



(11)

**EP 3 258 007 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**20.12.2017 Patentblatt 2017/51**

(21) Anmeldenummer: **17169839.2**

(22) Anmeldetag: **08.05.2017**

(51) Int Cl.:  
**D06M 15/693** <sup>(2006.01)</sup> **D06M 15/55** <sup>(2006.01)</sup>  
**D06M 15/356** <sup>(2006.01)</sup> **D06M 11/74** <sup>(2006.01)</sup>  
**D06M 11/79** <sup>(2006.01)</sup> **D06M 13/395** <sup>(2006.01)</sup>  
**D06M 101/06** <sup>(2006.01)</sup> **D06M 101/32** <sup>(2006.01)</sup>  
**D06M 101/34** <sup>(2006.01)</sup> **D06M 101/36** <sup>(2006.01)</sup>

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD**

(30) Priorität: **14.06.2016 DE 102016210469**

(71) Anmelder: **Continental Reifen Deutschland GmbH**  
**30165 Hannover (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Nabih, Nermeen**  
**30173 Hannover (DE)**  
• **Kramer, Thomas**  
**32049 Herford (DE)**  
• **Jeromin, Dieter**  
**30419 Hannover (DE)**

(74) Vertreter: **Finger, Karsten**  
**Continental Aktiengesellschaft**  
**Patente und Lizenzen**  
**Postfach 169**  
**30001 Hannover (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FESTIGKEITSTRÄGERLAGE, FESTIGKEITSTRÄGERLAGE UND FAHRZEUGREIFEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage aus textilen Festigkeitsträgern für elastomere Erzeugnisse, wobei das Verfahren das Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem Bad, welches wenigstens einen epoxydierten Naturkautschuk-Latex enthält und frei ist von freiem Re-

sorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, umfasst.

Des Weiteren betrifft die Erfindung eine mit dem Verfahren hergestellte Festigkeitsträgerlage sowie einen Fahrzeugreifen, der wenigstens eine erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage enthält.

**EP 3 258 007 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage für elastomere Erzeugnisse sowie eine durch das Verfahren hergestellte Festigkeitsträgerlage. Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Fahrzeugreifen, der wenigstens eine erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage enthält.

**[0002]** Festigkeitsträger zur Verstärkung verschiedener elastomerer Erzeugnisse sind hinreichend bekannt. Hierbei sind die Festigkeitsträger üblicherweise von mindestens einer Kautschukmischung umgeben, die auch Gummierungsmischung genannt wird. Eine Problematik besteht darin, dass die Festigkeitsträger und die umgebende Gummierungsmischung unterschiedliche Festigkeiten aufweisen. Insbesondere bei andauernder mechanischer und dynamischer Beanspruchung, wie beispielsweise bei der Anwendung in einem Fahrzeugreifen im Fahrbetrieb, ist daher eine ausreichende Haftung zwischen Festigkeitsträger und umgebender Gummierungsmischung notwendig.

Im Stand der Technik ist bekannt, die Festigkeitsträger vor der Gummierung für eine ausreichende Haftung zu aktivieren (Haftungsaktivierung), wobei üblicherweise sogenannte RFL-Dips (Resorcin-Formaldehyd-Latex) verwendet werden, durch die die Festigkeitsträger getaucht werden.

**[0003]** Allerdings sind Resorcin und Formaldehyde als umwelt- und gesundheitsschädlich eingestuft, sodass man bestrebt ist hierfür Alternativen bereitzustellen. So offenbaren die EP 1745079 B1 sowie die DE 102014211365 A1 die Behandlung von textilem Gewebe bzw. textilen Festigkeitsträgern mit einem Malein-funktionalisiertem Polymer, um eine verbesserte Haftung an Kautschukmischungen zu erzielen.

**[0004]** Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage umfassend textile Festigkeitsträger bereitzustellen, wodurch die hergestellte Festigkeitsträgerlage eine verbesserte Haftung zwischen Festigkeitsträgern und Gummierungsmischung aufweisen und zudem auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen verzichtet werden soll.

**[0005]** Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage umfassend textile Festigkeitsträger für elastomere Erzeugnisse, wobei das Verfahren wenigstens die Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge umfasst:

d) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem Bad, welches wenigstens einen epoxydierten Naturkautschuk-Latex (ENR-Latex) enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, und

e) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 155 °C, und

f) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 210 bis 250 °C, und

g) Gummierung der mittels d) bis f) vorbehandelten textilen Festigkeitsträger mit einer Gummierungsmischung, die wenigstens einen Dienkautschuk, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder Butadien-Kautschuk und/oder Styrol-Butadien-Kautschuk, und 20 bis 90 phr wenigstens eines Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß und/oder Kieselsäure enthält.

**[0006]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Festigkeitsträgerlage umfassend textile Festigkeitsträger, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wurde.

**[0007]** Eine weitere Aufgabe, die der Erfindung zu Grunde liegt, besteht darin, einen Fahrzeugreifen bereitzustellen, der eine gleiche oder sogar verbesserte strukturelle Haltbarkeit aufweist wobei in wenigstens einer Festigkeitsträgerlage auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen verzichtet werden soll. Es soll somit zumindest eine umweltfreundliche Alternative geschaffen werden.

**[0008]** Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch einen Fahrzeugreifen, enthaltend in wenigstens einem Bauteil wenigstens eine erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wurde.

**[0009]** Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage bzw. die Festigkeitsträgerlage des erfindungsgemäßen Fahrzeugreifens eine vergleichbare oder sogar verbesserte Haftung zwischen den Festigkeitsträgern und der umgebenden Gummierungsmischung aufweist, wobei das Haftungs niveau vergleichbar ist mit dem mit Standard-RFL-Dip behandelten Festigkeitsträgern.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Fahrzeugreifen um einen Fahrzeuginnenreifen.

**[0010]** Erfindungsgemäß werden die Festigkeitsträger in Verfahrensschritt d) durch Tauchen in wenigstens einem Bad behandelt, wobei das zweite Bad wenigstens einen ENR-Latex Polymer enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten.

**[0011]** Epoxydierter Naturkautschuk (ENR) ist dem Fachmann bekannt.

Von epoxydiertem Naturkautschuk kann bekanntlich der Epoxydierungsgrad bestimmt werden, der angibt wieviel Prozent der bezogen auf unmodifizierten Naturkautschuk freien Doppelbindungen epoxydiert sind.

**[0012]** Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein ENR-Latex mit einem Epoxydierungsgrad von 50 % verwendet, dem Fachmann auch als "ENR-50" bekannt. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform

der Erfindung wird ein ENR-Latex mit einem Epoxydierungsgrad von 25 % verwendet, dem Fachmann auch als "ENR-25" bekannt.

**[0013]** Gemäß vorliegender Erfindung wird dieser in Form eines Latex verwendet. Mit "Latex" werden laut Römpp Online kolloidale Dispersionen von Polymeren in wäßrigen Medien bezeichnet.

**[0014]** Ein geeigneter ENR-50 oder ENR-25 ist beispielsweise von der Firma MMG (Muang Mai Guthrie Public Company Limited) erhältlich.

**[0015]** Das zweite Bad ist bevorzugt eine wässrige Dispersion, welche neben Wasser und dem ENR-Latex bevorzugt wenigstens ein Vinyl-Pyridin-Polymer, bevorzugt als Latex (VP-Latex), enthält. Vinyl-Pyridin-Latex ist dabei ein dem Fachmann bekannter Oberbegriff und umfasst insbesondere VP-Latex aus weiteren Monomeren, wie typischerweise das Terpolymer aus 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die wässrige Dispersion zu 90 bis 99,9 Gew.-% aus Wasser, VP-Latex und dem ENR-Latex. Bevorzugt enthält die wässrige Dispersion hierbei 40 bis 90 Gew.-% Wasser und 5 bis 40 Gew.-% VP-Latex und 5 bis 40 Gew.-% des ENR-Latex, wobei die Gesamtmenge 100 Gew.-% beträgt. Die Mengenangaben beziehen sich hier auf wasserfreien VP-Latex und wasserfreien ENR-Latex, bzw. wurde hier der in der VP-Latex-Dispersion enthaltene Wasseranteil bereits der Gesamtmenge an Wasser der wässrigen Dispersion zugerechnet.

**[0016]** Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis von epoxidiertem Naturkautschuk-Latex zu Vinyl-Pyridin-Latex im Bad in Verfahrensschritt d) von 40 zu 60 bis 60 zu 40, besonders bevorzugt von 45 zu 55 bis 55 zu 45, wiederum besonders bevorzugt 50 zu 50.

**[0017]** Das zweite Bad gemäß Schritt d) ist frei von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, d.h. es enthält 0 bis 0,01 Gew.-%, bevorzugt jedoch 0 Gew.-%, derartiger Substanzen.

**[0018]** Insbesondere die Kombination des Dips enthaltend ENR-Latex gemäß Schritt d) mit dem bevorzugten Pre-Dip enthaltend Diisocyanat gemäß Schritt a), s. unten, führt zu vergleichbaren Haftungsergebnissen von Festigkeitsträgern an die jeweilige umgebende Gummierungsmischung, wobei sich die Vorteile insbesondere bei einem Polyamid, bevorzugt Nylon, und einem Polyester, bevorzugt PET, als textile Festigkeitsträgermaterialien gegenüber einer aus dem Stand der Technik bekannten Vorbehandlung mit geblockten Diisocyanaten zeigen. Im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten RFL-Vorbehandlungen wird ein ausreichendes Haftungsniveau erzielt, wobei auf umwelt- und gesundheits-schädliche Substanzen verzichtet wird.

**[0019]** Im Anschluss an den Verfahrensschritt d) werden die Festigkeitsträger in Verfahrensschritt e) bei 120 bis 155 °C getrocknet. Auch hier dient dieser Schritt dazu, zunächst Wasser zu entfernen, damit es in anschließenden Reaktionen nicht zu Nebenreaktionen führt. Die Dauer des Trocknungsschrittes e) beträgt bevorzugt 30 bis 120 Sekunden.

**[0020]** Im Anschluss an die Trocknung in Schritt e) werden die getrockneten Festigkeitsträger in Verfahrensschritt f) auf 210 bis 250 °C erhitzt. Dies dient der Reaktion der entschützten Substanzen aus dem ersten Bad in Schritt a) mit den Substanzen aus dem Bad in Schritt d). Bevorzugt beträgt die Zeit des Erhitzens in Verfahrensschritt f) 30 bis 120 Sekunden.

**[0021]** Bevorzugt werden die textilen Festigkeitsträger zeitlich vor dem Verfahrensschritt d) mit wenigstens folgenden Verfahrensschritten behandelt:

- a) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem ersten Bad, welches wenigstens ein geblocktes Diisocyanat enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, und
- b) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 180 °C, und
- c) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 160 bis 230 °C.

**[0022]** In Verfahrensschritt a) werden die Festigkeitsträger somit bevorzugt durch Tauchen in wenigstens einem ersten Bad vorbehandelt, wobei das erste Bad wenigstens ein geblocktes Diisocyanat enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten. Die textilen Festigkeitsträger sind vor und nach diesem Verfahrensschritt noch ungummiert. Das erste Bad ist bevorzugt eine wässrige Dispersion, die neben Wasser und dem geblockten Diisocyanat wenigstens eine Epoxy-Verbindung, wie z.B. Glycerintriglyceridether und/oder Bisphenol-A-diglycidylether und/oder 2,3-Epoxybutylazidoformat und/oder Sorbitolpolyglycidylether, enthalten kann. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erste Bad wenigstens eine Epoxy-Verbindung, bevorzugt Glycerintriglyceridether, welches z.B. unter dem Handelsnamen Grilbond® G 1701 bekannt ist. Das Tauchen in der Festigkeitsträger in diesem ersten Bad erfolgt auf dem Fachmann bekannte Art und Weise. Ein derartiger Behandlungsschritt wird auch als Pre-Dip bezeichnet.

Das erste Bad ist frei von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, d.h. es enthält 0 bis 0,01 Gew.-%, bevorzugt jedoch 0 Gew.-%, derartiger Substanzen.

**[0023]** Unter geblockten Diisocyanaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Moleküle verstanden, die zwei geblockte, d.h. geschützte, terminale Isocyanat-Gruppen tragen oder formal durch Kondensation von Molekülen mit zwei Isocyanat-Gruppen entstehen. Hierbei kann es sich um Monomere, Dimere, Trimere oder höhere Homologe der

Diisocyanate handeln.

Beispiele für Diisocyanat-Monomere sind Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Isophorondiisocyanat.

**[0024]** Diisocyanat-Trimere oder höhere Homologe werden als Polyisocyanate zusammengefasst und sind Verbindungen, die drei oder mehr terminale Isocyanat-Gruppen aufweisen. Sie entstehen z. B. formal durch Kondensation von drei oder mehr Molekülen mit jeweils zwei Isocyanat-Gruppen (Diisocyanate). Die Kondensation erfolgt formal meist über jeweils eine Isocyanat-Gruppe eines jeden Moleküls, sodass die Polyisocyanate entsprechend drei oder mehr übrig gebliebene Isocyanat-Gruppen aufweisen, die lediglich durch eine Schutzgruppe geblockt sind und nach/bei Abspaltung der Schutzgruppe für weitere chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Da z. B. das 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer formal durch Kondensation von drei 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Molekülen an jeweils einer Isocyanat-Gruppe der Diisocyanate entsteht, weist das 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer drei (übrig gebliebene) terminale Isocyanat-Gruppen auf.

Bei den höheren Homologen der vorkondensierten Isocyanate ergeben sich, wie dem Fachmann bekannt, je nach Grad der Kondensation mittlere Funktionalitäten von größer als drei.

Die Isocyanate können dann als Gemisch aus verschiedenen Molekülen mit unterschiedlichen Funktionalitäten vorliegen, wobei die mittlere Zahl der terminalen Isocyanat-Gruppen der mittleren Funktionalität entspricht. Diese sogenannte Isocyanatzahl wird, wie dem Fachmann bekannt, über Titration bestimmt (ISO 14896/3, s. Metrohm, Application Bulletin 200/3 e; [http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwibnp6n1KTNAhXoD8AKHQY4ApQQFggfMAA&url=http%3A%2F%2Fpartners.metrohm.com%2FGetDocument%3Faction%3Dget\\_dms\\_document%26docid%3D1662929&usg=A](http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwibnp6n1KTNAhXoD8AKHQY4ApQQFggfMAA&url=http%3A%2F%2Fpartners.metrohm.com%2FGetDocument%3Faction%3Dget_dms_document%26docid%3D1662929&usg=A)).

FQJCNEOo\_1vxWxdWsscUzU830rsT6JbxQ).

**[0025]** Bevorzugt weist das geblockte Diisocyanat eine Funktionalität von größer als 2 auf. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das geblockte Diisocyanat ein geblocktes Polyisocyanat mit einer Funktionalität von größer oder gleich 3, besonders bevorzugt 3 bis 5, ganz besonders bevorzugt 3 bis 4, beispielsweise insbesondere 3,3.

Hierbei ist das geblockte Polyisocyanat bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geblocktem 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer (HDI) und dessen geblockten höheren Homologen sowie geblocktem Toluoldiisocyanat-Trimer und dessen geblockten höheren Homologen sowie geblocktem Isophorondiisocyanat-Trimer und dessen geblockten höheren Homologen.

Besonders bevorzugt ist das geblockte Polyisocyanat geblocktes 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer oder geblocktes Toluoldiisocyanat-Trimer, besonders bevorzugt 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer.

**[0026]** Bei den Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanate kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Schutzgruppen handeln. Bevorzugt sind die Schutzgruppen des oder der geblockten Polyisocyanat(e) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ketoximen, wie bevorzugt Methylethylketoxim (MEKO), und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol (DMP), und/oder Estern, wie bevorzugt Malonsäureester oder Caprolactam oder alkylierte Phenole. Bevorzugt handelt es sich bei der Schutzgruppe um Methylethylketoxim und/oder 3,5-Dimethylpyrazol.

**[0027]** Gemäß einer besonders vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist das geblockte Diisocyanat in Verfahrensschritt a) Methylethylketoxim geblocktes 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer oder 3,5-Dimethylpyrazol geblocktes 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer.

Hierdurch ergeben sich in Kombination mit dem ENR-Latex aus Schritt d) besonders gute Hafteigenschaften, wobei zudem auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen verzichtet werden kann.

**[0028]** Im Anschluss an den Verfahrensschritt a) werden die Festigkeitsträger in Verfahrensschritt b) bei 120 bis 180 °C getrocknet. Hierbei darf die Temperatur nicht zu hoch sein, sodass noch keine Entschützung der geblockten Isocyanate erfolgt, um eine unerwünschte Nebenreaktion mit dem verdampfenden (Rest-)Wasser zu verhindern. Die Dauer des Trocknungsschrittes b) beträgt bevorzugt 30 bis 120 Sekunden.

**[0029]** Im Anschluss an die Trocknung werden die getrockneten Festigkeitsträger in Verfahrensschritt c) auf 160 bis 230 °C erhitzt, um die Isocyanate zu entschützen.

**[0030]** Die Dauer des Erhitzens in Schritt c) beträgt bevorzugt 30 bis 120 Sekunden.

**[0031]** Sämtliche beschriebenen Trocknungsschritte und Schritte zum Erhitzen der Festigkeitsträger erfolgen in dem Fachmann bekannten dafür geeigneten Vorrichtungen, wie insbesondere 1- oder 2-Zonen-Öfen, durch welche die Festigkeitsträger bevorzugt kontinuierlich hindurch geführt werden.

**[0032]** Die mittels Verfahrensschritten d) bis f), bevorzugt a) bis f), behandelten Festigkeitsträger werden erfindungsgemäß in Verfahrensschritt g) mit wenigstens einer

**[0033]** Gummierungsmischung gummiert, d.h. ummantelt. Die Gummierungsmischung enthält hierzu wenigstens einen Dienkautschuk, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder Butadien-Kautschuk und/oder Styrol-Butadien-Kautschuk, und 20 bis 90 phr wenigstens eines Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß und/oder Kieselsäure. Im Folgenden werden die Bestandteile der Gummierungsmischung näher erläutert. Sämtliche Ausführungsformen gelten auch für die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wurde sowie den Fahrzeugreifen, der die

erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage in wenigstens einem Bauteil aufweist. Dem Fachmann ist klar, dass die Bestandteile, insbesondere die Kautschuke, im vulkanisierten Reifen chemisch verändert vorliegen.

**[0034]** Es kann sich um alle dem Fachmann bekannten Dienkautschuke der oben genannten Gruppe handeln.

Die Gummierungsmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 Gew.-%.

Enthält die Gummierungsmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei sowohl um cis-1,4- als auch um Vinyl-Polybutadien (ca 10-90 Gew.-% Vinyl-Anteil) handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Gew.-%, welches z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden kann.

**[0035]** Als weitere Dienkautschuke sind Styrol-Butadien-Copolymere einsetzbar. Bei den Styrol-Butadien-Copolymeren kann es sich um lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymere (S-SBR) mit einem Styrolgehalt, bezogen auf das Polymer, von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem Vinylgehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf das gesamte Polymer) von 10 bis 70 Gew.-% handeln, welches zum Beispiel unter Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden können. Die S-SBR können auch gekoppelt und endgruppenmodifiziert sein. Es können aber auch emulsionspolymerisierte Styrol-Butadien-Copolymere (E-SBR) sowie Mischungen aus E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden.

**[0036]** Die in der Mischung eingesetzten Dienkautschuke, insbesondere die Styrol-Butadien-Copolymere, können auch in teilweiser oder vollständig funktionalisierter Form eingesetzt werden. Die Funktionalisierung kann dabei mit Gruppen erfolgen, die mit den verwendeten Füllstoffen, insbesondere mit OH-Gruppen tragenden Füllstoffen, wechselwirken können. Es kann sich dabei z. B. um Funktionalisierungen mit Hydroxylgruppen und/oder Epoxygruppen und/oder Siloxangruppen und/oder Aminogruppen und/oder Phthalocyaningruppen und/oder Carboxygruppen und/oder Silan-Sulfid-Gruppen handeln.

**[0037]** Die Gummierungsmischung enthält bevorzugt 25 bis 100 phr, besonders bevorzugt 50 bis 100 phr, wiederum besonders bevorzugt 70 bis 100 phr natürliches Polyisopren und/oder synthetisches Polyisopren, bevorzugt hierbei natürliches Polyisopren.

**[0038]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Gummierungsmischung 100 phr wenigstens eines natürlichen Polyisoprens (NR) und/oder synthetischen Polyisoprens (IR), womit auch ein Gemisch aus NR und IR denkbar ist.

**[0039]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Gummierungsmischung 25 bis 85 phr wenigstens eines natürlichen und/oder synthetischen Polyisoprens und 15 bis 50 phr wenigstens eines Butadien-Kautschuks und/oder 15 bis 50 phr wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks. Insbesondere mit diesen Kautschuken zeigen sich, insbesondere in Festigkeitsträgerlagen von Fahrzeugreifen, sehr gute physikalische Eigenschaften der Gummierungsmischung hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, der Haltbarkeit und der Reiß Eigenschaften, während ein ausreichendes Haftungs niveau erzielt wird.

**[0040]** Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen. Die Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke addiert sich zu 100.

**[0041]** Die Gummierungsmischung kann als Füllstoffe Ruße und/oder Kieselsäuren enthalten, wobei die Füllstoffe in Kombination eingesetzt werden können und die Gesamtmenge aus Ruß und Kieselsäure 20 bis 90 phr beträgt. Bevorzugt werden 30 bis 90 phr, besonders bevorzugt 50 bis 70 phr wenigstens eines Rußes eingesetzt.

**[0042]** Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Gummierungsmischung 50 bis 100 phr wenigstens eines natürlichen und/oder synthetischen Polyisoprens und 30 bis 90 phr wenigstens eines Rußes. Hierdurch ergibt sich eine besonders gute strukturelle Haltbarkeit der hergestellten Festigkeitsträgerlage, insbesondere bei der Verwendung in Fahrzeugreifen.

**[0043]** Ferner können in geringen Mengen, 0 bis 10 phr, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 10 phr, weitere Füllstoffe wie Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele enthalten sein. Weiterhin ist es denkbar, dass die Kautschukmischung Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT) inklusive diskreter CNTs, sogenannten hollow carbon fibers (HCF) und modifizierter CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy und Carbonyl-Gruppen) enthält.

Auch Graphit und Graphene sowie sogenannte "carbon-silica dual-phase filler" sind als Füllstoff denkbar.

**[0044]** Bevorzugt ist die Gummierungsmischung jedoch frei von diesen weiteren Füllstoffen, d.h sie enthält bevorzugt

0 bis 0,001 phr dieser weiteren Füllstoffe.

Zinkoxid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht als Füllstoff betrachtet.

**[0045]** Wird Ruß in der Gummierungsmischung eingesetzt, handelt es sich bevorzugt um solche Typen, die eine STSA-Oberfläche (gemäß ASTM D 6556) von mehr als 30 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 30 bis 120 m<sup>2</sup>/g, aufweisen. Diese lassen sich einfach einmischen und gewährleisten einen geringen Wärmehaushalt.

**[0046]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Gummierungsmischung wenigstens einen Ruß, der eine Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 40 bis 110 g/kg und eine STSA-Oberfläche (gemäß ASTM D 6556) von 40 bis 120 m<sup>2</sup>/g aufweist. Mit einem derartigen Ruß wird insbesondere aufgrund der vergleichsweise hohen Oberfläche eine ausreichende Verstärkung und Festigkeit der Gummierungsmischung erreicht, um die Festigkeitsunterschiede zwischen Festigkeitsträgern und Kautschuk der Gummierungsmischung möglichst gut auszugleichen. Ein möglicher bevorzugter Rußtyp ist z.B. der Ruß N326 mit einer Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 82 g/kg und einer STSA-Oberfläche (gemäß ASTM D 6556) von 76 m<sup>2</sup>/g. Ein weiterer möglicher bevorzugter Rußtyp ist z.B. der Ruß N660 mit einer Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 36 g/kg und einer STSA-Oberfläche (gemäß ASTM D 6556) von 34 m<sup>2</sup>/g.

**[0047]** Sind Kieselsäuren in der Mischung enthalten, kann es sich um die für Reifenkautschukmischungen üblichen Kieselsäuren handeln. Besonders bevorzugt ist es, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 120 bis 250 m<sup>2</sup>/g, aufweist. Als Kieselsäuren können sowohl konventionelle Kieselsäure wie die des Typs VN3 (Handelsname) der Firma Evonik als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Ultrasil 7000 der Firma Evonik), zum Einsatz kommen. Kieselsäuren werden bevorzugt in Mengen von weniger als 15 phr eingesetzt.

**[0048]** Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung der Kieselsäure und anderer ggf. vorhandener polarer Füllstoffe an den Dienkautschuk können Silan-Kupplungsagenzien in Kautschukmischungen eingesetzt werden. Hierbei können ein oder mehrere verschiedene Silan-Kupplungsagenzien in Kombination miteinander eingesetzt werden. Die Gummierungsmischung kann somit ein Gemisch verschiedener Silane enthalten.

Die Silan-Kupplungsagenzien reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des Füllstoffes zum Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle Organosilane, die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln:

-SCN, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -S<sub>x</sub>- (mit x = 2 bis 8).

So können als Silan-Kupplungsagenzien z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid (TESPD) oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S® der Firma Evonik) zugesetzt werden.

Bevorzugt wird ein Silan-Gemisch eingesetzt, welches zu 40 bis 100 Gew.-% Disulfide, besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-% Disulfide und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Disulfide enthält. Ein solches Gemisch ist z.B. unter dem Handelsnamen Si 261® der Firma Evonik erhältlich, welches z.B. in der DE 102006004062 A1 beschrieben ist.

**[0049]** Auch geblockte Mercaptosilane, wie sie z. B. aus der WO 99/09036 bekannt sind, können als Silan-Kupplungsagens eingesetzt werden. Auch Silane, wie sie in der WO 2008/083241 A1, der WO 2008/083242 A1, der WO 2008/083243 A1 und der WO 2008/083244 A1 beschrieben sind, können eingesetzt werden. Verwendbar sind z. B. Silane, die unter dem Namen NXT in verschiedenen Varianten von der Firma Momentive, USA, oder solche, die unter dem Namen VP Si 363® von der Firma Evonik Industries vertrieben werden. Ferner ist es denkbar, dass eines der oben genannten Mercaptosilane, insbesondere 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln (die unten aufgeführt sind), insbesondere PEG-Carbonsäureester, eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gummierungsmischung eine Kombination aus 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und PEG-Carbonsäureester, wodurch besonders gute Eigenschaften ergeben, und zwar insbesondere im Hinblick auf die zu lösende technische Aufgabe sowie insgesamt ein gutes Eigenschaftsniveau hinsichtlich der sonstigen Eigenschaften.

Weiterhin kann die Gummierungsmischung weitere Aktivatoren und/oder Agenzien für die Anbindung von Füllstoffen, insbesondere Ruß, enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise um die z.B. in der EP 2589619 A1 offenbarte Verbindung S-(3-Aminopropyl)Thioschwefelsäure und/oder deren Metallsalze handeln, wodurch sich insbesondere bei der

Kombination mit wenigstens einem Ruß als Füllstoff sehr gute physikalische Eigenschaften der Gummierungsmischung ergeben.

**[0050]** Es können in der Gummierungsmischung noch 0 bis 70 phr, bevorzugt 0,1 bis 60 phr, zumindest eines Weichmachers vorhanden sein. Hierzu gehören alle dem Fachmann bekannten Weichmacher wie aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, wie z.B. MES (mild extraction solvate) oder TDAE (treated distillate aromatic extract), oder Rubber-to-Liquid-Öle (RTL) oder Biomass-to-Liquid-Öle (BTL; wie sie in der DE 10 2008 037714 A1 offenbart sind)) oder Öle auf Basis nachwachsender Rohstoffe (wie z. B. Rapsöl, Terpenöle (z. B. Orangenöle) oder Faktisse oder Weichmacherharze oder Flüssig-Polymere (wie Flüssig-BR), deren mittleres Molekulargewicht (Bestimmung per GPC = gel permeation chromatography, in Anlehnung an BS ISO 11344:2004) zwischen 500 und 20000 g/mol liegt. Werden in der Gummierungsmischung Flüssig-Polymere als Weichmacher eingesetzt, so gehen diese nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix (phr-Berechnung) ein.

Bei der Verwendung von Mineralöl ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus DAE (Distillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle.

**[0051]** Des Weiteren kann die Gummierungsmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen

A) Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD), N,N'-Ditolyl-p-phenylendiamin (DTPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere Substanzen, wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind,

B) Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure),

C) Wachse,

D) Harze, insbesondere Klebharze, die keine Weichmacherharze sind,

E) Methylenakzeptoren, wie Resorcin und Resorcinäquivalente, und/oder Methylenonor/Formaldehydspender, wie z. B. Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) und/oder Hexamethylentetramin (HMT)

F) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) und

G) Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Fettsäuresalze, wie z.B. Zinkseifen, und Fettsäureester und deren Derivate, wie z.B. PEG-Carbonsäureester.

**[0052]** Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel und/oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Schwefel oder Schwefelspender werden im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 8 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 0,4 bis 4 phr) der Gummierungsmischung zugesetzt. Die Vulkanisation kann auch in Anwesenheit von sehr geringen Schwefelmengen in Kombination mit schwefelspendenden Substanzen erfolgen.

**[0053]** Des Weiteren kann die Gummierungsmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS), Guanidinbeschleuniger wie z. B. N,N'-Diphenylguanidin (DPG), Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat, Disulfide, Thiophosphate. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

**[0054]** Die Herstellung der Gummierungsmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise, wobei zunächst in der Regel eine Grundmischung, die sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Stoffe) enthält, in ein oder mehreren Mischstufen hergestellt wird und im Anschluss durch Zugabe des Vulkanisationssystems die Fertigmischung erzeugt wird. Anschließend wird die Mischung weiterverarbeitet.

**[0055]** Die Gummierung der Festigkeitsträger in Schritt g) erfolgt ebenfalls auf dem Fachmann bekannte Weise.

**[0056]** Im Folgenden werden die Eigenschaften der textilen Festigkeitsträger näher erläutert. Sämtliche Ausführungsformen gelten für das erfindungsgemäße Verfahren, die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage sowie den erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen.

**[0057]** Bevorzugt enthalten die textilen Festigkeitsträger Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyethylenphthalat (PEN) und/oder Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polycarbonat (PC) und/oder Cellulose und/oder Celluloseester und/oder m-Aramid und/oder p-Aramid und/oder ein Gemisch aus m-Aramid und p-Aramid und/oder ein Polyamid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 46 (PA 4.6) und/oder Polyamid 410 (PA 4.10) und/oder Polyamid 6 (PA 6) und/oder Polyamid 66 (PA 6.6 Polyhexamethylenadipinamid) und/oder Polyamid 612 (PA 6.12) und/oder Polyamid 1010 (PA 10.10) und/oder Polyamid 1212 (PA 12.12).

**[0058]** Besonders bevorzugt enthalten die textilen Festigkeitsträger Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Cellulose

und/oder Celluloseester und/oder Polyamid 66 (PA 6.6 Polyhexamethylenadipinamid).

**[0059]** Die textilen Festigkeitsträger sind bevorzugt Corde, die wenigstens ein verdrehtes Garn aufweisen.

Hierbei sind alle im Stand der Technik bekannten Feinheiten (Titer in der Einheit dtex) und Verdrehungen der Corde und Garne denkbar. Zweckmäßig ist es, wenn der Titer eines jeden Garnes zwischen 200 und 5000 dtex beträgt und wenn die Verdrehung der Garne und Corde zwischen 100 und 800 t/m beträgt. Die textilen Festigkeitsträger weisen die genannten Eigenschaften bevorzugt bereits vor dem Verfahrensschritt d) auf, d.h. sie werden erst verdreht und anschließend mit den Verfahrensschritten d) bis f), bevorzugt a) bis f), behandelt.

Für den Fall, dass die textilen Festigkeitsträger als Gewebe in die Gummierungsmischung eingebettet werden, erfolgt bevorzugt nach dem Verdrehen und vor der Behandlung gemäß der Verfahrensschritte d) bis f), bevorzugt a) bis f), wie dem Fachmann bekannt ein Webschritt.

**[0060]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sind die Festigkeitsträger Corde aus jeweils einem Garn, womit ein verdrehtes Garn jeweils einen Cord darstellt.

**[0061]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sind die Festigkeitsträger Corde aus wenigstens zwei, besonders bevorzugt zwei, Garnen.

**[0062]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage bzw. die des erfindungsgemäßen Fahrzeugreifens Corde aus unterschiedlich vielen Garnen als Festigkeitsträger.

**[0063]** Die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage kann in allen Bauteilen eines Fahrzeugreifens eingesetzt werden, welche Festigkeitsträger enthalten, wobei sich die oben genannten Vorteile hinsichtlich der Substanzen und der Herstellung sowie der ausreichenden Haftung ergeben. Bei diesen Bauteilen handelt es sich insbesondere um die Karkasslage und/oder den Gürtel (in der oder den Gürtellagen) und/oder die Gürtelbandage und/oder den Wulstverstärker.

**[0064]** Die oben beschriebenen Vorteile werden auch bei der Verwendung der vorbeschriebenen Festigkeitsträgerlage zur Herstellung von weiteren elastomeren Erzeugnissen, wie Fördergurte, Antriebsriemen, Schläuche und Luftfederbälge erzielt.

**[0065]** Die Erfindung soll nun anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert werden.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 1 (E1): Nylon-Corde als textile Festigkeitsträger, Dip enthaltend ENR-50 Latex

**[0066]** Corde aus Nylon hergestellt aus jeweils zwei Nylon-Garnen mit einer Stärke von 940 dtex (940 x 2) wurden durch ein Pre-Dip enthaltend 94,2 Gew.-% Wasser und 0,4 Gew.-% Grilbond® G 1701 und 5,4 Gew.-% Edolan® XCIB (MEKO-geblocktes HDI-Trimer) getaucht. Anschließend wurden die Corde für 30 bis 120 Sekunden bei 140 °C getrocknet und anschließend auf 200 °C erhitzt.

**[0067]** Diese Corde wurden dann durch ein weiteres Dip-Bad getaucht, wobei dieses 46,7 Gew.-% Wasser und 27,1 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% Feststoffgehalt des Terpolymers aus 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien in Wasser, d.h. 10,8 Gew.-% des Terpolymers) und 26,2 Gew.-% ENR-Latex (ENR-50, Firma MMG, Feststoffgehalt 43,7 Gew.-% in Wasser, d.h. 11,4 Gew.-% ENR) enthält. Anschließend wurde erneut für 30 bis 120 Sekunden bei 170 °C getrocknet und anschließend auf 225 °C erhitzt.

#### Vergleichsbeispiel 1 (V1): Nylon-Corde als textile Festigkeitsträger, RFL-Dip

**[0068]** Corde aus Nylon hergestellt aus jeweils zwei Nylon-Garnen mit einer Stärke von 940 dtex (940 x 2) wurden durch ein RFL-Dip enthaltend 46,5 Gew.-% Wasser und 45,7 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% Feststoffgehalt des Terpolymers aus 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien in Wasser) und 2,2 Gew.-% Ammoniumhydroxid und 0,2 Gew.-% Natriumhydroxid und 3,1 Gew.-% Resorcin-Formaldehyd-Harz (Penacolit; wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-%) und 2,3 Gew.-% Formaldehyd getaucht. Anschließend wurden die Corde für 30 bis 120 Sekunden bei 125 °C getrocknet und anschließend auf 220 °C erhitzt.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 2 (E2): Polyester-Corde als textile Festigkeitsträger, Dip enthaltend ENR-50 Latex

**[0069]** Corde aus Polyester hergestellt aus jeweils zwei Polyester-Garnen (Polyethylenterephthalat PET) mit einer Stärke von 1440 dtex (1440 x 2) wurden durch ein Pre-Dip enthaltend 94,2 Gew.-% Wasser und 0,4 Gew.-% Grilbond® G 1701 und 5,4 Gew.-% Edolan® XCIB (MEKO-geblocktes HDI-Trimer) getaucht. Anschließend wurden die Corde für 30 bis 120 Sekunden bei 140 °C getrocknet und anschließend auf 200 °C erhitzt.

**[0070]** Diese getrockneten Corde wurden durch ein weiteres Dip-Bad getaucht, wobei dieses 56,9 Gew.-% Wasser und 21,9 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% Feststoffgehalt des Terpolymers aus 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien in Wasser) und 21,2 Gew.-% ENR-50 Latex (ENR-50, Firma MMG, Feststoffgehalt 43,7 Gew.-% in Wasser) enthält. Anschließend wurde erneut für 30 bis 120 Sekunden bei 150 °C getrocknet und anschließend auf 240 °C erhitzt.



## Vergleichsbeispiel 2 (V2): PET-Corde als textile Festigkeitsträger, RFL-Dip

**[0071]** Corde aus Polyester hergestellt aus jeweils zwei Polyester-Garnen (Polyethylenterephthalat PET) mit einer Stärke von 940 dtex (940 x 2) wurden durch ein RFL-Dip enthaltend 48,8 Gew.-% Wasser und 41,6 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% Feststoffgehalt des Terpolymers aus 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien in Wasser) und 3,4 Gew.-% Grilbond IL-6 (Caprolactam geblocktes MDI) und 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid und 4,3 Gew.-% Resorcin-Formaldehyd-Harz (Penacolit; wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-%) und 1,3 Gew.-% Formaldehyd getaucht. Anschließend wurden die Corde für 30 bis 120 Sekunden bei 130 °C getrocknet und anschließend auf 230 °C erhitzt.

**[0072]** Bei sämtlichen Corden wurde der Verfahrensschritt der Trocknung, der eine Heißver Streckung beinhaltet, unbeeinträchtigt durch das Maleinimid-Polymer, d.h. wie der fachkundigen Person bekannt, ausgeführt. Dies dient dazu, die Eigenschaften, wie beispielsweise Reißdehnung, Bruchdehnung und Heißschrumpf des Cords durch gezielte Ver Streckung auf das gewünschte Niveau einzustellen. wobei die auf den Cord angelegte Spannung zwischen Zug und Relaxation variiert wird.

## Vergleich der Haftung Beispiel 1 (E1) vs. Vergleichsbeispiel 1 (V1) und E2 vs. V2

**[0073]** Mit den unterschiedlich behandelten Corden wurden Haftversuche, so genannte Peel-Tests, gemäß ISO 36:2011 (E) mit Auswertung gemäß DIN ISO 6133 ohne Alterung vorgenommen. Dazu wurden die Festigkeitsträgercorde mit einer unvulkanisierten Gummierungsmischung mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 gummiert (gemäß Verfahrensschritt g)) und anschließend vulkanisiert. Die Gummierung erfolgt, in dem die Corde auf bzw. zwischen kalandrierte dünne Gummiplatten der Gummierungsmischung gelegt und anschließend der gesamte Probekörper in der Heizpresse zusammengedrückt wird.

**[0074]** Anschließend wurde die Kraft zum Abschälen der Mischung von den Corden ermittelt (Haftung) und die Bedeckung der Corde mit Mischung nach dem Abziehen optisch ermittelt. 5 bedeutet vollständige Bedeckung, 0 bedeutet, dass keine Gummireste mehr auf dem Cord verblieben sind. Ferner wurden die Bruchkraft, die Dehnung bei 45 N, die Schrumpfung bei 180 °C sowie die Rest-Schrumpfung in Anlehnung an ASTM D 855 ermittelt.

**[0075]** Die Ergebnisse der Haftversuche sind in Tabelle 2 dargestellt.

**[0076]** Die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Festigkeitsträgerlage zeigt wie in Tabelle 2 erkennbar eine vergleichbare oder sogar verbesserte Haltbarkeit, da die

**[0077]** Haftung der Festigkeitsträger an die Gummierungsmischung vergleichbar oder zum Teil sogar verbessert ist. Ferner werden im erfindungsgemäßen Beispiel die Nachteile, die mit Resorcin und Formaldehyd verbunden sind, vermieden.

Tabelle 1: Bestandteile der Gummierungsmischung

Bestandteile	Menge (phr)
NR/IR	70
BR/SBR	30
Ruß N660	50
Weichmacheröl/Klebstoff	5
Sonstige Zusatzstoffe <sup>a)</sup>	8
Harz aus Resorcin und Formaldehydspender	5
Schwefel und Beschleuniger	3,3
a) Alterungsschutzmittel, ZnO, Stearinsäure	

Tabelle 2

Eigenschaft	Einheit	V1	E1	V2	E2
Haftung	N/25mm	197	161	184	191
Bedeckung	(1 bis 5)	4,8	4,7	4,5	5

**[0078]** Ein erfindungsgemäßer Fahrzeugreifen, bevorzugt Fahrzeugluftreifen, der in wenigstens einem Bauteil wenigstens eine erfindungsgemäß hergestellte Festigkeitsträgerlage enthält, zeichnet sich durch eine zum Stand der Technik vergleichbare Haltbarkeit aus, wobei bei der Haftungsaktivierung in den Dips auf den Einsatz von freiem Resorcin und Formaldehyd sowie Resorcin-Formaldehyd-Vorkondensaten verzichtet werden kann.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage umfassend textile Festigkeitsträger für elastomere Erzeugnisse, wobei das Verfahren wenigstens die Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge umfasst:

d) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem Bad, welches wenigstens einen epoxydierten Naturkautschuk-Latex enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, und

e) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 155 °C, und

f) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 210 bis 250 °C, und

g) Gummierung der mittels d) bis f) vorbehandelten textilen Festigkeitsträger mit einer Gummierungsmischung, die wenigstens einen Dienkautschuk, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder Butadien-Kautschuk und/oder Styrol-Butadien-Kautschuk, und 20 bis 90 phr wenigstens eines Füllstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß und/oder Kieselsäure enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad in Verfahrensschritt d) wenigstens einen Vinyl-Pyridin-Latex enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von epoxydiertem Naturkautschuk-Latex zu Vinyl-Pyridin-Latex im Bad von 40 zu 60 bis 60 zu 40 beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die textilen Festigkeitsträger zeitlich vor dem Verfahrensschritt d) mit wenigstens folgenden Verfahrensschritten behandelt werden:

a) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem ersten Bad, welches wenigstens ein geblocktes Diisocyanat enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, und

b) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 180 °C, und

c) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 160 bis 230 °C.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die textilen Festigkeitsträger Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyethylennaphthalat (PEN) und/oder Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polycarbonat (PC) und/oder Cellulose und/oder Celluloseester und/oder m-Aramid und/oder p-Aramid und/oder ein Gemisch aus m-Aramid und p-Aramid und/oder ein Polyamid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 46 (PA 4.6) und/oder Polyamid 410 (PA 4.10) und/oder Polyamid 6 (PA 6) und/oder Polyamid 66 (PA 6.6 Polyhexamethylenadipinamid) und/oder Polyamid 612 (PA 6.12) und/oder Polyamid 1010 (PA 10.10) und/oder Polyamid 1212 (PA 12.12), enthalten.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gummierungsmischung 50 bis 100 phr wenigstens eines natürlichen und/oder synthetischen Polyisoprens und 30 bis 90 phr wenigstens eines Rußes enthält.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ruß der Gummierungsmischung eine Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 40 bis 110 g/kg und eine STSA-Oberfläche (gemäß ASTM D 6556) von 40 bis 120 m<sup>2</sup>/g aufweist.

8. Festigkeitsträgerlage für elastomere Erzeugnisse, wobei sie durch wenigstens ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt ist.

9. Fahrzeugreifen, enthaltend in wenigstens einem Bauteil wenigstens eine Festigkeitsträgerlage nach Anspruch 8.

10. Fahrzeugreifen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** er die Festigkeitsträgerlage wenigstens in der

## EP 3 258 007 A1

Karkasslage und/oder der Gürtelbandage und/oder dem Gürtel und/oder dem Wulstverstärker aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
 EP 17 16 9839

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	DE 199 55 833 A1 (CONTINENTAL AG [DE]) 7. Juni 2001 (2001-06-07) * Seite 1, Zeilen 1-7; Beispiele 7-8 * * Seite 7, Zeilen 17-30; Tabelle 1 * * Seite 11, Zeilen 43-51; Abbildung 1 * -----	1-10	INV. D06M15/693 D06M15/55 D06M15/356 D06M11/74 D06M11/79 D06M13/395
Y	US 4 472 463 A (SOLOMON THOMAS S [US]) 18. September 1984 (1984-09-18) * Spalte 2, Zeilen 28-44 * * Spalte 5, Zeilen 13-20; Beispiel 1 * -----	1-10	ADD. D06M101/06 D06M101/32 D06M101/34 D06M101/36
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>19. Oktober 2017</b>	Prüfer <b>Menard, Claire</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 16 9839

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten  
 Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-10-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	DE 19955833	A1	07-06-2001	KEINE		
	-----					
15	US 4472463	A	18-09-1984	CA	1249386 A	24-01-1989
				MX	157978 A	28-12-1988
				US	4472463 A	18-09-1984
	-----					
20						
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1745079 B1 [0003]
- DE 102014211365 A1 [0003]
- DE 102006004062 A1 [0048]
- WO 9909036 A [0049]
- WO 2008083241 A1 [0049]
- WO 2008083242 A1 [0049]
- WO 2008083243 A1 [0049]
- WO 2008083244 A1 [0049]
- EP 2589619 A1 [0049]
- DE 102008037714 A1 [0050]