

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3535/85

(51) Int.Cl.⁵ : C08J 5/12
B32B 27/40

(22) Anmeldetag: 5.12.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1989

(45) Ausgabetag: 25. 6.1990

(30) Priorität:

19.12.1984 US 683455 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
44316 AKRON (US).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ZUSAMMENGESETZTEN KÖRPERS AUS EINEM POLYURETHAN UND ZUSAMMENGESETZTER KÖRPER INSBESONDERE IN FORM EINES REIFENS

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Körpers aus Polyurethan, das mit der Oberfläche eines vulkanisierten Gummisubstrates verbunden ist, wird zuerst auf einer gereinigten vulkanisierten Gummi-Fläche ein Überzug aus einem Methylmethacrylat-natürlichen Gummi-Pfropfpolymer und dann eine flüssige Polyurethanreaktionsmischung aufgebracht, die zur Bildung des zusammengesetzten Körpers ausgehärtet wird. Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung eines Reifens, der eine Polyurethankarkasse besitzt, die mit einer Lauffläche aus vulkanisiertem Gummi verbunden ist.

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung aus Polyurethan verbunden mit vulkanisiertem Gummi über eine klebende Zwischenschicht. Die Erfindung betrifft außerdem die so hergestellte Zusammensetzung. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung eines Reifens, der eine Polyurethanreifenkarkasse, verbunden mit einer vulkanisierten Gummilauffläche, umfaßt. Die Erfindung betrifft ferner eine Zusammensetzung eines Reifens, der eine Polyurethanlauffläche, verbunden mit einer Reifenkarkasse aus vulkanisiertem Gummi, umfaßt.

Für mehrere Zwecke ist es manchmal erwünscht, Zusammensetzungen von Polyurethan, verbunden mit vulkanisiertem Gummi, herzustellen, insbesondere wenn man die Vorteile der Eigenschaften jedes oder beider dieser Materialien bei einer besonderen Verwendung zu erlangen wünscht.

Z. B. kann es erwünscht sein, einen Fahrzeugreifen mit einer Gummikarkasse zu versehen, die eine äußere, in Umfangsrichtung liegende Lauffläche aus Polyurethan hat. Es kann auch erwünscht sein, einen Fahrzeugreifen mit einer vulkanisierten Gummilauffläche und einer Polyurethankarkasse zu versehen.

Insbesondere andere Produkte, darunter auch verschiedene Industrieprodukte, will man vielleicht als Lamine aus vulkanisiertem Gummi und Polyurethan haben.

Insbesondere für solche Zusammensetzungen, von denen man normalerweise erwartet, daß sie ein beträchtliches Maß an Biegsamkeit, Druck und Verdrehung verschiedenen Grades während ihres Gebrauchs erleiden, kann ein bedeutender Punkt für den frühzeitigen Verfall die Zwischenschicht zwischen dem vulkanisiertem Gummisubstrat und dem Polyurethan sein.

Obwohl die Verbindung zwischen den beiden Materialarten kompliziert ist und von vielen Faktoren abhängt, ist es wichtig, zu beachten, daß es schwierig sein kann, eine verhältnismäßig polare Polyurethansubstanz auf der Oberfläche einer verhältnismäßig nichtpolaren Substanz aus vulkanisiertem Gummi wirksam haften zu lassen.

Verschiedene Klebesysteme wurden ausprobiert und manchmal für diesen Zweck vorgeschlagen. Doch bei vielen Anwendungen sind die resultierenden Bindekräfte einfach nicht ausreichend, um ein tauglich zusammengesetztes Laminat, welches sich nicht leicht unter extremen Arbeitsbedingungen delaminiert, insbesondere unter der Einwirkung von Schwerkraft, zu liefern.

Daher ist ein Aspekt dieser Erfindung eine Zusammensetzung von Polyurethan verbunden mit der Oberfläche eines vulkanisierten Gummisubstrats.

In Übereinstimmung mit dieser Erfindung umfaßt eine Methode zur Herstellung einer Zusammensetzung von Polyurethan, verbunden mit der Oberfläche eines Substrats aus vulkanisiertem Gummi, die Schritte

- A) Reinigung der Oberfläche eines Substrats aus vulkanisiertem Gummi,
- B) Aufbringen zumindest einer Schicht auf die erwähnte gereinigte Oberfläche des Substrates als Dispersion von Methylmethacrylat - natürlicher Kautschuk - Pffropfpolymer in einem leicht flüchtigen, organischen Lösungsmittel und Trocknen der entstandenen Schichten, um das erwähnte Lösungsmittel wieder zu entfernen,
- C) Aufbringen eines flüssigen Polymerurethan-Reaktionsgemisches auf die erwähnte beschichtete Substratoberfläche,

D) Vulkanisieren des erwähnten Reaktionsgemisches, um eine Zusammensetzung von Polyurethan, verbunden mit vulkanisiertem Gummisubstrat, durch die genannte Schicht zu bilden.

In weiterer Übereinstimmung mit dieser Erfindung ist eine Zusammensetzung vorgesehen, die Polyurethan, gebunden an vulkanisierten Gummi, hergestellt durch solch eine Methode, enthält.

Das Methylmethacrylat-natürlicher Kautschuk-Pffropfpolymer kann als ein Pffropfpolymer beschrieben werden, daß Methylmethacrylat aufgepfropft auf natürlichen Kautschuk in einem Molverhältnis im Bereich von etwa 0,25/1 bis etwa 1,5/1, vorzugsweise von etwa 0,4/1 bis etwa 1/1 (Methylmethacrylat zu natürlichem Kautschuk) enthält.

Das Pffropfpolymer kann typischer Weise zubereitet werden, indem man Methylmethacrylat-Monomer in wäßriger Latex von natürlichem Kautschuk in der Gegenwart eines Peroxid-Initiators über freie Radikale polymerisiert.

Es ist wichtig, hervorzuheben, daß das vulkanisierte Gummisubstrat auch übliche Gummibildungsbestandteile einschließlich Ruß, Industrieöl, Zinkoxid, ein Stearat, wie Zinkstearat, Schwefel und Antidegradationsmittel enthält.

Es ist wichtig, daß die Oberfläche des schwefelvulkanisierten Gummisubstrats vor der Aufbringung der Pffropfpolymerlösung gereinigt wird, um Oberflächenöle und andere Fremdsubstanzen, die auftreten können, zu entfernen. Der Zweck ist es, eine reine, blanke Gummioberfläche im wesentlichen frei von charakteristischen Oberflächenölen und anderen Verunreinigungen zu erhalten.

Die Reinigung der Oberfläche des vulkanisierten Gummis kann mit verschiedenen Mitteln, wie einem organischen Lösungsmittel, einer Wäsche mit wäßriger Seifenlösung, Abreiben oder einer Kombination dieser Mittel, durchgeführt werden. Wenn die Methode mit dem organischen Lösungsmittel oder mit der wäßrigen Seifenlösung benutzt wird, wird die behandelte Oberfläche vor Aufbringung der Pffropfpolymerlösung getrocknet. Das Abreiben der Gummioberfläche kann auf mehrere Arten durchgeführt werden, wie durch Polieren mit einem Drahtspeichenrad, mit abtragender Schleifscheibe oder mit Sandstrahlbehandlung, um einen Teil der Oberfläche abzureiben, um sie sowohl rein als auch aufgeraut zu hinterlassen. Eine aufgeraute Gummioberfläche neigt zweifellos dazu, das Verbessern der Bindung bei der Anwendung der Erfindung zu fördern.

Bei der Anwendung wird die Oberfläche üblicherweise erst abgerieben, wie z. B. durch Polieren, und dann mit

einem organischen Lösungsmittel gespült. Charakteristischer Weise können solche Lösungsmittel z. B. Methylenchlorid oder Methyläthylketon sein. All das sind für den Fachmann gut bekannte Methoden zur Reinigung von Oberflächen vulkanisierten Gummis.

Eine besondere Anwendung dieser Erfindung ist die Herstellung eines Reifens, der eine Polyurethankarkasse, aufgebracht auf eine Lauffläche aus vulkanisiertem Gummi, hat. Für einen solchen Reifen wird die Gummilauffläche erst vorgeformt und als Ringelement vulkanisiert, das ein äußerer, in Umfangsrichtung liegender Teil eines Reifens werden soll.

Für solch eine Anwendung wird eine Zusammensetzung in Form eines Reifens durch folgende Schritte hergestellt:

A) Schaffen einer Reifenlauffläche aus vulkanisiertem Gummi, zusammengesetzt aus einem äußeren Gummilauffächenteil und einem inneren, ungeschützten Gummiteil,

B) Reinigung der Innenoberfläche des inneren Lauffächenteiles,

C) Aufbringen von mindestens einer Schicht auf die gereinigte, innere Laufflächenoberfläche aus einer Dispersion von Methylmethacrylat-Naturkautschuk-Pfropfpolymer in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel und Trocknen der entstandenen Schicht,

D) Aufbringen eines flüssigen Polyurethan-Reaktionsgemisches auf die beschichtete Oberfläche in einer formgebenden Umgebung, die die Form der gewünschten Reifenkarkasse hat,

E) Vulkanisieren des Reaktionsgemisches in der formgebenden Umgebung, um die Zusammensetzung zu erlangen, nämlich die Polyurethanreifenkarkasse gebunden an die Lauffläche aus vulkanisiertem Gummi durch die erwähnte aufgebraute Schicht.

Weiters wird gemäß der Erfindung ein Reifen geschaffen, der eine Lauffläche aus Polyurethan aufweist, der mit einer ausgehärteten Gummikarkasse gemäß dieses Verfahrens verbunden ist.

In Anwendung dieser Erfindung wird es bevorzugt, daß der innere Gummiteil der Lauffläche mit einem eingebetteten, gewebten Textilstoff gewebeverstärkt ist, wie z. B. einem Reifen-Kordgewebe. Solch ein Gewebe kann aus verschiedenen Filamenten und/oder Fäden bestehen, wie z. B. Polyester, Nylon, Aramid, Glas und Metall, wie Stahl. Der hauptsächliche Zweck solch einer Verstärkung ist die Beschränkung der Aufnahme des Durchmessers der Lauffläche während ihres Gebrauchs als eine Komponente für die entstehende Reifenzusammensetzung, und im allgemeinen die Vergrößerung der Festigkeit der Laufflächenstruktur.

Eine zusätzliche Anwendung dieser Erfindung ist die Herstellung einer Zusammensetzung, wie eines Reifens, der eine Polyurethanlauffläche hat, die in Umfangsrichtung liegend auf der Außenseite der Reifenkarkasse aus vulkanisiertem Gummi aufgebracht ist.

Bei einer derartigen Anwendung wird eine Zusammensetzung in Form eines Reifens durch folgende Schritte hergestellt:

A) Schaffen einer toroidal geformten, vulkanisierten Gummireifenkarkasse, wobei genannte Karkasse einen in Umfangsrichtung liegenden, äußeren, ungeschützten Gummiteil hat,

B) Reinigung der äußeren, ungeschützten Oberfläche des äußeren Gummiteiles der Karkasse,

C) Aufbringen mindestens einer Schicht auf die gereinigte, äußere Karkassenoberfläche in Form einer Dispersion von Methylmethacrylat-Naturkautschuk-Pfropfpolymer in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und Trocknen der entstandenen Schicht,

D) Aufbringen eines flüssigen Polyurethan-Reaktionsgemisches auf die beschichtete Oberfläche der Karkasse in einer formgebenden Umgebung, die die Form der gewünschten Reifenlauffläche hat,

E) Vulkanisieren des Reaktionsgemisches in formgebender Umgebung, um die Zusammensetzung in Form einer Polyurethanlauffläche, gebunden an eine Gummireifenkarkasse durch die aufgebraute Schicht, herzustellen.

In der Praxis kann oft der Wunsch bestehen, daß die Ränder der Lauffläche sich über einen Teil der Seitenwand der Karkasse, die an die Lauffläche angrenzt, erstrecken.

In weiterer Übereinstimmung mit dieser Erfindung wird ein Reifen erzeugt, der eine Polyurethankarkasse enthält, die an eine vulkanisierte Gummilauffläche, hergestellt übereinstimmend mit so einer Methode, gebunden ist.

Der Gebrauch dieser Erfindung wird als besonders anwendbar bei der Herstellung von Reifen beschrieben. Solche Reifen werden aus einer äußeren, in Umfangsrichtung liegenden Lauffläche und einer Karkasse aufgebaut, beschrieben. Wie für den Fachmann gut bekannt sein und bemerkt wird, ist der äußere Teil der Lauffläche für Flächenkontakt geeignet, wie z. B. Grundkontakt, ihr innerer Teil ist zur Karkasse hin gerichtet, die als Stütze für die Lauffläche dient, und schließt an sie an. Die Karkasse kann aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt sein und kann Verstärkungen, wie Gewebeverstärkungen enthalten.

Die Reifenkarkasse wird als allgemein toroidal geformt bezeichnet, was die herkömmliche Form eines Reifens ist, und soll die typische offene Toroidreifenkarkassenkonfiguration umfassen.

In der Anwendung dieser Erfindung wird das Pfropfpolymer auf das gereinigte vulkanisierte Gummisubstrat als Dispersion in einem organischen Verdünnungsmittel aufgebracht. Es ist klar, daß ein Teil des Pfropfpolymer sich im Verbindungsmittel lösen kann und so mit diesem eine Lösung bildet. Der Ausdruck "Dispersion" soll die Dispersion des Pfropfpolymer in dem Verdünnungsmittel, das auch das Pfropfpolymer in Form einer Lösung enthält und einschließt, beschreiben. Zu diesem Zweck können verschiedene organische Verdünnungsmittel benutzt werden, ob zwar es als Einschränkung bevorzugt wird, daß derartige Lösungsmittel nicht unnötig oder

übermäßig die vulkanisierte Gummioberfläche beschädigen. Aus diesem Grund sind Materialien wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran meistens nicht erwünscht. Das Pffropfpolymer selbst ist in vielen Verdünnungs- oder Lösungsmitteln verhältnismäßig unlöslich, so daß es zweckmäßig als Dispersion in einem organischen Verdünnungsmittel, wie z. B. in einer Mischung aus Toluol und Methylketon aufgetragen werden kann. Eine solche Mischung kann auch eine kleine Menge (3 Gew.%) Trichloräthan enthalten, um die Oberflächenbenetzung zu unterstützen.

Die Pffropfpolymerdispersion und/oder die Lösung kann auf die vulkanisierte Gummioberfläche bei Umgebungsbedingungen (20 °C - 30 °C) eingebracht werden, obwohl es manchmal bevorzugt wird, daß die vulkanisierte Gummioberfläche eine Temperatur in der Größenordnung von etwa 50 °C bis etwa 95 °C hat, um die Verdampfungsrates des Verdünnungsmittels des Lösungsmittels zu vergrößern.

Obwohl eine Schicht der Pffropfpolymerlösung aufgetragen werden kann, da jede Aufbringung bezeichnend eine sehr dünne Schicht erzeugt, wird normalerweise gewünscht, daß 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Schichten aufgetragen werden, mit dem Zweck, eine gute Deckfähigkeit der Gummioberfläche zu erlangen.

In der Anwendung wird bevorzugt, daß jede einzelne Pffropfpolymer-Schicht getrocknet wird, bevor eine andere Schicht eingebracht wird. Man glaubt, daß die tatsächliche, endgültig erzielte Klebebindung durch eine solche Behandlungsweise begünstigt wird.

Charakteristisch Weise wird eine Schicht von ungefähr 25,4 bis 76,2 µm des Pffropfpolymer auf der vulkanisierten Gummioberfläche eingebracht. Die eingebrachte Menge wird nicht als besonders kritisch betrachtet; es muß jedoch betont werden, daß die Beschichtung dünn ist, aber trotzdem angemessen die Gummioberfläche bedeckt.

Die Pffropfpolymerbeschichtung kann bei Raumtemperatur, wie bei etwa 20 °C bis etwa 30 °C getrocknet werden, obwohl es manchmal wünschenswerter sein kann, die Beschichtung bei einer Temperatur von etwa 70 °C bis etwa 100 °C in einem Heißluftofen zu trocknen, um die Trockenzeit zu reduzieren.

Das Polyurethanreaktionsgemisch wird auf die beschichtete, vulkanisierte Gummioberfläche als Flüssigkeit unter formenden Umgebungsbedingungen eingebracht. Es wird bevorzugt, daß die beschichtete Gummioberfläche etwa 30 bis 100 °C hat. Das Reaktionsgemisch ist anfänglich flüssig, weil die Reaktionsteilnehmer so gewählt sind, daß das Gemisch eine flüssige Form hat.

Mit dem Ausdruck formende Umgebungsbedingungen ist gemeint, daß das flüssige Gemisch in einem Behälter eingebracht wird, das eine Form passend für den gewünschten Artikel hat, der nach Vulkanisieren des flüssigen Gemisches erhalten wird, um ein festes Material herzustellen, wie eine Reifenkarkasse, Reifenauflagefläche oder andere gewünschte Artikel, wie Industrieprodukte. Bei der formenden Umgebung wird berücksichtigt, daß es oft wünschenswert sein könnte, erst das vulkanisierte Gummisubstrat, wie vulkanisierte Gummikarkasse oder vulkanisierte Gummiauflagefläche, in eine passende Form zu geben, der dann das flüssige Reaktionsgemisch zugeführt wird.

Das flüssige Reaktionsgemisch wird dann bei einer passenden Temperatur, wie Raumtemperatur oder Umgebungstemperatur (20 bis 30 °C) oder einer Temperatur in der Größenordnung von etwa 20 °C bis etwa 130 °C, vulkanisiert, obwohl sie vorzugsweise bei einer Temperatur in der Höhe von etwa 80 °C bis etwa 120 °C vulkanisiert wird.

Es ist wichtig, hervorzuheben, daß das Polyurethan gegen das mit Pffropfpolymer beschichtete, vulkanisierte Gummisubstrat vulkanisiert wird, um den Bindungseffekt zu erreichen.

Der Grad der tatsächlichen Bindung wurde in einem Laborverfahren getestet. In so einem Verfahren werden Testproben, wie Lamine aus Schichten von 15 cm x 2,5 cm Polyurethan (1,3 cm dick) und vulkanisiertem Gummi (0,3 cm bis 0,6 cm dick) durch die eingebrachten Beschichtungen gemäß den Methoden dieser Erfindung verbunden. Die Proben werden bei einer Reihe von Temperaturen, einschließlich 25 °C und 121 °C, mit einem 180° Schältest getestet, in dem die Schichten aus Polyurethan und vulkanisiertem Gummi mit einem Instrontester mit einer Spitzengeschwindigkeit von 5,08 cm/min auseinander gezogen werden, und die Kraft, die benötigt wird, um sie auseinander zu ziehen, wird gemessen und beobachtet.

In Übereinstimmung mit der Anwendung der Erfindung sind solche Lamine aus Polyurethan auf vulkanisiertem Gummi charakteristisch Weise so beschaffen, daß sie eine Bindungskraft im Bereich von etwa 1,4 kN/m bis mindestens etwa 2,1 kN/m bei 25 °C und im Bereich von etwa 0,7 bis mindestens etwa 1,4 kN/m bei etwa 120 °C gemäß diesem Test haben, wobei es etwas von der Art des Gummis und des Polyurethans und den Eigenschaften der dazwischenliegenden Beschichtungen abhängt.

Eine bedeutende, beobachtete Eigenschaft war, daß das Gummisubstrat selbst zu zerreißen neigt, statt der Polyurethan-Gummi-Zwischenschicht, was die Beständigkeit der bindenden Zwischenschicht gegen Versagen durch Schub demonstriert.

In der Anwendung dieser Erfindung kann die vulkanisierte Gummisubstratoberfläche, auf die die folgenden Schichten aufgetragen werden und das Polyurethan aufgeklebt wird, z. B. aus verschiedenen vulkanisierten Gummiarten bestehen, wie z. B. jene, die zumindest einen natürlichen Kautschuk, synthetisches Cis-1,4-Polyisopren, Cis-1,4-Polybutadien, Styrol/Butadien Copolymer, Butyl-, Chlorbutyl-, Brombutyl- und EPDM-Gummi umfassen, wobei verstanden werden muß, daß solche Gummiarten mit typischen Gummibestandteilen versetzt sind, die normaler Weise Ruß, Zinkoxid, Stearat, Schwefel, Beschleuniger und Gummi-Industrieöl enthalten. Andere Zusätze können auch verwendet werden, wie z. B. verschiedene

Antidegradantien, Farbstoffe und andere konventionelle Bestandteile. Es ist normaler Weise erwünscht, daß nur eine minimale Menge Öl, wenn überhaupt, im vulkanisierten Gummi enthalten ist, um eine bessere Bindung zu erzielen.

In der Anwendung der Erfindung wird das Polyurethanreaktionsgemisch gemäß den Methoden, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt. Verschiedene Rezepte für Polyurethanreaktionsgemische können benutzt werden, wobei es darauf ankommt, welche Eigenschaften bei dem vulkanisierten Polyurethan gewünscht werden. Für diese Erfindung soll der Ausdruck "Polyurethan" auch Polyharnstoffurethane einschließen.

Z. B. kann ein Polyurethanreaktionsgemisch zusammengesetzt sein aus (i) einem Prepolymer aus mindestens einem Polyisocyanat, das einen durchschnittlichen NCO-Gehalt von etwa 2,1 bis etwa 2,5 hat, und einem Polymerpolyol, ausgewählt aus zumindest einem von Polyesterpolyol, Polyätherpolyol und Polybutadienpolyol, die eine durchschnittliche Hydroxylaktivität von etwa 2 bis etwa 3 und ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 2000 bis etwa 4000 haben, wobei das NCO-/OH-Verhältnis im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,5 liegt, und aus (ii) einem Vulkanisationsmittel für das erwähnte Prepolymer, ausgewählt aus mindestens einem Diamin, vorzugsweise ein primäres Diamin, wie z. B. Methylendianilin, ein Natriumchlorid-Komplex mit 4,4'-Methyldianilin in Diäthylphthalat, Diäthyl-2,4-diamin, Trimethylen-glykol-di-para-amino-benzoat und Metaphenyldiamin oder ein monomerisches Diol, wie z. B. Äthylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Hydroxyäthylhydroquinon und Trimethylolpropan. Ein Polycarprolacton, abgeleitet von einem Caprolacton, und eine kleine Menge diglyciden Äthers hat man als besonders nützliches Polyesterpolyol erkannt.

Das Verhältnis von Primäramingruppen der Diamin- oder Hydroxylgruppen des monomerischen Diols zum Überschuß von NCO-Gruppen gegenüber OH-Gruppen des Prepolymers ist typischer Weise im Bereich von etwa 0,75/1 bis etwa 0,95/1.

Repräsentative Beispiele von verschiedenen Diisocyanaten können z. B. 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,10-Decamethylen-diisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexyldiisocyanat), 1,5-Tetrahydronaphthalendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, die 1,4- und 2,6-Toluoldiisocyanate, m-Phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, hydriertes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-phenyldiisocyanat, sowie auch das Polyalkylen-Polyarylen-isocyanat, auf das insbesondere in der US-PS 2 683 730 hingewiesen ist, umfassen.

Gegebenenfalls kann das Polyurethan mit verschiedenen Füllmitteln versetzt werden, um seine physikalischen Eigenschaften zu erhöhen. Auf diese Art kann das vulkanisierte Polyurethan von etwa 5 bis etwa 100 Gewichtsprozent der typischen, besonderen gummiverstärkenden Füllmittel enthalten, wie Ruß, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumkarbonat, Füllton, Siliciumoxide und Farbstoffe.

Die Reifen können pneumatisch sein, wenn man den Innenluftdruck als Halt für die Reifenstruktur benutzt, halbpneumatisch, wenn der Innluftdruck für einen teilweisen Halt benutzt wird, obwohl für den Halt in erster Linie auf die reifeneigene Struktur vertraut wird, oder der Reifen kann voll sein, so wie für die industrielle Reifenanwendung.

Die Anwendung dieser Erfindung wird weiters anhand des folgenden Beispiels aufgezeigt, das dazu bestimmt ist, mehr repräsentativ als beschränkend in bezug auf den Umfang der Erfindung zu sein.

Beispiel

Eine Oberfläche einer im wesentlichen quadratischen, mit Schwefel vulkanisierten Platte, die eine Breite und eine Länge von etwa 20 cm und eine Dicke von etwa 1,3 cm hat, wurde hergestellt, indem die hergestellte Oberfläche geschliffen, um seine äußere Oberfläche wegzureiben, dann mit Methyläthylketon gewaschen und zuletzt mit Chlorwasser gespült und getrocknet wurde.

Die vulkanisierte Gummiplatte war aus einer Mischung aus natürlichem Gummi und Styrol/Butadien Gummi hergestellt, der mit Zuschlägen, einschließend Ruß, Gummi-Industrieöl, Zinkoxid, Zinkstearat, Stearinsäure, Schwefel, Beschleuniger und Antidegradantien, versehen war.

Die Gummiplatte wurde auf etwa 95 °C erhitzt. Auf die gereinigte und erhitzte Oberfläche der Gummiplatte wurde eine Schicht aufgebracht, aus einer Dispersion von einem Methylmethacrylat-Naturkautschuk-Polymer, als 4,8 % Feststoff in einer 50/50 Mischung von Toluol und Methyläthylketon. Das Pfropfpolymer hatte, laut Messung, eine Viskosität von etwas weniger als 2000 Poise als 7 % ige Feststoff-Mischung in Toluol und wurde hergestellt durch Freiradikalpolymerisieren von Methylmethacrylat in einem natürlichen Kautschuklatex und Überziehen des Produktes.

Die beschichtete Gummiplatte wurde in einem Heißluftofen bei 95 °C für etwa eine Stunde gegeben.

Ein flüssiges Polyurethanreaktionsgemisch wurde auf die heiße Oberfläche der beschichteten Gummiplatte gegossen und über Nacht (etwas 12 Stunden) in einem Heißluftofen bei 120 °C vulkanisiert. Das Polyurethanreaktionsgemisch war am Ende ein Gemisch aus einer Spur weniger als einer stöchiometrischen Menge von vulkanisierendem Diol und einem Isocyanat mit Polyurethanprepolymer aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und einem Polyesterpolyol (erhalten aus Mondur F-242 von Mobay Chemical Corp.).

Die entstandene, beschichtete Platte wurde in 1 inch breite Streifen geschnitten und Tests für Bindestärke des Polyurethans zu dem Gummi (durch die Pfropfpolymerbeschichtung) mit der zuvor beschriebenen Prozedur

unterworfen.

Die gemessene Bindungsstärke war etwa 3,5 kN/m bei etwa 23 °C und etwa 1,2 kN/m bei 121 °C. Es ist wichtig, hervorzuheben, daß ein Zerreißen des vorliegende Gummisubstrates während des Tests aufgetreten ist, was auf eine hohe Scheerfestigkeit der Bindung hinweist.

5 Dieses Beispiel zeigt, daß ein Reifen in geeigneter Weise hergestellt werden kann, bestehend aus einer Polyurethanlauffläche, gebunden an eine vulkanisierte Gummikarkasse, und ein Reifen bestehend aus einer Polyurethankarkasse, gebunden an eine vulkanisierte Gummilauffläche, wenn Methylenmethacrylat-Naturkautschuk-Pfropfpolymer als Zwischenschicht und Bindemittel zwischen dem genannten Polyurethan und der vulkanisierten Gummioberfläche verwendet wird.

10 Während gewisse repräsentative Ausführungsformen und Details gezeigt wurden, zum Zweck der Illustration der Erfindung, ist es für den Fachmann ersichtlich, daß verschiedene Veränderungen und Modifikationen dabei gemacht werden können, ohne vom Geist oder Bereich der Erfindung abzuweichen.

15

PATENTANSPRÜCHE

20

25 1. Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Körpers aus einem Polyurethan, das mit einer Fläche aus einem ausvulkanisierten Gummisubstrat verbunden ist, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:

- A) Reinigung der Oberfläche des Substrates aus vulkanisiertem Gummi,
- B) Aufbringen wenigstens einer Schicht auf die gereinigte Substratoberfläche in Form einer Dispersion von Methylmethacrylat-natürlicher Kautschuk-Pfropfpolymer in einem flüchtigen, organischen Verdünnungsmittel, und Trocknen der sich ergebenden Schicht, um das Verdünnungsmittel zu entfernen,
- 30 C) Aufbringen einer flüssigen Polyurethanreaktionsmischung auf die beschichtete Substratoberfläche,
- D) Aushärten des Reaktionsgemisches zur Bildung eines zusammengesetzten Körpers aus Polyurethan, das über die nachträglich aufgetragenen Schichten mit dem vulkanisierten Gummi verbunden ist, wobei das Pfropfpolymer durch Polymerisieren von Methylmethacrylat in einem wäßrigen Latex aus natürlichem Gummi und Abtrennung des Produktes gewonnen wird.

35

2. Zusammengesetzter Körper aus Polyurethan, das mit einem vulkanisierten Gummi verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt wird.

40 3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung eines zusammengesetzten Körpers in Form eines Reifens, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte:

- A) Bildung einer kreisförmigen Reifenlauffläche aus vulkanisiertem Gummi, die aus einem äußeren Gummilaufflächenabschnitt und einem inneren Gummiabschnitt mit einer freiliegenden, inneren Lauffläche gebildet ist,
- B) Reinigen der freiliegenden, inneren Fläche des inneren Laufflächenabschnittes,
- 45 C) Aufbringen wenigstens einer Schicht auf die gereinigte, innere Lauffläche aus einer Dispersion von Methylmethacrylat-natürlichen Gummi-Pfropfpolymer in einem flüchtigen, organischen Verdünnungsmittel, und Trocknen der sich ergebenden Schicht,
- D) Aufbringen einer flüssigen Polyurethanreaktionsmischung auf die beschichtete Fläche in einer formenden Umgebung, die die Form der gewünschten Reifenkarkasse hat,
- 50 E) Aushärten der Reaktionsmischung in der formenden Umgebung zur Bildung eines zusammengesetzten Körpers mit einer Polyurethanreifenkarkasse, die über die nacheinander aufgetragenen Schichten mit einer Lauffläche aus vulkanisiertem Gummi verbunden ist, wobei das Pfropfpolymer durch Polymerisieren von Methylmethacrylat in einem wäßrigen Latex aus natürlichem Gummi und Abtrennen des Produktes gewonnen wird.

55 4. Reifen, bei dem eine Polyurethanlauffläche mit einer Karkasse aus vulkanisiertem Gummi verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß er nach dem Verfahren des Anspruches 3 hergestellt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung eines zusammengesetzten Körpers in Form eines Reifens, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:

- 60 A) Bildung einer toroidförmigen Reifenkarkasse aus vulkanisiertem Gummi, die einen äußeren, freiliegenden Umfangsgummiabschnitt hat, der 0 bis 25 Gew.-% des Abschnittes an Gummiindustriestoff enthält,
- B) Reinigen der äußeren, freiliegenden Fläche des äußeren Gummiabschnittes der Karkasse,

- C) Aufbringen wenigstens einer Schicht auf die gereinigte, äußere Karkassenfläche in Form einer Dispersion von Methylmethacrylat-natürlichem Gummi-Pfropfpolymer in einem flüchtigen, organischen Verdünnungsmittel und Trocknen der sich ergebenden Schicht,
- 5 D) Aufbringen einer flüssigen Polyurethanreaktionsmischung auf die beschichtete Oberfläche der Karkasse in einer formenden Umgebung, die die Form der gewünschten Reifenlauffläche hat,
- E) Aushärten der Reaktionsmischung in der formenden Umgebung, um einen zusammengesetzten Körper zu bilden, bei dem eine Polyurethanlauffläche über nacheinander aufgebrachte Schichten mit einer Reifenkarkasse aus vulkanisiertem Gummi verbunden ist, wobei das Propfpolymer durch Polymerisieren von Methylmethacrylat in einem wäßrigen Latex aus natürlichem Gummi und Abtrennen des Produktes gewonnen ist.
- 10 6. Reifen mit einer Polyurethankarkasse, die mit einer Lauffläche aus vulkanisiertem Gummi verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß er nach dem Verfahren des Anspruches 5 hergestellt ist.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fläche aus vulkanisiertem Gummi auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 95 °C vor Aufbringen der Propfpolymerdispersion erwärmt wird, wobei die Dispersion in Form von 2 bis 5 Schichten aufgebracht wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Substratfläche aus einem vulkanisiertem Gummi besteht, der wenigstens ein natürlicher Gummi, synthetisches cis 1,4-Polyisopren, cis 1,4-Polybutadien, Styrol/Butadien-copolymer, Butylgummi, Chlorbutylgummi, Brombutylgummi und EPDM-Gummi mit Ruß, Zinkoxid, Stearat und Gummiindustrieöl ist.