(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 35 063 T2** 2006.06.01

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 738 748 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 35 063.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 103 938.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.03.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.10.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.08.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08J 5/06*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9503795 29.03.1995 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Compagnie Générale des Etablissements Michelin-Michelin & Cie., Clermont-Ferrand, Cedex, FR

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Tonon, Corinne, F-69008 Lyon, FR; Grimberg, Bruno, F-63000 Clermont-Ferrand, FR; Lenabour, David, F-63100 Clermont-Ferrand, FR; Person, Patrice, F-63000 Clermont-Ferrand, FR

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung eines rostfreien Stahlgegenstandes zur Verbesserung seiner Adhäsion an einer Gummizusammensetzung**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren, die die Adhäsion von metallischen Gegenständen an Kautschuken ermöglichen, wobei die metallischen Gegenstände insbesondere Verstärkungen sind, die verwendet werden, um Kautschukartikel zu verstärken, bei denen es sich beispielsweise um auf unterschiedliche Weise gefertigte Gegenstände handeln kann, wie Schläuche, Lagen, Treibriemen oder Luftreifenmäntel, und die metallischen Verstärkungen beispielsweise Drähte, Einheiten von Drähten oder Wulstkerne sind.

[0002] Die Erfindung bezieht sich auch auf die nach diesen Verfahren erhaltenen Gegenstände.

[0003] Die Erfindung betrifft insbesondere die Fälle, bei denen die metallischen Gegenstände aus nichtrostendem Stahl bestehen.

[0004] Es ist bekannt, in Kautschukmischungen metallische Verbindungen einzubringen, insbesondere Cobaltverbindungen, um die Adhäsion von metallischen Verstärkungen an dem Kautschuk zu verbessern. Solche Verbindungen sind beispielsweise in FR-A-2 198 830 und US-A-2 912 355 beschrieben worden.

[0005] Diese Technik hat die folgenden Nachteile:

– die metallischen Verbindungen verändern die Verarbeitungseigenschaften und die Qualität der vulkanisierten Zusammensetzungen entscheidend, wobei insbesondere die Beständigkeit gegenüber thermischer und thermo-oxidativer Alterung deutlich anders ist; außerdem ist das Einbringen dieser Verbindungen in die Zusammensetzungen teuer, nicht zu vergessen, dass die Metalle dieser Verbindungen knapp werden können;

– die Haftung kann im Allgemeinen nur an Kupferoberflächen, Zinkoberflächen, Messingoberflächen oder Bronzeoberflächen erhalten werden, so dass es erforderlich ist, die metallischen Verstärkungen mit diesen Metallen oder Legierungen zu beschichten, wenn sie anders aufgebaut sind, beispielsweise wenn sie aus Stahl bestehen, der sehr häufig für Verstärkungen verwendet wird; eine solche metallische Beschichtung ist an Oberflächen von nichtrostendem Stahl nur schwierig zu bilden, denn es ist im Allgemeinen erforderlich, eine Zwischenschicht auszubilden, beispielsweise eine Schicht aus Nickel, bevor die Beschichtung aufgebracht wird;

– die Qualität der Haftung der Verstärkungen ist mitunter ungenügend und es ist insbesondere eine schlechte Haftung bei hohen Temperaturen, eine Verschlechterung im Laufe der Zeit und/oder im Hinblick auf Korrosion, insbesondere Korrosion in Gegenwart von Wasser, festzustellen.

[0006] Es können bekanntlich Beschichtungen aus Messing verwendet werden, die durch elektrolytische oder chemische Abscheidung von Kupfer und Zink gebildet werden, wobei das gut diffundierte Messing ein Verkleben mit Zusammensetzungen ermöglicht, die nur geringe Mengenanteile an einer Cobaltverbindung enthalten oder die sogar gar keine solchen Verbindungen enthalten können. Diese Beschichtungen haben den Nachteil, dass sie schwieriger herzustellen sind als die genannten Beschichtungen und die so erhaltene Verklebung eine schlechte Beständigkeit gegenüber thermischer Alterung oder thermo-oxidativer Alterung, beispielsweise in Gegenwart von Wasser, aufweist.

[0007] Die Druckschriften US-A-4 441 946 und FR-A-2 320 974 beschreiben ein Verfahren, das dafür sorgt, dass Stahl an einer Kautschukmischung anhaftet, wobei ein Silan auf die Stahloberfläche aufgebracht wird, bevor diese mit der Mischung in Kontakt gebracht wird. Nichtrostende Stähle sind in diesen Druckschriften nicht genannt.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das dazu dient, einen speziellen nichtrostenden Stahl an einer Kautschukmischung in einfacher und ökonomischer Weise anhaften zu lassen, ohne dass der Stahl mit einem metallischen Stoff beschichtet ist, der von dem Stahl verschieden ist, und ohne dass es erforderlich ist, dass die Zusammensetzung eine Metall-organische Verbindung enthält, die die Haftung verbessert, wobei das Anhaften auch in Gegenwart einer solchen Verbindung erfolgen kann.

[0009] Das anfänglich eingesetzte Silan hat vorzugsweise die folgende Formel:

$R\text{-}Si\text{-}(OR')_{3-a}(R'')_a$

worin bedeuten:
R eine organische Gruppe, die mindestens eine Funktion enthält, die mit mindestens einem Element der Zusammensetzung reagieren kann;

jede Gruppe OR' eine Gruppe, die befähigt ist, mit einem Oxid oder Hydroxid an der Oberfläche des nichtrostenden Stahls zu reagieren;
jede Gruppe R'', unabhängig von den anderen Gruppen, Wasserstoff, eine cyclische oder acyclische organische Gruppe oder ein Halogen;
a höchstens 2, wobei a auch 0 sein kann.

[0010] R kann beispielsweise mindestens eine Funktion enthalten, die befähigt ist, mit mindestens einem Kautschuk der Zusammensetzung oder mit mindestens einem in der Zusammensetzung enthaltenen Harz oder mit mindestens einer weiteren, in der Zusammensetzung enthaltenen Komponente zu reagieren.

[0011] R ist vorzugsweise ein Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl, Epoxyalkyl, insbesondere Glycidylalkyl, Halogenalkyl, Mercaptoalkyl, Alkylsulfid oder Alkylpolysulfid, die ein Siliciumatom enthalten können, Azidoalkyl oder eine cyclische oder acyclische Gruppe, die mindestens eine Doppelbindung aufweist.

[0012] Die Gruppen R' bedeuten beispielsweise unabhängig voneinander Wasserstoff, eine organische oder Metall-organische, cyclische oder acyclische Gruppe.

[0013] Wenn R' eine Metall-organische Gruppe ist, enthält sie vorzugsweise mindestens ein Siliciumatom.

[0014] Die Gruppen R' bedeuten vorzugsweise unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Metall-organische Gruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome und mindestens ein Siliciumatom enthält.

[0015] Die Gruppen R'' bedeuten vorzugsweise unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0016] Der Wert von a ist vorzugsweise 0 oder 1.

[0017] Beispiele für Verbindungen, die verwendet werden können, sind 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, N-β-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminoethyl-triethoxysilan, 3-Glycidoxyethyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, N-β-Aminoethyl-3-aminoethyl-trimethoxysilan, 3-Aminobutyl-triethoxysilan, 3-Aminoethyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, p-(Trimethoxysilyl)-benzyldiazoacetat, 4-(Trimethoxysilyl)-cylcohexylsulfonyl-azid und 6-(Trimethoxysilyl)-hexylsulfonyl-azid.

[0018] Bevorzugte Verbindungen sind 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-β-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan.

[0019] Das 3-Aminopropyl-triethoxysilan wird besonders bevorzugt.

[0020] Es ist möglich, nur ein Silan oder ein Gemisch von Silanen zu verwenden.

[0021] Das Silan ist vorzugsweise in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch löslich, wobei eine solche Lösung das anfänglich eingesetzte Silan beispielsweise hydrolysieren kann.

[0022] Die Erfindung bezieht sich auch auf Gegenstände aus Kautschuk, die eine Kautschukmischung enthalten, die mit einem Metallgegenstand verstärkt sind, bei dem zumindest die Oberfläche aus nichtrostendem Stahl besteht, und die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

[0023] Bei den Gegenständen handelt es sich beispielsweise um Schläuche, Treibriemen oder Luftreifenmäntel.

[0024] Der Kautschuk der Zusammensetzung ist vorzugsweise ein ungesättigter Kautschuk, beispielsweise Naturkautschuk oder ein synthetischer Kautschuk. Beispiele für solche synthetischen Kautschuke sind etwa Polyisopren, Polybutadien, Polychloropren, Butylkautschuk, Styrol/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere oder EPDM(Ethylen/Propylen/Dien)-Terpolymere. Der Kautschuk oder die Kautschuke der Zusammensetzung können jedoch auch gesättigt sein, es kann sich beispielsweise um Ethylen/Propylen-Copolymere handeln. Diese Kautschuke können beispielsweise unter der Einwirkung von Schwefel, Pero-

xiden oder Bismaleimiden mit oder ohne Schwefel vernetzt werden, wobei die Vernetzungsmittel in die Zusammensetzung eingearbeitet werden, oder sie können kein Vernetzungssystem aufweisen, wie beispielsweise thermoplastische Kautschuke.

[0025] Die Zusammensetzung kann nur einen Kautschuk oder ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuken vom gleichen Typ oder unterschiedlichen Typen enthalten, sie kann beispielsweise ein Gemisch aus einem ungesättigten Kautschuk und einem gesättigten Kautschuk enthalten.

[0026] Die Zusammensetzung kann außerdem übliche Füllstoffe und Zusätze enthalten, wie beispielsweise Ruß, Kieselsäure, Stearinsäure, Zinkoxid, Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, insbesondere Antioxidantien, Öle oder Stoffe, die die Verarbeitung erleichtern, verstärkende Harze und insbesondere Harze vom Typ Phenol-Formaldehyd oder Resorcin-Formaldehyd.

[0027] Der Metallgegenstand ist vorzugsweise eine Verstärkung, beispielsweise ein Draht, ein Band, eine Einheit aus Drähten und/oder Bändern, insbesondere ein Seil, ein Wulstkern.

[0028] Das Silan wird vorzugsweise in Form einer Lösung verwendet, wobei die Konzentration des Silans in der Lösung beispielsweise im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% liegt. In bestimmten Fällen können die günstigen Eigenschaften des Organosilans verbessert werden, wenn das Lösungsmittel etwas angesäuert wird.

[0029] Es ist erforderlich, dass die Oberfläche des Gegenstands vor dem Kontakt mit dem Silan aktiviert wird. Diese Aktivierung kann auf unterschiedliche, in der Technik bekannte Arten erfolgen, beispielsweise durch chemische Behandlung, vorzugsweise eine Behandlung mit einer Säure, oder physikalische Behandlung, beispielsweise eine Behandlung mit Plasma. Die Oberfläche des Gegenstands wird vorzugsweise mit einer wässrigen sauren Lösung aktiviert, beispielsweise einer wässrigen Phosphorsäurelösung. Es kann hierzu auch ein Chromschwefelsäurebad verwendet werden.

[0030] Nach dieser Aktivierung kann die Oberfläche beispielsweise mit Wasser gespült und an Luft getrocknet werden.

[0031] Es wird darauf hingewiesen, dass es hier um eine echte Aktivierungsbehandlung handelt, die die Oberfläche aus nichtrostendem Stahl modifiziert, wobei es nicht möglich ist, die genaue Art dieser Veränderung zu bestimmen, die beispielsweise durch die Bildung von Hydroxiden oder Oxiden von Nickel und Chrom, die nicht stöchiometrisch sind, zum Ausdruck kommen kann. Es handelt sich nicht um eine einfache Reinigung, beispielsweise ein Waschen, das dazu dient, die Verschmutzungen oder Verunreinigungen von der nichtrostenden Stahloberfläche zu entfernen, ohne diese zu modifizieren. Die Oberfläche wird jedoch bevorzugt auch gereinigt, insbesondere wenn feine Drähte durch Drahtziehen hergestellt werden, beispielsweise vor der Aktivierungsbehandlung oder während der Aktivierung, beispielsweise indem eine Behandlung in einem Säurebad gewählt wird, das einen grenzflächenaktiven Stoff enthält, da mit einem solchen Bad beide Arbeitsgänge gleichzeitig möglich sind.

[0032] Die Abscheidung des Silans an dem Körper kann nach beliebigen bekannten, kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren erfolgen, beispielsweise Auftragen mit einem Pinsel, Eintauchen oder Zerstäuben.

[0033] Nach dem Aufbringen des Silans kann die Oberfläche des Gegenstands beispielsweise an Umgebungsluft oder durch Erwärmen in einem Ofen oder einem Trockenkanal getrocknet werden, wobei das Erwärmen beispielsweise über Wärmeleitung in Kontakt mit heißem Gas oder auf elektrischem Wege erfolgt, insbesondere über den Joule-Effekt oder durch Induktion. Durch das Erwärmen können das oder die gegebenenfalls vorliegenden Lösungsmittel abgezogen werden und das Erwärmen ermöglicht die Reaktion mindestens eines Silans mit der Oberfläche aus nichtrostendem Stahl des Gegenstands und ferner die Vernetzung des oder der Silane und somit die Bildung eines Silanpolymernetzes und die Bildung eines Films, der neben den Silanen keine weiteren oder praktisch keine weiteren Verbindungen enthält.

[0034] Die gemäß der Erfindung auf diese Weise behandelten Gegenstände können direkt mit der Kautschukmischung ohne adhäsive Schicht in Kontakt gebracht werden, wobei die Mischung gegebenenfalls ein bekanntes verstärkendes Harz vom Phenol-Formaldehyd-Typ oder Resorcin-Formaldehyd-Typ in einer Menge enthält, die beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 20% des Gewichts der Zusammensetzung und vorzugsweise 1 bis 8% des Gewichts der Zusammensetzung liegen kann. Wenn das gewählte Silan beispielsweise eine ami-

nierte Funktion aufweist, enthält die Kautschukmischung vorzugsweise ein verstärkendes Harz vom Phenol-Formaldehyd-Typ oder ein Harz vom Resorcin-Formaldehyd-Typ, wobei der Formaldehyd durch andere Methylen-Donoren ersetzt werden kann, wie beispielsweise Hexamethylentetramin (HMTA) oder Hexa(methoxymethyl)melamin (H3M). Wenn das Silan mit einem Harz reagiert, findet diese Reaktion vorzugsweise bei der Vulkanisierung des Kautschuks statt, wenn dieser vulkanisierbar ist.

[0035] Wenn das gewählte Silan eine Funktion Mercapto, Polysulfid, Azid oder Alken enthält, kann die Zusammensetzung ein einfaches Vernetzungssystem (beispielsweise Schwefel, einen Vulkanisationsbeschleuniger, ein Peroxid) enthalten, wobei das Silan dann direkt bei der Vulkanisation mit dem Kautschuk reagiert.

[0036] In allen genannten Fällen können die verstärkenden Harze gegebenenfalls in situ beim Härten der Zusammensetzung erhalten werden, wobei diese dann vor dem Härten die Grundbestandteile des Harzes enthält, beispielsweise Resorcin und einen Härter wie HMTA.

[0037] Die Haftung zwischen dem Metall und der Kautschukmischung tritt nach dem Härten der Zusammensetzung auf, das vorzugsweise unter Druck erfolgt. Die genannten Reaktionen der Silane mit dem nichtrostenden Stahl sowie die genannten Vernetzungsreaktionen der Silane können gegebenenfalls zumindest teilweise bei dieser Härtung auftreten.

I. Definitionen und Tests

1. Dynamometrische Bestimmungen

[0038] Die Bestimmung der Bruchfestigkeit, der Bruchlast und der Bruchdehnung der Stahldrähte erfolgt im Zugversuch gemäß der Methode AFNOR NF A 03-151 vom Juni 1978.

2. Duktilität unter Torsionsbeanspruchung

[0039] Per definitionem entspricht die Duktilität eines Drahtes unter Torsionsbeanspruchung der Anzahl der Drehungen um sich selbst, die der Draht aushalten kann. Diese Messung wird an Drahtlängen durchgeführt, die dem 500fachen des Durchmessers entsprechen. Ein Ende des Drahtes wird in einer festen Klemmbacke gehalten, das andere Ende in einer drehbaren Klemme, die so drehen gelassen wird, dass die Drehachse der Drahtachse entspricht, wobei die Spannung bei der Drehung 5% der vor der Verdrehung gemessenen Bruchlast unter Zugbeanspruchung des Drahtes ist; die Anzahl der Umdrehungen wird ermittelt, die nötig sind, um das Reißen des Drahtes herbeizuführen.

3. Struktur der Stähle

[0040] Die Identifizierung und Quantifizierung der Struktur der Stähle erfolgt folgendermaßen.

[0041] Man verwendet eine Röntgenbeugungsmethode. Die verwendete Methode besteht darin, für jede Phase des Stahls, insbesondere Martensit α', Martensit ε und Austenit γ, die gesamte gebeugte Intensität zu ermitteln, wobei die integrierte Intensität aller Beugungspeaks jeder Phase aufsummiert wird, wodurch der prozentuale Anteil jeder Phase in Bezug auf alle Phasen des Stahls insgesamt berechnet werden kann.

[0042] Die Röntgenbeugungsspektren werden an dem Querschnitt des zu untersuchenden Drahtes mit einem Goniometer mit Hilfe einer Chrom-Antikathode ermittelt. Durch eine Ablenkung können die für jede vorliegende Phase charakteristischen Linien erhalten werden. Im Fall der genannten drei Phasen (die beiden Martensit-Phasen und die Austenit-Phase) liegt das Abrastern im Bereich von 50 bis 160 Grad.

[0043] Zur Bestimmung der integrierten Peakintensitäten ist die Dekonvolution der interferierenden Linien erforderlich.

[0044] Es gibt für jeden Peak einer beliebigen Phase die folgende Beziehung:

$I_{int} = (L_{mh} \times I_{max})/P$

mit:

I_{int} = integrierte Peakintensität
L_{mh} = Halbwertsbreite des Peaks (in Grad)
I_{max} = Peakintensität (in Counts pro Sekunde)
P = Schrittweite bei der Messung des Peaks (0,05 Grad).

[0045] Es gibt beispielsweise die folgenden charakteristischen Reflexe:

Austenit γ

Reflex (111)	2Θ = 66,8
Reflex (200)	2Θ = 79,0
Reflex (220)	2Θ = 128,7

Martensit α'

Reflex (110)	2Θ = 68,8
Reflex (200)	2Θ = 106
Reflex (211)	2Θ = 156,1

Martensit ε

Reflex (100)	2Θ = 65,4
Reflex (002)	2Θ = 71,1
Reflex (101)	2Θ = 76,9
Reflex (102)	2Θ = 105,3
Reflex (110)	2Θ = 136,2

[0046] Der Winkel 2Θ ist der Gesamtwinkel in Grad zwischen dem einfallenden Strahl und dem gebeugten Strahl.

[0047] Die kristallographischen Strukturen der genannten Phasen sind die folgenden:
Austenit γ: kubisch flächenzentriert
Martensit α': kubisch zentriert oder quadratisch zentriert
Martensit ε: hexagonal dichtest gepackt.

[0048] Der prozentuale Volumenanteil einer beliebigen Phase "i" kann dann nach der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$\% \text{ Phase "i"} = I_i/I_t$$

mit

I_i = Summe der integrierten Intensitäten aller Peaks der Phase "i"
I_t = Summe der integrierten Intensitäten aller Peaks aller Diffraktionsphasen des Stahls.

[0049] Es gilt dann insbesondere:

% Martensit α'	$= I_{\alpha'}/I_t$
% Martensit ε	$= I_\varepsilon/I_t$
% Gesamtmartensit =	$= (I_{\alpha'} + I_\varepsilon)/I_t$
% Austenit γ	$= I_\gamma/I_t$

mit:

$I_{\alpha'}$ = integrierte Intensität aller Peaks von Martensit α'
I_ε = integrierte Intensität aller Peaks von Martensit ε
I_γ = integrierte Intensität aller Peaks von Austenit γ

[0050] Im Folgenden werden die verschiedenen Prozentangaben bezüglich der Phasen der Stahlstruktur bezogen auf das Volumen ausgedrückt; die Ausdrücke "Martensit" oder "Martensitphase" umfassen beide Phasen, Martensit α' und Martensit ε, wobei der Ausdruck % Martensit somit Vol.-% der beiden Martensitphasen insgesamt bedeutet; der Ausdruck "Austenit" bedeutet Austenit γ.

[0051] Die Vol.-% der verschiedenen Phasen, die nach der beschriebenen Methode ermittelt werden, werden mit einer Genauigkeit von etwa 5% erhalten.

4. Messungen der Klebestellen

[0052] Die Messungen der Klebestellen werden an Metallverstärkungen durchgeführt, bei denen es sich entweder um isolierte Drähte oder um Drahteinheiten handelt.

[0053] Die Qualität der Verbindung zwischen einer metallischen Verstärkung und einer Kautschukmischung wird nach einem Test beurteilt, bei dem die Kraft gemessen wird, die erforderlich ist, um die Verstärkungen aus der vulkanisierten Zusammensetzung, die auch als Vulkanisat bezeichnet wird, zu entfernen.

[0054] Das Vulkanisat ist ein Kautschukblock, der aus zwei Platten der Abmessung 300 mm × 150 mm und der Dicke 3,5 mm besteht, die vor der Vulkanisation aufeinander gelegt werden (die Dicke des resultierenden Blocks ist somit 7 mm). Bei der Konfektionierung des Blocks werden die Verstärkungen, deren Anzahl 12 ist, zwischen den beiden rohen Platten eingeschlossen; die Verstärkung wird nur auf einer Länge von 1 cm freigelassen, auf der sie mit der Mischung in Kontakt kommen kann, mit der sie sich auf dieser Länge während der Vulkanisation verbindet. Die restliche Länge der Verstärkungen wird mit einem feinen Aluminiumfilm beschichtet, um jegliche Haftung außerhalb der 1 cm Zone zu verhindern.

[0055] Der Block, der die Verstärkungen enthält, wird dann in eine geeignete Form gegeben und unter einem Druck von 11 bar gehärtet.

[0056] Die Temperatur und die Zeitdauer bei der Härtung des Blocks sind von den gewünschten Testbedingungen abhängig, wie nachstehend angegeben wird.

Einfaches Härten

[0057] Der Block wird während einer Zeitspanne, die 30 min bis 2 h betragen kann, unter einem Druck von 11 bar auf eine Temperatur von 140 oder 150°C erwärmt.

Überhärtung (thermische Beständigkeit)

[0058] Die Überhärtung, die anstelle der einfachen Härtung durchgeführt wird, ist eine Behandlung, mit der die Beständigkeit der Proben gegenüber Wärme alleine ermittelt werden kann. Der Block wird unter einem Druck von 11 bar 6 h auf 140°C erwärmt.

Thermische Alterung in einer feuchten Phase

[0059] Mit dieser Behandlung kann die Beständigkeit der Proben gegenüber der kombinierten Einwirkung von Wärme und Wasser ermittelt werden.

[0060] Nach der einfachen Härtung werden die Proben 16 h bei 110°C in eine Atmosphäre von gesättigtem Wasserdampf gegeben.

[0061] Nach der einfachen Härtung oder der Überhärtung oder der thermischen Alterung in feuchter Phase wird der Block in Prüfkörper zerschnitten, die als Proben dienen und jeweils eine Verstärkung enthalten, an der mit Hilfe einer Zugvorrichtung gezogen wird. Die Zuggeschwindigkeit ist 50 mm/min.

[0062] Die Haftung wird auf diese Weise durch die Kraft charakterisiert, die erforderlich ist, um die Verstärkung bei 20°C aus der Probe zu reißen (Bruchlast) (Mittelwert aus 12 Messungen, die 12 Verstärkungen entsprechen).

II. Beispiele

[0063] Die Erfindung geht aus den folgenden, nicht einschränkenden Beispielen noch genauer hervor.

[0064] In allen Versuchen sind, falls nichts anderes angegeben ist, die Werte bezüglich der Formulierungen der Kautschukmischungen oder Harzzusammensetzungen Gewichsteile.

IIA Beispiele für einzelne Drähte

[0065] In allen Versuchen werden die gleichen Drähte aus nichtrostendem Stahl mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:
C: 0,08; Cr: 18,3; Ni: 8,75; Mo: 0,3; Mn: 0,8; Si: 0,75; Cu: 0,3; N: 0,04; S: 0,001; P: 0,019; wobei der Rest aus Eisen und den üblichen unvermeidlichen Verunreinigungen besteht. Alle Zahlen hinsichtlich der Stahlzusammensetzungen sind Gew.-%. Die Struktur des Stahls enthält mehr als 50 Vol.-% Martensit und weniger als 50 Vol.-% Austenit.

[0066] Die Drähte haben die folgenden Charakteristika:
Durchmesser: 1,3 mm; Bruchfestigkeit: 2250 MPa; Bruchdehnung: 1%.

[0067] Die Drähte werden durch Kaltbearbeitung eines Walzdrahtes aus nichtrostendem Stahl mit austenitischer Struktur hergestellt, wobei der Walzdraht einen Durchmesser von 5,5 mm aufweist.

[0068] Die Drähte werden als solche (wobei diese dann im Folgenden als "blanker Draht" bezeichnet werden) oder in den nicht erfindungsgemäßen Vergleichsversuchen mit einer Messingbeschichtung verwendet, die auf eine Nickelbeschichtung aufgebracht wird (diese Drähte werden im Folgenden als "vermessingter Draht" bezeichnet). Das verwendete Messing ist ein Messing, das durch gemeinsame elektrolytische Abscheidung von Kupfer und Zink hergestellt wird und 69% Kupfer enthält, wobei das Messing zum Verkleben mit Zusammensetzungen verwendet werden kann, die keine Cobaltverbindungen enthalten. Die Dicke der Beschichtung entspricht 52 mg Messing auf 100 g Draht.

[0069] In den folgenden Beispielen werden drei bekannte Kautschukmischungen verwendet.

Zusammensetzung 1

[0070] Diese Zusammensetzung, die ein verstärkendes Harz enthält, hat die folgende Formulierung:

Naturkautschuk	100
Ruß N326	75
Zinkoxid	6
Stearinsäure	1
Antioxidationsmittel	1
Phenol/Formaldehyd-Harz	4
Schwefel	6
Sulfinamid	1
Härter	1,6

Zusammensetzung 2

[0071] Diese Zusammensetzung, die kein verstärkendes Harz enthält, hat die folgende Formulierung:

Naturkautschuk	100
Ruß N326	45
Zinkoxid	8
Stearinsäure	0,5
Antioxidationsmittel	1
Schwefel	6
Sulfinamid	1

Zusammensetzung 3

[0072] Diese Zusammensetzung enthält ein verstärkendes Harz und einen Verschnitt Naturkautschuk/SBR.

Sie hat die folgende Formulierung:

Naturkautschuk	50
SBR	50
Ruß N326	60
Zinkoxid	8
Stearinsäure	0,5
Antioxidationsmittel	1
Phenol/Formaldehyd-Harz	8
Härter	3
Schwefel	7
Sulfinamid	1

[0073] In den drei vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen bedeuten:
– SBR: Butadien/Styrol-Copolymer, das in Lösung unter Katalyse mit Alkyllithium hergestellt wird, wobei das Copolymer 26% Styrol und 74% Butadien enthält und die Butadienphase 24% 1,2-Vinylverknüpfungen aufweist. Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Copolymers ist –48°C, seine Mooney-Viskosität (100°C) ist 54;
– Ruß N326: Bezeichnung gemäß der Norm ASTM D-1765;
– Antioxidationsmittel: N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin;
– Sulfenamid: N-Dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid;
– Phenol/Formaldehyd-Harz: Präkondensat vom Typ SFP 118 (Firma Schenectady);
– Härter: Hexamethylentetramin (HMTA).

[0074] Die drei Zusammensetzungen enthalten keinen Adhäsionspromotor vom Typ eines Cobaltsalzes.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

[0075] Ein blanker Draht wird bei 50°C 30 Sekunden mit einer wässrigen Phosphorsäurelösung von pH 1 (Konzentration der Phosphorsäure etwa 2,5 Gew.-%) behandelt, die einen grenzflächenaktiven Stoff (Lösung Ultraspeed 4353 von der Firma Condat, Chasse sur Rhône, Frankreich, auf 10 Vol.-% verdünnt) enthält, worauf mit Wasser gespült und an Umgebungsluft getrocknet wird.

[0076] Anschließend wird mit dem derart behandelten blanken Draht und der Zusammensetzung 1 der Adhäsionstest nach einfacher Härtung durchgeführt, die bei 150°C während einer Zeitspanne von 60 min erfolgte. Man erhält eine Bruchlast von 5 daN.

[0077] Dieser Versuch zeigt, dass die Haftung schlecht ist.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

[0078] Der Adhäsionstest wird mit einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 1 nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C durchgeführt. Man erhält eine Bruchlast von 96 daN.

[0079] Der Versuch zeigt, dass die Haftung durch die Gegenwart des Messings besser ist als im vorhergehenden Beispiel.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0080] Der Adhäsionstest wird mit einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 1 nach Überhärtung während 6 h bei 140°C durchgeführt. Die Bruchlast ist 70 daN.

[0081] Der Versuch zeigt, dass die Überhärtung zu einer deutlichen Verminderung der Haftung führt, wobei diese Abnahme etwa 27% beträgt.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

[0082] Der Adhäsionstest wird an einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 1 nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C und anschließender thermischer Alterung in feuchter Phase durchgeführt.

[0083] Die Bruchlast wird nun zu 7 daN bestimmt.

[0084] Der Versuch zeigt, dass die Haftung nach der thermischen Alterungsbehandlung in feuchter Phase beträchtlich kleiner ist, wobei die Abnahme etwa 93% beträgt.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

[0085] Ein blanker Draht wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 behandelt, mit dem einzigen Unterschied, dass er nach dem Trocknen an Luft in eine Ethanol/Wasser-Lösung 90/10 (auf das Volumen bezogen) mit 3-Aminopropyl-triethoxysilan (Konzentration etwa 1 Gew.-%) getaucht wird und 1 min bei 160°C getrocknet wird. Anschließend wird der Adhäsionstest mit dem so behandelten Draht und der Zusammensetzung 1 nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C durchgeführt.

[0086] Die erhaltene Bruchlast ist 72 daN, d.h., sie ist akzeptabel. Mit der sauren Behandlungslösung kann die Metalloberfläche gereinigt und gleichzeitig vor der Behandlung mit dem Silan aktiviert werden. Nach der Behandlung mit dem Silan ist die Metalloberfläche von einem Film bedeckt, der ausschließlich oder praktisch ausschließlich aus dem vernetzten Silan besteht.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

[0087] Der Adhäsionstest mit einem wie in Beispiel 5 beschrieben behandelten blanken Draht und der Zusammensetzung 1 wird nach Überhärtung während einer Zeitspanne von 6 h bei 140°C durchgeführt.

[0088] Die Bruchlast ist 69 daN, d.h., es ist im Vergleich mit Beispiel 5 praktisch keine Abnahme zu verzeichnen.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

[0089] Der Adhäsionstest wird mit einem wie in Beispiel 5 behandelten blanken Draht und der Zusammensetzung 1 nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C und thermischer Alterung in feuchter Phase durchgeführt.

[0090] Die erhaltene Bruchlast ist 65 daN.

[0091] Es ist festzuhalten, dass die Abnahme der Bruchlast im Vergleich mit Beispiel 5 sehr gering ist, da sie nur etwa 10% beträgt.

Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß)

[0092] Der Adhäsionstest wird mit einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung während 90 min bei 140°C durchgeführt. Die Bruchlast ist 90 daN.

Beispiel 9 (nicht erfindungsgemäß)

[0093] Der Adhäsionstest wird mit einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 2 nach sechsstündiger Überhärtung bei 140°C durchgeführt. Man erhält praktisch die gleiche Bruchlast wie in Beispiel 8, wahrscheinlich wegen des Fehlens des Harzes in Zusammensetzung 2.

Beispiel 10 (nicht erfindungsgemäß)

[0094] Der Adhäsionstest wird mit einem vermessingten Draht und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung während 90 min bei 140°C und anschließender thermischer Alterung in feuchter Phase durchgeführt. Man erhält eine Bruchlast von 25 daN. Die Abnahme im Vergleich mit Beispiel 8 ist etwa 72%, d.h., sehr deutlich.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

[0095] Ein blanker Draht wird wie in Beispiel 5 behandelt, mit dem Unterschied, dass eine wässrige Silanlösung verwendet wird.

[0096] Nach dem Eintauchen wird auf den derart behandelten Draht ein Klebstoff vom Typ RFL aufgebracht.

[0097] Die Synthese des Klebstoffs erfolgt in zwei Schritten.

Erster Schritt

[0098] In diesem Schritt wird eine Harzlösung hergestellt, deren Formulierung die folgende ist:

H_2O	100
Formaldehyd 31% in Wasser	14,7
Resorcin	8,1
NaOH-Lösung 1 mol/l	5,9

[0099] Die Präkondensation des Harzes erfolgt während 4 h bei Umgebungstemperatur.

Zweiter Schritt

[0100] In dem zweiten Schritt wird aus dem oben beschriebenen Präkondensat und einem Latex eine wässrige Suspension hergestellt, wobei die Zusammensetzung der Suspension die folgende ist:

H_2O	100
Latex 40% in Wasser	34,6
Präkondensat	23,5
NH_4OH-Lösung d = 0,92	4,1

[0101] Der Kautschuk des Latex ist ein Vinylpyridin/Styrol/Butadien-Terpolymer mit 15% Vinylpyridin-Einheiten. Die Oberflächenspannung beträgt 47,5 mJ/m^2, die Mooney-Viskosität bei 100°C ist 37.

[0102] Die Charakteristika des so hergestellten Klebstoffs sind die folgenden:
- Masseprozent Trockenextrakt des Harzes = 10%;
- Masse Harz/Masse Trockenextrakt des Latex = 0,17;
- mol Formaldehyd/mol Resorcin = 2;
- mol NaOH/mol Resorcin = $7,5 \times 10^{-2}$.

[0103] Während des zweiten Schritts erfolgt die Nachkondensation in einer Zeitspanne von 16 h bei Raumtemperatur.

[0104] Der auf den Draht aufgebrachte Klebstoff wird 3 min bei 150°C getrocknet. Anschließend wird mit dem so behandelten Draht und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung während 90 min bei 140°C der Adhäsionstest durchgeführt. Die Bruchlast beträgt 86 daN, entspricht also praktisch der Bruchlast des Beispiels 8.

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

[0105] Ein blanker Draht wird gemäß Beispiel 11 behandelt. Anschließend wird der Adhäsionstest mit dem so behandelten Draht und der Zusammensetzung 2 nach Überhärtung während 6 h bei 140°C durchgeführt. Man erhält eine Bruchlast von 79 daN, was im Vergleich mit Beispiel 11 einer Abnahme von etwa 8% entspricht, was sehr gering ist.

Beispiel 13 (erfindungsgemäß)

[0106] Der Adhäsionstest wird mit dem gemäß Beispiel 11 behandelten Draht und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung, die während 90 min bei 140°C erfolgt, und nach thermischer Alterung in feuchter Phase durchgeführt. Es ergibt sich eine Bruchlast von 36 daN, was im Vergleich mit Beispiel 11 einer Abnahme von etwa 58% entspricht, d.h., die Abnahme ist wesentlich kleiner als in Beispiel 10.

IIB Beispiele mit Verstärkungseinheiten

[0107] In den folgenden Beispielen werden als Verstärkung Drahteinheiten verwendet und es wird ihre Haftung in Kontakt mit einer Kautschukmischung gemessen.

[0108] Die Einheiten bestehen aus Drähten aus nichtrostendem Stahl mit der folgenden Zusammensetzung: C: 0,096; Cr: 17,6; Ni: 7,7; Mo: 0,7; Mn: 1,3; Si: 2,0; Cu: 0,2; N: 0,04; S: 0,001; P: 0,019; wobei der Rest aus Eisen und herkömmlichen unvermeidlichen Verunreinigungen besteht. Alle im Zusammenhang mit der Stahlzusammensetzung angegebenen Zahlen sind Gew.-%.

[0109] Die Drähte, die die Einheiten bilden, entsprechen der europäischen Patentanmeldung Nr. 94115799.2 und der französischen Patentanmeldung Nr. 9412372, auf die in der vorliegenden Anmeldung als Referenz Bezug genommen wird. Die Drähte haben die nachstehend angegebenen Charakteristika.

Für die Beispiele 14 bis 25:

[0110] Durchmesser: 0,224 mm; Bruchfestigkeit: 2805 MPa; Bruchkraft: 110 N; Bruchdehnung: 1%; Duktilität unter Torsionsbeanspruchung: 60 Umdrehungen; Struktur: Martensitphase von etwa 85 Vol.-%, wobei diese Phase praktisch ausschließlich aus Martensit α' besteht und die Austenitphase 15 Vol.-% ausmacht.

Für die Beispiele 26 bis 28:

[0111] Durchmesser: 0,18 mm; Bruchfestigkeit: 2500 MPa; Bruchkraft: 63,6 N; Bruchdehnung: 1%; Duktilität unter Torsionsbeanspruchung: 70 Umdrehungen; Struktur: Martensitphase etwa 57 Vol.-%, wobei diese Phase praktisch ausschließlich aus Martensit α' besteht und die Austenitphase 43 Vol.-% ausmacht.

[0112] Die Drähte werden in den Einheiten entweder als solche (wobei diese Drähte dann im Folgenden als "blanker Draht" bezeichnet werden) oder in den nicht erfindungsgemäßen Vergleichsversuchen mit einer Messingbeschichtung verwendet (wobei diese als "vermessingter Draht" bezeichnet werden). Das verwendete Messing ist ein thermisch aufgebrachtes Messing mit 64% Kupfer. Das Messing wird durch thermische Diffusion nach Abscheidung einer Kupferschicht und anschließender Abscheidung einer Zinkschicht hergestellt. Das Messing soll an Kautschukmischungen anhaften, die Cobaltverbindungen enthalten. Die Dicke der Messingbeschichtung ist 0,19 µm an dem feinen Draht nach dem Drahtziehen, wobei die Messingbeschichtung an einer dünnen Nickelschicht erfolgt, die zuvor vor dem Drahtziehen direkt mit dem nichtrostenden Stahl in Kontakt gebracht wurde.

[0113] In den folgenden Beispielen 14 bis 25 wurden Einheiten verwendet, die alle vom Typ mit der Bezeichnung 6 × 23 NF sind.

[0114] Jede Einheit, die keine Umschnürung aufweist, besteht aus drei Litzen, wobei jede Litze aus zwei zusammen mit einer Windungshöhe von 12,5 mm gedrehten Drähten besteht, das Verdrillen der Drähte einer Litze in Bezug auf die Drähte der zwei anderen Litzen in umgekehrter Richtung erfolgt, alle Litzen gemeinsam mit einer Windungshöhe von 12,5 mm verdrillt werden und die Verdrillungsrichtung der gesamten Einheit der Verdrillungsrichtung der Drähte in den beiden Litzen entspricht, deren Drähte in der gleichen Richtung gewickelt sind.

[0115] In den Beispielen 26 bis 28 werden nicht umschnürte Einheiten vom Typ 19.18 verwendet, wobei jede Einheit eine Einheit aus Lagen ist, deren Charakteristika die folgenden sind:

– nicht verdrillte Seele;
– Zwischenlage aus sechs Drähten, die mit einer Schlaglänge von 10 mm um die Seele gewickelt sind;
– eine äußere Lage aus 12 Drähten, die mit einer Schlaghöhe von 10 mm in der gleichen Richtung wie die Zwischenlage um die Zwischenlage gewickelt sind.

[0116] In den folgenden Beispielen 14 bis 25 werden die oben beschriebenen Zusammensetzungen 1, 2 oder 3 verwendet, mit dem Unterschied, dass bei den Einheiten mit vermessingten Drähten die Zusammensetzungen ferner ein Gewichtsteil Cobaltnaphthenat auf 100 Gewichtsteile Elastomer (Zusammensetzungen 1 oder 2) oder Elastomerverschnitt (Zusammensetzung 3) enthalten.

Beispiel 14 (nicht erfindungsgemäß)

[0117] Der Adhäsionstest wird nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C an einer Einheit, die aus vermessingten Drähten besteht, und Zusammensetzung 1 durchgeführt. Die Bruchlast wird zu etwa 48 daN bestimmt.

Beispiel 15 (nicht erfindungsgemäß)

[0118] Der Adhäsionstest wird nach Überhärtung während 6 h bei 140°C an einer Einheit, die aus vermessingten Drähten besteht, und Zusammensetzung 1 durchgeführt. Die Bruchlast beträgt 39 daN. Die Abnahme im Vergleich mit Beispiel 14 ist etwa 19%.

Beispiel 16 (nicht erfindungsgemäß)

[0119] Der Adhäsionstest wird nach einfacher Härtung während 60 min bei 150°C und anschließender thermischer Alterung in feuchter Phase an einer Einheit, die aus vermessingten Drähten besteht, und Zusammensetzung 1 durchgeführt.

[0120] Die Bruchlast wird zu 28 daN ermittelt.

[0121] Der Versuch zeigt, dass die Haftung nach der thermischen Alterungsbehandlung in feuchter Umgebung beträchtlich vermindert ist, wobei die Abnahme etwa 42% beträgt.

Beispiel 17 (erfindungsgemäß)

[0122] Eine Einheit aus blanken Drähten wird gemäß Beispiel 5 behandelt. Anschließend wird auf die so behandelte Drahteinheit ein Klebstoff vom Typ einer Lösung, deren Formulierung nachfolgend angegeben ist, durch Eintauchen aufgebracht:

Naturkautschuk	100
Ruß N326	47
Kieselsäure	8
Zinkoxid	5
Stearinsäure	2
Antioxidationsmittel	1
Resorcin/Formaldehyd-Harz	5
Schwefel	3
Sulfinamid	1
Härter	5

[0123] Antioxidationsmittel, Sulfenamid und Härter: gleiche Eigenschaften wie bei den Zusammensetzungen 1, 2 und 3.

[0124] Kieselsäure vom Typ Ultrasil VN3 (Firma Degussa).

[0125] Resorcin/Formaldehyd-Harz: Präkondensat vom Typ SRF 1500 (Firma Schenectady).

[0126] Die Zusammensetzung wird in Heptan gelöst, wobei die Feststoffkonzentration 10 Gew.-% beträgt.

[0127] Der Klebstoff wird 3 min bei 160°C getrocknet.

[0128] Anschließend wird der Adhäsionstest an den so behandelten Drahteinheiten und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung während 90 min bei 140°C durchgeführt.

[0129] Man erhält eine Bruchlast von 42 daN.

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

[0130] Eine Einheit von blanken Drähten wird wie in Beispiel 17 beschrieben behandelt. Anschließend wird der Adhäsionstest an den so behandelten Einheiten und der Zusammensetzung 2 nach einfacher Härtung während 90 min bei 140°C und anschließender thermischer Alterung in feuchter Umgebung durchgeführt.

[0131] Die bestimmte Bruchlast ist 46 daN. Im Vergleich mit Beispiel 17 ist also keine Verminderung zu verzeichnen.

Beispiel 19 (erfindungsgemäß)

[0132] Eine Einheit von blanken Drähten wird mit der in Beispiel 1 beschriebenen Phosphorsäurelösung bei 50°C 30 Sekunden aktiviert, worauf mit Wasser gespült und an Umgebungsluft getrocknet wird. Die Einheit wird anschließend in eine wässrige Lösung von 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan von pH 4 (Konzentration 1 Gew.-%, Ansäuern mit Essigsäure) getaucht und 1 min bei 160°C getrocknet.

[0133] Dann wird auf die so behandelte Drahteinheit der in Beispiel 17 beschriebene Klebstoff aufgebracht.

[0134] Anschließend wird der Adhäsionstest mit der so behandelten Drahteinheit und der Zusammensetzung 2 nach 90-minutiger einfacher Härtung bei 140°C durchgeführt.

[0135] Die Bruchlast ist 35 daN.

Beispiel 20 (erfindungsgemäß)

[0136] Der Adhäsionstest wird an einer gemäß Beispiel 19 behandelten Einheit von blanken Drähten und der Zusammensetzung 2 nach Überhärtung während 6 h bei 140°C durchgeführt.

[0137] Die erhaltene Bruchlast ist 35 daN, d.h., im Vergleich mit Beispiel 19 ergibt sich keine Verschlechterung.

Beispiel 21 (erfindungsgemäß)

[0138] Eine Einheit von blanken Drähten wird mit der im Beispiel 1 beschriebenen Phosphorsäurelösung bei 50°C 30 Sekunden aktiviert, worauf mit Wasser gespült und an Umgebungsluft getrocknet wird. Die Einheit wird anschließend in eine wässrige 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilanlösung von pH 3 (Konzentration 1 Gew.-%, Ansäuern mit Essigsäure) getaucht und 1 min bei 160°C getrocknet.

[0139] Der Adhäsionstest erfolgt dann an der so behandelten Drahteinheit und der Zusammensetzung 1 nach einfacher Härtung bei 150°C während einer Zeitspane von 60 min.

[0140] Die Bruchlast ist 25 daN.

Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

[0141] Der Adhäsionstest wird an einer gemäß Beispiel 21 behandelten Einheit von blanken Drähten und der Zusammensetzung 1 nach Überhärtung während 6 h bei 140°C durchgeführt.

[0142] Die auf diese Weise erhaltene Bruchlast ist 35 daN, d.h., sie ist besser als nach einfacher Härtung (Beispiel 21).

Beispiel 23 (erfindungsgemäß)

[0143] Eine Einheit von blanken Drähten wird mit der in Beispiel 1 beschriebenen Phosphorsäurelösung 30 Sekunden bei 50°C aktiviert und anschließend mit Wasser gespült und an Umgebungsluft getrocknet. Sie wird dann in eine Ethanol/Wasser-Lösung 90/10 (auf das Volumen bezogen) von 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan (Konzentration 1 Gew.-%) getaucht und 1 min bei 160°C getrocknet. Anschließend wird auf die so behandelte Drahteinheit der in Beispiel 17 beschriebene Klebstoff aufgebracht.

[0144] Anschließend wird der Adhäsionstest an der so behandelten Drahteinheit und der Zusammensetzung 2 nach einfacher 90-minutiger Härtung bei 140°C durchgeführt.

[0145] Die bestimmte Bruchlast ist 40 daN.

Beispiel 24 (erfindungsgemäß)

[0146] Eine Einheit aus blanken Drähten wird wie in Beispiel 5 beschrieben behandelt.

[0147] Anschließend wird der Adhäsionstest an der so behandelten Einheit und der Zusammensetzung 3

nach einfacher Härtung während 60 min bei 140°C durchgeführt.

[0148] Die erhaltene Bruchlast ist 32 daN.

Beispiel 25 (erfindungsgemäß)

[0149] Der Adhäsionstest wird an einer wie in Beispiel 24 beschrieben behandelten Einheit von blanken Drähten und der Zusammensetzung 3 nach 6-stündiger Überhärtung bei 140 C durchgeführt.

[0150] Die Bruchlast beträgt dann 30 daN, d.h., es ist praktisch keine Abnahme in Bezug auf Beispiel 24 zu verzeichnen.

Beispiel 26 (erfindungsgemäß)

[0151] Wie in Beispiel 17 wird eine Einheit 19.18 (blanke Drähte) behandelt, mit dem Unterschied, dass die Behandlung mit der Phosphorsäurelösung 15 Sekunden bei 70°C durchgeführt wird. Anschließend wird der Adhäsionstest an dieser so behandelten Einheit und mit der Zusammensetzung 4 durchgeführt, deren Formulierung die folgende ist:

Naturkautschuk	100
Ruß N326	60
Zinkoxid	9
Antioxidationsmittel	1
Stearinsäure	0,5
Schwefel	9
Sulfenamid	1

[0152] In dieser Formulierung entsprechen die Definitionen für den Ruß, das Antioxidationsmittel und das Sulfenamid den für die Formulierungen 1 bis 3 angegebenen Definitionen.

[0153] Der Adhäsionstest erfolgt nach einfacher Härtung während einer Zeitspanne von 1 h bei 140°C. Die erhaltene Bruchlast beträgt 50 daN, d.h., sie ist gut.

[0154] Die Einheit wird ferner wie weiter oben in dem Beispiel beschrieben behandelt, mit dem Unterschied, dass vor der Silanisierung und nach der Behandlung mit der Säurelösung eine Oberflächenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma durchgeführt wird; anschließend erfolgt der Adhäsionstest mit der Formulierung 4 nach einfacher Härtung während 1 h bei 140°C. Die Bruchlast beträgt 53 daN, d.h., sie ist etwas besser als zuvor, wobei der Unterschied jedoch nicht wesentlich ist. Dies zeigt, dass die Behandlung mit der Säurelösung, die in Beispiel 5 beschrieben wurde, gleichzeitig zu einer guten Reinigung der Metalloberfläche und einer guten Aktivierung der Oberfläche führt, so dass eine spätere Aktivierung (beispielsweise mit Plasma, wie in dem Beispiel beschrieben) vor der Behandlung mit dem Silan nicht erforderlich ist.

Beispiel 27 (erfindungsgemäß)

[0155] Eine Einheit 19.18 wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 26 mit und ohne Plasmaverfahren behandelt, mit dem Unterschied, dass eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid und Natriumcarbonat (KOH-Konzentration: 2 mol/l; Na_2CO_3-Konzentration: 0,5 mol/l) anstelle der in Beispiel 5 beschriebenen Lösung verwendet wird und die Behandlung während 1 min bei etwa 50°C unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall durchgeführt wird. Die Tests nach einfacher Härtung, die wie in Beispiel 26 durchgeführt werden, ergeben die folgenden Werte:

- ohne Plasmabehandlung: 38 daN;
- mit Plasmabehandlung: 53 daN.

[0156] Daraus geht hervor, dass die Kaliumhydroxidlösung vor der Behandlung mit dem Silan nicht zu einer ausreichenden Aktivierung der Oberfläche führt, diese Lösung jedoch für eine ausreichende Reinigung der Oberfläche sorgt, so dass die Plasmabehandlung eine gute Aktivierung der Oberfläche vor der Silanisierung ermöglicht und zu einer zufriedenstellenden Bruchlast führt.

Beispiel 28 (nicht erfindungsgemäß)

[0157] Eine Einheit 19.18 wird mit und ohne Plasmaverfahren wie in Beispiel 26 behandelt, mit dem Unterschied, dass anstelle der Lösung des Beispiels 5 Ethanol verwendet wird und die Behandlung 5 min bei etwa 50°C unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall durchgeführt wird. Die wie in Beispiel 26 durchgeführten Tests mit einfacher Härtung führen zu den folgenden Werten:
– ohne Plasmabehandlung: 32 daN;
– mit Plasmabehandlung: 32 daN.

[0158] Man stellt fest, dass die beiden Werte gleich und niedrig sind. Mit dem Ethanol kann die Oberfläche vor der Behandlung mit dem Silan also nicht aktiviert werden und sie kann außerdem nicht wirksam gereinigt werden, so dass die Aktivierungsbehandlung mit dem Plasma ineffektiv ist.

[0159] Die Erfindung hat die folgenden Vorteile:
– die Verwendung von Metall-organischen Verbindungen in den Kautschukmischungen wird vermieden, wobei deren gute Eigenschaften jedoch stabil bleiben; außerdem werden die Kosten für das Einarbeiten vermindert und die Gefahr hinsichtlich Knappheit gesenkt;
– es ist möglich, direkt die nichtrostende Oberfläche des Gegenstands zu verwenden, ohne dass es erforderlich ist, eine Metallbeschichtung, beispielsweise eine Messingbeschichtung, aufzubringen;
– die Adhäsion der erfindungsgemäß behandelten Gegenstände aus nichtrostendem Stahl an den Kautschukmischungen bleibt im Allgemeinen hoch, selbst nach Überhärtung oder thermischer Alterung in feuchter Umgebung, wohingegen die Messingbeschichtungen, die mit oder ohne Cobaltverbindungen verwendet werden können, häufig nach der Überhärtung oder nach der thermischen Alterung in feuchter Umgebung einen deutlichen Abfall zeigen.

[0160] Wie die Beispiele zeigen, wird die Metalloberfläche vor Durchführung der Aktivierungsbehandlung oder während dieser Behandlung vorzugsweise gereinigt, wobei die Reinigung besonders ratsam ist, wenn der Drahtdurchmesser klein ist und beispielsweise in der Größenordnung von 0,18 mm liegt, da zahlreiche Verformungen und insbesondere häufiges Drahtziehen erforderlich ist, um diesen Durchmesser zu erreichen, die begünstigen, dass Verschmutzungen an der Oberfläche vorhanden sind. In den Beispielen wurden saure oder alkalische wässrige Lösungen für die Reinigung verwendet, es sind jedoch andere bekannte Verfahren möglich.

[0161] Die in den erfindungsgemäßen Beispielen beschriebene Aktivierungsbehandlung erfolgt mit einer wässrigen sauren Lösung oder einem Plasma, es sind jedoch andere Verfahren möglich.

[0162] Die Erfindung ist natürlich nicht auf die genannten Ausführungsbeispiele beschränkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands aus Kautschuk, der eine Kautschukmischung enthält, die mit einem metallischen Gegenstand verstärkt ist, bei dem zumindest die Oberfläche aus nichtrostendem Stahl besteht und der an der Kautschukmischung haftet, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
– der nichtrostende Stahl weist einen Kohlenstoffgehalt von 0,02 bis 0,2%, einen Nickelgehalt von 3 bis 20% und einen Chromgehalt von 12 bis 28% auf, wobei die Summe von Nickel und Chrom im Bereich von 20 bis 35% (Gew.-%) liegt;
– die Struktur des nichtrostenden Stahls enthält mindestens 20% Martensit und sie enthält keinen Austenit oder weniger als 80% (Vol.-%);
– die Oberfläche des metallischen Gegenstands wird zumindest zum Teil mit einer wässrigen sauren Lösung oder einem Plasma aktiviert;
– die Oberfläche wird dann mit mindestens einem Silan behandelt, damit sie mit einem Film aus dem Silan oder den Silanen bedeckt ist;
– die Oberfläche des derart behandelten metallischen Gegenstands wird ohne Haftschicht direkt mit der Kautschukmischung in Kontakt gebracht; und
– die Kautschukmischung wird vulkanisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan die folgende Formel aufweist:

$R\text{-}Si\text{-}(OR')_{3-a}(R'')_a$

worin bedeuten:
– R eine organische Gruppe, die mindestens eine Funktion enthält, die mit mindestens einem Element der Zusammensetzung reagieren kann;
– jede Gruppe OR' eine Gruppe, die befähigt ist, mit einem Oxid oder Hydroxid an der Oberfläche des nichtrostenden Stahls zu reagieren;
– jede Gruppe R'', unabhängig von den anderen Gruppen, Wasserstoff, eine cyclische oder acyclische organische Gruppe oder ein Halogen;
– a höchstens 2, wobei a auch 0 sein kann.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R mindestens eine Funktion aufweist, die befähigt ist, mit mindestens einem Kautschuk der Zusammensetzung oder mit mindestens einem in der Zusammensetzung enthaltenen Harz oder mit mindestens einer weiteren, in der Zusammensetzung enthaltenen Komponente zu reagieren.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R ein Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Polyaminoalkyl oder Epoxyalkyl ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R ein Glycidylalkyl, Halogenalkyl, Mercaptoalkyl, Alkylsulfid oder Alkylpolysulfid, die gegebenenfalls ein Siliciumatom enthalten können, Azidoalkyl oder eine cyclische oder acyclische Gruppe mit mindestens einer Doppelbindung ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine organische oder Metall-organische, cyclische oder acyclische Gruppe bedeuten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R' vorzugsweise mindestens ein Siliciumatom enthält, wenn es sich um eine Metall-organische Gruppe handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Metall-organische Gruppe bedeuten, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und mindestens 1 Siliciumatom besitzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen R'' unabhängig voneinander Alkyl-gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass a 0 oder 1 ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan unter den folgenden Verbindungen ausgewählt ist: 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, N-β-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminoethyl-triethoxysilan, 3-Glycidoxyethyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, N-β-Aminoethyl-3-aminoethyl-trimethoxysilan, 3-Aminobutyl-triethoxysilan, 3-Aminoethyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, p-(Trimethoxysilyl)benzyldiazoacetat, 4-(Trimethoxysilyl)-cylcohexylsulfonylazid und 6-(Trimethoxysilyl)-hexylsulfonylazid.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan unter den folgenden Verbindungen ausgewählt ist: 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-β-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan das 3-Aminopropyl-triethoxysilan ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nichtrostenden Stahls vor oder während der Aktivierung gereinigt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung keine Metall-organische Verbindung enthält, die die Haftung der Zusammensetzung an der Metalloberfläche fördern kann.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein verstärkendes Harz enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das verstärkende Harz vom Typ Phenol-Formaldehyd oder Resorcin-Formaldehyd ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des verstärkenden Harzes 0,1 bis 20% und vorzugsweise 1 bis 8% (Gew.-% der Zusammensetzung) beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kautschuk der Zusammensetzung um Naturkautschuk oder einen synthetischen Kautschuk handelt, der unter Polyisopren, Polybutadien, Polychloropren, Butylkautschuk, Styrol/Butadien-Copolymeren, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymeren, EPDM(Ethylen/Propylen/Dien)-Terpolymeren und Ethylen/Propylen-Copolymeren ausgewählt ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk der Zusammensetzung Naturkautschuk ist.

21. Gegenstand, der eine Kautschukmischung enthält, die mit einem metallischen Gegenstand verstärkt ist, bei dem mindestens die Oberfläche aus nichtrostendem Stahl besteht, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20.

22. Gegenstand nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Luftreifen handelt.

23. Gegenstand nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Gegenstand ein Draht oder ein Band ist.

24. Gegenstand nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Gegenstand ein Seil oder ein Wulstkern ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen