methode aus JIS 28830), die den durchschnittlichen Partikeldurchmesser der Quarzpulver widerspiegelt, ist bevorzugt in einem Bereich von 90 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , mehr bevorzugt in einem Bereich von 150 bis  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**[0026]** Das Silanhaftungsmittel wird der Gummizusammensetzung in Höhe von 3–15 Massen%, bevorzugt in Höhe von 5–10 Massen% der Menge des Quarzpulvers zugegeben. Beispiele der zu anzuwendenden Haftungsmitel sind bis(3-Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfid, bis(3-Triethoxysilylpropyl) Disulfid, bis(2-Triethoxysilyl Ethyl) Tetrasulfid, 3-Mercaptopropyl Trimethoxy Silan, 3-Mercaptopropyl Triethoxy Silan, 3-Nitropropyl Trimethoxy Silan, Aminopropyl Triethoxy Silan und ähnliches.

**[0027]** In der Gummizusammensetzung gemäß der Erfindung werden bevorzugt 5–20 Massenteile Ruß auf 100 Massenteil der Kautschukkomponente zugegeben. Durch Zugabe des Rußes auf das Quarzpulver oder ähnlichem wird die Verschleißfestigkeit verbessert. Im Hinblick auf die Verschleißfestigkeit oder anderer Leistungen des vulkanisierten Gummis, ist es bevorzugt, dass bei der Absorption von gasförmigem Stickstoff die spezifische Oberfläche ( $N_2$ SA: JIS K 6217-2) im Bereich von 70–150  $m^2/g$  ist und die DBP Ölabsorption (JIS K 6217-4) in einem Bereich von 100–150 ml/100 g ist. Besonders als Beispiel dienende Grade von Ruß sind die Klassen SAF, ISAF und HAF.

**[0028]** Gemäß des Herstellungsverfahrens der Gummizusammensetzung unter dem ersten Gesichtspunkt, werden in dem ersten Mischungsknetschritt 60–85 Massenteile der gänzlich hinzugebenden Menge von 100 Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente mit der ganzen Menge des im Wesentlichen aus Quarzpulver bestehenden Verstärkerfüllstoffes gemischt. 20 Massenteile oder mehr des oben genannten hetero-modifizierten SBR sind hier in den obenstehenden 60–85 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente enthalten. Die erhaltene Gummizusammensetzung wird danach als eine erste Grundmischung aus dem Knetgerät entfernt und dann wieder in das Mischungsgerät gegeben. In dem folgenden zweiten Mischungsknetschritt wird die Grundmischung in dem Knetgerät im Wesentlichen nur mit den verbleibenden Teilen der Dien-Kautschukkomponente versetzt und vermischt.

**[0029]** Gemäß dem Herstellungsverfahren der Gummizusammensetzung unter dem zweiten Gesichtspunkt, werden in dem ersten Mischungsknetschritt 75–95 Massenteile der gänzlich hinzugebenden Menge von 100 Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente mit der ganzen Menge des im Wesentlichen aus Quarzpulver bestehenden Verstärkerfüllstoffes gemischt. 20 Massenteile oder mehr des oben genannten hetero-modifizierten SBR sind hier in den obenstehenden 75–95 Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente enthalten. In dem ersten Mischungsknetschritt, kann der hoch-Tg SBR in Höhe von weniger als 10 Massenteilen, bevorzugt in Höhe von weniger als 8 Massenteilen hinzugefügt werden. Die erhaltene Gummizusammensetzung wird danach als eine erste Grundmischung aus dem Knetgerät entfernt und dann wieder in das Mischungsgerät gegeben. In dem folgenden zweiten Mischungsknetschritt wird die Grundmischung in dem Knetgerät im Wesentlichen nur mit dem hoch-Tg SBR versetzt und vermischt.

**[0030]** Für eine herkömmliche Gummizusammensetzung, die die Quarzpulver hat, werden im Allgemeinen zwei oder mehr Mischungsknetschritte verwendet, um die Dispersion der Quarzpulver zu verbessern und um die Reaktion zwischen dem Silanhaftungsmittel und den Quarzpulvern zu erleichtern. Sogar mit mehreren Mischungsknetschritten, wie bei obenstehendem, kann daher die Produktivität als gleich oder fast gleich mit herkömmlichen Prozessen betrachtet werden.

**[0031]** Quarzpulver werden in dem ersten Mischungsknetschritt als fortschreitend und gleichförmig in dem heteromodifizierten SBR verteilt betrachtet. Selbst wenn die andere Dien-Kautschukkomponente, die anders ist als die hetero-modifizierten SBR, in dem ersten Mischungsknetschritt hinzugegeben wird, wird der hetero-modifizierte SBR mit der anderen Dien-Kautschukkomponente vermischt, wenn diese miteinander kompatibel sind; und daher wären die Quarzpulver oder andere Füllstoffe gleichmäßig in der Gummimischung verteilt.

**[0032]** In dem zweiten Mischungsknetschritt unter dem ersten Gesichtspunkt, wird die erste Grundmischung, die den Füllstoff in einer relativ hohe Konzentration hat, im Wesentlichen nur mit der verbleibenden und relativ geringeren Menge der Dien-Kautschukkomponente vermischt. Die erste Grundmischung wird darüber hinaus aus dem Knetgerät entnommen und auf beispielsweise 50°C oder weniger gekühlt und dann in das Knetgerät geladen. Unter einer Bedingung, dass das Vulkanisierungsmittel noch zuzugeben ist, wäre daher Kautschuk der ersten Grundmischung nicht leicht zu mischen oder mischbar mit später zugegebenem Dien-Kautschuk – das ist Dien-Kautschuk, der in späterem Schritt zugegeben wurde. Der hetero-modifizierte SBR, der in der ersten Grundmischung enthalten ist, hat darüber hinaus mit den Quarzpulvern oder anderen ähnlichen Füllstoffen reagiert, um in gewissem Maß Verbindungen zu bilden; und daher wäre es schwer die Quarzpulver oder ähnliches in dem später zugefügten Kautschuk zu verteilen.

**[0033]** In dem zweiten Mischungsknetschritt unter dem zweiten Gesichtspunkt wird die erste Grundmischung, die die Füllstoffe in relativ hoher Konzentration hat, im Wesentlichen nur mit einer relativ kleineren Menge des

hoch-Tg SBR vermischt. Die erste Grundmischung wird darüber hinaus aus dem Knetgerät entnommen und auf beispielsweise auf 50°C oder weniger abgekühlt und dann in das Knetgerät geladen. Unter einer Bedingung, dass das Vulkanisierungsmittel noch zugegeben ist, wäre daher Kautschuk der ersten Grundmischung nicht leicht mischbar oder vermischbar mit später zugegebenem Kautschuk – das ist Dien-Kautschuk, der in späterem Schritt zugegeben wurde. Speziell unter einer Bedingung, dass der hoch-Tg SBR, der eine hohe Molekularmasse hat, in relativ kleiner Menge zugegeben wird, würde sich ein Gummizusammensetzungsanteil, der aus der ersten Grundmischung erhalten wurde, nicht leicht mit einem Gummizusammensetzungsanteil wie dem zuletzt hinzugefügten Dien-Kautschuk verbinden lassen. Der hetero-modifizierte SBR, der in der ersten Grundmischung enthalten ist, hat darüber hinaus bereits mit dem Quarzpulver oder ähnlichen Füllstoffen reagiert, um in gewissem Maß Verbindungen zu bilden; und daher wäre es schwer die Quarzpulver oder dergleichen in dem Gummizusammensetzungsanteil wie dem zuletzt zugefügten Dien-Kautschuk zu verteilen.

**[0034]** Wenn übliche Mischungsknetbedingung zur Herstellung von Gummibestandteilen von Reifen oder dergleichen angewandt wird, folgt daraus, dass der Teil mit der Gummizusammensetzung, die eine hohe Konzentration des Quarzpulvers oder dergleichen hat und aus der ersten Grundmischung abgeleitet ist, eine Phase bildet, die getrennt von einer Phase mit dem Teil der Gummizusammensetzung ist, der wenig von dem Füllstoff oder dergleichen hat und von dem später hinzugefügten Dien-Kautschuk abgeleitet ist. Der Teil der Gummizusammensetzung, der aus der ersten Grundmischung abgeleitet ist, liegt in größerer Menge vor, und wird daher im Allgemeinen als eine kontinuierliche Phase bildend betrachtet. Der später hinzugefügte Dien-Kautschuk, der keine Füllstoffe beinhaltet, wird unterdessen als Inseln, oder eine weitere kontinuierliche Phase, oder teilweise kontinuierliche Phasen bildend betrachtet. In dem zweiten Mischungsknetschritt, selbst wenn der Gummizusammensetzungsteil, der aus der ersten Grundmischung abgeleitet ist, teilweise untergemischt oder vermischt wird mit dem später zugegebenen Dien-Kautschuk, sind zwei getrennte Phasen als Ganzes überbleibend betrachtet. Die Phase mit einer hohen Quarzkonzentration und eine Phase, die wenig von dem oder eine geringe Konzentration der Quarzpulver hat, sind nämlich in der Gummizusammensetzung verblieben, die nach dem zweiten Mischungsknetschritt erhalten wird.

**[0035]** Nach Abschluss des zweiten Mischungsknetschritts wird vorzugsweise die erhaltene Mischung herausgenommen, um eine zweite Grundmischung zu ergeben. Danach werden im dritten Mischungsknetschritt Schwefel und andere Vulkanisierungsbeschleuniger hinzugegeben. Der Dritte Mischungsknetschritt wird zu einem Zweitpunkt beendet, wenn der Schwefel und Vulkanisierungsbeschleuniger gleichmäßig in der Gummizusammensetzung vermischt sind. Die Phase mit der hohen Quarzkonzentration und die Phase mit der geringen Quarzkonzentration bleiben daher als separate Phasen erhalten. Die dadurch erhaltene zu vulkanisierende Gummizusammensetzung wird in eine Aushöhlung von Gummispritzformen eingebracht, um Gummiprodukte herzustellen.

**[0036]** Als ein Knetgerät für den ersten bis dritten Mischungsknetschritt kann jedes der üblicherweise zum Mischen der Gummizusammensetzung verwendeten ohne besondere Einschränkung verwendet werden. Beispielsweise können ein Banburymischer, eine Walzenmühle, ein Extruder, ein Gummimischer und ähnliches verwendet werden. Um die Reaktion des Haftmittels vollständig zu fördern, ist es notwendig, dass die Temperatur des Kautschuks in dem ersten Mischungsknetschritt beispielsweise 140–170°C erreicht. Wenn der Banburymischer oder andere Mischer verwendet werden, die dicht verschließbar sind, bewirkt spontane Hitzeentwicklung aufgrund von Kneten und Mischen einen spontanen Anstieg der Temperatur des Gummis zum Zeitpunkt des Abschlusses des Kneten und Mischens bis zu einer Temperatur in einem Bereich von etwa 140–170°C. Wenn der Banburymischer oder ähnliches verwendet wird, wird mit anderen Worten kein Heizgerät außer der Knetmaschine benötigt und ein gleichmäßiger Temperaturanstieg wird in der ganzen Masse erreicht. Solch Mischer ist daher bevorzugt. Die zweiten und dritten Mischungsknetschritte können durch das gleiche Knetgerät wie in dem ersten Schritt und auch durch andere Knetgeräte durchgeführt werden. Es kann beispielsweise angenommen werden, dass: der Banburymischer in dem ersten Schritt verwendete wird, während ein Doppelschneckenextruder in dem zweiten und dritten Mischungsknetschritt verwendet wird.

**[0037]** Die Menge des in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzten hetero-modifizierten SBR ist bevorzugt nicht weniger als 30 Massenteile, mehr bevorzugt in einem Bereich von 40–70 Massenteile, noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 50–60 Massen Teile auf 100 Teile der Dien-Kautschukkomponente als seine gänzlich anzusetzenden Gesamtmengen. Bei der Bildung der Phase mit hoher Quarzkonzentration, in der das Quarzpulver zufriedenstellend verteilt ist, ist es bevorzugt, dass die Menge des hetero-modifizierten SBR einigermaßen groß ist.

**[0038]** In dem zweiten Mischungsknetschritt unter dem ersten Gesichtspunkt werden bevorzugt 15–40 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente von 100 Teile der Dien-Kautschukkomponente der im ganzen zuzu-

gebenden Menge, in das Knetgerät geladen. Der Dien-Kautschuk, der in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wird, ist in bevorzugten Ausführungsformen der gleiche, der in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzt wurde und ist bevorzugt hauptsächlich aus natürlichem Kautschuk (NR) und/oder Isopren-Kautschuk (IR) gebildet. Durch Zugabe von Kautschukkomponente in dem zweiten Mischungsknetschritt, die identisch mit der des ersten Mischungsknetschritt ist, wird eine Kautschukphase aus der ersten Grundmischung, in der Quarzpulver und Ruß verteilt sind, zu einem gewissen Teil mit dem Kautschuk, der in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wird, vermischt. Adhäsionskraft zwischen den beiden Kautschukphasen erhöht sich daher; und deshalb ist dies zum Erhalten der Verstärkungsleistung bevorzugt. Die Zugabe eines Kautschuks, der hauptsächlich aus dem natürlichem Kautschuk (NR) und/oder Isopren-Kautschuk besteht, ist darüber hinaus bevorzugt zur Verbesserung einer Balance zwischen der Verstärkungsleistung und niedrigem Kraftstoffverbrauch.

**[0039]** In dem zweiten Mischungsknetschritt unter dem zweiten Gesichtspunkt werden 5–15 Massenteile des hoch-Tg SBR auf 100 Massenteile der im Ganzen anzusetzenden Menge der Dien-Kautschukkomponente hinzugegeben.

**[0040]** Die Gummizusammensetzung gemäß der Erfindung, die nach dem zweiten Mischungsknetschritt erhalten wurde, wird bevorzugt aus dem Knetgerät entnommen und wird dann als zweite Grundmischung angemessen. Die zweite Grundmischung wird danach dem dritten Mischungsknetschritt unterzogen, in dem ein Vulkanisierungsmittel wie Schwefel und auch ein Vulkanisierungsbeschleuniger wie Guanidin, Thiazol, Sulfonamid und Thiram Zusammensetzung hinzugefügt werden, bevor ein Gummielement als Gummiprodukt erhalten wird. Durch die Präsenz des dritten Mischungsknetschritts zum Zugeben des Vulkanisierungsmittels und Beschleunigers; und selbst im zweiten Mischungsknetschritt, werden die Reaktionen zwischen dem Quarz und dem Silanhaftungsmittel und zwischen dem Quarz und den funktionellen Gruppen des hetero-modifizierten SBR vollständig ablaufen; und zu diesem Zweck kann die Temperatur zum Zeitpunkt des Entladens im Bereich von 140–170°C sein.

**[0041]** In dem obengenannten ersten Mischungsknetschritt kann jedes oder eine Vielzahl von verschiedenen Additiven, die im Allgemeinen für Kautschuk verwendet werden, mit Ausnahme des Vulkanisierungsmittel und Beschleunigers, zusammen mit dem Quarzpulver und/oder Ruß zugegeben werden. Beispielsweise, der Situation angepasst, Antioxidationsmittel (Aminoketone, aromatisches sekundäres Amin, Phenol und/oder imidazolverbindungen oder ähnliches), Zinkweiß, Öl, Wachs, Stearinsäure, Weichmacher, Harze oder ähnliches in einem gebräuchlichen Maß zugegeben werden. Als die Füllstoffe, die von den Quarzpulvern und dem Ruß abweichend, können unterdessen harte Partikel wie zum Beispiel Walnusspulver oder andere lingozellulose Pulver zugegeben werden.

**[0042]** Gemäß der Erfindung wird die nach dem dritten Mischungsknetschritt entnommene Gummimischung einem Vulkanisierungsformschritt unterworfen, um ein vorgegebenes Gummielement oder Produkt zu erhalten. Ein Reifen gemäß der Erfindung kann beispielsweise folgendermaßen hergestellt werden: die Gummizusammensetzung, die aus dem dritten Mischungsknetschritt erhalten wurde, wird verwendet, um die Lauffläche eines Reifens in einem Gummiextruder oder ähnlichem auszuformen; und dann wird ein zu vulkanisierender Reifen geformt und wird danach einem Vulkanisierungsprozess unterworfen in Übereinstimmung mit gängigem Verfahren. Wenn die Gummizusammensetzung bei Herstellung eines spikefreien Reifens verwendet wird, der eine Kronen-Basis-Struktur hat, kann die Gummizusammensetzung gemäß der Erfindung nur auf einer Kronenlauffläche der Lauffläche verwendet werden.

## BEISPIELE

**[0043]** Beispiele gemäß der Erfindung sind nachstehend gezeigt, wobei die Erfindung in keiner Weise auf diese Beispiele beschränkt ist. Bei den Einheiten der Füllmengen jeder einzelnen Komponente sind Massenteile in den nachstehenden Tabellen in Bezug auf jeden Mischungsschritt. Reine Erwähnung von Massenteilen bedeutet einen Wert, der auf der Annahme einer Gesamtmenge von Dien-Kautschuk als 100 Massenteilen basiert.

**[0044]** Materialien der Gummizusammensetzung, die in beiden Tabelle 1 (erste Ausführungsform) und Tabelle 2 (zweite Ausführungsform) gezeigt sind, wurden in Übereinstimmung mit in den Tabellen dargestellten Rezepturen in einem als Knetgerät verwendeten Banburymischer mit einem Volumen von 1,7 Litern angesetzt oder zugegeben und wurden den ersten, zweiten und dritten Mischungsknetschritten unterzogen. Für die ersten und zweiten Mischungsknetschritte wurde bis zum Erreichen einer Temperatur von 160°C gemischt und dann sofort aus der Knetmaschine entnommen. Für den dritten Mischungsknetschritt erfolgte das Entladen bei

Temperaturen von nicht mehr als 90°C. Die erste Grundmischung wurde nämlich in Übereinstimmung mit den in Tabelle 1 oder 2 gezeigten Rezepturen in dem ersten Mischungsknetschritt hergestellt, der zur Bildung der Phase mit der hohen Quarzkonzentration vorgesehen ist, und aus dem Knetgerät entnommen. In dem zweiten Mischungsknetschritt wurde dann nur die Kautschukkomponente zur ersten Grundmischung zugegeben; und die erhaltene Mischung wurde noch einmal aus dem Knetgerät entnommen, um die zweite Grundmischung zu ergeben. In dem dritten Mischungsknetschritt, wurden danach ausschließlich das Vulkanisierungsmittel und der Beschleuniger zugegeben. Auf diesem Weg wurden die zu vulkanisierenden Gummizusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele, die in den Tabellen 1 oder 2 gezeigt sind, erzielt. In den Rezepturen, die in der Tabelle 2 für die zweite Ausführungsform gezeigt sind, ist die Menge des ölgestreckten SBR als die Menge (Massenteile) inklusive Öl und außerdem in Klammern als die eigentliche Menge des Polymers ohne das Öl gezeigt.

**[0045]** Details der in den Tabellen gezeigten Materialien sind nachstehend angegeben.

- Modifizierter S-SBR (1): „Nipol NS616“ der Zeon Aktiengesellschaft, (lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk, Glasübergangstemperatur  $T_g = -25^\circ\text{C}$ , gebundener Styrolgehalt = 21 Massen%, Hydroxylgruppe ist in Polymerenden eingebracht),
- Modifizierter S-SBR (2): „HPR340“ der JSR Aktiengesellschaft, (lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk,  $T_g = -58^\circ\text{C}$ , der gebundene Styrolgehalt = 10 Massen%, Alkoxy- und Aminogruppen sind in Polymerenden eingebracht),
- Hoch- $T_g$  S-SBR (1): „SE6529“, ein Produkt der Sumitomo Chemical Co., Ltd. (lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk,  $T_g = -4^\circ\text{C}$ , gebundener Styrolgehalt = 43 Massen%, Gewichts-durchschnitt des Molekulargewichts  $M_w = 1.200.000$ , Öl-streckung 44,0 phr),
- Hoch- $T_g$  S-SBR (2): „SE6233“, ein Produkt der Sumitomo Chemical Co. Ltd. (lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk,  $T_g = -2^\circ\text{C}$ , gebundener Styrolgehalt = 40 Massen%, Gewichts-durchschnitt des Molekulargewichts  $M_w = 1.160.000$ , Öl-streckung 37,5 phr),
- Butadien-Kautschuk (BR): „BR01“, ein Produkt der JSR Aktiengesellschaft ( $T_g = -102^\circ\text{C}$ ),
- Nicht-modifizierter E-SBR (1): „SBR1723“, ein Produkt der JSR Aktiengesellschaft (emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk,  $T_g = -53^\circ\text{C}$ , gebundener Styrolgehalt = 23,5 Massen%, Öl-streckung 37,5 phr),
- Nicht-modifizierter E-SBR (2): „SBR0122“, ein Produkt der JSR Aktiengesellschaft (emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Kautschuk,  $T_g = -40^\circ\text{C}$ , gebundener Styrolgehalt = 37 Massen%, Öl-streckung 34,0 phr),
- natürlicher Kautschuk: RSS#3 ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ),
- Quarz: „Nipsil AQ“, ein Produkt der Tosoh Co., Ltd. (Stickstoffadsorption spezifische Oberfläche BET = ca. 205  $\text{m}^2/\text{g}$ )
- Ruß: „N339 SEAST KH“, ein Produkt der Tokai Carbon Co., Ltd. (HAF-HS Klasse, Stickstoffadsorption spezifische Oberfläche BET = ca. 90  $\text{m}^2/\text{g}$ )
- Silanhaftungsmittel: „Si69“, ein Produkt der Evonik Degussa GmbH;
- Öl: „process NC140“, ein Produkt der Japan Energy Aktiengesellschaft,
- Stearinsäure: „Lunac S-20“ ein Produkt der Kao Aktiengesellschaft,
- Zinkweiß: „Zinc white No. 1“, ein Produkt der Mitsui Minig & Smelting Co., Ltd.,
- Antioxidationsmittel: „Antigen 6C“, ein Produkt der Sumitomo Chemicals Co., Ltd.,
- Wachs: „Sunnock N“, ein Produkt der Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.,
- Vulkanisierungsbeschleuniger (1): Dibenzo Thiazolyl Disulfid („Sanceler DM-G“, ein Produkt der Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.),
- Vulkanisierungsbeschleuniger (2): N-Cyclohexyl-2-Benzothiazolyl Sulfenamid („Soccolin CZ“, ein Produkt der Sumitomo Chemical Co., Ltd.),
- Schwefel: „5% ölbehandeltes Schwefelpulver 5%“, ein Produkt der Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.

## Erste Ausführungsform

Tabelle 1

	Tabelle 1-1						Tabelle 1-2		Tabelle 1-3		Tabelle 1-4	
	Vergl. Bsp.1	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Vergl. Bsp.2	Vergl. Bsp.3	Vergl. Bsp.4	Bsp.4	Vergl. Bsp.5	Bsp.5	Vergl. Bsp.6	Vergl. Bsp.7
<b>1. Mischungsknetschritt</b>												
Modifizierter S-SBR(1)	60	60	40	30	60	10	40	40				
Modifizierter S-SBR(2)									60	40		
Natürlicher Kautschuk	40	20	40	40	35	40	40	40	40	40	40	20
Nicht-modifizierter E-SBR(1)							27.5					
Nicht-modifizierter E-SBR(2)											80.4	80.4
Ruß	5	←	←	←	←	←	←	←	5	←	5	←
Quarzpulver	60	←	←	←	←	←	←	←	70	←	60	←
Haftungsmittel	4.8	←	←	←	←	←	←	←	5.6	←	4.8	←
Öl	10	←	←	←	←	←	2.5	←	10	←	0	←
Stearin	2	←	←	←	←	←	←	←	2	←	2	←
Zinkweiß	2	←	←	←	←	←	←	←	2	←	2	←
Antioxidationsmittel	2	←	←	←	←	←	←	←	2	←	2	←
Wachs	2	←	←	←	←	←	←	←	2	←	2	←
<b>2. Mischungsknetschritt</b>												
1ste Grundmischung	187.8	167.8	167.8	157.8	182.8	137.8	187.8	160.3	198.6	178.6	198.2	178.2
Natürlicher Kautschuk		20			5							20
Modifizierter S-SBR(1)			20	30		50				20		
Nicht-modifizierter E-SBR(1)								27.5				
<b>3. Mischungsknetschritt</b>												
2te Grundmischung	187.8	←	←	←	←	←	←	←	198.6	←	198.2	←
Beschleuniger (1)	2.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Beschleuniger (2)	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Schwefel	2.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Bemerkung	nur Neumischung	NR 20Ant. add.	SBR 20pt. add.	SBR 30Ant. add.	zu wenig add.	zu viel add.		ESBR 20Ant. add.	anderer M-SBR/ mehr Quarz	SBR 20Ant. add.	No M-SBR	NR 20Ant. add.

Bremsen auf nasser Straße	100	101	99	99	100	101	100	98	100	100	100	101
geringe Hitzeentwicklung	100	115	108	110	100	94	100	109	100	110	100	102
Verschleißfestigkeit	100	103	101	104	100	95	100	101	100	103	100	101

**[0046]** Die nach dem dritten Mischungsknetschritt erhaltene, zu vulkanisierende Gummizusammensetzung wurde durch Heizen auf 160°C für 30 Minuten vulkanisiert, um festgelegt geformte Teststücke herzustellen. Durch Verwendung erhaltener Teststücke wurden die Bremseigenschaften auf nasser Straße, geringe Hitzeentwicklung (niedriger Kraftstoffverbrauch) und Verschleißfestigkeit bewertet. Die Bewertungsverfahren sind folgendermaßen. Jedes der Bewertungsergebnisse ist ausgedrückt als „Kennzahl“ oder Verhältnis unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 1 in Tabelle 1-1, unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 4 in Tabelle 1-2, unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 5 in Tabelle 1-3 und unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 6 in Tabelle 1-4.

- Bremsleistung auf nasser Straße: durch Verwenden eines Lupke-Rückprallelastizitätstester, wurde die Rückprallelastizität (%) bei 23°C in Übereinstimmung mit JIS K 6255 gemessen. Kehrwerte der gemessenen Werte wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen dargestellt. Je größer die Kennzahl ist, desto besser ist die Bremsleistung auf nasser Straße.
- Niedriger Kraftstoffverbrauchs-kennzahl: durch Verwendung einer Viskoelastizitätstestmaschine, ein Produkt der Toyo Seiki Seisaku-shp, LTD, wurde  $\tan\delta$  bei 10 Hz Frequenz, 1% dynamischer Verformung und bei 60°C gemessen. Die Kehrwerte der gemessenen Werte wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen dargestellt. Je größer die Kennzahl ist, desto niedriger ist der Kraftstoffverbrauchswert.
- Verschleißfestigkeit: Durch die Verwendung eines Teststückes vulkanisierter Gummizusammensetzung wurde die Menge des Abriebs in Übereinstimmung mit JIS K 6264 mit einer Lambourn-Abriebs-Testmaschine gemessen. Standardbedingungen wurden wie folgt festgelegt: Schlupfrate ist 30%, angelegte Belastung ist 40 N, Menge des fallenden Sandes ist 20 g/min. Kehrwerte der Abriebsmenge wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen ausgedrückt. Je größer die Kennzahl ist, desto besser ist die Verschleißfestigkeit.

**[0047]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. In Beispielen 1 bis 4 wurden geeignete Mengen des modifizierten SBR und natürlichen Kautschuks als die Dien-Kautschukkomponenten verwendet, und einer der beiden Kautschuke wurde in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben. Resultierend, aus den Beispielen 1 bis 4, wurde die geringe Hitzeentwicklungsleistung, die direkt in Bezug zum Kraftstoffverbrauchswert steht, verbessert, unter Beibehaltung der Bremsleistung auf nasser Straße, wenn mit den Vergleichsbeispielen 1 und 4 verglichen. Verschleißfestigkeit wurde darüber hinaus verbessert oder beibehalten. In Beispiel 1 macht insbesondere der modifizierte S-SBR 60 Massenteile der im Ganzen 100 Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente aus, und natürlicher Kautschuk macht die restlichen 40 Massenteile aus, von denen die Hälfte jeweils im ersten oder zweiten Mischungsknetschritt angesetzt oder zugegeben wurde. Daraus resultierend wurde in Beispiel 1 ein äußerst hervorragender Kraftstoffverbrauchswert erreicht.

**[0048]** In den Beispielen 2 bis 3, macht, wie in Beispiel 1, der modifizierte S-SBR 60 Massen% der Dien-Kautschukkomponente aus und natürlicher Kautschuk die restlichen 40 Massen%. In dem zweiten Mischungsknetschritt, wurde jedoch nur der modifizierte S-SBR anstelle des natürlichen Kautschuks zugegeben. Daraus resultierend war die geringe Hitzeentwicklungsleistung ein bisschen schlechter als die des Beispiels 1. Beispiel 2, in dem 20 Massenteile des modifizierten S-SBR zugegeben wurden, scheint bezüglich niedrigem Kraftstoffverbrauch und Verschleißfestigkeit gegenüber Beispiel 3, in dem 30 Massenteile des modifizierten S-SBR zugegeben wurden, leicht bevorzugt zu sein. Dies ist vermutlich deswegen: wenn der modifizierte S-SBR in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wird, werden Quarzpulver auch in dem später zugegebenen Kautschuk verteilt; und daher ist der Anteil des Quarzpulver in der Phase mit dem hohen Quarzanteil reduziert.

**[0049]** In Vergleichsbeispiel 2 wurde in dem zweiten Mischungsknetschritt einzig der natürliche Kautschuk in Höhe von 5 Massen% der ganzen Dien-Kautschukkomponente zugegeben. Daraus ergibt sich, dass das Vergleichsbeispiel 2 im Hinblick auf alle Bewertungsergebnisse gleichwertig zu den Vergleichsbeispielen 1 und 4 war. Dies ist vermutlich deswegen: Volumenverhältnis der Phase mit der niedrigen Quarzkonzentration ist zu niedrig und die Netzwerkstruktur der Quarzpulver würde daher nicht durch die Phase mit der niedrigen Quarzkonzentration beeinträchtigt werden. Im Vergleichsbeispiel 3 macht unterdessen der modifizierte SBR 50 Massen% der Dien-Kautschukkomponente aus, die in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wurde. Verglichen mit den Vergleichsbeispielen 1 und 4 war das Vergleichsbeispiel 3 nur im Hinblick auf die Bremsleistung auf nasser Straße gleichwertig und schlechter im Hinblick auf die Hitzeentwicklung und Verschleißfestigkeit. Dies ist vermutlich deswegen: in dem Vergleichsbeispiel 3 ist in dem ersten Mischungsknetschritt die Menge des modifizierten SBR zu gering und die Menge des Quarzpulvers ist zu hoch im Vergleich mit der Polymerkomponente und daher ist eine ausreichende Dispersion des Quarzpulvers nicht erreichbar.

**[0050]** Rezeptur des Beispiels 4 wurde hinsichtlich der Rezeptur des Beispiels 2 nur durch Austausch des OH-modifizierten S-SBR mit nicht-modifiziertem E-SBR verändert. Daraus resultierend waren die erzielten Ergebnisse fast die gleichen wie die für das Beispiel 2. Dies deutet darauf hin, dass Dien-Kautschuk, unterscheidend zu natürlichem Kautschuk (Beispiel 1) oder modifiziertem SBR, einen ähnlichen Effekt erzielt, wie der später in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegebene Dien-Kautschuk.

**[0051]** Rezeptur des Beispiels 5 wurde hinsichtlich der Rezeptur des Beispiels 2 nur in Folgendem verändert: OH-modifizierter S-SBR wurde durch mit Alkoxy- und Aminogruppen modifizierten S-SBR ersetzt; und die Menge des Quarzpulvers wurde von 60 Massenteilen auf 70 Massenteile erhöht. Daraus resultierend waren die erzielten Ergebnisse fast gleich mit denen aus Beispiel 2.

**[0052]** In Vergleichsbeispielen 6 und 7 wurde nicht modifizierter E-SBR (1) verwendet. Sogar wenn natürlicher Kautschuk in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wurde, waren die Ergebnisse von Vergleichsbeispiel 7 fast gleich mit denen des Vergleichsbeispiels 6, in dem die Art und Weise von Ansetzen und Mischen herkömmlich war. Dies ist vermutlich deswegen: wenn der modifizierte S-SBR in dem ersten Mischungsknetschritt nicht in dem zugegebenen Kautschuk war, wird auch in dem zweiten Mischungsknetschritt eine große Menge des Quarzpulvers in dem später zugegebenen Dien-Kautschuk verteilt; und daher wäre die Bildung der Phase mit hoher Quarzkonzentration nicht ausreichend und daraus resultierend ist die erhaltene Gummizusammensetzung fast gleich wie die des Vergleichsbeispiels 6 (übliches Ansetzen und Mischen).

**[0053]** Wie aus den Ergebnissen der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele ersichtlich, bleiben die geringe Hitzeentwicklung und Verschleißfestigkeit unter Beibehalten der Bremsleistung auf nasser Straße erhalten, wenn der mit Heteroatomgruppen versehene Styrol-Butadien Kautschuk mindestens teilweise als die Dien-Kautschukkomponente verwendet wird, und das Mischungskneten in Übereinstimmung mit den aufgeführten Rezepturen vor Zugabe des Vulkanisierungsmittels in zwei Schritten durchgeführt wird.

Zweite Ausführungsform

Tabelle 2

	Tabelle 2-1					Tabelle 2-2			Tabelle 2-3	
	Vergl. Bsp.2-1	Vergl. Bsp.2-2	Bsp.2-1	Bsp.2-2	Vergl. Bsp.2-3	Vergl. Bsp.2-4	Bsp.2-3	Vergl. Bsp.2-5	Vergl. Bsp.2-6	Vergl. Bsp.2-7
<b>1. Mischungskneten</b>										
OH modifizierter S-SBR (1)	60	50	50	50	60	40	40	40		
BR	40	40	40	40	30	40	40	40	40	40
Hoch Tg-S-SBR (1)		14.4 (10)				28.8 (20)	10.1 (7)		10	
Hoch Tg-S-SBR (2)										
Nicht-modifizierter E-SBR (2)									67 (50)	67 (50)
Ruß	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Quarzpulver	70	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Haftungsmittel	5.6	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Öl	20	15.6	←	16.2	20	11.2	←	←	3.6	←
Stearin	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Zinkweiß	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Antioxidationsmittel	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Wachs	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
<b>2. Mischungskneten</b>										
1. Grundmischung	208.6	208.6	194.2	194.8	198.6	208.6	189.9	179.8	208.6	194.2
hoch Tg-S-SBR (1)			14.4 (10)				18.7 (13)	28.8 (20)		14.4 (10)
hoch Tg-S-SBR (2)				13.8 (10)						
BR					10					
<b>3. Mischungskneten</b>										
2. Grundmischung	208.6	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Beschleuniger (1)	2.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Beschleuniger (2)	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Schwefel	2.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Bemerkung	Kein hoch Tg SBR	Nur Neumischung	Später add. hoch SBR	Später hoch Tg SBR	Später add. BR	Nur Neumischung	Mehr hoch Tg SBR	Hoch Tg SBR Überschuss	kein modifiziertes Polymer	
Bremsen auf nasser Straße	88	100	106	107	87	100 (123)	108 (133)	111 (136)	100 (103)	102 (104)
geringe Hitzeentwicklung	105	100	102	101	106	100 (94)	100 (94)	94 (88)	100 (93)	101 (92)
Verschleißfestigkeit	101	100	105	103	100	100 (78)	104 (81)	97 (76)	100 (96)	100 (96)

[0054] Die nach dem dritten Mischungsknetschritt erhaltene, zu vulkanisierende Gummizusammensetzung wurde durch Heizen auf 160°C für 30 Minuten vulkanisiert, um festgelegt geformte Teststücke herzustellen. Durch Verwendung erhaltener Teststücke wurden die Bremseigenschaften auf nasser Straße, geringe Hitzeentwicklung (niedriger Kraftstoffverbrauch) und Verschleißfestigkeit bewertet. Die Bewertungsverfahren sind folgendermaßen. Jedes der Bewertungsergebnisse ist ausgedrückt als „Kennzahl“ oder Verhältnis unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 2-2 in Tabelle 2-1, unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 2-4 in Tabelle 2-2 und unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbei-

spiel 2-6 in Tabelle 2-3. Zum vereinfachten Vergleich sind in Tabellen 2-2 und 2-3 auch die Kennzahlen unter der Annahme eines Wertes von 100 für Vergleichsbeispiel 2-2 in Tabelle 2-1 in Klammern dargestellt.

- Bremsleistung auf nasser Straße: durch Verwenden eines Lupke-Rückprallelastizitätstester, wurde die Rückprallelastizität (%) bei 23°C in Übereinstimmung mit JIS K 6255 gemessen. Kehrwerte der gemessenen Werte wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen dargestellt. Je größer die Kennzahl ist, desto besser ist die Bremsleistung auf nasser Straße.
- Niedriger Kraftstoffverbrauchs-kennzahl: durch Verwendung einer Viskoelastizitätstestmaschine, ein Produkt der Toyo Seiki Seisaku-shp, LTD, wurde  $\tan\delta$  bei 10 Hz Frequenz, 1% dynamischer Verformung und bei 60°C gemessen. Die Kehrwerte der gemessenen Werte wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen dargestellt. Je größer die Kennzahl ist, desto niedriger ist der Kraftstoffverbrauchswert.
- Verschleißfestigkeit: Durch die Verwendung eines Teststückes vulkanisierter Gummizusammensetzung wurde die Menge des Abriebes in Übereinstimmung mit JIS K 6264 mit einer Lambourn-Abriebs-Testmaschine gemessen. Standardbedingungen wurden wie folgt festgelegt: Schlupfrate ist 30%, angelegte Belastung ist 40 N, Menge des fallenden Sandes ist 20 g/min. Kehrwerte der Abriebsmenge wurden gebildet und wie oben erklärt durch die Kennzahlen ausgedrückt. Je größer die Kennzahl ist, desto besser ist die Verschleißfestigkeit.

**[0055]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. In Beispielen 2-1 und 2-2 wurde relativ große Menge des OH-modifizierten S-SBR in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzt, und eine angemessene Menge des hoch-Tg SBR wurde in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben. Daraus resultierend wurde, im Vergleich mit den Vergleichsbeispiel 2-1 und 2-2 bei denen kein Dien-Kautschuk zugegeben wurde, beachtlicher Anstieg in der Bremsleistung auf nasser Straße und geringer Anstieg in der Verschleißfestigkeit erreicht; während die geringe Hitzeentwicklungsleistung, die direkt mit dem geringen Treibstoffverbrauch verknüpft ist, fast gänzlich erhalten wurde. In den Beispielen 2-1 und 2-2 wurden ähnliche der hoch-Tg SBR verwendet und die erhaltenen Ergebnisse sind ähnlich.

**[0056]** In Vergleichsbeispiel 2-2 wurde der hoch-TG SBR verwendet, aber in dem ersten Mischungsknetschritt zugegeben. Der Effekt der verbesserten Bremsleistung auf nasser Straße war daher nicht ausreichend, während die Bremsleistung auf nasser Straße im Vergleich mit dem Vergleichsbeispiel 2-1, in dem der hoch-TG SBR nicht angesetzt oder zugegeben wurde, verbessert ist. In Bezug auf die geringe Hitzeentwicklungsleistung wurde darüber hinaus das Vergleichsbeispiel 2-2 gegenüber dem Beispiel 2-1 als unterlegen betrachtet. Dies ist vermutlich deswegen: Quarzpulver als Füllstoff waren in dem hoch-Tg SBR verteilt, und es wurde fast keine Phase mit einer hohen Quarzkonzentration gebildet.

**[0057]** In Vergleichsbeispiel 2-3 wurde der hoch-TG SBR nicht verwendet und ein recht kleiner Teil (10 Massen%) des Butadien-Kautschuks wurde in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben. Daraus resultierend waren die erhaltenen Ergebnisse fast identisch mit denen des Vergleichsbeispiels 2-1. Dies ist vermutlich deswegen: Wenn Butadien-Kautschuk (BR) zugegeben wird ist, ist 10 Massen% Beimischung nicht ausreichend, um eine Phase mit einer geringen Quarzkonzentration zu bilden, um die erforderliche Leistung zu erreichen.

**[0058]** In Tabelle 2-2, die ein Teil der Tabelle 2 ist und Vergleichsbeispiel 2-4 und 2-5 und Beispiel 2-3 zeigt, wurde die Menge des hoch-TG SBR auf 20 Massen% der Gesamtmenge des Dien-Kautschuks gesetzt. Rezeptur von Vergleichsbeispiel 2-4 wurde hinsichtlich der Rezeptur des Vergleichsbeispiel 2-2 nur dahingehend abgeändert, dass die Menge des hoch-Tg SBR verdoppelt wurde. Daraus resultierend war die Bremsleistung auf nasser Straße im Vergleich mit Ergebnissen von Vergleichsbeispiel 2-2 besser, aber die geringe Hitzeentwicklung und Verschleißfestigkeit waren schlechter. In Beispiel 2-3 wurde ein Teil des hoch-Tg SBR in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzt; und in dem zweiten Mischungsknetschritt wurde der hoch-Tg SBR in Höhe von weniger als 15 Massen% des gesamten Dien-Kautschuks angesetzt. Daraus resultierend wurden ein beachtlicher Anstieg in der Bremsleistung auf nasser Straße und ein Anstieg in der Verschleißfestigkeit erreicht, unter Beibehaltung der geringen Hitzeentwicklungsleistung im Vergleich mit Ergebnissen des Vergleichsbeispiel 2-4, bei dem sämtlicher hoch-Tg SBR in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzt wurde, obwohl die Gesamtmenge des hoch-Tg SBR identisch mit dem Beispiel 2-3 war.

**[0059]** Im Vergleichsbeispiel 2-5 wurde der gesamte hoch-Tg SBR in dem zweiten Mischungsknetschritt in Höhe von 20% des gesamten Dien-Kautschuks zugegeben. Daraus resultierend war die geringe Hitzeentwicklungsleistung auffallend niedriger und die Verschleißfestigkeit etwas niedriger im Vergleich mit den Ergebnissen von Vergleichsbeispiel 2-4, obwohl die Bremsleistung auf nasser Straße ausgezeichnet war. Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser Vergleichsbeispiele ist vermutlich aufgrund des Folgenden. Wenn der hoch-Tg SBR in dem zweiten Mischungsknetschritt durch eine große Menge in Höhe von 20 Massen% des ganzen Dien-Kautschuks zugegeben wird, wie in dem Vergleichsbeispiel 2-5, würde die aus dem hoch-Tg SBR gebil-

dete Phase mit der niedrigen Quarzkonzentration im Volumen Überhand nehmen, eine Balance zwischen der Bremsleistung auf nasser Straße und der Leistungen der geringen Hitzeentwicklung und Verschleißfestigkeit wurde dadurch beschädigt.

**[0060]** In den Rezepturen der Tabelle 2-3, die ein Teil der Tabelle 2 ist und Vergleichsbeispiel 2-6 und 2-7 zeigt, werden die hetero-modifizierte SBR nicht verwendet und nicht-modifizierter E-SBR wurde anstelle des hetero-modifizierten SBR verwendet. Ergebnisse der Vergleichsbeispiel 2-7 waren fast gleich mit denen des Vergleichsbeispiels 2-6, bei dem Art und Weise des Ladens und Vermischens konventionell waren, obwohl in dem Vergleichsbeispiel 2-6 10 Massen% des hoch-Tg SBR in dem zweiten Mischungsschritt zugegeben wurde. Dies ist vermutlich aufgrund von Folgendem. Sofern der hetero-modifizierte SBR nicht verwendet wird, würden sich Quarzpulver oder andere Füllstoffe nicht vollständig in einer der beiden Kautschukphasen konzentrieren, selbst wenn eine angemessene Menge des hoch-Tg SBR in dem zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wird. Die erhaltene Gummizusammensetzung wäre ähnlich mit der Konventionellen (Vergleichsbeispiel 2-6).

**[0061]** Wie aus den obigen Ergebnissen der Beispiele und der Vergleichsbeispiele der zweiten Ausführungsform ersichtlich ist, ist die Bremsleistung auf nasser Straße erhöht unter Beibehaltung der geringen Hitzeentwicklung und der Verschleißfestigkeit, wenn: der mit den Heteroatomgruppen eingebrachte Styrol-Butadien Kautschuk und der Styrol-Butadien Kautschuk mit einer hohen Glasübergangstemperatur zumindest als Teil der Dien-Kautschukkomponente verwendet werden, und zwei Stufen des Mischungsknetens vor der Zugabe des Vulkanisierungsmittels in Übereinstimmung mit bestimmten Rezepturen durchgeführt werden.

**[0062]** Luftgefüllte Reifen nach der Erfindung können montiert und verwendet werden für leichte Lastkraftwagen, für große Fahrzeuge wie Lastkraftwagen und Busse und für verschiedene Arten von Fahrzeugen unabhängig von Reifengrößen.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- JP 2008-138086 A [[0004](#), [0008](#)]
- JP 2006-036918 A [[0005](#), [0008](#)]
- JP 2008-138081 A [[0006](#), [0008](#), [0009](#)]
- JP 1998-101849 A [[0007](#), [0008](#), [0009](#)]
- JP 3488926 B [[0019](#)]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- JIS K 7121 [[0020](#)]
- JIS 28830 [[0025](#)]
- JIS K 6217-2 [[0027](#)]
- JIS K 6217-4 [[0027](#)]
- JIS K 6255 [[0046](#)]
- JIS K 6264 [[0046](#)]
- JIS K 6255 [[0054](#)]
- JIS K 6264 [[0054](#)]

### Patentansprüche

1. Ein Herstellungsverfahren für Gummizusammensetzung, das die Zugabe von 30–110 Massenteilen Quarzpulver als Verstärkerfüllstoff auf 100 Massenteilen Dien-Kautschukkomponente und Zugabe von Silanhaftungsmitteln in Höhe von 3–15 Massen% des Quarzpulvers umfasst, umfassend:  
Herstellen von Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit einer funktionalen Gruppe(n) mit einem Heteroatom modifiziert ist, als hetero-modifizierter SBR;  
einen ersten Mischungsknetschritt, in dem 60–85 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente, die nicht weniger als 20 Massen% des hetero-modifizierten SBR enthält, in einer Knetmaschine im Wesentlichen mit dem gesamten Verstärkerfüllstoff vermischt wird;  
Entnahme der erhaltenen Mischung, die eine Grundmischung ergibt; und  
zweiter Mischungsknetschritt, in dem die Grundmischung im Wesentlichen nur mit verbleibenden Massenteilen der Dien-Kautschukkomponente vermischt wird.
2. Das Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei eine Kautschukkomponente, von der ein Teil bereits in dem ersten Mischungsknetschritt angesetzt wurde, im zweiten Mischungsknetschritt zugegeben wird.
3. Ein Herstellungsverfahren von Gummizusammensetzung, das Zugabe von 30–110 Massenteilen Quarzpulver als Verstärkerfüllstoff auf 100 Massenteile Dien-Kautschukkomponente und Zugabe von Silanhaftungsmitteln in Höhe von 3–15 Massen% des Quarzpulvers umfasst, umfassend:  
Herstellen von Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit einer funktionalen Gruppe(n) mit einem Heteroatom modifiziert ist, als hetero-modifizierter SBR, der in der Gummizusammensetzung 20 Massen% oder mehr der besagten 100 Massenteile oder der vollständigen Dien-Kautschukkomponente ausmacht;  
Herstellen von Styrol-Butadien-Kautschuk als hoch-Tg SBR, der eine Glasübergangstemperatur in einem Bereich von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{\circ}\text{C}$  hat und einen Massendurchschnitt der Molekularmasse von nicht weniger als 900.000 hat, der in der Gummizusammensetzung 5–25 Massen% der besagten 100 Massenteile oder der vollständigen Dien-Kautschukkomponente ausmacht;  
Ein erster Mischungsknetschritt, in dem 80–95 Massenteile der Dien-Kautschukkomponente, die mindestens 20 Massenteile des hetero-modifizierten SBR beinhaltet, im Wesentlichen mit dem vollständigen Verstärkerfüllstoff vermischt wird;  
Entnahme der erhaltenen Mischung aus der Knetmaschine, die eine erste Grundmischung ergibt; und  
ein zweiter Mischungsknetschritt, in dem die erste Grundmischung im Wesentlichen mit 5–15 Massenteilen des hoch-Tg SBR vermischt wird.
4. Das Herstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 3, wobei besagte funktionale Gruppe(n) mindestens eine ist, die aus einer Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Carboxylgruppe, Alkoxygruppe, Epoxygruppe, Cyanogruppe und Halogengruppe ausgewählt ist.
5. Ein Herstellungsverfahren luftgefüllter Reifen, wobei die durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 3 erhaltene Gummizusammensetzung für eine Lauffläche verwendet wird.
6. Eine Gummizusammensetzung umfassend:  
eine Dien-Kautschukkomponente, die 20 Massen% oder mehr modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuks hat, der mit einer funktionellen Gruppe(n), die ein Heteroatom hat, eingebracht ist;  
Quarzpulver als Verstärkerfüllstoff in Höhe von 30–110 Massenteilen auf 100 Teile der Dien-Kautschukkomponente; und  
Silanhaftungsmittel in Höhe von 3–15 Massen% des als Verstärkerfüllstoff verwendeten Quarzpulvers;  
besagte Gummizusammensetzung geformt durch:  
eine kontinuierliche Phase, die eine Netzwerkstruktur bildet und eine relativ hohe Konzentration des Verstärkerfüllstoffes hat, der durch 60–85 Massenteile der besagten Dien-Kautschukkomponente gebildet ist und 20 Massenteile oder mehr des modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuks beinhaltet; und  
eine Phase, die eine relativ geringe Konzentration des Verstärkerfüllstoffes hat, die durch restliche besagte Dien-Kautschukkomponente gebildet ist.
7. Eine Gummizusammensetzung umfassend:  
eine Dien-Kautschukkomponente, die 20 Massen% oder mehr des modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuks beinhaltet, eingebracht mit funktionalen Gruppen, die ein Heteroatom haben, und der 5–25 Massen% des Styrol-Butadien-Kautschuk beinhaltet als hoch-Tg SBR, der eine Glasübergangstemperatur von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{\circ}\text{C}$  hat und einen Gewichtschnitt des Molekulargewichts von nicht weniger als 900.000 hat;

Quarzpulver als Verstärkerfüllstoffe, in Höhe von 30–110 Massenteile auf 100 Teile der Kautschukkomponente;  
und

Silanhaftungsmittel in Höhe von 3–15 Massen% des Quarzpulvers;

besagte Gummizusammensetzung gebildet durch:

eine kontinuierliche Phase, die eine Netzwerkstruktur bildet und die eine relativ hohe Konzentration des Verstärkerfüllstoffes hat, die aus 85–95 Massenteilen des besagten Dien-Kautschukkomponente gebildet ist und die 20 Massenteile oder mehr des modifizierten Styrol-Butadien-Kautschuk beinhaltet; und

eine Phase, die eine relativ geringe Konzentration des Füllstoffes hat, der im Wesentlichen ausschließlich aus 5–15 Massenteile des besagten hoch-Tg SBR gebildet ist.

8. Ein luftgefüllter Reifen, der die Gummizusammensetzung nach Anspruch 7 in einer Lauffläche verwendet.
9. Ein Luftgefüllter Reifen, der die Gummizusammensetzung nach Anspruch 8 in einer Lauffläche verwendet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen