

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1598/91

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C08J 5/12

(22) Anmeldetag: 13. 8.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1995

(45) Ausgabetag: 25. 7.1996

(30) Priorität:

14. 8.1990 DE 4025776 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP 061627A2 EP 204161A2 US 4786657A

(73) Patentinhaber:

THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR  
INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE  
D-8031 SEEFELD (DE).

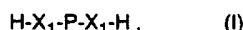
(72) Erfinder:

ELLRICH KLAUS DR.  
WÖRTHSEE (DE).  
GASSER OSWALD DR.  
SEEFELD (DE).  
GUGGENBERGER RAINER DR.  
HERRSCHING (DE).  
LECHNER GÜNTHER DR.  
FRIEDING (DE).  
WANKE ERICH DR.  
KAUFERING (DE).

(54) VERWENDUNG EINER HÄRTBAREN MASSE

(57) Vorgeschlagen wird die Verwendung einer härtbaren Masse als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen aus Polycarbonat mit Körpern oder Flächen aus Polycarbonat oder aus anderen Werkstoffen, enthaltend - 20 bis 85 Gew.-% eines Prepolymers, das erhältlich ist durch Umsetzung

(A) eines Polyether-Diamins der Formel



worin  $X_1$  NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und der Polyether P mindestens teilweise aus Polytetrahydrofuran-Einheiten besteht,

(B) mit einem Diisocyanat der Formel



worin  $A_1$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet,

(C) und mit einem monomeren, hydroxy- und/oder aminofunktionellen Derivat der Acryl- und/oder Methacrylsäure der Formel

worin

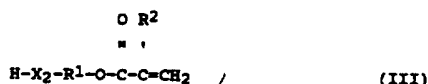
$X_2$  O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

$R^1$  eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylengruppe und

$R^2$  H oder  $C_3$  ist,

- ein Härtersystem

- sowie ggf. Adhäsionsverbesserer, Polymerisationsinhibitoren und übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, vorzugsweise als Klebstoffe, Abdichtmassen oder Einbettmassen.



Die Erfindung betrifft die Verwendung einer härtbaren Masse als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen aus Polycarbonat mit Körpern oder Flächen aus Polycarbonat oder aus anderen Werkstoffen, vorzugsweise als Klebstoffe, Abdichtmassen oder Einbettmassen.

Die Verwendung neuer Werkstoffe unterschiedlicher Art in der industriellen Fertigung erfordert in steigendem Umfang den Einsatz von Kleb- und Dichtstoffen bei der Verbindung von aus diesen Werkstoffen bestehenden Teilen. Die Vorteile der Fügetechnik werden aber oft durch unzulängliche Materialeigenschaften der als Kleb- und Dichtstoffe verwendeten Polymere geschmälert. Besonders kritisch sind z.B. die Lagerstabilität der Klebstoffe sowie die Verwitterungsbeständigkeit und das Langzeitverhalten des Verbindungsmaterials in der Klebefuge. Insbesondere lassen sich Kunststoffe mit anderen Werkstoffen wie z.B. Metall, Glas, Keramik und dergleichen hinsichtlich der Lagerstabilität, der Verwitterungsbeständigkeit und des Langzeitverhaltens oft nur ungenügend verbinden. So besteht beispielsweise ein seit langem unbefriedigtes Bedürfnis nach einem Klebstoff, mit dem sich Polycarbonate mit anderen Werkstoffen auf Dauer und in jeder Hinsicht befriedigend verbinden lassen.

Aus der DE-OS 23 24 822 sind photopolymerisierbare Polymere bekannt, die durch Umsetzung eines organischen Di- oder Polyisocyanats mit einem Acrylat oder Methacrylat erhältlich sind, deren Esterkomponente eine Hydroxyl- oder Aminogruppe aufweist. Durch (Poly)Addition des Acrylats an Diisocyanatgruppen entstehen Oligomere, die Urethan- und/oder Ureidgruppen aufweisen. Aus diesen bekannten Verbindungen lassen sich durch Zusatz von Polymerisationsinitiatoren, Beschleunigern, Inhibitoren, Verdünnungsmitteln, Verdickungsmitteln, anderen Mitteln zur Einstellung der Viskosität, Weichmachern und dergleichen, radikalisch aushärtbare Massen herstellen, die als UV-härtbare Klebstoffe Verwendung finden. Diese bekannten Klebstoffe besitzen aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit auch bei sorgfältiger Dunkellagerung nur eine unzureichende Lagerstabilität. Die sehr schnelle Aushärtung unter UV-Bestrahlung führt zu harten und spröden Polymerisaten, die beim Verkleben verschiedenartiger Materialien den auftretenden Temperaturwechselspannungen nicht in genügendem Maße standhalten. Außerdem verbleiben durch die ausgeprägte Sauerstoffinhibierung (Abfangen freier Radikale durch Sauerstoffmoleküle der Luft) unerwünschte Schmier-

schichten auf der Oberfläche der gehärteten Polymerisate. In der DE-AS 17 45 063 sind unter anaeroben Bedingungen rasch härtende Abdichtungsmassen beschrieben, die aus den gleichen oder sehr ähnlich aufgebauten Monomeren, wie sie aus der DE-OS 23 24 822 bekannt sind, durch Poly(Addition) von hydroxy- und aminofunktionellen Acrylaten an Polyisocyanate erhältlich sind. Insbesondere wenn sie in dickeren Schichten verarbeitet werden, sind diese Abdichtungsmassen nach der Aushärtung häufig zu hart und daher spröde und haften nur ungenügend auf den zu verbindenden bzw. abzudichtenden Substraten.

In der DE-OS 26 10 423 wird ein härtbares Klebe- und Versiegelungsmittel aus einem polymerisierbaren Produkt beschrieben, welches durch Umsetzung eines

(a) Poly-(alkylen)-etherpolyols, vorzugsweise eines Glykols, mit  
(b) entweder  
(i) mindestens einem molaren Äquivalent eines Reaktionsproduktes aus: mindestens einem molaren Äquivalent eines aromatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats und einem aromatischen oder cycloaliphatischen Polyol oder Polyamin  
oder

(ii) mindestens einem molaren Äquivalent eines aromatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanats, wobei das Produkt aus (a) und (b) (i) oder aus (a) und (b) (ii) anschließend mit mindestens einem molaren Äquivalent eines Acrylsäure- oder Methacrylsäurehydroxyalkyls oder Aminoalkylesters umgesetzt worden ist, entsteht.

Die US-PS 4 133 723 beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung, die aus mindestens einem ungesättigten Urethanharz besteht, das durch Umsetzung von mindestens einem Polyalkylenoxidpolyol und organischen Isocyanaten erhalten wird.

Den nach beiden Vorschlägen hergestellten Prepolymeren aus Polyolen und insbesondere Poly(alkylen)-etherglykolen und organischen Isocyanaten, insbesondere aromatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten ist gemeinsam, daß sie relativ spröde Massen ergeben, die außerdem zur Verfärbung neigen.

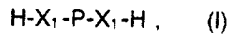
Weiterhin erreicht man durch die Verwendung der nach diesen Vorschlägen hergestellten Prepolymere in Kleb- und Versiegelungsmassen nur relativ geringe Zugscherfestigkeiten der Verklebungen und niedrige Haftfestigkeiten an Polycarbonat-Substraten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Prepolymere und daraus hergestellte härtbare Massen bereitzustellen und zu verwenden, die die Herstellung fester und dauerhafter Verklebungen ermöglichen und durch verbesserte Flexibilität, Elastizität und Dehnbarkeit der Polymerisate in ausgehärtetem Zustand eine verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber anderen mechanischen Spannungen aufweisen. Die polymerisierbaren Massen sollen auch als Abdichtungsmaterial verwen-

det werden können, sollen sich schnell und materialschonend härten lassen und möglichst schrumpffrei polymerisieren. In ausgehärtetem Zustand sollen die Massen gegenüber Lösungsmitteln möglichst inert sein, um auch dauerhafte nichtquellende Dichtungen oder Verklebungen zu ermöglichen. Die mit den Massen zu verbindenden Substrate sollen weder chemisch noch durch den Härtungsmechanismus negativ beeinflusst werden. Schließlich liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirksames Mittel für die dauerhafte Fügung und Verklebung von Polycarbonaten zu schaffen.

Erfindungsgemäß werden härtbare Massen verwendet, enthaltend

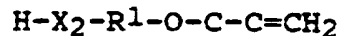
- 20 bis 85 Gew.-% eines Prepolymers, das erhältlich ist durch Umsetzung  
(A) eines Polyether-Diamins der Formel



worin  $\text{X}_1$  NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und der Polyether P mindestens teilweise aus Polytetrahydrofuran-Einheiten besteht,  
(B) mit einem Diisocyanat der Formel



worin  $\text{A}_1$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet,  
(C) und mit einem monomeren, hydroxy- und/oder aminofunktionellen Derivat der Acryl- und/oder Methacrylsäure der Formel



(III)

worin

- $\text{X}_2$  O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,
- $\text{R}^1$  eine  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe und
- $\text{R}^2$  H oder  $\text{CH}_3$  ist,

- ein Härtersystem
- sowie ggf. Adhäsionsverbesserer, Polymerisationsinhibitoren und übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die EP-A2-0 204 161 betrifft eine UV-härtbare flüssige Beschichtungszusammensetzung, die zur Herstellung einer schützenden Ummantelung optischer Glasfasern verwendet wird und im wesentlichen aus einem linearen, endständige Acrylatgruppen aufweisenden Polyurethanoligomer besteht. Diese Polyurethanoligomere mit endständigen Acrylatgruppen werden hergestellt aus (a) einem Polyoxyalkylen-Diamin, d.h. einem Polyetherdiamin, (b) einem Diisocyanat und (c) einem Monoacrylat. Die Oligomere enthalten sowohl Urethangruppen als auch Harnstoffgruppen in ihrem Molekül.

Die bei optischen Glasfasern auftretenden Probleme (Schutz der Fasern gegen Abrieb, Beeinträchtigung der Lichtleitfähigkeit bei Temperaturwechseln, Brechungsindex und dergleichen) spielen beim Fügen und Verkleben von Polycarbonat-Körpern oder -Flächen mit Körpern oder Flächen, die entweder ebenfalls aus Polycarbonat oder aus einem anderen Werkstoff bestehen, ersichtlich keine Rolle. Es war deshalb für den Fachmann überraschend, daß sich gerade solche härtbaren Massen der in Rede stehenden Zusammensetzung besonders gut zum Fügen und Verkleben von Polycarbonat-Körpern oder -Flächen eignen.

Aus der US-PS 4 786 657 sind vernetzbare Polyurethane bzw. Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymere oder Mischpolymerisate bekannt, die aus (a) einem Makrodiamin, (b) einem Diisocyanat und (c) einem monomeren Acrylat oder Methacrylat erhältlich sind, wobei das Acrylat oder Methacrylat jedoch ausschließlich entweder 2-Glycerylacrylat oder 2-Glycerylmethacrylat der in dem US-Patent angegebenen Formel I ist.

Die Polyurethane des US-Patents werden als Bindemittel für magnetische Aufzeichnungsmedien, als Biomaterialien, z.B. für Kontaktlinsen, als kratzfeste Überzüge für Möbel oder Autos oder als atmungsaktive Membranen eingesetzt. Eine Verwendung als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen, insbesondere aus Polycarbonat, ist dagegen nicht beschrieben.

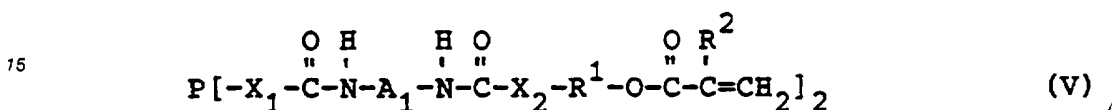
Aus der EP-A2-0 061 627 sind urethangruppenhaltige Polyamine auf Polyetherbasis bekannt, wobei zunächst Polyalkylenetherpolyole mit niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und Polyisocyanaten

zu isocyanatgruppenhaltigen Preopolymeren umgesetzt werden, welche anschließend in wäßrig-alkalischer Lösung zu den entsprechenden Carbamaten umgesetzt werden, aus denen dann die gewünschten Polyamine unter Abspaltung von Kohlendioxid freigesetzt werden. Die erste Komponente, nämlich die Polyalkylenetherpolyole, enthalten 1 bis 60 Gew.-% an Pfcopolymerisaten aus ungesättigten Monomeren, nämlich

5 vorzugsweise Polyacrylnitril, Polystyrol, Polymethacrylsäurealkylester.

Die in EP 61 627 beschriebenen Polymer-Polyetherpolyamine werden vorzugsweise als Reaktionspartner für Polyisocyanate bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere Polyurethanschäumen, eingesetzt. Dagegen ist die erfindungsgemäße Verwendung nicht erwähnt.

10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Prepolymere, die durch Umsetzung der Komponenten (A), (B), (C) im Verhältnis A:B:C = 1:2:2 erhältlich sind. Diese bevorzugten Prepolymere entsprechen der Formel (V):

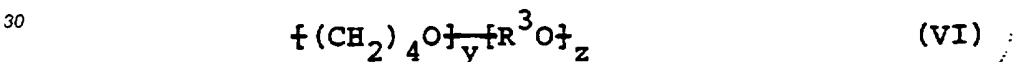


worin P, A<sub>1</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

20 Als Komponente (A) wird erfindungsgemäß vorzugsweise ein Polyether-Diamin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 20000 verwendet. Bei dem bifunktionellen Polyether-Diamin kann es sich um ein Homopolymerisat, um ein Blockcopolymerisat oder um ein Copolymerisat mit unregelmäßiger Folge der Kettenbausteine handeln. In jedem Falle muß das bifunktionelle Polyetherderivat mindestens teilweise aus Polytetrahydrofuran-Einheiten bestehen. Vorzugsweise handelt es sich um ein

25 Polytetrahydrofuran(PTHF)-Homopolymerisat mit 4 bis 200, besonders bevorzugt mit 10 bis 100, [-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O]-Einheiten (durchschnittliche Kettenlänge im Oligomer- bzw. Polymermolekül).

Wenn als Komponente (A) ein bifunktionelles Blockcopolymerisat verwendet wird, handelt es sich vorzugsweise um ein solches mit Strukturelementen der Formel



worin

35 R<sup>3</sup> ein Alkylen- oder Isoalkylenrest mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und  
y, z, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 100, vorzugsweise von 5 bis 50,

bedeuten.

Schließlich kann als Komponente (A) ein Copolymerisat aus Tetrahydrofuran und einem Alkylenoxid mit unregelmäßiger Verteilung von [(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O]- und [R<sup>3</sup>O]-Einheiten verwendet werden, wobei R<sup>3</sup> die vorstehend

40 genannten Bedeutungen besitzt und vorzugsweise ein Ethylen-, Propylen- oder Butylen-Rest ist. Die genannten Definitionen für die Komponente (A) mit der Formel (I) schließen bifunktionell-substituiertes Polytetrahydrofuran ein, bei dem die beiden Aminogruppen (-X<sub>1</sub>-H) nicht direkt an Tetramethylenoxid-Einheiten des Polyethers gebunden sind, sondern jeweils an eine weitere Alkylenoxidgruppe (-R<sup>3</sup>O-), mit

45 denen die Enden von (Poly)Tetramethylenoxid-Ketten zuvor modifiziert worden sind.

Als Komponente (A) geeignete Handelsprodukte sind z.B. Poly-THF-diamine wie PTHF-diamin 5200 und Bis-(3-Aminopropyl)-PTHF-diamin 2100 der Firma BASF.

Als Komponente (B) werden vorzugsweise solche Diisocyanate der Formel (II) verwendet, worin A<sub>1</sub> ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer oder ein gemischt aliphatisch-cycloaliphatischer oder ein

50 gemischt aromatisch-aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der gegebenenfalls mit Alkyl-, Alkoxy- und Carboxylgruppen mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder mit Halogenatomen (F, Cl, Br und I) substituiert sein kann. Besonders bevorzugt werden Diisocyanate der Formel (II) verwendet, worin A<sub>1</sub> ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Prepolymere geeignete Diisocyanate der Formel

55 (II) sind beispielsweise Ethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Nonamethyldiisocyanat, Octamethyldiisocyanat, 2-Chlorpropan-

diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 3-Heptendiisocyanat, Tetrachlorphenylendiisocyanat-1,4, trans-Phenylendiisocyanat, Phorondiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Xylylendiisocyanat, 3,3-Dimethylbiphenylendiisocyanat, Bis-(isocyanato)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decan. Besonders bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat und Trimethylhexamethylendiisocyanat verwendet.

5 Hydroxylgruppenhaltige und aminogruppenhaltige Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure, die als Komponente (C) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Prepolymere geeignet sind, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Aminoethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Amino-propylmethacrylat, Hydroxyhexylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Hydroxyoctylmethacrylat.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Prepolymere erfolgt die Umsetzung der Kompo-  
10 nenten (A), (B) und (C) bei -10 bis +100 °C, vorzugsweise bei 0 bis 20 °C. Die Umsetzung kann in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise in Dichlormethan durchgeführt werden, erfolgt vorzugsweise aber ohne Zusatz eines besonderen Lösungsmittels. Die Umsetzung kann ferner unter Verwendung von Katalysatoren, beispielsweise organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, erfolgen, kann aber auch ohne Zusatz eines Katalysators durchgeführt werden.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Prepolymere enthalten mindestens 2 bis 10 Ureidgruppen, vorzugsweise 2 bis 6. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Anzahl von 2 Ureid-Gruppen pro Molekül erwiesen.

Das Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht und der Anzahl der einem Stickstoffatom benachbarten Carbonylgruppen beträgt im erfindungsgemäßen verwendeten Prepolymer-Molekül vorzugsweise 100 bis 1000.

20 Die aus den erfindungsgemäß verwendeten Prepolymeren herstellbaren härtbaren Massen umfassen neben mindestens einem dieser Prepolymere mindestens ein mit dem Prepolymer copolymerisierbares Verdünnungsmonomer, das sowohl der Einstellung der gewünschten Viskosität als auch zur Modifizierung der Kettenlänge der Polymerisate dient, und die härtbare Masse enthält ferner ein Härtersystem für  
25 oder durch Licht induzierte Härtung sowie gegebenenfalls weitere Additive wie Adhäsionsverbesserer, Polymerisationsinhibitoren sowie weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, worunter Füllstoffe, Pigmente, Geruchsstoffe und dergleichen zu verstehen sind.

Als copolymerisierbare Verdünnungsmonomere werden vorzugsweise solche aus der Gruppe der Vinylmonomere und hydroxyfunktionellen Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise  
30 Hydroxyethylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat, ausgewählt. Als Verdünnungsmonomere können also Verbindungen verwendet werden, die gleichzeitig auch als Komponente (C) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Prepolymere eingesetzt werden können.

Daraus ergibt sich der Vorteil, daß die Komponenten (A), (B) und (C) bei der Herstellung der Prepolymere auch in der Weise miteinander umgesetzt werden können, daß die Komponente (C) im  
35 Überschuß zugesetzt wird, so daß der überschüssige Anteil des funktionellen Derivats der Acrylsäure oder Methacrylsäure mindestens teilweise in das entstehende Prepolymer einpolymerisiert und damit der Kettenverlängerung dient, mindestens zum Teil aber auch unverändert im Reaktionsgemisch verbleibt und damit als Verdünnungsmonomer dient. Bei der Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) neben dem entstandenen Prepolymer verbleibendes Vinylmonomer bzw. Acrylat/Methacrylat-Monomer braucht somit  
40 bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Prepolymers nicht abgetrennt zu werden; vielmehr kann das Reaktionsgemisch, so wie es ist, zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten härtbaren Massen verwendet und weiterverarbeitet werden.

Entsprechend der Art des gewünschten Härtungsmechanismus wird den erfindungsgemäß verwendeten hartbaren Massen ein Härtersystem zugegeben.

45 Wenn die Härtung durch radikalische Polymerisation erfolgen soll, besteht das Härtersystem aus geeigneten Initiatoren, gegebenenfalls in Verbindung mit Beschleunigern.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid und Di-p-chlorbenzoylperoxid oder Peroxyester wie tert.-Butylperoxybenzoat oder Alkylperoxide wie Bis-(tert.-butyl-peroxy)-butan und Dicumylperoxid oder Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Methyl-ethyl-  
50 keton-hydroperoxid.

Als Polymerisationsbeschleuniger werden gegebenenfalls aromatische Amine zugesetzt.

Wenn die Härtung mit Licht im ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich durchgeführt werden soll, werden den härtbaren Massen Photoinitiatoren zugesetzt.

Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise in den DE-OS 22 51 048 und 20 03 132 sowie in den  
55 US-PS 2 548 685, 2 495 987, 3 551 246 und 3 558 387 und in EP-A-0 073 413 beschrieben. Einige dieser bekannten und für die erfindungsgemäßen Zwecke geeigneten Photoinitiatoren sind Benzophenon und seine Derivate, Acyloine wie Benzoin und seine Derivate, Anthrachinone, aromatische Disulfide, vicinale Diketone und deren Derivate wie Benzil, Benzilacetale, z.B. Benzildimethylketal, Kampferchinon, Fluorenon

sowie Thioxantone, Mehrkernchinone, Acridine und Chinoxaline; ferner Trichlormethyl-s-triazine, 2-Halogenmethyl-4-styryl-1,3,4-oxadiazol-Derivate, trihalogenmethylsubstituierte Halogenoxazole sowie die in der DE-OS 33 33 450 beschriebenen Tricarbonylmethylen-Heterocyclen.

Zusätzlich zu den Photoinitiatoren können Reduktionsmittel, z.B. tertiäre Amine, zur Beschleunigung der Aushärtung der Massen zugegeben werden.

Geeignete Photoinitiatoren sind außerdem Metallcarbonyle wie  $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sowie Derivate dieser Carbonyle.

Bevorzugte Photoinitiatoren sind Acylphosphinoxidverbindungen sowie andere phosphorhaltige Verbindungen wie z.B. Dibenzoylisobutylphenyl-phosphinoxid, Dibenzoylisopropylphenyl-phosphinoxid, 2,4,6-Tri-methylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid, Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid und Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-butylphenyl-phosphinoxid.

Wenn die erfindungsgemäß verwendeten Massen durch einen anaeroben Härtungsmechanismus gehärtet werden sollen, werden als Härterssystem geeignete Aktivatoren wie Cumolhydroperoxid und geeignete Beschleuniger wie Saccharin, Methyl-p-toluidin oder N,N-Dimethylanilin in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.%, und in Gegenwart von Spuren geeigneter Metallionen, z.B. Kupferionen, zugesetzt.

Die Aushärtung der erfindungsgemäße verwendeten Massen ist auch durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, beispielsweise Elektronenstrahlen oder Gammastrahlen, möglich.

Die erfindungsgemäß verwendeten Massen können ferner auch mindestens eine Verbindung enthalten, die als Polymerisationsinhibitor wirkt. Polymerisationsinhibitoren verhindern ein vorzeitiges Gelieren der Massen und erhöhen damit deren Lagerbeständigkeit. Sie werden in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtmischung, zugesetzt. Geeignete Inhibitoren sind beispielsweise Phenole, Phenolderivate, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, die in ortho- und/oder para-Stellung alkyliert sind, beispielsweise Toluhydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresolsowie Chinone oder Hydrochinone wie p-Benzochinon, Naphthochinon und Di-tert.-butyl-p-benzochinon.

Die erfindungsgemäß verwendeten härtbaren Massen können ferner 0 bis 10 Gew.% eines Adhäsionsverbesserers enthalten. Als Adhäsionsverbesserer eignen sich freie Acryl- und Methacrylsäure, Carboxyethylacrylat, Hexaethylmethacryl-phosphat, Silane wie Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und Disilazane wie Divinyl-tetramethyldisilazan.

Eine bevorzugte härtbare Masse enthält erfindungsgemäß die folgenden Bestandteile:

20 bis 85 Gew.% Prepolymer

14,4 bis 60 Gew.% Verdünnungsmonomer

0,5 bis 10 Gew.% Adhäsionsverbesserer

0,1 bis 10 Gew.% Initiator.

Die erfindungsgemäß verwendeten härtbare Masse weist vorzugsweise eine Viskosität von 100 mPa.s bis 10000 mPa.s auf.

Die erfindungsgemäß verwendeten Massen können vorteilhaft als Klebstoffe, Abdichtmassen oder Einbettmassen, besonders vorteilhaft aber als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen aus Polycarbonat mit Körpern oder Flächen aus Polycarbonat oder aus anderen Werkstoffen verwendet werden. Die Massen besitzen nach ihrer Härtung ausgezeichnete Haftfestigkeiten auf unterschiedlichen Materialien wie Glas, Metall und Kunststoff. Überraschend hohe Haftfestigkeiten werden bei Verklebungen verschiedenartiger Substrate aus Glas, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycarbonaten erzielt. Überraschend ist ferner die erstaunlich hohe Stabilität der ausgehärteten Massen gegenüber vielen Chemikalien.

Dagegen wurde ein korrosives Verhalten der Massen gegenüber metallischen oder polymeren Stoffen nicht festgestellt. Die Verklebungen sind dauerhaft und zeigen sowohl in dünnen als auch in dicken Schichten in der Klebefuge eine hohe Elastizität des Verbindungsmaterials, weshalb die Massen auch starken mechanischen Spannungen standhalten. Die Massen besitzen eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit, und die Härtungszeiten sind äußerst kurz. Insbesondere bei photoinduzierter Radikalbildung wird eine nahezu schmierschichtfreie Härtung auch bei ungewöhnlich starken Schichtdicken festgestellt. Eine polymerisationsbedingte Schrumpfung der Massen ist dagegen kaum feststellbar.

Ohne an eine Theorie gebunden werden zu wollen, wird angenommen, daß die Summe der beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Massen in erster Linie auf der Verwendung eines bifunktionellen Polyether-Derivats bei der Herstellung der Prepolymere beruht, das ganz oder teilweise aus Polytetrahydrofuran-Einheiten besteht.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert:

Beispiel 1a) Prepolymer

In einer wasserfreien, mit Stickstoff gespülten Apparatur werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid 3,4 g (20 mMol) Hexamethyldiisocyanat vorgelegt. Anschließend werden bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C über eine Zeit von 50 Minuten 57,2 g (10 mMol) PTHF-Diamin 5200 (gefundenes Basenäquivalent: 2860), gelöst in weiteren 50 ml Methylenchlorid, zugegeben. Nach weiteren 90 Minuten Rühren werden 0,1 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die entstandene Mischung wird wiederum bei 0 bis 5 °C innerhalb von 10 Minuten mit 24,5 g (170 mMol) Hydroxypropylmethacrylat (Überschuß) versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum bei 30 °C Lösungsmittelfrei gemacht. Das entstandene Reaktionsprodukt, bestehend aus 75 Gew.% Prepolymer und 25 Gew.% nicht umgesetztem Hydroxypropylmethacrylat, wird ohne weitere Aufarbeitung zur Herstellung der härtbaren Masse verwendet.

b) Härtbare Masse

18,9 g des vorstehend erhaltenen Reaktionsprodukts werden mit 12,6 g Hydroxypropylmethacrylat, 2,63 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 0,88 g Acrylsäure sowie 0,35 g Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid zu einer homogenen flüssigen Klebstoffmasse vermischt. Diese Masse weist eine Viskosität von 3200 mPa.s (gemessen mit einem Platte-Kegel-Viskosimeter) auf und wird für die nachfolgend beschriebenen Verklebungen verwendet.

Jeweils fünf Druckscherfestigkeitsprüfkörper der Maße 20 mm x 20 mm x 5 mm werden mit Isopropanol gewaschen, anschließend mit der Klebstoffmasse bei Raumtemperatur verklebt und mit einer handelsüblichen UV-Lampe (DELO-Lux 03 der Firma DELO Kunststoffchemie GmbH & Co. KG, München-Gräfelfing) 60 Sekunden lang bestrahlt. An diesen Formkörpern werden mit einem Universalprüfgerät der Firma Zwick (Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min) die Druckscherfestigkeiten gemessen, wobei folgende Werte festgestellt wurden:

Glas/Glas	20,4 MPa
PMMA/PMMA	17,8 MPa
Polycarbonat/Polycarbonat	7,7 MPa

(Die angegebenen Meßwerte sind die aus den einzelnen Meßergebnissen gebildeten Durchschnittswerte.)

An jeweils fünf Zugfestigkeitsprüfkörpern mit den Abmessungen 26 x 6 x 2 mm (Schulterstäbchen-Meßstrecke 10 x 2 x 2 mm) werden 16,2 MPa Zugfestigkeit bei 183 % Reißdehnung gemessen (Kohäsionsriß; Abzugsgeschwindigkeit: 5 mm/min).

Vergleichsbeispiela) Prepolymer

In einer trockenen, mit Stickstoff gespülten Apparatur werden 530 g (265 mMol) Polypropylenglykol-2000 (PPG-2000) vorgelegt und mit 0,42 g Dibutylzinndilaurat versetzt. Zu dieser Mischung werden bei 40 bis 50 °C im Verlauf von 60 Minuten 89 g (530 mMol) Hexamethyldiisocyanat zugegeben, wonach über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen wird. Am folgenden Tag werden wiederum bei 40 bis 50 °C über 20 Minuten hinweg 352,4 g (2,45 mMol) Hydroxypropylmethacrylat zugegeben und nochmals über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

b) Härtbare Masse

45 g der PPG-diurethan-dimethacrylat-/Hydroxypropylmethacrylat-Mischung werden mit 3,75 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 1,25 g Acrylsäure sowie 0,5 g Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid zu einer homogenen Masse vermischt. Die Masse weist eine Viskosität von 3000 mPa.s (Platte-Kegel-Viskosimeter) auf.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden mit dieser Klebstoffmasse Druckscherfestigkeitsprüfkörper verklebt, die Masse wird gehärtet und die Zugfestigkeiten werden unter denselben Bedingungen, wie in Beispiel 1 beschrieben, ermittelt. Dabei ergaben sich folgende Durchschnittswerte:

Glas/Glas	11,8 MPa
PMMA/PMMA	13,1 MPa
Polycarbonat/Polycarbonat	0,7 MPa

5

Die gemessene Zugfestigkeit betrug 10,1 MPa bei 192 % Reißdehnung (Kohäsionsriß).

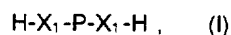
Wie der Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Beispiel und dem Vergleichsbeispiel andererseits zeigt, werden mit den erfindungsgemäß verwendeten Klebstoffmassen, insbesondere bei der Verklebung von Polycarbonat, ganz überraschend höhere Scherfestigkeiten erreicht als mit den herkömmlichen Klebstoffmassen, und zwar bei vergleichbar hohen Reißdehnungen.

10

### Patentansprüche

1. Verwendung einer härtbaren Masse als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen aus Polycarbonat mit Körpern oder Flächen aus Polycarbonat oder aus anderen Werkstoffen, enthaltend
- 20 bis 85 Gew.-% eines Prepolymers, das erhältlich ist durch Umsetzung

(A) eines Polyether-Diamins der Formel



20

worin  $\text{X}_1$  NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und der Polyether P mindestens teilweise aus Polytetrahydrofuran-Einheiten besteht,

(B) mit einem Diisocyanat der Formel

25



worin  $\text{A}_1$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet,

(C) und mit einem monomeren, hydroxy- und/oder aminofunktionellen Derivat der Acryl- und/oder Methacrylsäure der Formel

30



35



worin

40

$\text{X}_2$  O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

$\text{R}^1$  eine  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylengruppe und

$\text{R}^2$  H oder  $\text{CH}_3$  ist,

- ein Härtersystem

- sowie ggf. Adhäsionsverbesserer, Polymerisationsinhibitoren und übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

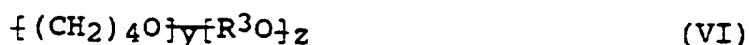
45

2. Verwendung einer härtbaren Masse nach Anspruch 1, enthaltend ein Prepolymer, das dadurch erhältlich ist, daß als Komponente (A) ein Polyether-Derivat der Formel (I) verwendet wird, worin P ein Polytetrahydrofuran-Homopolymer mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 4 bis 200  $[(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ -Einheiten ist.

50

3. Verwendung einer härtbaren Masse nach Anspruch 1, enthaltend ein Prepolymer, das dadurch erhältlich ist, daß als Komponente (A) ein Polyether-Derivat der Formel (I) verwendet wird, worin P ein Blockcopolymerisat mit Strukturelementen der Formel

55





ist, worin

$R_3$  ein Alkyl- oder Isoalkylrest mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen und  
y, z, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 100  
bedeuten.

5

4. Verwendung einer härtbaren Masse nach Anspruch 1, enthaltend ein Prepolymer, das dadurch erhältlich ist, daß als Komponente (A) ein Polyether-Derivat der Formel (I) verwendet wird, worin P ein Copolymerisat aus Tetrahydrofuran und einem Alkylendioxyd mit unregelmäßiger Verteilung von  $[(CH_2)_4O]$ - und  $[R^3O]$ -Einheiten ist, wobei  $R^3$  die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen besitzt.

10

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die härtbare Masse als copolymerisierbares Verdünnungsmonomer Hydroxyethylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat enthält.

15

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Härterssystem der härtbaren Masse einen Initiator für die radikalische Polymerisation, einen Photoinitiator oder einen Aktivator und/oder Beschleuniger für die anaerobe Härtung umfaßt.

20

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die härtbare Masse die Zusammensetzung

20 bis 85 Gew.-% Prepolymer  
14,4 bis 60 Gew.-% Verdünnungsmonomer  
0,5 bis 10 Gew.-% Adhäsionsverbesserer und  
0,1 bis 10 Gew.-% Initiator

25

sowie eine Viskosität von 100 bis 10 000 mPa·s besitzt.

30

35

40

45

50

55