

Jenpolymer Materials Ltd. & Co.KG

Interkordsa GmbH

***Entwicklung einer formaldehydfreien Beschichtung für textile Festigkeitsträger
aus Einzelfäden***

**Abschlussbericht über das Projekt 26270-22,
gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

von

Prof. Dr. Elisabeth Klemm

Dr. Stefan Volta

Dr. Stephan Sell

Jena / Mühlhausen

Mai 2010

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

I.	Zusammenfassung	S. 4
II.	Einleitung	S. 5
III.	Hauptteil	S. 8
	1. Cordauswahl / Parameterfestlegung	S. 8
	2. Labormuster	S. 11
	a. Beschichtungen	S.11
	b. Laborergebnisse einzelner Cordmaterialien	S. 14
	3. Musteranlage	S. 17
	4. Prüfung und Freigabe beim nachgeschalteten Anwender	S. 20
IV.	Fazit	S. 22
V.	Literaturverzeichnis	S. 24
VI.	Anhang: Skizzierung eines Anschlussprojektes	S. 24

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abb. 1: Kennzeichnung Polymercorde	S. 8
Abb. 2,3: Haftungsprüfung T-Test	S. 10
Abb. 4: Instron-Zugprüfmaschine 3344	S. 13
Abb. 5: Musteranlage	S. 18
Abb. 6: Serienanlage	S. 21
Tabelle 1: untersuchte Konstruktionen	S. 9
Tabelle 2: Polyester-Beschichtungen	S. 14
Tabelle 3: Rayon-Beschichtungen	S. 15
Tabelle 4: Aramid-Beschichtungen	S. 16
Tabelle 5: Vergleich Labormuster mit Kleinserie auf Musteranlage	S. 19

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

CR	Chloropren-Kautschuk
dtex	decitex (g / 10.000 m)
EPDM	Ethylen-Propylen-Dienmonomer
l	Liter
ml	Milliliter
mm	Millimeter
N	Newton
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
PET	Polyester
RFL	Resorcin-Formaldehyd-Latex
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
VP/SBR	Vinylpyridin/Styrol-Butadien-Kautschuk

I. Zusammenfassung

Im Zuge der Entwicklung eines neuen, umweltfreundlicheren Verfahrens zur Ausrüstung- d. h. mit haftvermittelnden Substanzen versehener- textiler Festigkeitsträger in der Automobilindustrie, sollten Systeme entwickelt werden, die auf die giftige und umweltgefährdende Substanz Formaldehyd verzichten. Bisher wurden und werden auf diesem Gebiet nahezu ausschließlich **Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL)**-Dispersionen verwendet. Gleichzeitig sollten die physikalischen Eigenschaften der Corde, in diesem Zusammenhang insbesondere die dynamische Haftung, erhalten bleiben.

Es wurde eine Reihe von unterschiedlich aufgebauten haftvermittelnden Systemen entwickelt und sowohl im labor- als auch kleintechnischem Maßstab auf verschiedene Textilmaterialien aufgebracht. Die dazu notwendigen apparativen Änderungen bzw. Neukonstruktionen konnten erfolgreich durchgeführt werden, dazu zählt im Besonderen der Aufbau einer Musteranlage.

Der Schwerpunkt in der Zusammensetzung der Systeme lag im Einsatz von Schwefelverbindungen und Nanopartikeln. Die Prüfung der haftvermittelnden Eigenschaften ergab bei einigen der neu entwickelten Systeme gegenüber den herkömmlichen, Formaldehyd enthaltenden Tauchsyste men vergleichbare bzw. verbesserte Ergebnisse, so dass sie bereits einigen nachgeschalteten Anwendern zur Eigenprüfung zur Verfügung gestellt werden konnten.

Festzuhalten ist allerdings auch, dass in Einzelfällen Lösemittel verwendet werden mussten, um die neuentwickelten Systeme in günstiger Art und Weise auf die Textiloberfläche aufbringen zu können. Demgegenüber steht zwar ein im Vergleich zu den wässrigen Systemen niedrigerer Energieeinsatz bei der Trocknung bzw. Vernetzung, trotzdem wird ein Anschlussprojekt angestrebt, in dem ein wässriges Dispersionssystem für die gefundenen, wirksamen Haftvermittler entwickelt werden soll.

Das vorliegende Projekt wurde zwischen der Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG (NL, Jena) und der Interkordsa GmbH (Mühlhausen/Thür.) durchgeführt und von der Deutschen

Bundesstiftung Umwelt unter dem Förderkennzeichen 26270-22 bei einem Projektumfang von 121.450 € mit insgesamt 53.007 € gefördert.

II. Einleitung

Textile Festigkeitsträger stellen in vielen technischen Bereichen ein wichtiges Element dar. Nahezu sämtliche Gummibauteile, die z. T. erheblichen Belastungen standhalten müssen, werden mit Gewebematerial oder Einzelfäden verstärkt, um die Dimensionsstabilität mit den elastischen Eigenschaften der Bauteile zu kombinieren. Beispiele für solche Bauteile sind Zahnriemen, Transmissionsbänder für Kraftübertragung, Schläuche und insbesondere Reifen. Bei den Verstärkungsmaterialien handelt es sich meistens um synthetische Polymere wie Polyester (PET), Aramid (Kevlar[®]), Polyamide (Nylon[®]) oder Viskose (Rayon[®]). In gezwirnter Form (Cord) werden sie in das Gummimaterial eingebracht, bevor dieses im Rahmen der Endanwendung vulkanisiert wird. Um einen festen, den technischen Anforderungen genügenden Verbund zwischen dem polaren Textil und dem unpolaren Kautschuk zu schaffen, wird das Cordmaterial veredelt, d. h. mit einer zusätzlichen, haftvermittelnden Schicht ausgerüstet, die auf den jeweiligen Gummityp abgestimmt ist. Während des anschließenden Vulkanisierens bei höheren Temperaturen geht diese Beschichtung mit den funktionellen Gruppen des Kautschuks eine stabile chemische Verbindung ein, die gegenüber den mechanischen bzw. physikalischen Haftmechanismen um ein Vielfaches stärker ist und die gewünschte Haftfestigkeit zwischen den Verbundmaterialien gewährleistet.

Zur Beschichtung der technischen Fäden nach dem genannten Verfahren wird weltweit Formaldehyd in Verbindung mit dessen Resorcin- Vorkondensaten eingesetzt. Weltweit kann die Menge von benötigtem Formaldehyd innerhalb der textilverarbeitenden Industrie mit etwa 500 t angegeben werden. Die Tendenz ist mangels Alternativen und ständig steigender Nachfrage eher steigend.

Das Verfahren zur Ausrüstung von Corden zwecks Haftungsverbesserung zu Gummi- und Kautschukmaterialien wurde vor über 50 Jahren entwickelt und ist nach wie vor im Einsatz. Genutzt wird dabei die Kondensationsreaktion von **Resorcin-Formaldehyd-Vorkondensaten** und **Latexpartikeln (RFL-Systeme)** im wässrigen Milieu, wobei ungebundener Formaldehyd als Quervernetzer benötigt wird, um durch zusätzliche mechanische Verklammerung des Latex im RF- System einen dreidimensionalen Harz -Cluster zu erhalten. Dazu werden die

auszurüstenden Corde durch ein entsprechendes Tauchbad geführt und anschließend thermisch nachbehandelt, wodurch die Kondensationsreaktion ausgelöst wird.

Der Haftungsmechanismus dieses gebildeten Clusters beruht auf der Tatsache, dass einerseits der polare RF-Teil mit dem Cord und andererseits der Latexteil mit der den Cord umgebenden Gummimatrix unter Temperatureinfluss chemisch wechselwirkt. In Summe mit den mechanischen und physikalischen Haftungsbeiträgen, die allerdings deutlich schwächer als die chemische Bindung sind, ergibt sich ein fester Verbund aus Textil- und Kautschukmaterial.

Damit die Verbunde zwischen Kautschuk und Cord, im Projekt waren Polyester (PET), Polyamid (Twaron) und Rayon (Cellulose-Regenerat) ausgewählt worden, auch statischen und dynamischen Dauerbelastungen standhalten, werden hohe Anforderungen an die Bindung zwischen den genannten textilen Festigkeitsträgern und Kautschuk gestellt. Durch die Primär- Struktur der textilen Festigkeitsträger bedingt, ist dieser Verbund unterschiedlich leicht oder schwer zu erreichen. Während Rayon, durch die polaren OH-, Haftgruppen“ bedingt, relativ leicht reagiert, und auch Polyamide unter geeigneten pH- Bedingungen an der Amidgruppe reagieren, sind Polyester vergleichsweise relativ inert. So wird oftmals für die letztgenannten Polymere mit den in der Technik üblichen RFL-Imprägnierlösungen (RFL-Dip) als Haftmittel nicht die gewünschte Haftung zwischen Kautschuk und textilem Festigkeitsträger erreicht. Es ist auch Stand der Literatur, die Haftung zwischen Polyester und Kautschuk durch Voraktivierung des Polyesters zu verbessern. Zu diesem Zweck kann das Material entweder bereits bei der Herstellung mit einem geeigneten Finish (Halogenhydrid-Verbindungen) oder mit einem aktivierenden Dip- z.B. Polyisocyanate und/oder Epoxy- funktionalisierte Harze vorbehandelt werden. Man erhält, gegebenenfalls nach Behandlung bei erhöhten Temperaturen, letztlich das für die Weiterverarbeitung mit RFL-Dips aktivierte Polyesterematerial. Aus der Patentliteratur ist bekannt Polyesterfasern zur Haftungs-Verbesserung mit Amin- oder Epoxy- funktionalisierten Silanen zu behandeln. Die DE 43 31 995 A1 offenbart zur Verbindung von thermoplastischen Polyestern mit Gummi die Zudosierung von Silanen zur peroxidisch vernetzten Kautschukmischung.

Anliegen des von uns bearbeiteten Projektes war es, einen Haftvermittler für den Verbund zwischen Kautschuk und Polyester zu entwickeln, so dass man auf den RFL-Dip verzichten kann.

Die umweltrelevanten Ziele resultieren aus der Tatsache, dass Formaldehyd durch die Atemwege und den Gastrointestinaltrakt leicht aufgenommen und praktisch vollständig resorbiert wird. Als elektrophiles Agens reagiert es leicht mit Aminogruppen von Proteinen und der DNA unter Bildung von cross-links (Denaturierung). In vitro wurde in mehreren Testsystemen eine mutagene Aktivität beobachtet. Inhalation von Formaldehyd in hohen

Konzentrationen bewirkt bei Ratten eine Induktion von Tumoren der Nasenschleimhaut. Daher und auf Grund der mutagenen Aktivität ist Formaldehyd in die Gruppe III B der MAK-Liste eingestuft worden. (Quellennachweis: DISU Mailbox Datenblatt Formaldehyd, DISU, Osnabrück). Von der WHO und dem Bundesamt für Risikobewertung wird Formaldehyd als CMR-Stoff eingestuft, mit der gleichzeitigen Empfehlung, seine Anwendung zu minimieren. Eben diesem Ziel dient das Projektvorhaben, indem ein umweltfreundliches und gesundheitsgerechtes Verfahren zur Erreichung des Verbundes von technischen Fäden mit Gummi erarbeitet werden soll. auf die gesundheitlichen Risiken hingewiesen, die mit der Anwendung von Formaldehyd verbunden sind (Gruppe III B der MAK-Liste).

Erreicht werden sollte das Ziel, indem die Oberfläche des Cordes mit einem „klassischen“ Haftvermittler, 3-(Triethoxysilyl)-1-propanthiol, funktionalisiert wird (Sol-Gel Prozess) und anschließend der Verbund zum Gummi durch SH-Addition erreicht wird. Die zweite Realisierungsmöglichkeit beruht auf der Umsetzung der Oberflächen-OH Gruppen des Cordes mit mindestens bifunktionellen Epoxiden bzw. Episulfiden. Bei dieser Reaktion entstehen durch Ringöffnung OH- bzw. SH-Gruppen, die dann in der genannten Weise den Verbund mit dem Gummi ermöglichen. Es sollte darüber hinausgehend untersucht werden, ob SiO₂-Nanopartikel einen Einfluss auf den Verbund ausüben. Grundlage für diese Überlegung ist die Tatsache, dass Nano-Füllstoffe durch ihre große Oberfläche fördernd auf die Haftfestigkeit von Verbunden wirken, indem sie die physikalisch-mechanische Haftung erhöhen.

Als Arbeitsabläufe zur Erreichung des Projektziels wurden folgende Maßnahmen festgelegt:

1. Auswahl der Corde und Festlegung der Parameter, die für eine klare Bewertung des Erreichten aussagekräftig sind
2. Durchführung von Laborversuchen mit unterschiedlichen Beschichtungen auf den vereinbarten Corden
3. Realisierung der Fertigung einer Kleinstserie von ausgewählten Beschichtungen unter möglichst realistischen technischen Bedingungen mit hoher Reproduzierbarkeit
4. Übertragung der Kleinstserie auf Bemusterungsgröße für den nachgeschalteten Anwender
5. Vorstellung beim nachgeschalteten Anwender / Übergabe der Bemusterung für eigene Prüfungen.

Außerdem sollte nach Möglichkeit eine erste Freigabe von einzelnen Mustern für eine Serienfertigung beim nachgeschalteten Anwender erreicht werden.

Material	Titer	Konstruktion	Einsatzbereich
Nylon	1400 dtex	x1	Reifen
Polyester	1670 dtex	x1x2	Reifen, Antriebselemente
Polyester	1100 dtex	x3x3	Antriebselemente
Polyester	1100 dtex	x2	Hydrauliksysteme
Rayon	1840 dtex	x1x2	Reifen
Rayon	1840 dtex	x1	Hydrauliksysteme
Aramid	840 dtex	x1	Hydrauliksysteme

Tabelle 1: Untersuchte Konstruktionen

Es ist an dieser Stelle bereits vorzuschicken, dass für das Nylonmaterial keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten, da sich hier alle Beschichtungen nachteilig auf die Cordfestigkeit (aufgrund der Versprödung des Cords) ausgewirkt haben. Die Untersuchungen wurden daher mit Polyester, Rayon und Aramid fortgesetzt und intensiviert.

Da im Rahmen des Projektes neue haftvermittelnde Systeme entwickelt werden sollten, wurde als wichtigster Parameter die statische Haftung beim sogenannten T-Test festgelegt. Hierbei werden die zu prüfenden Fäden in eine Gummimatrix eingelegt, welche anschließend unter Druck- und Temperatureinfluss vulkanisiert wird. Die in einem Winkel von 90° zum Herausziehen des Fadens aus dem Gummi benötigte Kraft wird gemessen und üblicherweise in Newton angegeben, wobei die Breite des Vulkanisationsblocks je nach Fadenstärke 5 bzw. 10 mm beträgt.

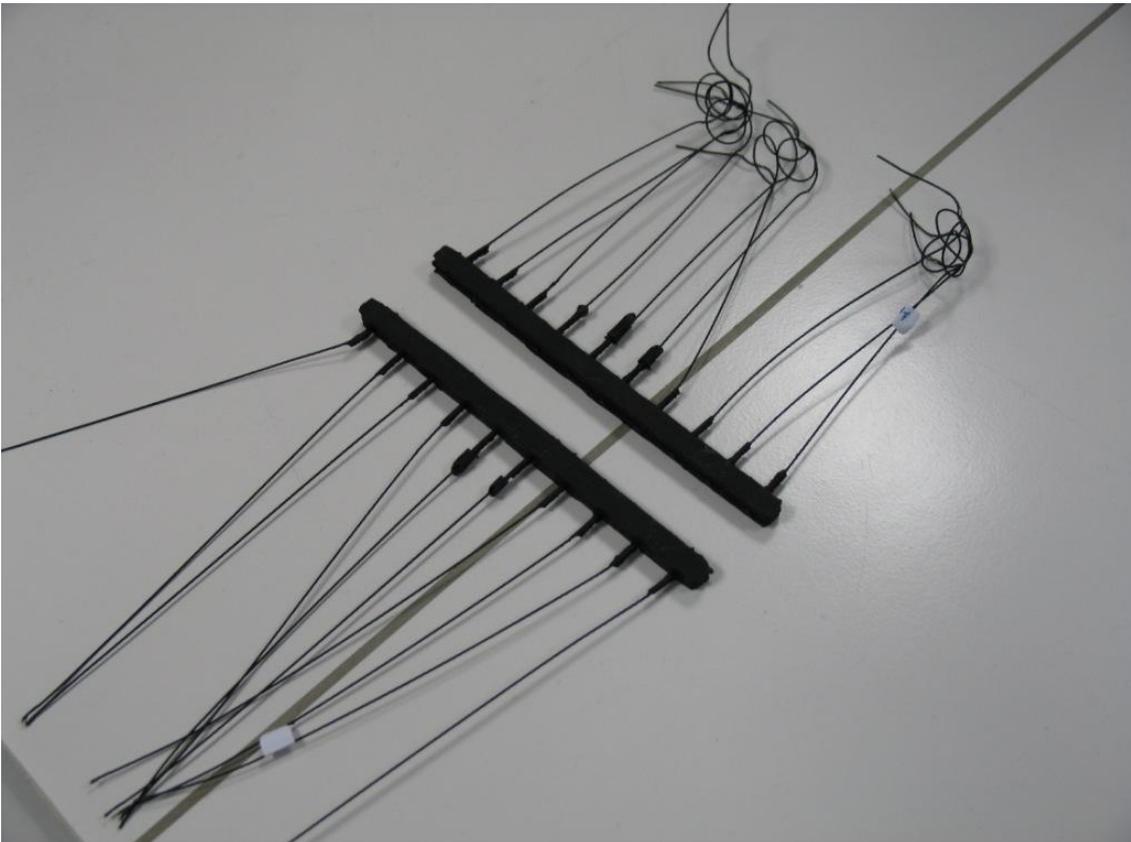


Abb 2, 3: Haftungsprüfung T-Test

Nach dem Herausziehen kann außerdem das Bruchbild hinsichtlich der Bedeckung beurteilt werden. Als Minimalwert für eine ausreichende Haftung – vorbehaltlich der Prüfung beim nachgeschalteten Anwender mit erweiterten dynamischen Tests - wurde ein Wert von **80 %** gegenüber der Beschichtung mit klassischen RFL-Systemen festgesetzt. Dieser Wert wird im Folgenden als „Bezugshaftung 80 %“ bezeichnet.

2. Labormuster

a) Beschichtungen

Bei der Entwicklung von formaldehydfreien Systemen zur Haftungsvermittlung zwischen Polymercorden und unterschiedlichen Elastomeren wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Oberste Richtlinie war dabei der Einsatz von umweltfreundlichen bzw. gegenüber Formaldehyd zumindest weniger gefährlichen Verbindungen und Gemischen.

In der rückblickenden Bewertung handelt es sich bei diesem Projektabschnitt um den anspruchsvollsten und zeitaufwendigsten, da hier angesichts der Fülle der vorhandenen Kombinationsmöglichkeiten zwischen Beschichtungsalternativen und zu beschichtendem Polymercorden neuartige Beschichtungsalternativen getestet und charakterisiert werden mussten. Es wurde nach erster Prüfung und Testung darauf hingearbeitet, möglichst viele Kombinationen zu prüfen, um aus der großen Anzahl der Möglichkeiten am Ende zwei bis drei positive, technisch umsetzbare Ergebnisse zu erhalten, auf deren Basis gleichzeitig weitere Untersuchungen erfolgen können. Im Folgenden werden dabei nur ausgewählte Beispiele erläutert, da die Gesamtdarstellung aller Untersuchungen und Versuche den Rahmen sprengen würden.

Folgende Ansätze wurden bei der Realisierung der alternativen Beschichtungen gewählt:

- *Einsatz von Corden, die an der Oberfläche Resorcin/ Formaldehyd (Vordip) vorvernetzt sind.*

Wie vorstehend beschrieben, befinden sich auf den vergleichsweise polaren Oberflächen des Cords unterschiedliche Konzentrationen an OH-Gruppen. Zur Einbringung dieser Corde in die unpolare Gummi-Matrix muss gewissermaßen eine Umpolung des Cords vorgenommen werden. Optimal wäre dabei die gleichzeitige Einführung einer haftvermittelnden funktionellen Gruppe. Es war bekannt, dass für die Realisierung anderer Verbunde wie z.B. Glas / Metall oder Glas / unpolares Polymer Haftvermittler vom Typ der Trialkoxysilane $X(CH_2)_3Si(OEt)_3$ eingesetzt werden, in denen X auf die zu verbindende

Unterlage (hier die Gummimatrix) angepasst sein muss. Für den im Projekt gewünschten und geforderten Verbund sollte X= SH überprüft werden. Bei der Behandlung des Cords mit HS-(CH₂)₃ Si(OEt)₃ erfolgt die Reaktion mit den OH-Gruppen unter Abspaltung von Ethanol, und es tritt weitere Kondensation auf. Im Ergebnis dieser Umsetzung sind die Corde an der Oberfläche SH modifiziert. Diese können in bekannter Weise, ähnlich wie bei einer Vulkanisation, mit den Doppelbindungen des Gummis unter Addition reagieren. Für beide Umsetzungen wurden im Projekt optimale Bedingungen erarbeitet. Hierzu lagen eigene Vorarbeiten an Polybutadienen vor. Wir konnten zeigen, dass eine Abstufung in der Reaktivität der Doppelbindungen vorliegt. Vinyl-doppelbindungen (1.2- Polybutadien) sind reaktiver als cis- Doppelbindung (cis-1.4-Polybutadien) und diese reagiert schneller als trans- Doppelbindungen (trans-1.4-Polybutadien) mit SH-Verbindungen. Jedoch ist im Ergebnis der Beschichtungsversuche mit den ausgewählten Corden eine zu starke Versprödung der Corde festzustellen, die eine Anwendung der so vorbehandelnden Corde mit solchen Haftvermittlern nicht zu lassen.

- *Epoxide bzw. Episulfide als Vordip -*

Vollständiger Verzicht auf Resorcin/ Formaldehyd-Vorkondensate.

Aus der Literatur war gut bekannt, dass Epoxide und Episulfide mit Verbindungen, die XH-Gruppen (wie OH, SH oder NH) tragen, unter Ringöffnung reagieren. Die Umsetzung ist sauer oder basisch zu aktivieren. Wir haben in früheren Arbeiten eine einfache Synthese für die Episulfide des Diandiglycidylethers entwickelt und die Ringöffnung zur Synthese von linearen Additionspolymeren untersucht. Eine Arbeitshypothese war, dass die Corde durch Umsetzung mit Iranen so aktiviert sind, den Verbund zum Gummi zu gewährleisten.

Im Ergebnis wurde diese Modifizierung nicht weiter verfolgt, da die technische Verfügbarkeit der Irane nicht gewährleistet werden konnte. Stattdessen wurden Polysulfide mit endständigen Epoxid Verbindungen oder SH- Gruppen (**S** Beschichtungen) untersucht.

Die besondere Eignung dieser speziellen Epoxide ist unserer Meinung nach begründet in der Tatsache, dass bei der Vulkanisation die S-S- Bindungen thermisch gespalten werden und die gebildeten S-Radikale an die Doppelbindungen des Gummis addiert werden.

- *Zusatz von Nanopartikeln.*

Nano-Füllstoffe (**N** – Beschichtungen) wirken positiv auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes, und sie können durch ihre großen Oberflächen fördernd auf die Haftung innerhalb eines Verbundes wirken. Beispielsweise werden zur Schlagzählmodifizierung von

Epoxidharzen mit Copolymeren bessere Faserhaftung und höher Druckbeständigkeit (etwa bei Rohren) angegeben.

Die Präparation der Handmuster wurde folgendermaßen durchgeführt: Die Corde wurden nach der jeweiligen Beschichtung in jeweils einer Serie (5 Fäden) ca. 10 Minuten an der Luft getrocknet. In einer zweiten Serie erfolgte nach Lufttrocknung eine thermische Nachbehandlung bei 120°C für 10 Minuten. Diese Proben wurden bei Interkordsa analog der in Kapitel III. 1 beschriebenen Art und Weise in das Gummimaterial eingebracht und die Verbundfestigkeit unter statischen Bedingungen getestet.

Sämtliche Haftungsprüfungen erfolgten unter Zuhilfenahme der Zugprüfmaschine INSTRON 3344, wie sie auch bei den Standardprodukten verwendet wird.



Abb. 4: Instron-Zugprüfmaschine 3344

Insgesamt wurden auf die beschriebene Art und Weise über 220 verschiedene Labormuster hergestellt, die hinsichtlich ihrer Haftung analog den Serienprodukten geprüft wurden. Die folgenden Abschnitte befassen sich eingehender mit den einzelnen Cordmaterialien, den auf ihnen geprüften Beschichtungen und die daraus erhaltenen Ergebnisse.

b.) Laborergebnisse einzelner Cordmaterialien

Polyester

Polyester findet insbesondere in der Reifen-, Keilriemen- und Schlauchindustrie Anwendung, wobei zumeist CR-, NBR- und EPDM-Kautschuke eingesetzt werden. Hinsichtlich der beiden letzten Applikationen stellte die spätere Einbettung der Corde in EPDM-Gummi eine besondere Anforderung dar, da es sich bei diesem Kautschuk um ein Material handelt, welches extrem schwer an Oberflächen haftet bzw. bei dem sich ein fester Textil-Kautschuk-Verbund nicht trivial bewerkstelligen lässt. Ein dem Gummi ähnlicher Latex existiert nicht, da eine Dispersion von EPDM aufgrund eines anderen Polymerisationsprinzips nicht realisierbar ist. Die im Unterschied zu anderen Materialien wie SBR oder NBR vergleichsweise geringe Anzahl von Doppelbindungen erschwert eine Reaktion mit aktiven Substanzen erheblich, allerdings zeigt EPDM eine gewisse Affinität zu Schwefel. Daher sollten neben den auf Nanopartikel basierenden Systemen insbesondere schwefelhaltige Dips untersucht werden.

Das in Tabelle 2 genannte – allerdings lösemittelhaltige – System **S 1** basiert auf einem Polysulfid mit reaktiven Endgruppen. Darüber hinaus wurden zwei mit Nanopartikeln versehene Systeme geprüft (**N 1**, **N 2**). Ebenfalls betrachtet wurde ein System, welches auf wässrig dispergiertem Isocyanat basiert (**I 1**).

Berücksichtigt wurden bei den Polyesteruntersuchungen außerdem die prinzipielle Unterteilung in sogenannte Steif- und Weichcorde. Bei ersteren besteht die Oberfläche aus einem vernetzten Isocyanat, welches dem Cord eine deutlich höhere Steifheit verleiht. Diese Corde werden vor allem in der Keilriemenindustrie (flankenoffene Keilriemen) eingesetzt.

Material	Konstruktion	Ausrüstung	Gummi	Haftung (N/10 mm)	Bezugshaftung 80 % (N/10 mm)
PET, weich	1100x3x3	S 1	CR	251	240
PET, weich	1100x3x3	S 1	EPDM	270	240

PET, steif	1100x3x3	S 1	CR	350	240
<i>PET, steif</i>	<i>1100x3x3</i>	<i>S 1</i>	<i>EPDM</i>	<i>312</i>	<i>240</i>
PET, steif	1100x3x3	N 1	CR	380	240
PET, steif	1100x3x3	N 1	EPDM	314	240
PET, steif	1100x3x3	N 2	CR	341	240
PET, steif	1100x3x3	N 2	EPDM	325	240
PET, weich	1100x3x3	I 1	CR	280	240

Tabelle 2: Polyester-Beschichtungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zumindest für Steifcorde einige neue, interessante Beschichtungen gefunden wurden. Die in der Tabelle 2 kursiv gedruckte Beschichtungskombination (1100x3x3 steif mit S 1) wurde im weiteren Fortgang des Projektes intensiver untersucht und teilweise auch zur Prüfung an die nachgeschalteten Anwender gegeben.

Rayon

Rayon wird vor allem in der Reifen- und Schlauchfertigung eingesetzt. Die Einbettung erfolgt größtenteils in SBR- oder NBR-Kautschuk. Auch hier konnten einige positive Ergebnisse gefunden und bestätigt werden. Zwei im Vergleich zu **S 1** modifizierte polysulfidhaltige System (**S 2**, **S 3**) sowie ein entsprechend angepasstes Isocyanatsystem (**I 2**) stehen hier besonders heraus.

Material	Konstruktion	Ausrüstung	Gummi	Haftung (N/10 mm)	Bezugshaftung 80 % (N/10 mm)
Rayon	1840x1x2	S 2	SBR	142	130
Haftvermittelndes Rayon	1840x1x2	S 3	SBR	136	130
Rayon	1840x1x2	I 2	SBR	139	130
<i>Rayon</i>	<i>1840x1</i>	<i>S 1</i>	NBR	70	60

Tabelle 3: Rayon-Beschichtungen

Auch hier zeigt sich die Verwendbarkeit sowohl der schwefelbasierten als auch der isocyanathaltigen Beschichtung. Wie schon im Falle des Polyestermaterials gilt für die kursiv gedruckte Kombination, dass sie dem nachgeschalteten Anwender bereits zur Prüfung vorgelegt werden konnte.

Aramid

Aramid kommt neben der Reifen- und Riemenindustrie insbesondere bei speziellen Hydraulikteilen (Luftfedern) der Automobilindustrie zum Einsatz. Als hochwertiges Material für anspruchsvolle Anwendungen stellte es innerhalb der untersuchten Polymercorde eine besondere Herausforderung dar.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass aufgrund der eher unpolaren Oberfläche des Aramids eine vorhergehende Aktivierung mit Epoxidharzen nötig ist, um mit Hilfe einer zweiten Beschichtung eine ausreichende Bindung zum Kautschuksystem (meistens CR) gewährleisten zu können. In den vorliegenden Untersuchungen wurde deshalb diese Aktivierung absichtlich belassen, um die Ersetzbarkeit des RFL-Systems besser prüfen zu können. Weitergehende Untersuchungen mussten aus Zeitmangel unterbleiben, es ist aber geplant, im Rahmen eines eventuellen Anschlussprojektes auch diese Voraktivierung durch eine andere zu ersetzen bzw. eine andersartige, neue haftvermittelnde Verbindung zu entwickeln. Sie muss den hohen Anforderungen an umweltrelevante Voraussetzungen gerecht werden. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Materialien zeigte beim (aktivierten) Aramid eine andere Art von Beschichtung recht gute Ergebnisse, wohingegen die schwefel- und isocyanatbasierten Systeme keine Verbesserung ergaben. Es wurden Resorcin-Systeme (ohne Formaldehyd) mit und ohne Latex- bzw. Nanozusatz geprüft, die zumindest in der statischen Haftung annähernd die geforderten Standardwerte erreichten. Sie tragen die Bezeichnung **R 1**, **R 2** und **R 3**.

Material	Konstruktion	Ausrüstung	Gummi	Haftung (N/5 mm)	Bezugshaftung 80 % (N/5 mm)
Aramid	840x1	R 1	CR	50	55
Aramid	840x1	R 2	CR	47	55
Aramid	840x1	R 3	CR	49	55
Aramid	840x1	S 1	CR	21	55
Aramid	840x1	I 1	CR	35	55

Tabelle 4: Aramidbeschichtungen

Für das Material Aramid sollten daher für künftige Untersuchungen insbesondere R 1, R 2 und R 3 in Betracht gezogen werden.

Nylon

Wie bereits im Kapitel III. 1 erwähnt, konnten am Nylonmaterial keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt werden, da sämtliche Beschichtungen das Material zu stark schädigten und die geforderte Reißfestigkeit nicht mehr erreicht wurde. Im Durchschnitt betrug die verbliebene Festigkeit nur 50 bis 60 % der Standardprodukte, welche die Minimalanforderung der nachgeschalteten Anwender deutlich unterschreitet. In weiteren Arbeiten, die möglicher Weise in einem Anschlussprojekt bearbeitet werden können, möchten wir das Ziel verfolgen, eine weitmaschigere Vernetzung zwischen Nylon (Polyamid 6.6, also ein flexibles aliphatisches Polyamid im Gegensatz zu Kephlar als aromatischem starren Polyamid) und Kautschuk zu erreichen. Auf diese Weise wird die Reißfestigkeit naturgemäß erhöht. Das ist insbesondere auch deshalb so bedeutsam, da gerade Nylon einer der wichtigsten Polymercorde in der Reifenindustrie darstellt. Sowohl in der Reifen-, Schlauch- als auch der Keilriemenindustrie findet Nylon eine sehr breite Anwendung. Daher ist es besonders bedauerlich, dass wir hier bisher keine technisch praktikable Lösung entwickeln konnten.

Auch hier soll darauf hingewiesen werden, dass bei einem Anschlussprojekt dieser Umstand berücksichtigt werden soll, um die Wirksamkeit der Etablierung einer formaldehydfreien Beschichtung deutlich zu erhöhen.

3. Musteranlage

Zur Verifizierung der durch die Labor-Handmuster ermittelten Werte sollten ausgewählte Corde in einer dafür geeigneten Vorrichtung - möglichst nah am großtechnischen Prozess – beschichtet werden.

Bei früheren Freigaben wurden üblicherweise kleine Zusatz-Diptröge an den Großanlagen angebracht, um keine volle Bestückung mit verhältnismäßig kleinen Mustermengen und der daraus resultierenden hohen Abfallmenge in Kauf nehmen zu müssen. Hinsichtlich der Fertigung mehrerer Muster in einer überschaubaren Zeit ist diese Vorgehensweise allerdings sehr starr und auch deshalb zu wenig flexibel, da die auszurüstenden Materialien von ihren Eigenschaften her nicht in jede Serienfertigung eingebunden werden können.

Da die regulären Anlagen der Interkordsa GmbH für eine derartige Vorrichtung zudem aus einigen anderen Gründen ohnehin nicht zur Verfügung standen, wurde eine Musteranlage konstruiert, die die genannte Nähe zur industriellen Fertigung und die daraus abzuleitenden reproduzierbaren Ergebnisse gewährleisten sollte.

Folgende Forderungen wurden an die Anlage gestellt:

- Mindestens eine Heizzone mit einer Temperatursicherheit bis 180 °C
- Tauchmöglichkeit für zwei verschiedene Dipsysteme
- Eignung zur Cordverstreckung
- Geschwindigkeit von bis zu 20 m/min
- Absaugvorrichtung
- Hohe Variabilität hinsichtlich weiterer An- bzw. Umbauten
- Variable Aufwicklung für Scheiben- und Pappspulen
- Möglichst kompakte Bauweise

Sämtliche Vorgaben konnten bei der Konstruktion und dem Bau der Musteranlage eingehalten werden.



Abb. 5: Musteranlage

Da der nachgeschaltete Anwender für eine Erstbemusterung häufig nur eine Spule mit einer relativ kurzen Lauflänge von 3.000 m benötigt, stellt diese Musteranlage einen großen Schritt hinsichtlich Schonung von Material- und Energieressourcen dar. Bei der Fertigung der genannten 3.000 m fallen je nach Konstruktion 50 bis 300 kg Abfall an, dazu kommen noch erhebliche Energiekosten einschließlich Wärmeverlust für das Erreichen der

Betriebstemperaturen der einzelnen Zonen. Auch lassen sich mehrere verschiedene Muster ohne großen Aufwand beim Wechsel in relativ kurzer Zeit fertigen, was die Flexibilität der Anlage zusätzlich erhöht.

In diesem Sinne wird die erfolgreiche Konstruktion der Musteranlage selbst bereits als großer Erfolg gewertet, der im Rahmen des Forschungsvorhabens zustande kam. Mit dieser Vorrichtung wird es auch in Zukunft möglich sein, alternative Beschichtungen in kurzer Zeit effizient und reproduzierbar auf ihre technische Verwendbarkeit hin zu überprüfen.

Leider konnte die Musteranlage erst relativ spät, d.h. gegen Ende des Forschungsvorhabens in vollem Umfang zum Einsatz kommen, weswegen nicht alle im vorstehenden Kapitel 2b. gefundenen Ergebnisse überprüft bzw. verifiziert werden konnten.

Um dennoch möglichst viele der positiven Laborversuche auf ihre halbertechnische Verwendung zu überprüfen, wurde der Schwerpunkt einerseits auf Polyester 1100x3x3 und Rayonmaterialien und andererseits auf die Beschichtung S 1 gelegt.

Die gleichfalls positiven Ergebnisse beim Aramid 840x1 wurden nicht zuletzt aus dem Grund hinternangestellt, da der Freigabevorgang der aus ihnen gefertigten Automobilteile nicht nur ein sehr aufwendiger Prozess mit knapp bemessenen Prüfmöglichkeiten ist, sondern die Automobilindustrie darüber hinaus während einer laufenden Serienproduktion ungern drastische Wechsel wie den Austausch einer Beschichtung vornehmen möchte. Es ist aber geplant, die gefundenen Ergebnisse bei Neuentwicklungen dieser speziellen nachgeschalteten Anwender einfließen zu lassen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Haftwerte, die bei der Kleinserie im Vergleich zum Labormuster erreicht wurden.

Material	Konstruktion	Ausrüstung	Gummi	Haftung Labor	Haftung Kleinserie	Bezug 80%
PET, steif	1100x3x3	S 1	EPDM	312	360	240
Rayon	1840x1	S 1	NBR	70	74	60

Tabelle 6: Vergleich Labormuster mit Kleinserie auf Musteranlage

Bei der Fertigung auf der Musteranlage ließen sich alle Anforderungen, die an diesen Projektabschnitt gestellt worden waren, in die Tat umsetzen:

- Einsatz eines formaldehydfreien Dipsystems (lösemittelbasiert)
- Beschichtung technisch wichtiger Polymercorde analog des technischen Verfahrens
- Niedriger Energieeinsatz

- Niedriger Materialeinsatz (300 ml Dispersionslösung statt 10 – 20 l)

Ausgehend von den guten Ergebnissen, die mit den auf der Musteranlage gefertigten Corde erreicht wurden, konnten erste PES- und Rayon-Muster (3.000 m) an mehrere nachgeschaltete Anwender zu eigenen Prüfzwecken versandt werden.

Im Falle des PET 1100x3x3 wurden intensive dynamische Belastungstests durchgeführt, bei denen die besondere Eignung besonders in dynamischer Hinsicht der neu entwickelten haftvermittelnden Schicht zu EPDM-Kautschuk bestätigt wurde. Im Hinblick auf die spätere Verwendung im Keilriemen kommt diesem Umstand eine besondere Bedeutung zu. Diesem einzelnen Ergebnis kommt daher schon eine besondere Bedeutung zu.

Beim Rayon 1840x1 konnte der nachgeschaltete Anwender die erreichte statische Haftung bestätigen; es wird hier weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, um die industrielle Verwendbarkeit des neu entwickelten Systems festzustellen.

4. Prüfung und Freigabe beim nachgeschalteten Anwender

Nach Abschluss der Laborversuche und der Wiederholung auf der Musteranlage sollte nach Rücksprache mit dem nachgeschalteten Anwender eine erste Musterfertigung erfolgen. Aufgrund des bereits erwähnten Umstandes, dass die Musteranlage erst spät im Projektzeitrahmen fertiggestellt wurde und die sich daraus ergebende Möglichkeit, die Laborergebnisse zu verifizieren, nicht in dem Maße durchgeführt werden konnte, wie es in der ursprünglichen Planung vorgesehen war, wollen wir uns im Folgenden daher auf das bereits im vorigen Abschnitt dargestellte, wesentliche Ergebnis des Forschungsvorhabens beschränken. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von schwefelhaltigen Verbindungen eine interessante Alternative zu den bisherigen Systemen darstellt.

Polyester 1100x3x3 steif mit S 1

Wie bereits oben erwähnt, findet diese Konstruktion ihre Anwendung vor allem in der Keilriemenindustrie. Nach den guten Ergebnissen aus den Laborversuchen bzw. der Verifizierung im Kleinmaßstab bei Interkordsa und dem nachgeschalteten Anwender, konnte eine erste größere Musterserie an den regulären Anlagen gefertigt werden.



Abb. 6: Anlage für Serienproduktion

Diese Fertigung wurde mit einer Menge von 200 kg Fertigcord durchgeführt und war gleichzeitig in den internen Freigabevorgang des neuen Produktes eingebunden, wobei insbesondere darauf geachtet wurde, ob sich durch die Verwendung der neuen Beschichtung bei der industriellen Fertigung Probleme ergeben, die der späteren Fertigung im Wege stehen. Dies war nicht der Fall, so dass die beschichtete Menge an den nachgeschalteten Anwender versandt werden konnte.

Nach etwa 6 Wochen intensivster interner Prüfungen erteilte der Anwender die Freigabe, so dass künftig ein neues Produkt mit einer umweltfreundlicheren Beschichtung im größeren Maßstab produziert werden kann. Gleichzeitig erhoffen sich die Kooperationspartner von dieser erfolgreichen Umsetzung eine Signalwirkung auch für andere Bereiche. Es ist überdies geplant, die neuen Systeme zu patentieren und mittelfristig in einschlägigen Fachzeitschriften zu publizieren, wobei der Schwerpunkt auf der Automobilzuliefererindustrie liegen soll.

IV. Fazit

Die umweltrelevanten Ziele unseres gemeinsamen Vorhabens, d. h. der Antrieb für die neue Entwicklung, resultierten aus der Tatsache, dass Formaldehyd toxikologisch höchst bedenklich ist. Er wird durch die Atemwege und den Gastrointestinaltrakt leicht aufgenommen und praktisch vollständig resorbiert. Als elektrophiles Agens reagiert es leicht mit Aminogruppen von Proteinen und der DNA unter Bildung von cross-links (Denaturierung). In vitro wurde in mehreren Testsystemen eine mutagene Aktivität beobachtet.

Das Hauptziel, die Entwicklung eines formaldehydfreien Dipsystems für textile Festigkeitsträger, wurde erreicht. Wir schätzen ein, dass durch dieses Ergebnis auch die weltweit operierende textilverarbeitende Industrie ihre zur Ausrüstung von Corden jährlich benötigte Formaldehydmenge von ca. 500 t - vorbehaltlich der Freigabe des neuen Dipsystems – in den kommenden fünf Jahren deutlich einschränken kann. Unter Berücksichtigung aller Einzelergebnisse des Projektvorhabens sprechen wir dem System **S 1** hierbei die höchsten Chancen zu.

Allein die INTERKORDSA GmbH setzt bisher jährlich rund 13 t Formaldehydlösung (entspricht 5 t reinen Formaldehyds) ein, diese Menge könnte sich bei einem regulären, d.h. durch den nachgeschalteten Anwender freigegebenen Einsatz des neuen Haftvermittlers **S 1** mittelfristig in etwa halbieren.

Die Eliminierung von Formaldehyd im neu entwickelten Prozess hat neben dem umweltrelevanten bzw. toxikologischen Aspekt auch einen positiven Einfluss auf die Stoff- und Energieströme bei der Bereitstellung des Rohstoffs. Formaldehyd wird technisch hauptsächlich durch Dehydrierung von Methanol mit Luftsauerstoff am Silber- oder Kupferkontakt bei etwa 600°C hergestellt, wobei Methanol aus Synthesegas gewonnen wird. Es handelt sich demnach um einen Prozess mit hohem energetischem Eintrag, der bei der erfolgreichen Etablierung der neuen Systeme reduziert werden könnte.

So lässt sich zusammenfassend einschätzen, dass es uns im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhaben gelungen ist, innerhalb der kurzen Bearbeitungszeit von 18 Monaten ein seit über 50 Jahren etabliertes System zumindest in Teilen durch ein vollkommen neues und adäquates zu ersetzen. Für eine Reihe von wichtigen technischen Anwendungen in der Automobil-Zulieferindustrie konnten neue und umweltfreundlichere Alternativen entwickelt werden. Denn trotz der momentan zwingenden Verwendung von Lösemitteln beim System **S 1** ist festzuhalten, dass bei diesem Dipsystem – im Vergleich zum RFL-Dip - deutlich niedrigere Temperaturen aufgewendet werden müssen; der Temperaturunterschied beträgt

über 100 °C. Darüber hinaus kann ein Teil der Lösemittel durch interne Kreisprozesse der Wärmeumwandlung zugeführt werden. Im Jahresschnitt liegt der Anteil der durch die Nachverbrennung des Lösemittels freiwerdenden Energie bei knapp 50 % der benötigten Gesamtenergie, so dass die Ressource Gas zusätzlich geschont wird.

Trotz der zumeist nahezu vollständigen Reaktion und damit Einbindung der Formaldehydmoleküle in das Resorcin-Latex-Netzwerk kann in Einzelfällen eine -wenngleich auch niedrige – Restmenge von freiem Formaldehyd im Endprodukt Cord festgestellt werden. Durch die Verwendung des neuen Systems kann dieser potentiellen zusätzlichen Belastung wirksam entgegengetreten werden.

Als besonderen Erfolg innerhalb des Projektvorhabens wird außerdem der Aufbau und die vollständige Inbetriebnahme der Musteranlage gewertet, da bei künftigen Entwicklungen bzw. Anpassungen nun nicht mehr auf die großen Anlagen zurückgegriffen werden muss, bei denen die meist für erste Versuche ausreichenden kleinen Fertigungsmengen einen unverhältnismäßigen Aufwand an Material- und Energieressourcen einfordern. Diese betragen ungefähr ein Zwanzig- bis Dreißigfaches gegenüber denen, die für eine entsprechende Versuchsdurchführung an der Musteranlage benötigt werden.

Für das großtechnisch verwendete Nylon haben wir keine praktikable Lösung entwickeln können. Wir sehen aber auf Grund unserer bisherigen Versuchen Ansatzpunkte für die Lösung des Problems.

Die im Zuge der Laborversuche gefundenen anderen Alternativbeschichtungen zu RFL werden im Laufe der kommenden Monate noch intensiver geprüft werden.

Als Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse des Forschungsvorhabens sind folgende Schritte vorgesehen:

- 1.) Aufnahme in den Produktkatalog von Jenpolymer Materials
- 2.) Versand von Musterproben des Haftvermittlers S 1 an Firmen aus der Textil- und Fahrzeugindustrie
- 3.) Formulierung einer Patentschrift zur Prüfung durch einen Patentanwalt

V. *Literaturverzeichnis*

1. St. Sensfuß, M. Friedrich, E. Klemm, Makromol. Chem. **192**, 2895- 2900, 1991
2. St. Sensfuß, E. Klemm, Makromol. Chem. **192**, 2895- 2900, 1991
3. E. Klemm, St. Sensfuß, U. Holfter, H. Schütz, Makromol. Chem. 2403- 2411, 1990
4. E. Klemm, St. Sensfuß, J. Macromol. Sci.- Chem., **A28**(9), 875-883, 1991
5. E. Klemm, H.-J. Flammersheim, H.-H. Hörhold, Crosslinked Epoxies, Editors: B.Sedlacek, J. Kahovec, Walter de Gruyter & Co. Berlin, New York 1987
6. U. Gorski, E. Klemm. Angew. Makromol. Chem. **224** ,125-131, 1995
7. E. Klemm, U. Gorski. Angew. Makromol. Chem. **207**, 187-193, 1993
8. S. Witzel, Synthese neuer funktioneller Polysulfid-Telechele und deren industrielle Applikation, Dissertation Jena 2006
9. Nanoresins Firmenschriften
10. K. Tsuchida, J. P. Bell, Int. J. of Adhesion & Adhesives **20**, 449-456, 2000
11. M. Renner, W. v. Langenthal; GAK 12/1991, S 664-670
12. M. Abbas, Adhesion of Textile Reinforcing Materials, Arnhem 1999
13. P. Kopmels, Industrial Yarns for Transmission Belts, Arnhem 1999

VI. Anhang: Skizzierung eines Anschlussprojektes

Die Untersuchungen im abgeschlossenen Projekt haben ergeben, dass die Verwendung von Polysulfid- bzw. thioepoxidhaltigen Verbindungen einen interessanten Ansatz für weitere Entwicklungen darstellt. Wie im vorliegenden Bericht ausgeführt, können die genannten schwefelhaltigen Verbindungen allerdings gegenwärtig nur in lösemittelhaltigen Dips verarbeitet werden.

Es wird daher ein Anschlussprojekt angestrebt, in dem – aufbauend auf den Erkenntnissen des abgeschlossenen Vorhabens – polysulfid- bzw. thioepoxidhaltige wässrige Emulsionen für die spätere Beschichtung von textilen Festigkeitsträgern entwickelt werden sollen. Dem Fachmann ist bekannt, dass die Herstellung von stabilen Dispersionen ein sehr anspruchsvoller Prozess ist. Für umweltrelevant erachten wir hierbei insbesondere den geplanten Verzicht auf organische Lösemittel und die im Vergleich zu den bisherigen RFL-Systemen deutlich niedrigeren Prozesstemperaturen.

Darüber hinaus soll die Möglichkeit untersucht werden, die bisherigen doppelten oder dreifach ausgeführten Tauchverfahren (z. B. bei Steifcorden) durch Anpassung der Dipsysteme durch ein Einschnitt-Verfahren zu ersetzen, was weitere Ressourceneinsparung hinsichtlich Material und Energie bedeutet.

Für die Bearbeitungszeit werden, wie bereits bei dem vorstehenden Forschungsvorhaben, 18 Monate veranschlagt. Es wird außerdem die Möglichkeit ins Auge gefasst, noch einen weiteren mittelständischen Kooperationspartner aus der Automobil-Zuliefererindustrie zusätzlich in das Anschlussprojekt einzubinden, der sich an der Entwicklung aktiv beteiligen kann.

Eine belastbare Schätzung der Projektkosten kann im Augenblick noch nicht durchgeführt werden. Wir gehen aber davon aus, dass sie sich im finanziellen Rahmen des abgeschlossenen Projektes bewegen werden.