



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 401 267 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1598/91

(51) Int.Cl.⁶ : 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 SEEFIELD (DE).

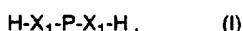
(72) Erfinder:

ELLRICH KLAUS DR.
WÖRTHSEE (DE).
GASSER OSWALD DR.
SEEFIELD (DE).
GUGGENBERGER RAINER DR.
HERRSCHING (DE).
LECHNER GÜNTHER DR.
FRIEDING (DE).
WANEK 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 X₁ 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 A₁ einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet,

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

worin

X₂ O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

R¹ eine C₂-C₄-Alkylengruppe und

R² H oder C₃ ist,

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



AT 401 267 B

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 Sauerstoffinhibition (Abfangen freier Radikale durch Sauerstoffmoleküle der Luft) unerwünschte Schmierschichten 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

- 35 (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
 - 40 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.

45 Die US-PS 4 133 723 beschreibt eine Beschichtzungszusammensetzung, 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.

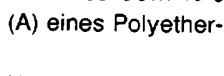
Weiterhin erreicht man durch die Verwendung der nach diesen Vorschlägen hergestellten Prepolymeren in Kleb- und Versiegelungsmassen nur relativ geringe Zugscherfestigkeiten der Verklebungen und niedrige Haftfestigkeiten an Polycarbonat-Substraten.

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-

AT 401 267 B

det werden können, sollen sich schnell und materialschonend härteten 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.

- 5 Erfindungsgemäß werden härbare Massen verwendet, enthaltend
- 20 bis 85 Gew.-% eines Prepolymers, das erhältlich ist durch Umsetzung



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,

- 15 (B) mit einem Diisocyanat der Formel



20 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



" "



30

worin

- X_2 O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,
 R^1 eine $C_2\text{-}C_4$ -Alkylengruppe und
 R^2 H oder CH_3 ist,

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

Die EP-A2-0 204 161 betrifft eine UV-härbare 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 Polyoxalkylen-Diamin, d.h. einem Polyetherdiamin, (b) einem Diisocyanat und (c) einem Monoacrylat. Die Oligomere enthalten sowohl Urethangruppen als auch Harnstoffgruppen in ihrem Molekül.

45 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 härbaren Massen der in Rede stehenden Zusammensetzung besonders gut zum Fügen und Verkleben von Polycarbonat-Körpern oder -Flächen eignen.

50 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.

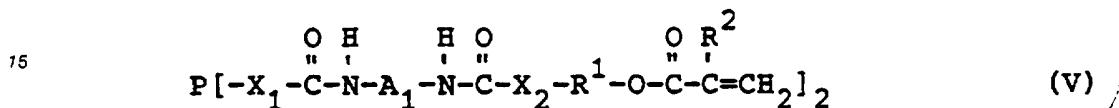
55 Die Polyurethane des US-Patents werden als Bindemittel für magnetische Aufzeichnungsmedien, als Biomaterialien, z.B. für Kontaktlinsen, als kratzfeste Überzüge für Möbel oder Autos oder als atmungsaktive Membranen eingesetzt. Eine Verwendung als Mittel zum Fügen und Verkleben von Körpern oder Flächen, 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 Prepolymeren 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 Ppropfcopolymerisaten aus ungesättigten Monomeren, nämlich vorzugsweise Polyacrylnitril, Polystyrol, Polymethacrylsäurealkylester.

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

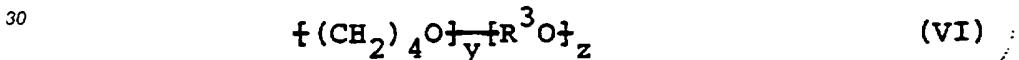
Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Prepolymere, die durch Umsetzung der Komponenten (A), (B), (C) im Verhältnis A:B:C = 1:2:2 erhältlich sind. Diese bevorzugten Prepolymere entsprechen der Formel (V):



worin P, A₁, X₁, X₂, R¹ und R² die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Komponente (A) wird erfundungsgemäß 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 Polytetrahydrofuran(PTHF)-Homopolymerisat mit 4 bis 200, besonderes bevorzugt mit 10 bis 100, [-(CH₂)₄-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

R³ 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 [(CH₂)₄O]- und [R³O]-Einheiten verwendet werden, wobei R³ die vorstehend 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 (-X₁-H) nicht direkt an Tetramethylenoxid-Einheiten des Polyethers gebunden sind, sondern jeweils an eine weitere Alkylenoxidgruppe (-R³O-), mit 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 A₁ ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer oder ein gemischt aliphatisch-cycloaliphatischer oder ein 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 A₁ ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Für die Herstellung der erfundungsgemäß verwendeten Prepolymere geeignete Diisocyanate der Formel (II) sind beispielsweise Ethylen-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylenmethandiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Nonamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, 2-Chlorpropan-

diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 3-Heptendiisocyanat, Tetrachlorphenylenediisocyanat-1,4, trans-Phenylen-diisocyanat, Phorondiisocyanat, 1,5-Naphthalendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Xylylenediisocyanat, 3,3-Dimethylbiphenylenediisocyanat, Bis-(isocyanato)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan. Besonders bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat und Trimethylhexamethylendiisocyanat verwendet.

5 Hydroxylgruppenhaltige und aminogruppenhaltige Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure, die als Komponente (C) zur Herstellung der erfindungsgemäß 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 Komponenten (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.

10 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 erfindungsgemäß verwendeten Prepolymer-Molekül vorzugsweise 100 bis 1000.

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455

sowie Thioxantone, Mehrkernchinone, Acridine und Chinoxaline; ferner Trichlormethyl-s-triazine, 2-Halogen-methyl-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

- 5 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 Verbin-

- 10 dungen 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 Härtersystem 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-kresol sowie 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-trimethoxsilan 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

- 35 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.

45 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.

55 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

5 In einer wasserfreien, mit Stickstoff gespülten Apparatur werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid 3,4 g (20 mMol) Hexamethylendiisocyanat 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 10 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

15 18,9 g des vorstehend erhaltenen Reaktionsprodukts werden mit 12,6 g Hydroxypropylmethacrylat, 2,63 g Methacryloxypropyltrimethoxsilan, 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.

20 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 25 folgende Werte festgestellt wurden:

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

30 (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

40 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) Hexamethylendiisocyanat zugegeben, wonach über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen wird. Am folgenden Tag werden wiederum bei 40 bis 50 °C 45 über 20 Minuten hinweg 352,4 g (2,45 mMol) Hydroxypropylmethacrylat zugegeben und nochmals über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

b) Härtbare Masse

50 45 g der PPG-diurethan-dimethacrylat-/Hydroxypropylmethacrylat-Mischung werden mit 3,75 g Methacryloxypropyltrimethoxsilan, 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

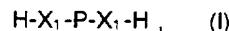
5

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.

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
 15 - 20 bis 85 Gew.-% eines Prepolymers, das erhältlich ist durch Umsetzung
 (A) eines Polyether-Diamins der Formel



20

worin X₁ NH oder NR bedeutet und P 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 A₁ 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
 30 Methacrylsäure der Formel



35



worin

40 X₂ O, NH oder NR bedeutet und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

R¹ eine C₂-C₄-Alkylengruppe und

R² H oder CH₃ 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 [(CH₂)_xO]-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



AT 401 267 B

ist, worin

R_3 ein Alkylen- oder Isoalkylenrest 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 Alkylenoxid 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 Härtersystem 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