

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/127343 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 5/06 (2006.01) C09J 163/04 (2006.01)  
C09J 161/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002534

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. April 2009 (06.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
08 007 332.3 14. April 2008 (14.04.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): Ems-Patent AG.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KURZ, Günter  
[CH/CH]; Rossbondenstrasse 47, CH-7015 Tamins (CH).

(74) Anwalt: REITZLE, H.; Pfenning, Meinig & Partner,  
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: ADHESIVE FORMULATION AND PROCESS FOR THE TREATMENT OF REINFORCING INSERTS

(54) Bezeichnung: HAFTMITTELFÖRMULIERUNG SOWIE VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON VERSTÄRKUNGSEINLAGEN

(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive formulation in the form of an aqueous dispersion having a solids content of from 10 to 40% by weight based on the adhesive formulation for the treatment of reinforcing inserts for producing reinforced polymer products, wherein 100% by weight of the solid contains a) from 1 to 20% by weight of a bisphenol A epoxy novolak, b) from 0 to 20% by weight of a fully or partially blocked isocyanate, c) from 60 to 92% by weight of a resorcinol-formaldehyde latex (RFL).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Haftmittelformulierung in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Haftmittelformulierung zur Behandlung von Verstärkungseinlagen, zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten, wobei 100 Gew.-% des Festkörpers a) 1 bis 20 Gew.-% eines Bisphenol-A-Epoxy-Novolakes, b) 0 bis 20 Gew.-% eines ganz oder teilweise blockierten Isocyanates, c) 60 bis 92 Gew.-% eines Resorcinol-Formaldehyd-Latex (RFL) enthalten.



WO 2009/127343 A1

Haftmittelformulierung sowie Verfahren zur Behandlung  
von Verstärkungseinlagen

5 Die Erfindung betrifft eine neuartige Haftmittelformulierung zur Behandlung von Verstärkungseinlagen, die zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten vorgesehen sind, wobei die Haftmittelformulierung einen Bisphenol-A-Epoxy-Novolak enthält.

10 Die Verstärkungseinlagen werden zum Beispiel in Form von Fasern, Garnen, Cord, Geweben oder Gewirken verwendet.

15 Bei der Herstellung von faserverstärkten Gummiprodukten oder von Produkten aus faserverstärkten thermoplastischen Kautschuk hat es sich als günstig erwiesen, wenn zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen textiler Verstärkungseinlage und dem Kautschuk ein Haftvermittler eingesetzt wird. Wichtig ist der  
20 Einsatz eines derartigen Haftvermittlers insbesondere

im Bereich von Reifencord und anderen hochbelasteten Verbundwerkstoffen mit Verstärkungsfasern. Insbesondere für dieses Anwendungsgebiet ist es aus dem Stand der Technik bekannt, Resorcin-Formaldehyd-Latexsysteme (RFL) zur Verbindung von synthetischen Fasern zu Gummiprodukten einzusetzen.

Es kann dabei entweder in einem Einschritt- oder in einem Zweischnittverfahren vorgegangen werden.

In der Praxis hat es sich gezeigt, dass im Wesentlichen insbesondere bei nicht aktivierten Polyesterfasern nur das Zweischnittverfahren zu befriedigenden Ergebnissen führt. Beim Zweischnittverfahren wird in einer ersten Stufe zuerst eine Aktivierung der Fasern in der Weise vorgenommen, dass diese mit Epoxid und/oder mit Isocyanat beschichtet werden. Dies wird im Regelfall mit einer wässrigen Dispersion erreicht, bei der das Isocyanat und/oder das Epoxid mit einem bestimmten Festkörpergehalt in der wässrigen Dispersion enthalten ist. Nachgelagert zu dieser ersten Stufe wird dann in einer zweiten Stufe die Beschichtung mit einem Resorcin-Formaldehyd-Latexsystem vorgenommen. Durch dieses Zweischnittverfahren wird sichergestellt, dass im ersten Schritt eine vollständige Aktivierung der Fasern in der Weise erfolgt, dass die Beschichtung mit Epoxid und/oder mit Isocyanat zur Bildung von aktiven funktionsfähigen Gruppen an der Oberfläche der Faser führt, so dass dann mit der zweiten Stufe die Behandlung mit dem Latex erfolgen kann. Die Behandlung mit RFL erfolgt ebenfalls mit einer wässrigen Dispersion.

Das Zweischnittverfahren ist jedoch verfahrenstechnisch aufwendig und auch die Bereitstellung von zwei getrennten Dispersionen und deren Handhabung ist schwierig.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Behandlung in Form eines Einstufenprozesses durchzuführen. Einstufensysteme sind z.B. in der  
5 US 2002/0122938 sowie in der US 3,419,450 beschrieben.

Die Einstufensysteme, d.h. die Anwendung einer wässrigen Dispersion mit RFL sowie Epoxid und Isocyanat konnten sich aber in der Praxis noch nicht durchsetzen. Als Nachteile bei derartigen Einstufensystemen, wie sie z.B. auch in dem US-Patent 2002/0122938 beschrieben sind, sind zu nennen, dass die Dispersion nach wenigen Stunden inhomogen wird, zum Beispiel  
10 durch Sedimentation oder Flockung, was auch zu einer Änderung der Zusammensetzung führt. Dadurch kommt es zu sinkenden Haftwerten, fleckigen Verstärkungseinlagen, Verstopfung der Vakuumsauglippen oder Belagbildung auf den Transportrollen der Verstärkungseinlage,  
15 so dass diese Einstufensysteme nur eine ungenügende Topfzeit aufweisen. Mit Topfzeit wird die Zeitspanne bezeichnet in der die Haftmittelformulierung homogen bleibt und eine gute Haftung erzielt wird und somit problemlos und mit verbesserter Produktivität verwendet werden kann.  
20  
25

Je nach Chargengröße der Beschichtungsanlage werden vom Anwender Topfzeiten von mindestens 6 bis 12 Stunden verlangt.  
30

Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Haftmittelformulierung, die in Form eines Einstufensystems angewandt werden kann, vorzuschlagen, wobei die Haftmittelformulierung eine  
35 Topfzeit aufweisen soll, mindestens 6 Stunden beträgt. Die Haftmittelformulierung soll zusätzlich ei-

ne gute Benetzung und gute Haftung auf den Verstärkungseinlagen, bevorzugt auf Polyester-Verstärkungseinlagen, insbesondere auf PET-Verstärkungseinlagen, aufweisen, wobei die Verstärkungseinlagen aktiviert oder nicht aktiviert sein können. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung von Verstärkungseinlagen, insbesondere Reifencord, Transportcord oder Keilriemencord zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten anzugeben. Die verstärkten Polymerprodukte besitzen eine gute Haftung zwischen Verstärkungseinlage und Matrix, z.B. Gummi oder thermoplastischer Kautschuk bzw. thermoplastische Elastomeren.

Diese Aufgabe wird in Bezug auf die Haftmittelformulierung durch die Merkmale des Patentanspruches 1 und in Bezug auf das Verfahren durch die Merkmale des Patentanspruches 11 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit eine Haftmitteldispersion für ein Einstufensystem zur Behandlung von Verstärkungseinlagen zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten vorgeschlagen, bei der neben dem Isocyanat und dem Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL) als Epoxid ein ausgewähltes Epoxid, nämlich Bisphenol-A-Epoxy-Novolak in Form eines Festkörpers, in der Formulierung enthalten ist.

Die Anmelderin konnte zeigen, dass es mit einer derart spezifisch ausgewählten Formulierung möglich ist, die Topfzeit auf mindestens 6 Stunden, bevorzugt auf mindestens 24 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 48 Stunden, ganz besonders bevorzugt auf mindestens 70 Stunden, insbesondere auf mindestens 100 Stunden zu verlängern. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass auch bei einer derart verlängerten Topf-

zeit gute Haftungswerte erreicht werden.

Weitere Vorteile den erfindungsgemäßen Haftmittelformulierungen sind ihre Sedimentations- und Flockungsfreiheit, gleichmäßige Beschichtungsdicke, fleckenfreie Verstärkungseinlage und keine Belagbildung auf den Transportrollen der Verstärkungseinlagen. Mit den erfindungsgemäßen Haftmittelformulierungen wird außerdem eine "Retarded Cord Penetration (RCP)" erreicht, also ein verzögertes Eindringen der Haftformulierung in die Verstärkungseinlage, was zu einem verringertem Verlust an Haftmittelformulierung und einer flexibleren Verstärkungseinlage führt.

Die erfindungsgemäße Haftmittelformulierung eignet sich zur Aufbringung einer Beschichtungsmenge von 2 - 8 Gew.-%, bezogen auf die Verstärkungseinlage. Und zwar ist es möglich diese Menge in einem einzigen Beschichtungsschritt aufzubringen. Unter 2 Gew.-% ist die Beschichtung so dünn, dass eine lückenlose Beschichtung nicht mehr gewährleistet ist. Über 8 Gew.-% hingegen kommt es aufgrund der hohen Dicke der Beschichtung zu Schwankungen in deren Gleichmäßigkeit.

Beschichtet wird bevorzugt Cord, besonders bevorzugt Polyester-Cord, ganz besonders bevorzugt PET-Cord, wobei der Cord aktiviert oder nicht aktiviert sein kann.

Wesentliches Element der vorliegenden Erfindung ist somit die Auswahl des spezifischen Epoxids in Form des Bisphenol-A-Epoxy-Novolaks mit der angegebenen Gewichtsmenge. Novolake sind säurekatalytisch hergestellte Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenolen, d.h. hier im vorliegenden Falle aus Formaldehyd und Bisphenol A. Die Einführung der Epoxygruppe

wird durch Reaktion mit Epichlorhydrin erreicht.

5 Bevorzugt werden Bisphenol-A-Epoxy-Novolake eingesetzt, die ein Epoxidequivalent von 190 bis 240 g/eq, besonders bevorzugt von 195 bis 230 g/eq, eine Epoxidfunktionalität von 3 bis 10, besonders bevorzugt von 8 und einen Erweichungspunkt von 70 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 80 °C aufweisen.

10 Das Epoxidequivalent wird nach DIN EN ISO 3001 bestimmt. Die Messung des Erweichungspunktes erfolgt auf der Kofflerbank oder durch Bestimmung der Vicat Erweichungstemperatur nach DIN 53 462.

15 Neben der Auswahl des Bisphenol-A-Epoxy-Novolaks ist es für die vorliegende Erfindung wesentlich, dass dieser in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Festkörper eingesetzt wird. Überraschenderweise konnte dabei die Anmelderin auch zeigen,  
20 dass sehr gute Ergebnisse, d.h. Topfzeiten von mindestens 6 Stunden auch dann erreicht werden, der Bisphenol-A-Epoxy-Novolak in einer Menge von 4 bis 19 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 12,5 bis 18 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Festkörper eingesetzt wird. Das Isocyanat, das ebenfalls als Festkörper in der Dispersion vorliegt, wird in einer Menge  
25 von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 19 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 - 18 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Festkörper verwendet. Der Resorcin-Formaldehyd-Latex wird so eingesetzt, dass er in einer Menge  
30 von 60 bis 92 Gew.-%, bevorzugt 62 - 92, besonders bevorzugt 64 - 75 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Festkörper zum Festkörper beiträgt.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftmittelformulierung liegt das Gewichtsver-

hältnis von Komponente a) Bisphenol-A-Epoxy-Novolak zu Komponente b) Isocyanat im Bereich von 60 zu 40 bis 40 zu 60. Besonders bevorzugt beträgt dieses Gewichtsverhältnis 50 zu 50.

5

Die Haftmittelformulierung nach der Erfindung weist einen Festkörpergehalt von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 18 bis 27 Gew.-% auf. Die mittlere Partikelgröße der in der Dispersion vorliegenden Teilchen ist < 5 µm.

10

Bei der Haftmittelformulierung hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn als Isocyanate 4-4-diisocyanatdiphenylmethan (MDI) und/oder Toluoldiisocyanat (TDI) und/oder Naphthylisocyanat (NDI) verwendet werden. Die Erfindung umfasst aber selbstverständlich auch alle anderen bekannten Isocyanate, die für derartige Haftvermittlerformulierungen eingesetzt werden können. Hierzu wird beispielhaft auf die US 2002/0122938 A1 und die dort beschriebenen Diisocyanate verwiesen.

15

20

Als günstiges Blockierungsmittel haben sich bei den Isocyanaten, bei der vorliegenden Erfindung, insbesondere lactamblockierte Isocyanate erwiesen. Beispiele hierfür sind ε-copalactam, d-Valerolactam. Die Erfindung umfasst aber selbstverständlich auch andere bekannte Blockierungsmittel. Diese sind: Oxime, z.B. Methyl-Ethyl-Ketoxim (Butanon-Oxim), Methyl-Amyl-Ketoxim und Cyclohexanon-Oxim. Monophenole, z.B. Phenol, Resorcin, Kresol, Trimethylphenole, tert. Butylphenole. Primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Glykolether, leicht enol-bildende Verbindungen, wie z.B. Acetoessigester, Acetylaceton, Malonsäurederivate. Sekundäre aromatische Amine. Imide, Mercaptane,

30

35

Triazole.

Eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der erfindungsgemäßen Haftmittelformulierung kann noch dadurch erreicht werden, dass ein Katalysator in Form einer Metallverbindung zugesetzt wird. Als Katalysator eignen sich dabei Metallverbindungen der Metalle Natrium, Kalium, Cäsium, Strontium, Silber, Cadmium, Barium; Cer, Uran, Titan, Chrom, Zinn, Antimon, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Calcium und/oder Zirkon. Bevorzugt sind bei den Metallverbindungen diejenigen des Zinks. Geeignete Verbindungen sind hierbei Zinkacetat, Zinksulfat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, Zinkacetylacetonat, und/oder Zinkchlorid. Ganz besonders bevorzugt ist Zinkacetat.

Der Katalysator liegt in gelöster Form in der Dispersion vor, wobei die Konzentration 0.0001 bis 0.1 mol/kg der Formulierung beträgt.

Das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Resorcin-Formaldehyd-Latexsystem (RFL) ist an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Verstärkungseinlagen zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten (Patentanspruch 12). Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wie vorstehend beschriebene Haftmittelformulierung eingesetzt. Dabei kann die Haftmittelformulierung kurz vor der vorgesehenen Anwendung durch Mischen der einzelnen Komponenten hergestellt werden. Die Komponenten a) Bisphenol-A-Epoxy-Novolak und b) Isocyanat können aber auch lange Zeit vor der Anwendung schon vorgemischt werden.

35

Wesentlich bei der vorliegenden Erfindung ist es jedoch, dass die Haftmittelformulierung in Form eines Einstufensystems angewandt wird, d. h. alle Komponenten müssen vor der Beschichtung der Verstärkungseinlagen in einer einzigen wässrigen Dispersion vorliegen.

Die Anmelderin konnte weiterhin zeigen, dass die erfindungsgemäße Haftmittelformulierung besonders geeignet ist für die Beschichtung von Verstärkungseinlagen aus nicht aktiviertem Polyester cord, insbesondere nicht aktivierten PET-Cord. Hierbei konnten Topfzeiten von mindesten 6 Stunden erreicht werden und gleichzeitig ausgezeichnete Reaktionsgeschwindigkeiten, die deutlich über denen liegen, wie Sie bisher von vergleichbaren Systemen bekannt waren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels sowie eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

20

Dabei werden folgende Materialien verwendet:

Cresol-Epoxy-Novolak:

ECN-1400 der Firma Ciba

Bisphenol-A-Epoxy-Novolak mit einem Epoxidequivalent von 210 g/eq, einer Funktionalität von 8 und einem Erweichungspunkt von 80 °C.

Geblocktes Isocyanat:

Grilbond IL-6 der Firma EMS-PRIMID

RFL:

Deionisiertes Wasser 434 Teile  
Styrol-butadien-vinylpyridin-Latex (Festkörperanteil 41 Gew.-%) 483 Teile,  
Resorcin 22 Teile,  
Formaldehyd (37 Gew.-%-ig) 32 Teile,  
Natriumhydroxid 0,6 Teile,  
Ammoniumhydroxid (25 Gew.-%) 25 Teile.

In einem ersten Gefäß wird deionisiertes Wasser vorgelegt und nacheinander unter Rühren Natriumhydroxyd, Resocin und Formaldehyd zugegeben. Diese Mischung wird 6 Stunden bei 25 °C gerührt.

In einem zweiten Gefäß wird der Styrol-butadien-vinylpyridin-Latex vorgelegt, mit dem Ammoniumhydroxyd versetzt und der Mischung aus dem ersten Gefäß hinzugegeben. Während der ganzen Zeit und für weitere 17 Stunden wird gerührt. Es resultiert ein RFL mit etwa 23 Gew.-% Feststoff.

#### 1) Vergleichsbeispiel

Es wurde eine Dispersion mit der folgenden Zusammensetzung des Feststoffanteils hergestellt:

14,5 Gew.-%	ECN-1400
14,5 Gew.-%	Grilbond IL-6
71 Gew.-%	RFL.

Dazu wurden in einem Gefäß 121 Teile deionisiertes Wasser vorgelegt und nacheinander 805 Teile RFL und 37 Teile ECN-1400 und 37 Teile Il-6 unter Rühren zugegeben und anschließend noch weitere 15 Minuten bei 25 °C gerührt.

#### 2) Erfindungsgemäßes Beispiel

Es wurde eine Dispersion mit der folgenden Zusammensetzung des Feststoffanteils hergestellt:

14,5 Gew.-% Bisphenol-A-Epoxy-Novolak,  
14,5 Gew.-% Grilbond IL-6,  
71 Gew.-% RFL.

5 Dazu wurden in einem Gefäß 121 Teile deionisiertes  
Wasser vorgelegt und nacheinander 805 Teile RFL und  
37 Teile Bisphenol-A-Epoxy-Novolak und 37 Teile Il-6  
unter Rühren zugegeben und anschließend noch weitere  
15 Minuten bei 25 °C gerührt.

10

Mit den Formulierungen 1) und 2) wurde der nicht ak-  
tivierte Cord Performance Fibers HMLS Polyester,  
1100x1x2 dtex, ZS 470, 1X50 mit einem Einstufenpro-  
zess auf einer Labor-Dip-Anlage beschichtet. Die Haf-  
15 tungsergebnisse sind in den Figuren 1 (Vergleichsbei-  
spiel) und 2 (erfindungsgemäßes Beispiel) wiedergege-  
ben.

20

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, weist nun der  
Einstufendip nach dem Vergleichsbeispiel, d.h. mit  
einem Cresol-Epoxy-Novolak, deutlich schlechtere  
Topfzeiten auf, was sich in einem starken Abfall der  
Haftung nach 5 Stunden Dipdauer zeigt (Figur 1). Au-  
ßerdem zeigt sich nach 5 Stunden schon ein Bodenbelag  
25 in der Beschichtungswanne.

Der in Figur 1 angegebene relative Peelwert wurde da-  
bei gemessen nach ASTM D 4393 mit Continental B458  
als Test Gummi.

30

Hingegen zeigte sich, dass ein erfindungsgemäßer  
Einstufendip mit einem Bisphenol-A-Epoxy-Novolak  
selbst nach einer Topfzeit von 70 Stunden und sogar  
noch nach 100 Stunden eine ausgezeichnete Haftung  
35 aufweist. Hierzu wird auf Figur 2 verwiesen, die wie-  
derum die relativen Peelwerte, wie auch in Figur 1,

gemessen nach ASTM D 4393 mit Continental B458 als Test Gummi, zeigt. Weder nach 70 Stunden, noch nach 101 Stunden ist Bodenbelag in der Beschichtungswanne feststellbar.

5

Figur 1

	Verwendungsdauer der Haftmittelformulierung	Peelwert relativ [%]
10	1	96
	2	94
	3	96
	4	96
	5	100
15	6	85
	8	70

Figur 2

20

	Verwendungsdauer der Haftmittelformulierung	Peelwert relativ [%]
	1	96
	6	94
25	24	91
	48	9396
	72	100
	80	100
	101	99

## Patentansprüche

- 5
1. Haftmittelformulierung in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Haftmittelformulierung zur Behandlung von Verstärkungseinlagen, zur  
10 Herstellung von verstärkten Polymerprodukten, wobei 100 Gew.-% des Festkörpers
- a) 1 bis 20 Gew.-% eines Bisphenol-A-Epoxy-Novolakes,  
b) 0 bis 20 Gew.-% eines ganz oder teilweise  
15 blockierten Isocyanates,  
c) 60 bis 92 Gew.-% eines Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL)  
enthalten.
2. Haftmittelformulierung nach Anspruch 1, dadurch  
20 gekennzeichnet, dass der Festkörpergehalt 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 27 Gew.-%, beträgt.
3. Haftvermittlerformulierung nach Anspruch 1 oder  
2, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörper-  
25 anteil a) des Bisphenol-A-Epoxy-Novolakes 4 bis 19 Gew.-% beträgt.
4. Haftvermittlerformulierung nach Anspruch 3, da-  
durch gekennzeichnet, dass der Festkörperanteil  
a) des Bisphenol-A-Epoxy-Novolakes 12,5 bis 18  
30 Gew.-% beträgt.

5. Haftmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung 0.0001 bis 0.1 mol/kg einer Metallverbindung als Katalysator ausgewählt aus den Metallen Zink, Strontium, Cadmium, Natrium, Cäsium, Kalium, Silber, Barium, Titan, Chrom, Zinn, Antimon, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Cer, Uran, Kupfer, Calcium, Zink, Blei und Zirkon enthält.
- 5
6. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat mit Lactam blockiert ist.
- 10
7. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat ausgewählt ist aus 4,4-Diisocyanat-diphenylmethan (MDI) und/oder Toluoldiisocyanat (TDI) und/oder Naphtyldiisocyanat (NDI).
- 15
8. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Additiv- und/oder Dispergiermittel enthält.
- 20
9. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörperanteil b) des geblockten oder teilgeblockten Isocyanats 4 bis 19 Gew.-% beträgt.
- 25
10. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörperanteil c) des RFL 62 bis 92 Gew.-% beträgt
- 30
11. Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 die Topfzeit der Haftmittelformulierung mindestens 6 Std., bevorzugt mindestens 24 Std., besonders bevorzugt mindestens 48 Std., weiter bevorzugt mindestens 70 Std., insbesondere mindestens 100 Std. beträgt.
- 10 12. Verfahren zur Behandlung von Verstärkungseinlagen, insbesondere Reifencord, Transportcord und/oder Keilriemencord zur Herstellung von verstärkten Polymerprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit einer Haftmittelformulierung nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 11 durchgeführt wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftmittelformulierung unmittelbar vor der Behandlung durch Mischen der Einzelkomponenten hergestellt wird.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftmittelformulierung unmittelbar vor der Anwendung durch Zumischen der Komponente c) (RFL) zu der bereits als Mischung vorliegenden Formulierung mit den Bestandteilen a) und b) hergestellt wird.
- 25 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass nicht aktivierte Verstärkungseinlagen, bevorzugt aus Polyester, behandelt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/002534

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/06 C09J161/12 C09J163/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 221 456 A (ARTEVA TECH SARL [CH]) 10 July 2002 (2002-07-10) cited in the application paragraphs [0001], [0006] - [0021]; claims; examples	1-15
Y	EP 1 270 799 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 2 January 2003 (2003-01-02) paragraphs [0001], [0007] - [0036]; claims	1-15
A	WO 2007/051562 A (EMS CHEMIE AG [CH]; KURZ GUENTER [CH]; SENN MANUEL [CH]) 10 May 2007 (2007-05-10) page 3, line 22 - page 7, line 29; claims; examples	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

05/08/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002534

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1221456	A	10-07-2002	BR 0103792 A	10-09-2002
			KR 20020063485 A	03-08-2002
			MX PA02000092 A	11-09-2002
			US 2002122938 A1	05-09-2002
EP 1270799	A	02-01-2003	CA 2400835 A1	23-08-2001
			WO 0161101 A1	23-08-2001
			JP 3707332 B2	19-10-2005
			JP 2001226879 A	21-08-2001
			US 2003162884 A1	28-08-2003
WO 2007051562	A	10-05-2007	AR 058824 A1	27-02-2008
			CN 101296974 A	29-10-2008
			DE 102005052025 A1	03-05-2007
			EP 1954745 A1	13-08-2008
			JP 2009513807 T	02-04-2009
			KR 20080063804 A	07-07-2008
			US 2008300347 A1	04-12-2008

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002534

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C08J5/06 C09J161/12 C09J163/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08J C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 221 456 A (ARTEVA TECH SARL [CH]) 10. Juli 2002 (2002-07-10) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0006] - [0021]; Ansprüche; Beispiele	1-15
Y	EP 1 270 799 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 2. Januar 2003 (2003-01-02) Absätze [0001], [0007] - [0036]; Ansprüche	1-15
A	WO 2007/051562 A (EMS CHEMIE AG [CH]; KURZ GUENTER [CH]; SENN MANUEL [CH]) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Seite 3, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 29; Ansprüche; Beispiele	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, Juan

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2009/002534**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1221456      A	10-07-2002	BR      0103792 A KR      20020063485 A MX      PA02000092 A US      2002122938 A1	10-09-2002 03-08-2002 11-09-2002 05-09-2002
EP 1270799      A	02-01-2003	CA      2400835 A1 WO      0161101 A1 JP      3707332 B2 JP      2001226879 A US      2003162884 A1	23-08-2001 23-08-2001 19-10-2005 21-08-2001 28-08-2003
WO 2007051562      A	10-05-2007	AR      058824 A1 CN      101296974 A DE 102005052025 A1 EP      1954745 A1 JP      2009513807 T KR      20080063804 A US      2008300347 A1	27-02-2008 29-10-2008 03-05-2007 13-08-2008 02-04-2009 07-07-2008 04-12-2008