

(19)



(11)

EP 3 258 008 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2017 Patentblatt 2017/51

(21) Anmeldenummer: **17169841.8**

(22) Anmeldetag: **08.05.2017**

(51) Int Cl.:

D06M 15/693 ^(2006.01)	D06M 13/395 ^(2006.01)
D06M 11/74 ^(2006.01)	D06M 11/79 ^(2006.01)
D06M 15/263 ^(2006.01)	D06M 15/29 ^(2006.01)
D06M 15/285 ^(2006.01)	D06M 15/356 ^(2006.01)
D06M 101/06 ^(2006.01)	D06M 101/08 ^(2006.01)
D06M 101/32 ^(2006.01)	D06M 101/34 ^(2006.01)
D06M 101/36 ^(2006.01)	

(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 102016210468**

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

(72) Erfinder:

- **Nabih, Nermeen**
30173 Hannover (DE)
- **Kramer, Thomas**
32049 Herford (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 u.a. das 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, wobei die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oximen, wie bevorzugt Ketoximen wie Methy-

lethylketoxim, und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol, und das Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem zweiten Bad, welches wenigstens ein Malein-funktionalisiertes Polymer enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten, umfasst.

Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Fahrzeugreifen, der wenigstens eine erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage enthält.

EP 3 258 008 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.

Ferner werden u.a. geblockte Isocyanat- und/oder Epoxy-Verbindungen in Kombination mit RFL-Dips eingesetzt, um die Festigkeitsträger weiter zu aktivieren. Die WO 2005/026239 A1 offenbart beispielsweise die Verwendung von Polyisocyanaten und RFL ohne Epoxy-Verbindungen.

[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.

In der DE 102014211365 A1 wird ferner die Verwendung von Caprolactam-geblockten Isocyanaten offenbart. Allerdings benötigen derartige Schutzgruppen vergleichsweise hohe Temperaturen zur Entschützung, sodass die physikalischen Eigenschaften, insbesondere temperaturempfindlicher, textiler Festigkeitsträger stark beeinflusst werden können.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Festigkeitsträgerlage umfassend textile Festigkeitsträger bereitzustellen, bei dem eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften der textilen Festigkeitsträger vermieden wird, wobei gleichzeitig die hergestellte Festigkeitsträgerlage eine gleiche oder sogar 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 für elastomere Erzeugnisse, wobei das Verfahren wenigstens die Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge umfasst:

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, wobei die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oximen, wie bevorzugt Ketoximen wie Methylethylketoxim, und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol, und

b) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 140 °C, und

c) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 160 bis 200 °C, und

d) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem zweiten Bad, welches wenigstens ein Malein-funktionalisiertes Polymer 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

g) Gummierung der mittels a) 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 zum Stand der Technik vergleichbare 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.

Durch die Verwendung der Auswahl an Schutzgruppen der Isocyanat-Verbindung in Kombination mit dem Malein-funktionalisierten Polymer ist es möglich, die Haftungsaktivierung der Festigkeitsträger unter vergleichsweise milden Bedingungen durchzuführen und eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften der textilen Festigkeitsträger zu vermeiden, da geringere Entschüttungstemperaturen erforderlich sind. Gleichzeitig wird eine sehr gute Haftung an die Gummierungsmischung erzielt ohne dass ein Standard-RFL-Dip verwendet werden muss.

[0009] Bevorzugt handelt es sich bei dem Fahrzeugreifen um einen Fahrzeugluftreifen.

[0010] Erfindungsgemäß werden die textilen Festigkeitsträger in Verfahrensschritt a) 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, wobei die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oximen, wie bevorzugt Ketoximen wie Methylethylketoxim, und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol.

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.

[0011] 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.

[0012] Beispiele für Diisocyanat-Monomere sind Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Isophorondiisocyanat.

[0013] 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&rctj&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwibnp6n1KTNAhXoD8AKHQY4ApQQFggfMAA&url=http%3A%2F%2Fpartners.metrohm.com%2FGetDocument%3Faction%3Dget_dms_document%26docid%3D1662929&usg=AFQjCNEOo_1vxWxdWsscUzU830rsT6JbxQ).

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.

[0014] Die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oximen, wie bevorzugt Ketoximen wie Methylethylketoxim, und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol.

Oxime und Pyrazole benötigen eine vergleichsweise geringe Temperatur zur Abspaltung der Schutzgruppen, sodass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere temperaturempfindliche textile Festigkeitsträger geschont werden. Bevorzugt sind die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylethylketoxim (MEKO), und/oder 3,5-Dimethylpyrazol (DMP).

Im Stand der Technik bekannte Schutzgruppen von geblockten Isocyanaten, wie z.B. die Caprolactam-Gruppe, benötigen vergleichsweise hohe Temperaturen zum Entschützen, welches die physikalischen Eigenschaften der textilen Festigkeitsträger beeinflussen kann. Die Entschützungs-Temperatur darf jedoch nicht so gering sein, dass die Entschätzung bereits bei der Trocknung in Verfahrensschritt b) erfolgt, s. unten. Daher stellen Malonate keine im erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten Schutzgruppen dar.

[0015] Gemäß einer besonders vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist das geblockte Polyisocyanat in Verfahrensschritt a)

Methylethylketoxim geblocktes 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer oder 3,5-Dimethylpyrazol geblocktes 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer.

[0016] Hierdurch ergeben sich in Kombination mit dem Malein-Polymer aus Schritt d) besonders gute Hafteigenschaften, wobei zudem auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen verzichtet werden kann.

[0017] Im Anschluss an den Verfahrensschritt a) werden die Festigkeitsträger in Verfahrensschritt b) bei 120 bis 140 °C getrocknet. Hierbei darf die Temperatur nicht zu hoch sein, so dass noch keine Entschätzung 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.

[0018] Im Anschluss an die Trocknung werden die getrockneten Festigkeitsträger in Verfahrensschritt c) auf 160 bis 200 °C erhitzt, um die Isocyanate zu entschützen. Hierbei ist es erfindungswesentlich, dass die Diisocyanate die in Verfahrensschritt a) genannten Schutzgruppen tragen, damit auf eine Erhitzung auf über 200 °C verzichtet werden kann. Dies schont die textilen Festigkeitsträger und vermeidet eine Beeinflussung, die die spätere Haftung an die Gummierungsmischung negativ beeinträchtigt. Gleichzeitig ist das erfindungsgemäße Verfahren vergleichsweise energiesparend, wobei aber dennoch eine sehr gute Haftung erzielt wird, bei gleichzeitigem Verzicht auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen.

[0019] Die Dauer des Erhitzens in Schritt c) beträgt bevorzugt 30 bis 120 Sekunden.

[0020] Erfindungsgemäß werden die Festigkeitsträger in Verfahrensschritt d) durch Tauchen in wenigstens einem zweiten Bad behandelt, wobei das zweite Bad wenigstens ein Malein-funktionalisiertes Polymer enthält und frei ist von freiem Resorcin und freiem Formaldehyd sowie deren Vorkondensaten.

Ein Malein-funktionalisiertes Polymer ist ein Polymer, welches durch Reaktion mit Maleinsäure und/oder Maleinsäureanhydrid Malein-Gruppen als funktionelle Gruppen trägt. Ein Malein-funktionalisiertes Polymer ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Ricobond® 7004 der Firma Cray Valley als wässrige Dispersion erhältlich.

[0021] Das zweite Bad ist bevorzugt eine wässrige Dispersion, welche neben Wasser und dem Malein-funktionalisierten Polymer bevorzugt wenigstens ein VP-Latex (Vinyl-Pyridin-Latex, typischerweise 15 % Vinyl-Pyridin, 15 % Styrol und 70 % Butadien) enthält. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die wässrige Dispersion zu 90 bis 99,9 Gew.-% aus Wasser, VP-Latex und dem genannten Malein-Polymer. Bevorzugt enthält die wässrige Dispersion hierbei 40 bis 90 Gew.-% Wasser und 5 bis 40 Gew.-% VP-Latex und 1 bis 10 Gew.-% des genannten Malein-Polymers. Der VP-Latex wird ebenfalls bevorzugt als wässrige Dispersion eingesetzt, wobei die obigen Mengenangaben sich auf wasserfreien VP-Latex beziehen, bzw. der in der VP-Latex-Dispersion enthaltene Wasseranteil bereits der Gesamtmenge an Wasser der wässrigen Dispersion zugerechnet wurde.

[0022] Wie in der EP 1745079 B1 offenbart, entstehen aus mit Malein-funktionalisierten Polymeren durch Reaktion mit Aminen Imid-Funktionalitäten und somit Maleinimid-Polymere. Da hierbei nicht alle Malein-Gruppen zu Imid-Gruppen umgesetzt sein müssen, weist das resultierende Maleinimid-Polymer sowohl Malein-Gruppen als auch Imid-Gruppen auf.

[0023] Die Begriffe "Gruppe" und "Funktionalisierung" werden in dem Zusammenhang mit den chemischen Merkmalen der eingesetzten Polymere synonym verwendet.

[0024] Bevorzugt weist das eingesetzte Malein-Polymer ein Molekulargewicht von 5000 bis 20000 g/mol, besonders bevorzugt 5000 bis 15000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 7000 bis 13000 g/mol, wiederum ganz besonders bevorzugt 10500 bis 13000 g/mol. Mit einem derartigen Molekulargewicht des Malein-Polymers ergibt sich eine ausreichende Haftung an den Festigkeitsträger, wobei die Verarbeitbarkeit der Dispersion gut ist.

[0025] Das oben beschriebene mit Malein-Gruppen funktionalisierte Polymer ist gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ein Polybutadien.

[0026] 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.

[0027] Insbesondere die Kombination des Dips enthaltend das Malein-Polymer gemäß Schritt d) mit dem genannten Pre-Dip enthaltend die Auswahl an geblockten Diisocyanaten gemäß Schritt a) führt zu sehr guten Haftungsergebnissen von Festigkeitsträgern an die jeweilige umgebende Gummierungsmischung, wobei sich die Vorteile auch und insbesondere durch die Vermeidung von Beeinflussungen der physikalischen Eigenschaften der textilen Materialien ergeben.

Im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten RFL-Vorbehandlungen wird ein ausreichendes Haftungs niveau erzielt, wobei auf umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen verzichtet wird.

[0028] 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.

[0029] 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 zweiten Bad in Schritt d). Bevorzugt beträgt die Zeit des Erhitzens in Verfahrensschritt f) 30 bis 120 Sekunden.

[0030] 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.

[0031] Die mittels Verfahrensschritten a) bis f) behandelten Festigkeitsträger werden erfindungsgemäß in Verfahrensschritt g) mit wenigstens einer 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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 Reißigenschaften, während ein ausreichendes Haftungs niveau erzielt wird.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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 m²/g, bevorzugt 30 bis 120 m²/g, aufweisen. Diese lassen sich einfach einmischen und gewährleisten einen geringen Wärmehaushalt.

[0045] 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 m²/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 m²/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 m²/g.

[0046] 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 m²/g, vorzugsweise von 120 bis 250 m²/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.

[0047] 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, -NH₂ oder -S_x- (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. 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.

[0048] 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 (Destillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] Die Gummierung der Festigkeitsträger in Schritt g) erfolgt ebenfalls auf dem Fachmann bekannte Weise.

[0054] Im Folgenden werden die Eigenschaften der textilen Festigkeitsträger näher erläutert. Sämtliche Ausführungsformen gelten für das erfindungsgemäße Verfahren, die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage sowie den erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen.

[0055] 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).

[0056] Besonders bevorzugt enthalten die textilen Festigkeitsträger Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Cellulose und/oder Celluloseester und/oder Polyamid 66 (PA 6.6 Polyhexamethylenadipinamid).

[0057] 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 a) auf, d.h. sie werden bevorzugt erst verdreht und anschließend mit den Verfahrensschritten a) bis g) 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 a) bis f) wie dem Fachmann bekannt ein Webschritt.

[0058] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sind die Festigkeitsträger Corde aus jeweils einem Garn, womit ein verdrehtes Garn jeweils einen Cord darstellt.

[0059] Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sind die Festigkeitsträger Corde aus wenigstens zwei, besonders bevorzugt zwei, Garnen.

[0060] Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Festigkeitsträgerlage bzw. die des erfindungsgemäßen Fahrzeugreifens Corde aus unterschiedlich vielen Garnen als Festigkeitsträger.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] Die Erfindung soll nun anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert werden.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1 (E1): Nylon-Corde als textile Festigkeitsträger, Pre-Dip enthaltend DMP-geblocktes HDI-Trimer, Dip enthaltend Malein-Polymer

[0064] Corde aus Nylon hergestellt aus jeweils zwei Nylon-Garnen mit einer Stärke von 940 dtex (940 x 2) wurden durch ein Pre-Dip enthaltend 84,05 Gew.-% Wasser und 2,01 Gew.-% Grilbond® G 1701 und 13,94 Gew.-% Acrafix PCI (DMP-geblocktes HDI-Trimer; Feststoffgehalt ca. 31,5 Gew.-%) getaucht. Anschließend wurden die Corde für 30 bis 120 Sekunden bei 140 °C getrocknet und anschließend auf 200 °C erhitzt.

Diese Corde wurden dann durch ein weiteres Dip-Bad getaucht, wobei dieses 54 Gew.-% Wasser und 42,4 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% VP-Polymer in Wasser, d.h. 17 Gew.-% VP-Latex in dem Dip) und 3,6 Gew.-% RICOBOND 7004, Fa. Cray Valley (30 Gew.-% Malein-Polymer in Wasser: Mittelwert aus Herstellerangabe 25 bis 35 Gew.-%) enthielt. Anschließend wurde erneut für 30 bis 120 Sekunden bei 150 °C getrocknet und anschließend auf 235 °C erhitzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2 (E2): Nylon-Corde als textile Festigkeitsträger, Pre-Dip enthaltend MEKO-geblocktes HDI-Trimer, Dip enthaltend Malein-Polymer

[0065] Corde aus Nylon hergestellt aus jeweils zwei Nylon-Garnen mit einer Stärke von 940 dtex (940 x 2) wurden durch ein Pre-Dip enthaltend 88,35 Gew.-% Wasser und 1,29 Gew.-% Grilbond® G 1701 und 10,36 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.

Diese Corde wurden dann durch ein weiteres Dip-Bad getaucht, wobei dieses 54 Gew.-% Wasser und 42,4 Gew.-% VP-Latex (40 Gew.-% VP-Polymer in Wasser, d.h. 17 Gew.-% VP-Latex in dem Dip) und 3,6 Gew.-% RICOBOND 7004, Fa. Cray Valley (30 Gew.-% Malein-Polymer in Wasser: Mittelwert aus Herstellerangabe 25 bis 35 Gew.-%) enthielt. Anschließend wurde erneut für 30 bis 120 Sekunden bei 150 °C getrocknet und anschließend auf 235 °C erhitzt.

Vergleichsbeispiel 1 (V1): Nylon-Corde als textile Festigkeitsträger, Pre-Dip enthaltend Caprolactam geblocktes MDI, Dip enthaltend Malein-Polymer

[0066] Die Corde gemäß Vergleichsbeispiel 1 (V1) wurden analog E1 hergestellt mit der Ausnahme, dass anstelle von Acraft PCI (DMP-geblocktes HDI-Trimer) Crilbond® IL-6 (Caprolactam geblocktes MDI) verwendet wurde. Der Pre-Dip enthielt 93,5 Gew.-% Wasser und 3,42 Gew.-% Grilbond® IL-6 und 3,08 Gew.-% Grilbond® G 1701. Der erste Trocknungsschritt erfolgte bei 165 °C und das anschließende Erhitzen auf 225 °C, da Caprolactam gegenüber der DMP-Schutzgruppe eine höhere Temperatur zur Entschützung erforderlich macht.

[0067] Bei sämtlichen Corden wurde der Verfahrensschritt der Trocknung, der eine Heißver Streckung beinhaltet, unbeeinträchtigt, 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 Beispiele (E1 und E2) vs. Vergleichsbeispiel 1 (V1)

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] Die Ergebnisse der Haftversuche sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Bestandteile der Gummierungsmischung

Bestandteile	Menge (phr)
NR/IR	70
BR/SBR	30
Ruß N660	50
Weichmacheröl/Klebstoff	5
Sonstige Zusatzstoffe ^{a)}	8
Harz aus Resorcin und Formaldehydspender	5
Schwefel und Beschleuniger	3,3

a) Alterungsschutzmittel, ZnO, Stearinsäure

[0071]

Tabelle 2

Eigenschaft	Einheit	V1	E1	E2
Haftung	N/25mm	188	168	182
Bedeckung	(1 bis 5)	4,5	4,5	4,7

[0072] Die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Festigkeitsträgerlage zeigt wie in Tabelle 2 erkennbar eine vergleichbare Haltbarkeit, da die Haftung der Festigkeitsträger an die Gummierungsmischung vergleichbar ist, wobei das erfindungsgemäße Verfahren energiesparender und schonender für die textilen Festigkeitsträger ist. Ferner werden im erfindungsgemäßen Beispiel die Nachteile, die mit freiem Resorcin und Formaldehyd im Dip verbunden sind, vermieden.

Patentansprüche

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

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, wobei die Schutzgruppen des oder der geblockten Diisocyanat(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oximen, wie bevorzugt Ketoximen wie Methylethylketoxim, und/oder Pyrazol-Derivaten, wie bevorzugt 3,5-Dimethylpyrazol, und

b) Anschließendes Trocknen der Festigkeitsträger bei 120 bis 140 °C, und

c) Anschließendes Erhitzen der Festigkeitsträger auf 160 bis 200 °C, und

d) Tauchen der textilen Festigkeitsträger in wenigstens einem zweiten Bad, welches wenigstens ein Malein-funktionalisiertes Polymer 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 a) 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 Diisocyanat eine Funktionalität von größer als 2, bevorzugt größer oder gleich 3, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Diisocyanat ein Polyisocyanat ist, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus geblocktem 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer und dessen geblockten höheren Homologen sowie geblocktem Toluoldiisocyanat-Trimer und dessen geblockten höheren Homologen sowie geblocktem Isophorondiisocyanat-Trimer und dessen geblockten höheren Homologen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylethylketoxim geblocktem 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer und 3,5-Dimethylpyrazol geblocktem 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Malein-Polymer ein Molekulargewicht von 5000 bis 20000 g/mol aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Bad gemäß Verfahrensschritt a) wenigstens eine Epoxy-Verbindung aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer in Schritt d) ein Malein-funktionalisiertes Polybutadien ist.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die textilen Festigkeitsträger Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyethylnaphthalat (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.
9. 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.
10. 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 m²/g aufweist.
11. Festigkeitsträgerlage für elastomere Erzeugnisse, wobei sie durch wenigstens ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt ist.
12. Fahrzeugreifen, enthaltend in wenigstens einem Bauteil wenigstens eine Festigkeitsträgerlage nach Anspruch 11.
13. Fahrzeugreifen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** er die Festigkeitsträgerlage wenigstens in der Karkasslage und/oder der Gürtelbandage und/oder dem Gürtel und/oder dem Wulstverstärker aufweist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 16 9841

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,D	DE 10 2014 211365 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 17. Dezember 2015 (2015-12-17) * Absätze [0001], [0004] - [0007], [0011], [0012]; Ansprüche 8,9,12; Beispiel 2; Tabelle 1 *	1-13	INV. D06M15/693 D06M13/395 D06M11/74 D06M11/79 D06M15/263 D06M15/29 D06M15/285 D06M15/356
Y,D	US 2006/280942 A1 (WATANABE HIROSUKE [NL]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) * Absätze [0008] - [0010], [0013], [0015], [0025]; Beispiele 1-2 *	1-13	ADD. D06M101/06 D06M101/08 D06M101/32 D06M101/34 D06M101/36
A	DATABASE WPI Week 200551 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-501001 XP002774774, & JP 2005 179788 A (TEIJIN FIBER KK) 7. Juli 2005 (2005-07-07) * Zusammenfassung *	1-12	
A	JP 2012 041646 A (TEIJIN FIBERS LTD) 1. März 2012 (2012-03-01) * Absatz [0001]; Beispiele 1-2 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19. Oktober 2017	Prüfer Menard, Claire
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 03.82 (P04C03)

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

EP 17 16 9841

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 102014211365 A1	17-12-2015	KEINE	
15	US 2006280942 A1	14-12-2006	CN 1849362 A	18-10-2006
			EP 1664161 A1	07-06-2006
			JP 2007505228 A	08-03-2007
			RU 2346015 C2	10-02-2009
			US 2006280942 A1	14-12-2006
			WO 2005026239 A1	24-03-2005
20	JP 2005179788 A	07-07-2005	JP 4213026 B2	21-01-2009
			JP 2005179788 A	07-07-2005
25	JP 2012041646 A	01-03-2012	JP 5584050 B2	03-09-2014
			JP 2012041646 A	01-03-2012

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

- WO 2005026239 A1 [0002]
- EP 1745079 B1 [0003] [0022]
- DE 102014211365 A1 [0003]
- DE 102006004062 A1 [0047]
- WO 9909036 A [0047]
- WO 2008083241 A1 [0047]
- WO 2008083242 A1 [0047]
- WO 2008083243 A1 [0047]
- WO 2008083244 A1 [0047]
- EP 2589619 A1 [0047]
- DE 102008037714 A1 [0048]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. SCHNETGER.** Lexikon der Kautschuktechnik.
Hüthig Buch Verlag, 1991, 42-48 [0049]