

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-97018

(P2006-97018A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/80 (2006.01)	C08G 18/80	4 F 1 0 0
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	4 J 0 3 4
C09J 175/06 (2006.01)	C09J 175/06	4 J 0 4 0
C09J 175/08 (2006.01)	C09J 175/08	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2005-260417 (P2005-260417)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成17年9月8日 (2005.9.8)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102004043342.9		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成16年9月8日 (2004.9.8)		ドイツ連邦共和国デー－51368レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ブロックポリウレタンプレポリマーを含む反応性組成物

(57) 【要約】

【課題】ブロック剤の分離を伴わずに反応でき、室温で良好な貯蔵寿命を有し、低温でも架橋でき、十分に長いポットライフ又は加工時間を有する、接着剤組成物として有用なブロックポリウレタンプレポリマー系反応性組成物を提供する。

【解決手段】A) 0.1～20質量%のブロックトイソシアネート基含有量を有し、i) 5～60質量%の遊離イソシアネート基含有量を有するジイソシアネート、ii) ポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオール及び/又はポリカーボネートポリオールを含むポリオール成分、iii) ブロック剤としての、特定のCH酸性環式ケトンから生成された、ブロックポリウレタンプレポリマー、及びB) OH成分が - 位アミン成分により活性化を受けるOH官能性化合物を含んでなる反応性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 0.1 ~ 20 質量%のブロックイソシアネート基含有量 (NCOとして計算) を有し、

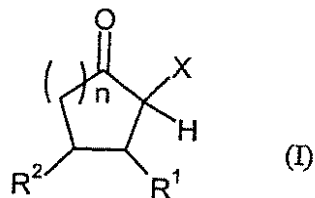
i) 5 ~ 60 質量%の遊離イソシアネート基含有量を有する芳香族、脂肪族、芳香脂肪族及び / 又は脂環式ジイソシアネート少なくとも 1 種、

ii) 少なくとも 1 つのポリエステルポリオール及び / 又は少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール及び / 又は少なくとも 1 つのポリカーボネートポリオールを含むポリオール成分、

iii) ブロック剤としての、式 (I) :

10

【化 1】



[式中、X は電子吸引性基であり、

R¹ および R² は、相互に独立に、水素、C₁ - C₂₀ (シクロ) アルキル、C₆ - C₂₄ アリール、C₁ - C₂₀ (シクロ) アルキルエステル又はアミド、C₆ - C₂₄ アリールエステル又はアミド、4 ~ 8 員環の部分であってもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する混合脂肪族 / 芳香族基であり、

20

n は 0 ~ 5 の整数である。]

で示される CH 酸性環式ケトン

から生成された、1 種以上のブロックポリウレタンプレポリマー、及び

B) OH 成分が - 位アミン成分により活性化を受ける、1 種以上の OH 官能性化合物を含んでなる反応性組成物。

【請求項 2】

成分 i) が、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI)、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - ジイソシアナトトルエン (TDI)、若しくは 2, 2' - 、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI) を含む請求項 1 に記載の反応性組成物。

30

【請求項 3】

成分 iii) が、シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボン酸ニトリル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステル又はシクロペンタノン - 2 - カルボニルメチルを含む請求項 1 に記載の反応性組成物。

40

【請求項 4】

成分 iii) が、シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボン酸ニトリル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシエチルエステル又はシクロペンタノン - 2 - カルボニルメチルを含む請求項 2 に記載の反応性組成物。

【請求項 5】

ポリウレタンプレポリマー A) が、0.1 ~ 15.6 質量%のブロックイソシアネート基含有量を有する請求項 1 に記載の反応性組成物。

【請求項 6】

50

成分 B) が、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン又は多官能性アミノエタノールである請求項 1 に記載の反応性組成物。

【請求項 7】

成分 B) が、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン又は多官能性アミノエタノールである請求項 2 に記載の反応性組成物。

【請求項 8】

成分 B) が、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン又は多官能性アミノエタノールである請求項 3 に記載の反応性組成物。

10

【請求項 9】

成分 B) が、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン又は多官能性アミノエタノールである請求項 4 に記載の反応性組成物。

【請求項 10】

成分 B) が、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及び/又は N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミンである請求項 1 に記載の反応性組成物。

【請求項 11】

20

成分 B) が、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及び/又は N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミンである請求項 2 に記載の反応性組成物。

【請求項 12】

成分 B) が、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及び/又は N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミンである請求項 3 に記載の反応性組成物。

【請求項 13】

成分 B) が、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及び/又は N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミンである請求項 4 に記載の反応性組成物。

30

【請求項 14】

各ブロックイソシアネート基及び任意の遊離イソシアネート基につき 0.6 ~ 1.4 個のイソシアネート反応性基が存在するような量で、ブロックポリウレタンプレポリマー A) を OH 官能性化合物 B) と反応させることを含んでなる、請求項 1 に記載の反応性組成物の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の反応性組成物により結合された 2 つの被着材を含んでなる複合システム。

【請求項 16】

40

被着材が、金属、プラスチック、ガラス、木、皮革又は繊維製品である請求項 15 に記載の複合システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロックポリウレタンプレポリマーに基づく新規反応性組成物、その製造方法及び接着剤組成物におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

イソシアネート基を一時的に保護するためにポリイソシアネート又はポリウレタンプレ

50

ポリマーをブロックすることは、既知の方法であり、例えばHouben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, 61-70頁に記載されている。基本的に適しているブロック剤の総説は、例えばWicks ら, Progress in Organic Coatings 1975, 3, 73-79頁、同1981, 9, 3-28頁及び同1999, 36, 148-172頁に見出すことができる。ブロックトポリイソシアネート又はポリウレタンプレポリマーを含む硬化性組成物は、例えば、ポリウレタン(PUR)ラッカー又はポリウレタン(PUR)接着剤に使用される。

【0003】

DE-A 199 63 585 は、直鎖ポリエーテル及び任意に無定型ポリエステルとの混合物として少なくとも部分的に結晶性の直鎖ポリエステルを、反応性ジイソシアネート基を部分的又は完全に既知のブロック剤によりブロックしたジイソシアネートと反応させることにより得られたイソシアネート基含有プレポリマー、及び架橋剤成分としてのジアミン及び/又はそのエポキシ付加物を含むホットメルト接着剤組成物を記載している。

10

【0004】

EP-A 0 419 928 には、長期の貯蔵寿命を有する一液型ポリウレタン接着剤を記載しており、この接着剤は、室温で少なくとも部分的に結晶性であり、主として直鎖であり、加熱により硬化できる。この接着剤は、少なくとも部分的に結晶性で、ポリウレタン化学で既知の1官能性ブロック剤によりキャップされたイソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマー、及び少なくとも1種の低分子量NH-及び/又はOH-官能性連鎖延長剤又は架橋剤に基づいている。

【0005】

20

ブロックトイソシアネートは、US-B 4 798 879 にも、接着剤システムの成分として記載されている。この米国特許には、ブロックトイソシアネート基を含むプレポリマー及び硬化剤としての第1級アミンからなる、室温で急速に硬化する2成分系が記載されている。

【0006】

上記の接着剤組成物では、ブロック剤は、以下の作用を発揮する：1) ブロック剤は、NCO基が早期にNH及び/又はOH架橋剤成分と反応するのを防止し、2) 特有の脱ブロック特性により特定の温度範囲で接着剤の硬化を規制する。加えて、製造時及び貯蔵中に接着剤に混入して粘度を増加させ、究極的には加工前に硬化を引き起こす微量の水分による望ましくない副反応を防止するので、接着剤組成物の貯蔵寿命が延びる。

30

【0007】

しかしながら、このような望ましい性質に加え、個々のブロック剤は、不利益、例えば費用対効果の欠如、環境問題及び重大な生理学的影響などももたらす。

【0008】

ブロック剤の解離により、揮発性有機化合物が放出される。そのような有機化合物は接着剤層内に残留し、可塑剤として作用して、接着剤組成物の適用特性プロファイルに悪影響を与える。また、ブロック剤の解離は平衡反応である。解離したブロック剤は接着層に残るので、脱ブロックが完全には生じない。そうすると、接着剤の架橋が不完全になる。このことは、接着剤の適用プロファイルに著しい障害をもたらす。しかしながら、解離したブロック剤が接着剤層から離散すると、気体状発散物が接着剤層中に気泡を生成することになり、やはり、結合部の強度を低下させる。

40

【0009】

WO 03/004545 には、無放出ブロックト有機ポリイソシアネート及びポリイソシアネートプレポリマーが開示されており、特別なCH酸性環式ケトンがブロック剤として使用されている。ブロックトイソシアネートの架橋は、ポリオールを用いて、110 ~ 140 において15 ~ 30分間で、又は300 ~ 400 において2分以内に、ブロック剤を解離、即ち放出することなく、行われる。更に、その発明によりブロックされたポリイソシアネートは、ジ-又はポリアミンにより硬化できると記載されている。この反応は、好ましくは室温で行われるべきである。しかしながら、この国際公開公報に記載されている反応条件は、この系を接着剤として広く利用することを妨げている。何故な

50

ら、多くの基材は、110 ~ 130 の温度において、15 ~ 30 分の時間で非可逆的に損傷を受けるからである。加えて、このような架橋条件は、経済的観点（エネルギーコスト）から、多くの場合、適当と言えない。

【0010】

DE-A 102 60 300 は、無放出ブロックトポリウレタン架橋剤に基づく粉体塗料用架橋剤を開示している。ブロックングは、やはり特別なCH酸性環式ケトンにより行われる。硬化は、既知の粉体塗料用硬化剤を用いて110 ~ 220 の温度で1 ~ 6 分間行われるここでも、架橋条件は、上記の理由により、接着剤としての使用を妨げる。

【0011】

DE-A 102 60 299 は、放出物なしに硬化し、ポリエーテルに基づく、CH酸性環式ケトンによりブロックされたポリウレタンプレポリマー、それから製造された室温で硬化する反応性組成物、および該組成物の接着剤、シーラント、成形物及び被覆の製造における使用を記載している。ブロックトプレポリマーの硬化は、60 ~ 500 g/molの分子量を有するポリアミン、又はポリエーテルアミン（例えば、商品名JeffamineTM としてHuntsman から市販されている）を用いて行われる。このような系の硬化は、室温において、数分から数時間で行われる。これは、2成分系であり、短い硬化時間の故に、非常に限られた加工時間（ポットライフ）しか有していない。このことは、加工時に、例えば表面積が大きい基材を結合する際に、問題を生じ得る。

10

【特許文献1】DE-A 199 63 585

【特許文献2】EP-A 0 419 928

20

【特許文献3】US-B 4 798 879

【特許文献4】WO 03/004545

【特許文献5】DE-A 102 60 300

【特許文献6】DE-A 102 60 299

【非特許文献1】Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, 61-70頁

【非特許文献2】Progress in Organic Coatings 1975, 3, 73-79頁

【非特許文献3】Progress in Organic Coatings 1981, 9, 3-28頁

【非特許文献4】Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0012】

本発明の目的は、放出、すなわちブロック剤の分離を伴わずに反応でき、室温で良好な貯蔵寿命を有し、低温で架橋でき、同時に十分に長いポットライフ又は加工時間を有する、接着剤組成物としての、ブロックトポリウレタン（PUR）プレポリマー系反応性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的は、特別なCH酸性化合物によりブロックされ、熱活性化接着剤組成物用架橋剤成分として適している、本発明のPURプレポリマー系反応性組成物により達成し得る。この特別にブロックされたポリイソシアネートプレポリマーは、OH官能性化合物と組み合わせることができ、その組み合わせでは、OH官能性成分が、-位アミン成分により活性化され、室温では数時間かけて、あるいは50 ~ 90 の温度では数分から数時間で、揮発性物質の放出を伴うことなく硬化が起こる。

40

【0014】

すなわち、本発明は、

A) 0.1 ~ 20 質量%のブロックトイソシアネート基含有量（NCOとして計算）を有し、

i) 5 ~ 60 質量%の遊離イソシアネート基含有量を有する芳香族、脂肪族、芳香脂肪族及び/又は脂環式ジイソシアネート少なくとも1種、

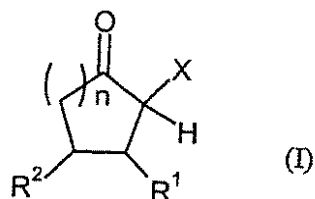
ii) 少なくとも1つのポリエステルポリオール及び/又は少なくとも1つのポリエーテ

50

ルポリオール及び / 又は少なくとも 1 つのポリカーボネートポリオールを含むポリオール成分、

iii) ブロック剤としての、式 (I) :

【化 1】



10

[式中、X は電子吸引性基であり、

R¹ および R² は、相互に独立に、水素、C₁ - C₂₀ (シクロ) アルキル、C₆ - C₂₄ アリール、C₁ - C₂₀ (シクロ) アルキルエステル又はアミド、C₆ - C₂₄ アリールエステル又はアミド、4 ~ 8 員環の部分であってもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する混合脂肪族 / 芳香族基であり、

n は 0 ~ 5 の整数である。]

で示される CH 酸性環式ケトン

から生成された、1 種以上のブロックトポリウレタンプレポリマー、及び

B) OH 成分が - 位アミン成分により活性化を受ける、1 種以上の OH 官能性化合物

20

C) 所望により触媒、

D) 所望により添加剤及び / 又は助剤

を含んでなる反応性組成物を提供する。

本発明は、本発明の反応性組成物により結合された 2 つの被着材を含んでなる複合システム (複合材) をも提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

ブロックトポリウレタンプレポリマー A) の製造に適しているジイソシアネート成分 i) は、(ジイソシアネートに基づき) 5 ~ 60 質量% のイソシアネート含有量を有し、脂肪族的、脂環式的、芳香脂肪族的及び / 又は芳香族的に結合したイソシアネート基を含むジイソシアネートである。ジイソシアネートの例には、1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI)、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナトペンタン、1, 5 - ジイソシアナト - 2, 2 - ジメチルペンタン、2, 2, 4 - 又は 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 10 - ジイソシアナトデカン、1, 3 - 及び 1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3 - 及び 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) ノルボルナン、1, 3 - 及び 1, 4 - ビス (2 - イソシアナトプロパ - 2 - イル) ベンゼン (TMXDI)、2, 4 及び / 又は 2, 6 - ジイソシアナトトルエン (TDI)、2, 2' - 、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI)、1, 5 - ジイソシアナトナフタレン、又は 1, 3 - 及び 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼンが含まれる。

30

40

【0016】

好ましいジイソシアネートの例は、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI)、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - ジイソシアナトトルエン (TDI)、並びに 2, 2' - 、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI) である。

50

【 0 0 1 7 】

適当な出発成分 i) は、ポリイソシアネート付加物も含み得る。この付加物は、上記ジイソシアネートから調製され、ウレトジオン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジン、ウレタン、アロファネート、アシルウレア、ピウレット及び / 又はオキサジアジントリオンを有する。その例は、J. Prakt. Chem. 336(1994)185-200、又は DE-A 16 70 666、DE-A 19 54 093、DE-A 24 14 413、DE-A 24 52 532、DE-A 26 41 380、DE-A 37 00 209、DE-A 39 00 053、DE-A-39 28 503、EP-A 336 205、EP-A 339 396 及び EP-A 798 299 などに記載されている。

【 0 0 1 8 】

ブロックポリウレタンプレポリマー A) の製造に適しているポリオール成分 ii) は、
ポリウレタン化学で既知の、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及び / 又はポリカーボネートポリオールを含む。

10

【 0 0 1 9 】

ポリオール成分 ii) として適しているのは、約 2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g/mol、好ましくは約 1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 g/mol の数平均分子量を有するポリエステルポリオールである。ポリエステルポリオールは、低分子量アルコール、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリオール、ブタングリオール、プロピレングリコール、グリセロール又はトリメチロールプロパンを、カプロラクトンと反応させることにより調製することができる。ポリエステルポリオールの調製に適した多価アルコールとしては、1, 4 - ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールが挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

他の適当なポリエステルポリオールは、重縮合により調製することができる。重縮合反応では、2 官能性及び / 又は 3 官能性アルコールは、不足量のジカルボン酸及び / 又はトリカルボン酸若しくはそれらの反応性誘導体と反応させて、ポリエステルポリオールを生成することができる。適当なジカルボン酸には、アジピン酸又はコハク酸並びにそれらの高級同族体（炭素数 16 まで）；不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸又はフマル酸；並びに芳香族ジカルボン酸、特に異性体フタル酸、例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸が包含される。トリカルボン酸として適しているのは、クエン酸又はトリメリット酸である。上記の酸は、単独で又は 2 種以上の混合物として使用できる。特に適しているアルコールは、ヘキサングリオール、ブタングリオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロピル - 3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロパノエート、トリメチロールプロパン、又はこれらアルコールの 2 種以上の混合物である。特に適している酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸又はドデカン二酸若しくはこれらの混合物である。

30

【 0 0 2 1 】

高分子量を有するポリエステルポリオールには、多価、好ましくは 2 価アルコール（所望により、少量の 3 価アルコールと共に）及び多塩基性、好ましくは 2 塩基性カルボン酸の反応生成物が包含される。遊離ポリカルボン酸に代えて、対応するポリカルボン酸無水物、又は好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルコールとの対応するポリカルボン酸エステルも使用することができる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環カルボン酸若しくはこれらの混合物であってよい。これらは、場合により、例えばアルキル基、アルケニル基、エーテル基又はハロゲン原子により置換されていてよい。適するポリカルボン酸には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー又はトリマー脂肪酸、又はこれらの混合物が包含される。

40

50

【 0 0 2 2 】

「ポリカプロラクトン」としても知られているラクトン、例えば - カプロラクトン、又はヒドロキシカルボン酸、例えば - ヒドロキシカプロン酸から得られるポリエステルも、使用することができる。

【 0 0 2 3 】

油脂化学原料からのポリエステルポリオールも使用できる。例えば、このようなポリオールは、少なくとも部分的にオレフィン性不飽和である脂肪酸含有脂肪混合物の炭素数 1 ~ 12 の 1 種以上のアルコールとのエポキシ化トリグリセリドを完全に開環し、その後トリグリセリド誘導体を部分エステル交換することによってアルキル基に 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキルエステルポリオールを生成することにより調製される。

10

【 0 0 2 4 】

ポリオール成分 ii) として適しているポリエーテルポリオールは、ポリウレタン化学では既知である。ポリエーテルポリオールは、一般に、低分子量多官能性 OH - 又は NH - 官能性化合物をスターターとし、環式エーテル又は異なる環式エーテルの混合物との反応により得ることができる。この反応には、塩基、例えば水酸化カリウム、又は複金属シアン化物系を触媒として使用することができる。この目的に適した製造方法は、例えば US-B 6,486,361 又は L. E. St. Pierre, Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers: Norman G. Gaylord 編, High Polymers, Vol. VIII; Interscience Publishers; Newark 1963; p. 130 以後に記載されている。

【 0 0 2 5 】

適するスターターは、環式エーテルが重付加できる水素原子を、好ましくは 2 ~ 8 個、より好ましくは 2 ~ 6 個有する。そのような化合物には、水、エチレングリコール、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ビスフェノール A、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール又はソルビトールが包含される。

20

【 0 0 2 6 】

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドのようなアルキレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド又はテトラヒドロフランも、環式エーテルとして適している。成分 ii) には、好ましくはプロピレンオキシド、エチレンオキシド及び / 又はテトラヒドロフラン単位、より好ましくはプロピレンオキシド及び / 又はエチレンオキシド単位を含む上記スターターに基づくポリエーテルが好ましく使用される。

30

【 0 0 2 7 】

ポリオール成分 ii) として適するポリエーテルポリオールは、通常約 200 ~ 2000 g/mol、好ましくは約 500 ~ 1200 g/mol、より好ましくは約 1000 ~ 8000 g/mol の数平均分子量を有する。

【 0 0 2 8 】

ポリオール成分 ii) として使用するのに適するポリカーボネートポリオールは、実質的に直鎖で、少なくとも 2 つの OH 基、好ましくは末端 OH 基を有する。ポリカーボネートポリオールは、ジオール (例えば、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール又は 1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコール若しくはこれらの混合物) とジアリールカーボネート (例えば、ジフェニルカーボネート又はホスゲン) との反応により得ることができる。

40

【 0 0 2 9 】

成分 i) と成分 ii) との比は、NCO 基対 OH 基の当量比が 1 . 2 : 1 ~ 4 . 0 : 1、好ましくは 1 . 4 : 1 ~ 3 . 0 : 1 となるように、選択される。

【 0 0 3 0 】

ポリウレタンプレポリマー A) を調製するための成分 i) と成分 ii) との反応は、反応温度で液体のポリオールを過剰のポリイソシアネートと混合し、均一混合物を、NCO 含有量が一定になるまで攪拌することにより、行われる。反応温度は、40 ~ 80 、好ま

50

しくは50～140である。ポリウレタンプレポリマーA)の調製は、攪拌容器カスケード又は適当な混合機、例えばローター-ステーター原理による高速ミキサーを用いて、連続的に実施することができる。

【0031】

ポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオール及び/又はポリカーボネートポリオール若しくはそれらの一部を、不足量のジイソシアネート(例えば、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、2,4-及び/又は2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)並びに/若しくは2,4'-及び/又は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI))により変性し、反応の終了時にウレタン基含有オリオールを過剰のジイソシアネートと反応させて、ポリウレタンプレポリマーA)を生成することもできる。所望により、NCO/OH反応を促進する触媒及び/又は溶媒を、成分i)と成分ii)との反応中に添加することができる。

10

【0032】

触媒としては、ポリウレタン化学では既知のアミン又は有機金属化合物が適している。適当なアミン触媒には、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノジエチルエーテル、1,8-ジアザビシクロ-5,4,0-ウンデセン-7(DBU)及びN,N'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE);並びにアルカノールアミン化合物、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチル-及びN-エチルジエタノールアミン及びジメチルアミノエタノールが包含される。

20

【0033】

触媒として、スズ、鉛、鉄、チタン、ビスマス又はジルコニウムの有機金属化合物、例えば、塩化鉄(II)、塩化亜鉛、オクタン酸鉛、好ましくはスズ塩、例えばジオクタン酸スズ、酢酸スズ(II)、エチルヘキサン酸スズ(II)及びジエチルヘキサン酸スズ(II)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルジラウリルスズメルカプチド、ジアルキルスズ(IV)カルボキシレートなども適している。酸化スズ及び硫化スズ、更にチオール化スズも使用できる。好ましい化合物には、ビス(トリブチルスズ)オキシド、ビス(トリオクチルスズ)オキシド、ジブチル-及びジオクチルスズ(2-エチルヘキシルチオレート)、並びにジブチル-及びジオクチルスズジドデシルチオレートが包含される。スズ化合物、特にTi(IV)-O-アルキル化合物も適している。適当なアルキル基には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル及び3-ペンチル、好ましくは、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル及びn-ブチルが含まれる。特に好ましくは、Ti(IV)ブチレートである。有機ビスマス化合物としては、カルボン酸が2～20個、好ましくは4～14個の炭素原子を有するカルボン酸ビスマスが、特に使用される。

30

【0034】

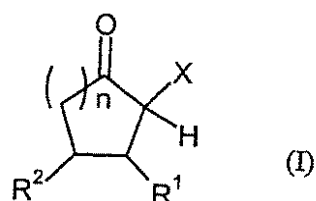
触媒を使用する場合、その量は、成分i)及び成分ii)の合計量に基づき、0.01～8質量%、好ましくは0.1～5質量%である。

40

【0035】

ブロックポリウレタンプレポリマーA)の調製に使用する成分iii)は、下記式で示されるCH酸性環式ケトンである:

【化2】



50

[式中、X は電子吸引性基であり、

R^1 および R^2 は、相互に独立に、水素、 $C_1 - C_{20}$ (シクロ) アルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_1 - C_{20}$ (シクロ) アルキルエステル又はアミド、 $C_6 - C_{24}$ アリールエステル又はアミド、4 ~ 8 員環の部分であってもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する混合脂肪族 / 芳香族基であり、

n は 0 ~ 5 の整数である。]

【0036】

式 (I) の電子吸引性基は、位水素に C H 酸性を生じさせるいずれの置換基であってもよい。そのような基の例には、エステル基、アミド基、スルホキシド基、スルホン基、ニトロ基、ホスホネート基、ニトリル基、イソニトリル基、カルボニル基、ポリハロアルキル基及びハロゲン原子 (特にフッ素原子及び塩素原子) が包含される。ニトリルおよびエステル基が好ましく、カルボン酸メチルエステル基およびカルボン酸エチルエステル基が特に好ましい。

【0037】

適当な出発化合物 iii) として、環が所望によりヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子を含む式 (I) と類似の化合物も使用できる。環中にヘテロ原子が存在するなら、好ましい構造要素はラクトン又はチオラクトンである。

【0038】

活性化環式ケトン (I) は、好ましくは、5 員環 ($n = 1$) 又は 6 員環 ($n = 2$) であり、従って、好ましくは n は 1 ~ 2 である。

【0039】

好ましい出発化合物 iii) の例には、シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル及び - カルボキシエチルエステル、シクロペンタノン - 2 - カルボン酸ニトリル、シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステル及び - カルボキシエチルエステルまたはシクロペンタノン - 2 - カルボニルメチルが包含される。シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル及び - カルボキシエチルエステル及びシクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステル及びカルボキシエチルエステルが特に好ましい環式ケトンである。

【0040】

これらのシクロペンタノン系は、アジピン酸ジメチルまたはジエチルのディークマン縮合によって容易に得られる。シクロヘキサノン - 2 - カルボキシメチルエステルは、サリチル酸メチルの水素添加によって得ることができる。

【0041】

環式ケトン iii) を用いて成分 i) 及び成分 ii) を反応させることにより調製されるポリウレタンプレポリマー A) のブロックングは、通常、触媒の存在下に行われる。ポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基の当量につき、0.8 ~ 1.2 モルの触媒を使用する。好ましくは、ブロックングされるポリウレタンプレポリマーからのイソシアネート基の 1 当量を、1 当量のブロック剤と反応させる。

【0042】

成分 i) 及び成分 ii) を反応させて調製したポリウレタンプレポリマー A) の環式ケトン iii) によるブロックングは、通常、触媒の存在下に行われる。ポリウレタンプレポリマー中に存在するイソシアネート基 1 当量につき 0.8 ~ 1.2 モルの環式ケトン iii) を使用する。好ましくは、ブロックされるポリウレタンプレポリマーのイソシアネート基 1 当量を、ブロック剤 1 当量と反応させる。

【0043】

ブロック反応を促進するのに適している触媒には、アルカリ金属塩基又はアルカリ土類金属塩基、例えば、粉末炭酸ナトリウム (ソーダ) である。使用する環式ケトン iii) によっては、磷酸三ナトリウム、またはアミン塩基、例えば 1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (DabcoTM) を使用することもできる。周期表第 2 亜族の金属の炭酸塩も適している。炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムが好ましく使用される。あるいは、環式ケトン iii) と N C O 基含有ポリウレタンプレポリマーの反応は、触媒としての亜鉛塩の

10

20

30

40

50

存在下に行うこともできる。2 - エチルヘキサン酸亜鉛を用いた反応が特に好ましい。触媒の混合物も使用できる。

【0044】

触媒は、NCO末端プレポリマーの質量に基づき、通常0.01～10質量%、好ましくは0.05～3%、より好ましくは0.07～1質量%の量で使用される。

【0045】

上記反応は、0～140の温度で行うことができる。15～90の温度が好ましい。

【0046】

ブロッキングは、適当な溶媒の存在下又は不存在下に行うことができる。適当な溶媒には、既知の塗料溶媒、例えば酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル、メチルエチルケトン、アセトン、N - メチル - 2 - ピロリドン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ（例えば、Exxon Chemie から販売されている芳香族含有溶媒"Solvesso 100TM"）、及びこれら溶媒の混合物が包含される。

【0047】

環式ケトンiii)に加えて、他の既知ブロック剤を、ブロックトプレポリマーA)の調製に使用することができる。環式ケトンiii)の量は、ブロック剤の質量に基づき、少なくとも30質量%、好ましくは少なくとも50質量%、より好ましくは100質量%である。適当な他のブロック剤には、ジイソプロピルアミン、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステル、アセトンオキシム、ブタノンオキシム、 γ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、又はこれらブロック剤の混合物が包含される。

【0048】

この方法により得られるブロックトポリウレタンプレポリマーA)は、ブロックトプレポリマーの質量に基づき、一般に0.1～20質量%、好ましくは0.1～15.6質量%、より好ましくは0.1～14質量%のブロックトNCO基（NCOとして計算）を有する。このようなブロックトポリウレタンプレポリマーは、本発明の反応性組成物を製造するための出発成分として非常に適している。

【0049】

成分B)としてのOH官能性化合物は、OH成分が γ -位アミン成分により活性化を受けるポリオールである。このような混合官能性反応体には、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン又は多官能性アミノエタノールである。好ましい混合官能性反応体は、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン又はN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミンである。

【0050】

本発明の反応性組成物を調製するには、ブロックトポリウレタンプレポリマーA)を、各ブロックトイソシアネート基及び任意の遊離イソシアネート基につき0.6～1.4個、好ましくは0.8～1.2個、より好ましくは0.9～1.1個のイソシアネート反応性基が存在するような量で、OH官能性化合物B)と組み合わせる。

【0051】

得られた反応性組成物は、所望により、適当な触媒C)を含み、この触媒は、室温程度の低温度での架橋を可能にし、あるいは加熱により架橋を促進する。

【0052】

適当な触媒C)には、ジブチル錫ジラウレート(DBTL)、チタン2-エチルヘキサノエート、チタンテトライソプロピレート及び他の通常のチタン(IV)化合物、ジルコニウム2-エチルヘキサノエート及び他の通常のジルコニウム(IV)化合物、アルミニウムトリエチレート、スカンジウムトリフルオロメタンスルホネート、イットリウム2-エチルヘキサノエート、イットリウムトリフルオロメタンスルホネート、ランタン2-エチルヘキサノエート、ランタントリフルオロメタンスルホネート、コバルト2-エチルヘキサ

10

20

30

40

50

ノエート、銅 2 - エチルヘキサノエート、インジウムトリフルオロメタンスルホネート、ガリウムアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、リチウム 2 - エチルヘキサノエート、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、ナトリウム 2 - エチルヘキサノエート、酢酸ナトリウム、ナトリウムトリフルオロメタンスルホネート、マグネシウム 2 - エチルヘキサノエート、マグネシウムトリフルオロメタンスルホネート、カルシウム 2 - エチルヘキサノエート、カルシウムトリフルオロメタンスルホネート、亜鉛 2 - エチルヘキサノエート、亜鉛ジチオカーバメート、亜鉛アセチルアセトネート、亜鉛テトラメチルヘプタジオネート、サリチル酸亜鉛、塩化亜鉛及び他の通常の亜鉛 (II) 化合物、ビスマス 2 - エチルヘキサノエート及び酢酸ビスマスが包含される。

【0053】

10

好ましい触媒 C) は、亜鉛及びビスマス化合物であり、亜鉛 2 - エチルヘキサノエート及びビスマス 2 - エチルヘキサノエートが特に好ましい。

【0054】

触媒 C) は、反応性組成物の質量に基づき、0.00001 ~ 2.0%、好ましくは 0.05 ~ 1.0%、より好ましくは 0.01 ~ 0.7% の量で使用される。

【0055】

反応性組成物は、処方添加剤として接着剤分野で既知の添加剤 D) も含み得る。そのような添加剤には、可塑剤、充填材、顔料、乾燥剤、光安定剤、酸化防止剤、チキソトロップ剤及び接着促進剤が包含される。適当な充填材の例は、カーボンブラック、沈降シリカ、熱分解法シリカ、天然白亜及び沈降白亜である。適当な可塑剤には、フェノールのフタル酸エステル、アジピン酸エステル、アルキルスルホン酸エステル、又はリン酸エステルが包含される。チキソトロップ剤の例は、発熱法シリカ、ポリアミド、水素化ひまし油誘導体又はポリ塩化ビニルである。

20

【0056】

適当な乾燥剤には、とりわけ、アルコキシシリル化合物、例えばビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン及びヘキサデシルトリメトキシシラン；無機物質、例えば酸化カルシウム (CaO)；及びイソシアネート基を有する化合物、例えばトシルイソシアネートが包含される。接着促進剤として、既知の官能性シラン、例えば上記アミノシラン、並びに N - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシ及び / 又は N - アミノエチル - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、エポキシシラン及び / 又はメルカプトシランも使用することができる。

30

【0057】

成分 A) 及び B) 並びに所望の成分 C) 及び / 又は D) からの本発明の反応性組成物の調製は、好ましくは - 20 ~ 50、より好ましくは 0 ~ 40 の温度で行われる。

【0058】

本発明の反応性組成物は、接着剤、シーラント、塗料、埋封剤または成形物の製造に使用することができる。好ましくは、本発明の反応性組成物は、接着剤の製造に使用される。

【0059】

本発明の反応性組成物は、非常に広範囲の材料を、同種材料に、または異種材料に結合するのに適している。結合できる材料としては、例えば金属、プラスチック、ガラス、木、皮革および繊維製品が挙げられる。

40

【0060】

また、本発明は、結合される被着材の一方の面又は両方の面に本発明の反応性組成物を塗布することを含む、複合システム (複合材料) の製造方法をも提供する。

更に、本発明は、被覆として本発明の反応性組成物を含む複合システムを提供する。

【0061】

本発明の反応性組成物は、選択された組成によっては、周囲条件、即ち、好ましくは - 30 ~ 50 の温度及び好ましくは 10 ~ 90% の相対湿度において、数時間から数日で、硬化することができる。温度を 50 以上、好ましくは約 60 ~ 100、より好まし

50

くは約 60 ~ 80 に高めると、硬化は更に促進される。硬化の促進は、実用上望ましい。この場合、本発明の反応性組成物は、選択された組成に依存して、数分から数時間で硬化する。

【0062】

以下、本発明を実施例により説明する。

下記実施例において、パーセントは質量%である。

粘度は、ViscoTester VT 550 回転粘度計 (Thermo Haake, ドイツ、Karlsruhe 在) により、SV 測定カップ及びSV DIN 2 センサーを用いて、測定した。

プレポリマー及び反応混合物のNCO含有量は、DIN EN 1242 に従って測定した。

【0063】

出発化合物：

シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル (Fluka 製)

N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン (Fkuka 製。更なる精製を行わずに使用)

【0064】

- 酸性環式ケトンによりブロックされたポリウレタンプレポリマーの調製

ブロックトポリウレタンプレポリマー A：

窒素雰囲気中、まず、HDI 及びポリエーテルジオール (DesmodurTM E 305; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, NCO 含有量 12.5%, 当量質量 336 g/当量) から調製したNCOプレポリマー 100.8 g (0.30 当量)、並びに亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 0.095 g を、還流冷却器及び内部温度計を備えた 250 ml 4 口フラスコに充填した。次いで、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル 47.8 g (0.306 当量) を、室温で、反応温度が 40 を超えないようにゆっくりと滴下した。混合物を冷却するために、必要なら水浴を用いた。全てのエステルを添加し終わった時点から、反応混合物のNCO含有量がゼロになるまで、40 で攪拌を続けた。プレポリマーのブロックトNCO含有量は 8.52% であった。

【0065】

ブロックトポリウレタンプレポリマー B：

窒素雰囲気中、まず、ジイソシアナトトルエン (TDI) 及びポリエーテルジオール (DesmodurTM E 15; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, NCO 含有量 4.3%, 当量質量 974.5 g/当量) から調製したNCOプレポリマー 146.2 g (0.15 当量)、並びに亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 0.170 g を、還流冷却器及び内部温度計を備えた 250 ml 4 口フラスコに充填した。次いで、シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル 23.4 g (0.15 当量) を、室温で、反応温度が 40 を超えないようにゆっくりと滴下した。混合物を冷却するために、必要なら水浴を用いた。全てのエステルを添加し終わった時点から、反応混合物のNCO含有量がゼロになるまで、40 で攪拌を続けた。プレポリマーのブロックトNCO含有量は 3.71% であり、粘度は 48900 mPas であった。

【0066】

ブロックトポリウレタンプレポリマー C：

最初に、2, 6 - ジイソシアナトトルエン (TDI) 1.2 当量及びアセトン 348.1 g を、50 で、500 ml 3 口フラスコに充填した。次いで、ポリエステルジオール (BaycollTM AD 225; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, OH 価 225 mgKOH/g, 6.52 ~ 7.12% のヒドロキシ含有量に相当) 150 g を加えた。温度は、60 を超えないように維持した。混合物を、ウレタン段階のNCO含有量 (4.18%) に到達するまで、反応させた。次いで、反応混合物を 45 に冷却した。シクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル 93.7 g (0.6 当量) 及び亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 348 mg を加えた。NCO含有量がゼロになるまで、45 ~ 50 で反応を続けた。その後、アセトンを留去した。得られた生成物は、14.5% のブロックトNCO含有量を有していた。生成物は固体であった。

10

20

30

40

50

【0067】

ブロックトポリウレタンプレポリマーD:

窒素雰囲気中、60℃で、まず、2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)193.93g(2.23当量)を、攪拌機、還流冷却器及び内部温度計を備えた2000ml4つ口フラスコに充填した。次いで、ポリプロピレングリコール(AcclaimTM 2200; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, OH価約56mgKOH/g、公称官能価2)1114.56g(1.11当量)を、滴下ロートから、添加中に反応温度が60℃を超えないようにゆっくりと滴下した。全てのポリエーテルを添加し終わった時点から、ウレタン段階のNCO含有量(3.58%)に到達するまで、60℃で攪拌を続けた。混合物を50℃に冷却し、亜鉛2-エチルヘキサノエート1.5gを攪拌して加えた。続いて、シクロペンタノン-2-カルボキシエチルエステル191.5g(1.23当量)を、30分かけて滴下した。NCO含有量がゼロになるまで(約10時間)、反応を続けた。その後、混合物を室温まで冷却し、生成物を注ぎ出した。プレポリマーは、3.12%のブロックトNCO含有量を有していた。

10

【0068】

ブロックトポリウレタンプレポリマーE:

窒素雰囲気中、60℃で、まず、2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)111.26g(1.28当量)を、攪拌機、還流冷却器及び内部温度計を備えた2000ml4つ口フラスコに充填した。次いで、ポリプロピレングリコール(AcclaimTM 4200; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, OH価約28mgKOH/g、公称官能価2)1278.87g(0.64当量)を、滴下ロートから、添加中に反応温度が60℃を超えないようにゆっくりと滴下した。全てのポリエーテルを添加し終わった時点から、ウレタン段階のNCO含有量(1.93%)に到達するまで、60℃で攪拌を続けた。混合物を50℃の冷却し、亜鉛2-エチルヘキサノエート0.5gを攪拌して加えた。続いて、シクロペンタノン-2-カルボキシエチルエステル109.87g(0.7当量)を、30分かけて滴下した。NCO含有量がゼロになるまで(約10時間)、反応を続けた。その後、混合物を室温まで冷却し、生成物を注ぎ出した。プレポリマーは、1.79%のブロックトNCO含有量を有していた。

20

【0069】

応用実施例

30

【実施例1】

【0070】

表1に示す量のブロックトポリウレタンプレポリマー(成分A)を、表1に示す量のN,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(成分B)と、激しく混合した。これらの量は、ブロックトNCO基対OH基の比1:1に相当する。次いで、混合物をテフロンTM皿(直径約8cm、深さ1cm)に注ぎ、室温で硬化させた。硬化が完了するまでの時間を表1に示す。

【0071】

比較例1

表2に示す量のブロックトポリウレタンプレポリマー(成分A)を、表2に示す量のポリアミン(架橋剤)と、激しく混合した。これらの量は、ブロックトNCO基対NH基の比1:1に相当する。次いで、混合物をテフロンTM皿(直径約8cm、深さ1cm)に注ぎ、室温で硬化させた。硬化が完了するまでの時間を表2に示す。

40

【実施例2】

【0072】

表3に示す量のブロックトポリウレタンプレポリマー(成分A)を、表3に示す量のN,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(成分B)と、激しく混合した。これらの量は、ブロックトNCO基対OH基の比1:1に相当する。次いで、混合物をコフラーベンチ上に置き、高温で硬化が完了するまでの時間を測定した。硬化完了時間を表3に示す。

50

【実施例 3】

【0073】

ブロックポリウレタンプレポリマー A 15 g を、反応体である N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン 1.797 g と共に秤量した。これらの量は、ブロック NCO 基対 OH 基の比 1 : 1 に相当する。次いで、触媒として亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 0.15 g を加え、激しく攪拌しながら混合した。この接着剤組成物を使用して、ブナ材板(寸法 30 × 120 × 4.0 mm、23 及び 50% RH で貯蔵)を、未可塑化 PVC フィルム(Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF, 寸法 30 × 210 × 0.4 mm)と結合した。接着剤は、溝付きドクターブレード(150 µm)を用いて、ブナ材板の片面に塗布した。被着面は、約 30 × 90 mm であった。結合した基材に、2 kg の荷重をかけ、3 日間硬化させた。次いで、剥離角 180°、剥離速度 100 mm/分 で、剥離強さを測定した。5 個のサンプルにつき測定し、測定値を平均した。剥離強さは 3.7 N/mm であった。

10

【実施例 4】

【0074】

ブロックポリウレタンプレポリマー C 15 g を、反応体である N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン 1.526 g と共に秤量した。これらの量は、ブロック NCO 基対 OH 基の比 1 : 1 に相当する。次いで、触媒として亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 0.15 g を加え、激しく攪拌しながら混合した。この接着剤組成物を使用して、ブナ材板(寸法 30 × 120 × 4.0 mm、23 及び 50% RH で貯蔵)を、未可塑化 PVC フィルム(Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF, 寸法 30 × 210 × 0.4 mm)と結合した。接着剤は、溝付きドクターブレード(150 µm)を用いて、ブナ材板の片面に塗布した。被着面は、約 30 × 90 mm であった。結合した基材に、2 kg の荷重をかけ、3 日間硬化させた。次いで、剥離角 180°、剥離速度 100 mm/分 で、剥離強さを測定した。5 個のサンプルにつき測定し、測定値を平均した。しかし、2 個のサンプルでは、材料破壊が生じた(PVC フィルムの破れ)。残り 3 個のサンプルで測定したところ、平均剥離強さは 4.5 N/mm であった。

20

【実施例 5】

【0075】

ブロックポリウレタンプレポリマー A 15 g を、反応体である N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)エチレンジアミン 1.797 g と共に秤量した。これらの量は、ブロック NCO 基対 OH 基の比 1 : 1 に相当する。次いで、触媒として亜鉛 2 - エチルヘキサノエート 0.15 g を加え、激しく攪拌しながら混合した。この接着剤組成物を使用して、2 枚の NBR 試験片(寸法 30 × 180 mm)を相互に結合した。接着剤は、溝付きドクターブレード(150 µm)を用いて、一方の片面に塗布した。結合した基材に、4 kg の荷重をかけ、3 日間硬化させた。次いで、剥離角 180°、剥離速度 100 mm/分 で、剥離強さを測定した。3 個のサンプルにつき測定し、測定値を平均した。剥離強さは 3.6 N/mm であった。

30

【0076】

【表 1】

室温（約 25℃）での本発明の反応性組成物の硬化時間				
成分 A)	量 (g)	成分 B)	量 (g)	硬化時間 (分)
プロロクトホリウレタン プレホリマー-A	15	N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン	1.797	1420
プロロクトホリウレタン プレホリマー-B	15	↑	0.797	1440
プロロクトホリウレタン プレホリマー-D	15	↑	0.632	2880
プロロクトホリウレタン プレホリマー-E	15	↑	0.348	2880

10

【0077】

【表 2】

室温（約 25℃）での比較組成物の硬化時間				
成分 A)	量 (g)	成分 B)	量 (g)	硬化時間 (分)
プロロクトホリウレタン プレホリマー-D	15	4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (PACM 20)	1.13	75
プロロクトホリウレタン プレホリマー-E	15	↑	0.68	90
プロロクトホリウレタン プレホリマー-D	15	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン (Laromin C260)	1.28	195
プロロクトホリウレタン プレホリマー-E	15	↑	0.77	135

20

【0078】

【表 3】

高温での本発明の反応性組成物の硬化時間					
成分 A)	量 (g)	成分 B)	量 (g)	温度 (℃)	硬化時間 (分)
プロロクトホリウレタン プレホリマー-A	10	N, N, N', N'-テトラキス- (2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン	1.2	80	251
				100	96
プロロクトホリウレタン プレホリマー-B	10	↑	0.53	60	220
				80	85
				100	33

30

 フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス・ヴィンターマンテル
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、デュンヴァルダー・コムナールヴェーク 1 0 番
- (72)発明者 クリストフ・ギュルトラー
ドイツ連邦共和国デー - 5 0 6 7 6 ケルン、マウリティウスヴァル 2 3 番
- (72)発明者 ミヒャエル・シェルハース
ドイツ連邦共和国デー - 5 0 7 3 3 ケルン、トーゴシュトラッセ 3 番
- (72)発明者 ライナー・トリンクス
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、アム・シーアオルト 1 7 番
- (72)発明者 ヴァルター・メッケル
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 2 7 デュッセルドルフ、アム・ギンスターベルク 3 1 番

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB01C AG00B AG00C AK01B AK01C AK51A AK51J AK51K AL01A
AP00B AP00C AP01 AS00B AS00C BA03 BA06 BA10B BA10C DG00B
DG00C JK06 JL11A
4J034 BA03 CA02 CA12 CB03 DA01 DB03 DC02 DC12 DC14 DC25
DF01 DF03 DF11 DF15 DF16 DF17 DF19 DF21 DF22 DG03
DG04 DG05 HA01 HA06 HA07 HC01 HC02 HC03 HC12 HC22
HC46 HC52 HC64 HC66 HC67 HC71 HC73 HD01 HD15 JA42
KA01 KC16 KC17 KC18 KC35 QA03 RA05 RA08
4J040 EF111 EF121 EF281 EF331 MA02 MA05 MA08 MA10 MA15 NA10

【 外国語明細書 】

ADHESIVE COMPOSITIONS CONTAINING BLOCKED POLYURETHANE PREPOLYMERS

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

The invention relates to novel reactive compositions based on blocked polyurethane prepolymers, a process for the production thereof and their use in adhesive compositions.

Description of Related Art

The blocking of polyisocyanates or polyurethane prepolymers for the temporary protection of the isocyanate groups is a known working method and is described e.g. in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, pp. 61-70. An overview of blocking agents that are suitable in principle can be found e.g. in Wicks *et al.*, Progress in Organic Coatings 1975, 3, pp. 73-79, 1981, 9, pp. 3-28 and 1999, 36, pp. 148-172. Curable compositions containing blocked polyisocyanates or polyurethane prepolymers are used e.g. in polyurethane (PUR) lacquers or polyurethane (PUR) adhesives.

Thus, DE-A 199 63 585 describes a hot melt adhesive composition containing a prepolymer having isocyanate groups, obtained by reacting at least partly crystalline, linear polyesters in admixture with linear polyethers and optionally amorphous polyesters with diisocyanates, the reactive isocyanate groups being partly or completely blocked with known blocking agents, and diamines and/or their epoxy adducts as the crosslinking agent component.

In EP-A 0 419 928, one-pack polyurethane adhesives with a long shelf life are described, which are at least partly crystalline at room temperature, predominantly linear and curable under the effect of heat. They are based on a polyurethane prepolymer that is at least partly crystalline, contains isocyanate groups capped

-2-

with monofunctional blocking agents known from polyurethane chemistry and at least one low molecular-weight, NH- and/or OH-functional chain-extending or crosslinking agent.

Blocked isocyanates are also described in US-B 4 798 879 as components of an adhesive system. A two-component system that sets rapidly at room temperature is described there, consisting of a prepolymer containing blocked isocyanate groups and primary amines as hardeners.

In the preceding adhesive compositions, the blocking agent performs the following tasks: 1) it prevents the NCO groups from reacting prematurely with the NH and/or OH crosslinking agent component, and 2) it regulates the curing of the adhesives in a particular temperature range by its specific unblocking property. In addition, an increased shelf life of the adhesive compositions results, since an undesirable side reaction with traces of water that get into the adhesives during production or storage and lead to an increase in viscosity, and ultimately to curing before processing, is prevented.

In addition to these desired properties, however, the individual blocking agents also bring disadvantages, such as a lack of cost-effectiveness, environmental problems and critical physiological effects.

Volatile organic compounds are released by the separation of the blocking agent. These generally remain in the adhesive layer and act as plasticizers, exerting a disadvantageous effect on the application property profile of the adhesive formulation. Also, the separation of the blocking agent is an equilibrium reaction. Since the separated blocking agent remains in the glueline, the unblocking does not run to completion, which leads to incomplete crosslinking of the adhesive. This also causes significant impairment of the application property profile of the adhesive. If, however, the separated blocking agents leave the adhesive layer, their

-3-

gaseous escape can lead to the formation of bubbles in the adhesive layer and thus also to reduced strength of the bonded joint.

In WO-A 03/004545, emission-free blocked organic polyisocyanates and polyisocyanate prepolymers are disclosed, in which special CH-acidic cyclic ketones are used as blocking agents. The crosslinking of the blocked isocyanates takes place without separation, i.e. release of the blocking agent, with polyols at temperatures in the range of 110°C to 140°C within 15 to 30 minutes or at temperatures of 300°C to 400°C within 2 minutes. Furthermore, it is mentioned that the polyisocyanates blocked according to the invention can also be cured with di- or polyamines. This reaction should preferably be performed at room temperature. The reaction conditions mentioned above prevent this system from being widely used as an adhesive, however, since many substrates are irreversibly damaged at temperatures of 110 to 130°C over a period of 15 to 30 minutes. In addition, these crosslinking conditions are also often unsuitable from an economic point of view (energy costs).

DE-A 102 60 300 discloses crosslinking agents for powder coatings based on emission-free blocked polyurethane crosslinking agents. The blocking again takes place with special CH-acidic cyclic ketones. The curing takes place with known curing agents for powder coatings at temperatures between 110°C and 220°C over a period of 1 to 6 minutes. Here again, the crosslinking conditions are prohibitive for use as an adhesive for the reasons already mentioned.

DE-A 102 60 299 describes polyurethane prepolymers blocked with special CH-acidic cyclic ketones, which cure with no emissions and are based on polyethers, and reactive compositions produced therefrom which cure at room temperature, and their use for the production of adhesives, sealants, mouldings and coatings. The curing of the blocked prepolymers takes place with polyamines having a molecular weight of between 60 and 500 g/mol or with polyether amines, which are marketed e.g. by Huntsman under the trade name Jeffamine®. The curing of

-4-

these systems takes place at room temperature within a few minutes to hours. It is a two-component system, which has only a very limited processing time (pot life) because of the short curing time. This can lead to processing problems, e.g. when bonding large-area substrates.

An object of the present invention is to provide a reactive composition based on blocked polyurethane (PUR) prepolymers as adhesive formulations, which react without emissions, i.e. without the separation of a blocking agent, have a good shelf life at ambient temperature, crosslink at low temperatures and at the same time exhibit a sufficiently long pot life or processing time.

This object may be achieved with the reactive compositions based on PUR prepolymers according to the invention, which are blocked with special CH-acidic compounds and are highly suitable as crosslinking agent components for thermally activated adhesive compositions. These specially blocked polyisocyanate prepolymers can be combined with OH-functional reactants in which the OH component undergoes activation by a β -position amine component and cure without the separation of volatile substances over several hours at room temperature or within minutes to hours at temperatures of between 50°C and 90°C.

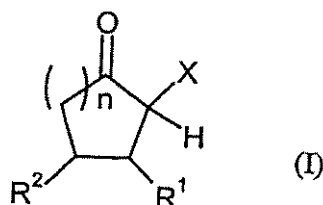
SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to reactive compositions containing

- A) one or more blocked polyurethane prepolymers which have a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.1 to 20 wt.% and are prepared from
 - i) at least one aromatic, aliphatic, araliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanate having a content of free NCO groups of 5 to 60 wt.%,
 - ii) a polyol component containing at least one polyester polyol, and/or at least one polyether polyol and/or at least one polycarbonate polyol,

-5-

- iii) CH-acidic cyclic ketones corresponding to formula (I) as blocking agents



wherein

X represents an electron-attracting group,

R^1 and R^2 independently of one another represent the radicals H, C_1 - C_{20} (cyclo)alkyl, C_6 - C_{24} aryl, C_1 - C_{20} (cyclo)alkyl ester or amide, C_6 - C_{24} aryl ester or amide, mixed aliphatic/aromatic radicals with 1 to 24 carbon atoms that can also be part of a 4- to 8-membered ring,

n is an integer from 0 to 5, and

- B) one or more OH-functional compounds in which the OH component undergoes activation by a β -position amine component,
- C) optionally catalysts and
- D) optionally additives and/or auxiliaries.

The present invention also relates to a composite system containing two adherends bonded together with the reactive composition according to the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Diisocyanates suitable as component i) for the production of blocked polyurethane prepolymers A) are those having isocyanate contents of 5 to 60 wt.% (based on the diisocyanate) and having aliphatically, cycloaliphatically, araliphatically and/or aromatically bound isocyanate groups. Examples include 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-diisocyanatohexane (HDI), 2-methyl-1,5-diisocyanato-

-6-

pentane, 1,5-diisocyanato-2,2-dimethylpentane, 2,2,4- or 2,4,4-trimethyl-1,6-diisocyanatohexane, 1,10-diisocyanatodecane, 1,3- and 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1,3- and 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 1-isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexane, bis(isocyanatomethyl)norbornane, 1,3- and 1,4-bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzene (TMXDI), 2,4- and/or 2,6-diisocyanatotoluene (TDI), 2,2', 2,4'- and/or 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (MDI), 1,5-diisocyanatonaphthalene or 1,3- and 1,4-bis(isocyanatomethyl)benzene.

Preferred diisocyanates are 1,6-diisocyanatohexane (HDI), 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4- and/or 2,6-diisocyanatotoluene (TDI) and 2,2', 2,4'- and/or 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (MDI).

Suitable starting components i) also include polyisocyanate adducts, which are prepared from the preceding diisocyanates and have uretdione, isocyanurate, iminooxadiazine dione, urethane, allophanate, acylurea, biuret and/or oxadiazine trione groups. Examples are described e.g. in J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 – 200 or DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053, DE-A 39 28 503, EP-A 336 205, EP-A 339 396 and EP-A 798 299.

Polyols suitable as components ii) for the production of the blocked polyurethane prepolymers include the polyester polyols, polyether polyols and/or polycarbonate polyols that are known from polyurethane chemistry.

Polyester polyols having a number average molecular weight of about 200 to about 10 000 g/mol, preferably of about 1000 to about 6000 g/mol, are suitable as polyol component ii). The polyester polyols may be formed by the reaction of low molecular-weight alcohols, particularly ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hexanediol, butanediol, propylene glycol, glycerol or

-7-

trimethylolpropane, with caprolactone. Also suitable as polyfunctional alcohols for the production of polyester polyols are 1,4-hydroxymethylcyclohexane, 2-methyl-1,3-propanediol, 1,2,4-butanetriol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, dibutylene glycol and polybutylene glycol.

Other suitable polyester polyols can be produced by polycondensation.

Difunctional and/or trifunctional alcohols can be reacted with a deficiency of dicarboxylic acids and/or tricarboxylic acids, or the reactive derivatives thereof, in a condensation reaction to form polyester polyols. Suitable dicarboxylic acids include adipic acid or succinic acid and their higher homologs with up to 16 C atoms; unsaturated dicarboxylic acids such as maleic acid or fumaric acid; and aromatic dicarboxylic acids, particularly the isomeric phthalic acids, such as phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid. Suitable as tricarboxylic acids include citric acid or trimellitic acid. The above-mentioned acids can be used individually or as mixtures of two or more. Particularly suitable alcohols include hexanediol, butanediol, ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoate, trimethylolpropane or mixtures of two or more of these alcohols. Particularly suitable acids are phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, adipic acid or dodecanedioic acid or mixtures thereof.

Polyester polyols having a high molecular weight include the reaction products of polyfunctional, preferably difunctional, alcohols (optionally together with small quantities of trifunctional alcohols) and polyfunctional, preferably difunctional, carboxylic acids. Instead of free polycarboxylic acids, the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylic acid esters with alcohols having preferably 1 to 3 C atoms can also be used. The polycarboxylic acids can be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic, or both. They may optionally be substituted, e.g. by alkyl groups, alkenyl groups, ether groups or halogens. Suitable as polycarboxylic acids include succinic acid, adipic acid,

-8-

suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, endomethylenetetrahydrophthalic anhydride, glutaric anhydride, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, dimer fatty acid or trimer fatty acid or mixtures thereof.

Polyesters obtainable from lactones, e.g. based on ϵ -caprolactone, also known as "polycaprolactones", or hydroxycarboxylic acids, e.g. ω -hydroxycaproic acid, can also be used.

Polyester polyols of oleochemical origin can also be employed. For example, these polyols can be produced by complete ring-opening of epoxidized triglycerides of an at least partly olefinically unsaturated, fatty acid-containing fat mixture with one or more alcohols having 1 to 12 C atoms and subsequent partial transesterification of the triglyceride derivatives to form alkyl ester polyols with 1 to 12 C atoms in the alkyl group.

The polyether polyols suitable as polyol component ii) are known from polyurethane chemistry. They are typically obtained starting from low molecular weight, polyfunctional, OH- or NH-functional compounds as starters by reaction with cyclic ethers or mixtures of different cyclic ethers. Bases, such as KOH or double metal cyanide-based systems are used as catalysts in these reactions. Production processes suitable for this purpose are disclosed e.g. in US-B 6 486 361 or L. E. St. Pierre, Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers, editor: Norman G. Gaylord; High Polymers Vol. XIII; Interscience Publishers; Newark 1963; p. 130 ff.

Suitable starters preferably have 2 to 8, more preferably 2 to 6, hydrogen atoms capable of polyaddition with cyclic ethers. Such compounds include water, ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-

-9-

hexanediol, bisphenol A, neopentyl glycol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol.

Alkylene oxides, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, epichlorohydrin, styrene oxide or tetrahydrofuran are suitable as cyclic ethers.

In component ii), polyethers based on the above-mentioned starters with propylene oxide, ethylene oxide and/or tetrahydrofuran units are preferably used, more preferably with propylene oxide and/or ethylene oxide units.

The polyether polyols suitable as polyol component ii) have number average molecular weights of between about 200 and 20 000 g/mol, preferably between about 500 and 12 000 g/mol and more preferably between about 1000 and about 8000 g/mol.

The polycarbonate polyols, which are suitable for use as polyol component ii), are substantially linear and possess at least two, preferably terminal, OH groups. They can be obtained by the reaction of diols (such as propylene glycol, 1,4-butanediol or 1,6-hexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol or tetraethylene glycol or mixtures thereof) with diaryl carbonates (such as diphenyl carbonate or phosgene).

The ratio of components i) and ii) to one another is selected to obtain equivalent ratio of NCO groups to OH groups of 1.2 to 4.0, preferably of 1.4 to 3.0.

The reaction of components i) and ii) to prepare polyurethane prepolymers A) takes place such that the polyols, which are liquid at reaction temperatures, are blended with an excess of the polyisocyanates and the homogeneous mixture is stirred until a constant NCO content is obtained. The reaction temperature is 40°C to 180°C, preferably 50°C to 140°C. The production of the polyurethane prepolymers A) can naturally also take place continuously in a stirred vessel

-10-

cascade or suitable mixers, such as high-speed mixers according to the rotor-stator principle.

-11-

It is also possible to modify the polyester and/or polyether and/or polycarbonate polyols or a part thereof with a deficiency of diisocyanates, preferably 1,6-diisocyanatohexane (HDI), 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4- and/or 2,6-diisocyanatotoluene (TDI) and/or 2,4'- and/or 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (MDI), and to react the urethane group-containing polyol with an excess of diisocyanates on completion of the reaction to form polyurethane prepolymer (A). If desired, catalysts to accelerate the NCO/OH reaction and/or solvents can optionally also be added during the reaction of components i) and ii).

The amine or organometallic compounds known from polyurethane chemistry are suitable as catalysts. Suitable amine catalysts include tertiary amines such as triethylamine, dimethylbenzylamine, N,N,N',N'-tetramethyldiaminodiethyl ether, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undecene-7 (DBU) and N,N'-dimorpholinodiethyl ether (DMDEE); and alkanolamine compounds such as triethanolamine, triisopropanolamine, N-methyl- and N-ethyldiethanolamine and dimethylaminoethanol.

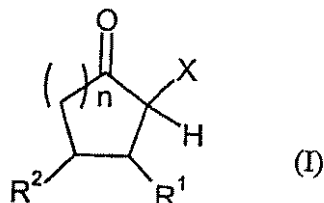
Also suitable are organometallic compounds of tin, lead, iron, titanium, bismuth or zirconium, such as iron(II) chloride, zinc chloride, lead octoate and preferably tin salts, such as tin dioctoate, tin(II) acetate, ethylhexoate and diethylhexoate, dibutyltin dilaurate, dibutyl dilauryltin mercaptide and dialkyltin(IV) carboxylates. Tin oxides and sulfides, as well as tin thiolates, can also be used. Specific compounds include bis(tributyltin) oxide, bis(trioctyltin) oxide, dibutyl- and dioctyltin bis(2-ethylhexylthiolate), and dibutyl- and dioctyltin didodecylthiolate. Ti compounds, particularly Ti(IV)-O-alkyl compounds are also suitable. Suitable alkyl groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl and 3-pentyl; preferably ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl and tert.-butyl. Especially preferred is Ti(IV) butylate. As organobismuth compounds, bismuth carboxylates are particularly used in which the carboxylic acids having 2 to 20 C atoms, preferably 4 to 14 C atoms.

-12-

If catalysts are used, they are used in a quantity of 0.01 to 8 wt.%, preferably 0.1 to 5 wt.%, based on the total quantity of components i) and ii).

Starting compounds iii) for the production of blocked polyurethane prepolymers

A) are CH-acidic cyclic ketones corresponding to formula (I),



wherein

X represents an electron-attracting group,

R¹ and R² independently of one another represent the radicals H, C₁-C₂₀

(cyclo)alkyl, C₆-C₂₄ aryl, C₁-C₂₀ (cyclo)alkyl ester or amide, C₆-C₂₄ aryl ester or amide, mixed aliphatic/aromatic radicals with 1 to 24 carbon atoms which can also be part of a 4- to 8-membered ring, and

n is an integer from 0 to 5.

The electron-attracting group X in formula (I) can be any substituent that leads to a CH acidity of the α -position hydrogen. Examples include ester groups, amide groups, sulfoxide groups, sulfone groups, nitro groups, phosphonate groups, nitrile groups, isonitrile groups, carbonyl groups, polyhaloalkyl groups and halogens, particularly fluorine and chlorine. Nitrile and ester groups are preferred and the carboxylic acid methyl ester and carboxylic acid ethyl ester group are particularly preferred.

Suitable starting compounds iii) are also compounds similar to formula (I), wherein the ring optionally contains heteroatoms, such as oxygen, sulfur or nitrogen atoms. Should a heteroatom be present in the ring, the preferred structural element is that of a lactone or thiolactone.

-13-

The activated cyclic ketone of formula (I) preferably has a ring size of 5 ($n = 1$) or 6 ($n = 2$), n is preferably 1 to 2.

Preferred starting compounds iii) are cyclopentanone-2-carboxymethyl ester and -carboxyethyl ester, cyclopentanone-2-carboxylic acid nitrile, cyclohexanone-2-carboxymethyl ester and -carboxyethyl ester or cyclopentanone-2-carbonylmethyl. Particularly preferred are cyclopentanone-2-carboxymethyl ester and -carboxyethyl ester as well as cyclohexanone-2-carboxymethyl ester and -carboxyethyl ester. The cyclopentanone systems are readily obtained industrially by a Dieckmann condensation of dimethyl adipate or diethyl adipate. Cyclohexanone-2-carboxymethyl ester can be produced by the hydrogenation of methyl salicylate.

The blocking of the polyurethane prepolymers, which are produced by reacting components i) and ii), using cyclic ketones iii) generally takes place in the presence of a catalyst. 0.8 to 1.2 moles of the cyclic ketone iii) are used per equivalent of isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer. Preferably, one equivalent of isocyanate groups from the polyurethane prepolymer to be blocked is reacted with one equivalent of blocking agent.

Suitable catalysts for accelerating the blocking reaction include alkali metal and alkaline earth metal bases, such as powdered sodium carbonate (soda). Depending upon the cyclic ketone iii) used, trisodium phosphate or amine bases such as Dabco[®] (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) can also be used. The carbonates of the metals of the second subgroup of the Periodic Table are also suitable. Sodium carbonate or potassium carbonate is preferably used. Alternatively, the reaction of the cyclic ketone iii) with the NCO group-containing polyurethane prepolymer can also be performed in the presence of zinc salts as catalysts. The reaction with zinc-2-ethyl hexanoate is particularly preferred. Mixtures of catalysts can also be used.

-14-

The catalysts are generally used in a quantity of 0.01 to 10 wt.%, preferably 0.05 to 3 wt.% and more preferably 0.07 to 1 wt.%, based on the weight of the NCO terminated prepolymer.

The reaction can be performed at 0°C to 140°C. A temperature range of 15°C to 90°C is preferred.

The blocking can take place in the absence or in the presence of suitable solvents, which include the known paint solvents, such as butyl acetate, methoxypropyl acetate, methyl ethyl ketone, acetone, N-methyl-2-pyrrolidone, toluene, xylene, solvent naphtha, as supplied e.g. by Exxon Chemie as an aromatic-containing solvent (Solvesso 100[®]), and mixtures of the above solvents.

In addition to cyclic ketones iii), other known blocking agents can also be used for the production of the blocked prepolymers A). The amount of cyclic ketones iii) is at least 30 wt.%, preferably 50 wt.% and more preferably 100 wt.%, based on the weight of the blocking agent. Suitable additional blocking agents include diisopropylamine, diethyl malonate, acetoacetic ester, acetone oxime, butanone oxime, ϵ -caprolactam, 3,5-dimethylpyrazole, 1,2,4-triazole, dimethyl-1,2,4-triazole, imidazole or mixtures of these blocking agents.

The blocked polyurethane prepolymers A) obtained by this method generally have a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.1 to 20 wt.%, preferably 0.1 to 15.6 wt.% and more preferably of 0.1 to 14 wt.%, based on the weight of the blocked prepolymer. They are outstandingly suitable as starting components for the production of the reactive compositions according to the invention.

The OH-functional compounds of component B) are polyols in which the OH groups undergo activation by β -position amine components. These mixed functional reactants include ethanolamine, methylethanolamine,

-15-

dimethylethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine or polyfunctional aminoethanols. A preferred mixed-functional reactant is N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine or N,N-bis(2-hydroxyethyl)amine.

To produce the reactive compositions according to the invention, blocked polyurethane prepolymers A) are combined with OH-functional reactants B) in quantities such that 0.6 to 1.4, preferably 0.8 to 1.2 and more preferably 0.9 to 1.1 isocyanate-reactive groups are present for every blocked and optionally free isocyanate group.

The resulting reactive compositions may optionally contain suitable catalysts C), which make crosslinking possible at temperatures as low as room temperature or accelerate it with the supply of heat.

Suitable catalysts C) include dibutyltin dilaurate (DBTL), titanium-2-ethylhexanoate, titanium tetraisopropylate and other common titanium(IV) compounds, zirconium-2-ethylhexanoate and other common zirconium(IV) compounds, aluminium triethylate, scandium trifluoromethanesulfonate, yttrium-2-ethylhexanoate, yttrium trifluoromethanesulfonate, lanthanum-2-ethylhexanoate, lanthanum trifluoromethanesulfonate, cobalt-2-ethylhexanoate, copper-2-ethylhexanoate, indium trifluoromethanesulfonate, gallium acetylacetonate, nickel acetylacetonate, lithium-2-ethylhexanoate, lithium trifluoromethanesulfonate, sodium-2-ethylhexanoate, sodium acetate, sodium trifluoromethanesulfonate, magnesium-2-ethylhexanoate, magnesium trifluoromethanesulfonate, calcium-2-ethylhexanoate, calcium trifluoromethanesulfonate, zinc-2-ethylhexanoate, zinc dithiocarbamate, zinc acetylacetonate, zinc tetramethylheptadionate, zinc salicylate, zinc chloride and other common zinc(II) compounds, bismuth-2-ethylhexanoate and bismuth acetate.

-16-

Preferred catalysts C) are zinc and bismuth compounds; zinc-2-ethylhexanoate and bismuth-2-ethylhexanoate are particularly preferred.

The catalysts are generally used in a quantity of 0.00001 to 2.0, preferably 0.05 to 1.0 and more preferably 0.01 to 0.7%, based on weight of the reactive composition.

The reactive compositions can also contain additives D) known from adhesives technology as formulation additives. Such additives include plasticizers, fillers, pigments, drying agents, light stabilizers, antioxidants, thixotropic agents and adhesion promoters. Carbon black, precipitated silicas, pyrogenic silicas, mineral chalks and precipitated chalks are examples of suitable fillers. Suitable plasticizers include phthalic acid esters, adipic acid esters, alkylsulfonic acid esters of phenol or phosphoric acid esters. Pyrogenic silicas, polyamides, hydrogenated castor oil derivatives or polyvinyl chloride are examples of thixotropic agents.

Suitable drying agents include, in particular, alkoxysilyl compounds such as vinyltrimethoxysilane, methyltrimethoxysilane, i-butyltrimethoxysilane and hexadecyltrimethoxysilane; inorganic substances such as calcium oxide (CaO); and compounds having isocyanate groups such as tosyl isocyanate. The known functional silanes such as the preceding aminosilanes and also N-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxy and/or N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, epoxysilanes and/or mercaptosilanes may be used as adhesion promoters.

The production of the reactive compositions according to the invention from components A) and B) and optionally C) and/or D) preferably takes place at temperatures of -20°C to 50°C and more preferably at temperatures of 0°C to 40°C .

-17-

The reactive compositions according to the invention can be used for the production of adhesives, sealants, coatings, embedding compounds or moldings. The use of the reactive compositions according to the invention for the production of adhesives is preferred.

The reactive compositions according to the invention are suitable for bonding a wide variety of materials to themselves or to one another, such as metal, plastic, glass, wood, leather and textiles.

The present invention also provides a process for the production of composite systems, wherein the adherends to be bonded are coated either on one side or on both sides with the reactive compositions according to the invention.

The present invention also provides composite systems containing the reactive compositions according to the invention as coatings.

Depending upon the composition of the reactive compositions according to the invention selected, they may be cured under ambient conditions, i.e. at temperatures of preferably -30°C to 50°C and a relative humidity of preferably 10% to 90%, within hours to several days. By increasing the temperature to above 50°C, preferably at temperatures of approx. 60°C to approx. 100°C and more preferably at temperatures of about 60°C to about 80°C, the curing can additionally be accelerated, which may be desirable in practice. In this case, the reactive compositions according to the invention cure within a few minutes to several hours, depending upon the composition selected.

The invention is explained by means of the following examples:

EXAMPLES

In the following examples, percentages are by weight.

The viscosities were determined at a test temperature of 23°C using a ViscoTester VT 550 rotational viscometer from Thermo Haake, Karlsruhe, DE with the SV measuring cup and the SV DIN 2 sensor.

The NCO content of the prepolymers and reaction mixtures was determined in accordance with DIN EN 1242.

Starting compounds

Cyclopentanone-2-carboxyethyl ester (obtained from Fluka).

N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (obtained from Fluka and used without any further purification).

Production of polyurethane prepolymers blocked with α -acidic cyclic ketones

Blocked polyurethane prepolymer A:

In a nitrogen atmosphere, 100.8 g (0.30 equiv) of an NCO prepolymer prepared from HDI and a polyether diol (Desmodur[®] E 305; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, NCO content 12.5%, equivalent weight 336 g/equiv) and 0.095 g of zinc-2-ethylhexanoate were initially charged into a 250 ml four-necked flask with a reflux condenser and internal thermometer. 47.8 g (0.306 equiv) of cyclopentanone-2-carboxyethyl ester were then added slowly, dropwise, at room temperature so that the reaction temperature did not exceed 40°C. A water bath was available to cool the mixture, if necessary. When all of the ester had been added, stirring was continued at 40°C until the NCO content of the reaction mixture reached zero. The blocked NCO content of the prepolymer was 8.52%.

-19-

Blocked polyurethane prepolymer B:

In a nitrogen atmosphere, 146.2 g (0.15 equiv) of an NCO prepolymer prepared from diisocyanatotoluene (TDI) and a polyether diol (Desmodur[®] E 15; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, NCO content 4.3%, equivalent weight 974.5 g/equiv) and 0.170 g of zinc-2-ethylhexanoate were initially charged into a 250 ml four-necked flask with a reflux condenser and internal thermometer. 23.4 g (0.15 equiv) of cyclopentanone-2-carboxyethyl ester were then added slowly, dropwise, at room temperature so that the reaction temperature did not exceed 40°C. A water bath was available to cool the mixture, if necessary. When all of the ester had been added, stirring was continued at 40°C until the NCO content of the reaction reached zero. The blocked NCO content of the prepolymer was 3.71% and the viscosity was 48,900 mPas.

Blocked polyurethane prepolymer C:

1.2 equiv of 2,6-diisocyanatotoluene (TDI) and 348.1 g of acetone were initially charged into a 500 ml three-necked flask at a temperature of 50°C. 150 g of a polyester diol (Baycoll[®] AD 1225; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, hydroxyl value 225 mg KOH/g substance, corresponding to a hydroxyl content of 6.52 to 7.12%) were then added. The temperature was maintained so that it did not exceed 60°C. The mixture was allowed to react until the NCO content for the urethane stage was reached (4.18%). It was then cooled to 45°C. 93.7 g (0.6 equiv) of cyclopentanone-2-carboxyethyl ester and 348 mg zinc-2-ethylhexanoate were added. The mixture was allowed to react at 45 to 50°C until an NCO content of zero was reached. The acetone was then distilled off. The resulting product had a blocked NCO content of 14.5%. The substance was solid.

Blocked polyurethane prepolymer D:

In a nitrogen atmosphere at a temperature of 60°C, 193.93 g (2.23 equiv) of 2,6-diisocyanatotoluene (TDI) were initially charged into a 2000 ml four-necked flask with a stirrer, reflux condenser and internal thermometer. 1114.56 g (1.11 equiv) of a polypropylene glycol (Acclaim[®] 2200; Bayer MaterialScience AG,

-20-

Leverkusen, DE, hydroxyl value of approx. 56 mg KOH/g, nominal functionality of 2) were then added slowly, through a dropping funnel, so that the temperature did not exceed 60°C during this addition. When all of the polyether had been added, stirring was continued at 60°C until the NCO content for the urethane stage was reached (3.58%). The mixture was allowed to cool to 50°C and a quantity of 1.5 g zinc-2-ethylhexanoate was stirred in. 191.5 g (1.23 equiv) of cyclopentanone-2-carboxyethyl ester were then added dropwise over a period of 30 minutes. The reaction was allowed to continue until an NCO content of zero was reached (approx. 10 hours). The mixture was then cooled to room temperature and the product was poured off. The blocked NCO content of the prepolymer was 3.12%.

Blocked polyurethane prepolymer E:

In a nitrogen atmosphere at a temperature of 60°C, 111.26 g (1.28 equiv) of 2,6-diisocyanatotoluene (TDI) were initially charged into a 2000 ml four-necked flask with a stirrer, reflux condenser and internal thermometer. 1278.87 g (0.64 equiv) of a polypropylene glycol (Acclaim[®] 4200; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, hydroxyl value of approx. 28 mg KOH/g, nominal functionality of 2) were then added slowly, through a dropping funnel, so that the temperature did not exceed 60°C during this addition. When all of the polyether had been added, stirring was continued at 60°C until the NCO content for the urethane stage was reached (1.93%). The mixture was allowed to cool to 50°C and a quantity of 0.5 g of zinc-2-ethylhexanoate was stirred in. 109.87 g (0.7 equiv) of cyclopentanone-2-carboxyethyl ester were then added dropwise over a period of 30 minutes. The reaction was allowed to continue until an NCO content of zero was reached (approx. 10 hours). The mixture was then cooled to room temperature and the product was poured off. The blocked NCO content of the prepolymer was 1.79%.

APPLICATION EXAMPLES

Example 1

The quantity of the blocked polyurethane prepolymer (component A) set forth in Table 1 was mixed intensively with the quantity of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (component B) set forth in the table, corresponding to a ratio of blocked NCO groups to OH groups of 1:1. The mixture was then poured into a Teflon dish (diameter: 8 cm, depth: 1 cm) and allowed to cure at room temperature. The measured times to complete cure are set forth in Table 1.

Comparison Example 1

The quantity of the blocked polyurethane prepolymer (component A) set forth in Table 2 was mixed intensively with the quantity of polyamine set forth in the table as crosslinking agent, corresponding to a ratio of blocked NCO groups to NH groups of 1:1. The mixture was then poured into a Teflon dish (diameter: 8 cm, depth: 1 cm) and allowed to cure at room temperature. The measured times to complete cure are set forth in Table 2.

Example 2

The quantity of the blocked polyurethane prepolymer (component A) set forth in Table 3 was mixed intensively with the quantity of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (component B) set forth in the table, corresponding to a ratio of blocked NCO groups to OH groups of 1:1. The mixture was then placed on a Kofler bench and the time to complete cure at elevated temperature determined. The measured times to complete cure are set forth in Table 3.

Example 3

15 g of blocked polyurethane prepolymer A were weighed with 1.797 g of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine as reactant, corresponding to a ratio of blocked isocyanate groups to OH groups of 1:1. 0.15 g of zinc-2-ethylhexanoate was added as catalyst and blended by intensive stirring. Using this adhesive composition, beechwood boards (size 30 x 120 x 4.0 mm, stored at 23°C

-22-

and 50% relative humidity) were bonded with unplasticized PVC film (Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF, dimensions 30 x 210 x 0.4 mm). The adhesive was applied onto one side of the beechwood using a grooved doctor blade (150 μm). The adherend surface was approx. 30 x 90 mm. The bonded substrates were weighted with a 2 kg weight and left for 3 days to cure. The peel strength was then determined at a peel angle of 180° and a peel rate of 100 mm/min. Five individual measurements were carried out and then averaged. The peel strength was 3.7 N/mm.

Example 4

15 g of blocked polyurethane prepolymer C were weighed with 1.526 g of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine as reactant, corresponding to a ratio of blocked isocyanate groups to OH groups of 1:1. 0.15 g of zinc-2-ethylhexanoate was added as catalyst and blended by intensive stirring. Using this adhesive composition, beechwood boards (size 30 x 120 x 4.0 mm, stored at 23°C and 50% relative humidity) were bonded with unplasticized PVC film (Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF, dimensions 30 x 210 x 0.4 mm). The adhesive was applied onto one side of the beechwood using a grooved doctor blade (150 μm). The adherend surface was approx. 30 x 90 mm. The bonded substrates were weighted with a 2 kg weight and left for 3 days to cure. The peel strength was then determined at a peel angle of 180° and a peel rate of 100 mm/min. Five individual measurements were carried out and then averaged. In two test pieces, substrate rupture occurred (the PVC film tore). Of the three remaining individual measurements, an average value of the peel strength was 4.5 N/mm.

Example 5

15 g of blocked polyurethane prepolymer A were weighed with 1.797 g of N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine as reactant, corresponding to a ratio of blocked isocyanate groups to OH groups of 1:1. 0.15 g of zinc-2-ethylhexanoate was added as catalyst and blended by intensive stirring. Using this adhesive composition, NBR test pieces (30 x 180 mm) were bonded to one

-23-

another. The adhesive was applied onto one side using a grooved doctor blade (150 μm). The bonded substrates were weighted with a 4 kg weight and left for 3 days to cure. The peel strength was then determined at a peel angle of 180° and a peel rate of 100 mm/min. Three individual measurements were carried out and then averaged. The peel strength was 3.6 N/mm.

Table 1 - Curing time of reactive compositions according to the invention at room temperature (approx. 25°C)

Component A)	Quantity [g]	Component B)	Quantity [g]	Curing time [min]
Blocked polyurethane prepolymer A	15	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylene-diamine	1.797	1440
Blocked polyurethane prepolymer B	15	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylene-diamine	0.799	1440
Blocked polyurethane prepolymer D	15	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylene-diamine	0.632	2880
Blocked polyurethane prepolymer E	15	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylene-diamine	0.348	2880

-24-

Table 2 - Curing time of comparative examples at room temperature (approx. 25°C)

Component A)	Quantity [g]	Polyamine	Quantity [g]	Curing time [min]
Blocked polyurethane prepolymer D	15	4,4'-Diaminodicyclohexylmethane (PACM 20)	1.13	75
Blocked polyurethane prepolymer E	15	4,4'-Diaminodicyclohexylmethane (PACM 20)	0.68	90
Blocked polyurethane prepolymer D	15	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethane (Laromin C260)	1.28	195
Blocked polyurethane prepolymer E	15	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethane (Laromin C260)	0.77	135

Table 3 - Curing time of reactive compositions according to the invention at elevated temperatures

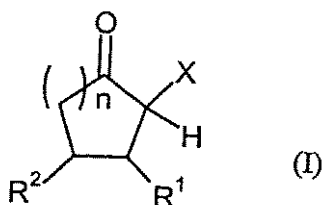
Component A)	Quantity [g]	Component B)	Quantity [g]	Temperature [°C]	Curing time [min]
Blocked polyurethane prepolymer A)	10	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine	1.2	80	251
				100	96
Blocked polyurethane prepolymer B	10	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine	0.53	60	220
				80	85
				100	33

-25-

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A reactive composition comprising
 - A) one or more blocked polyurethane prepolymer which has a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.1 to 20 wt.% and is prepared from
 - i) at least one aromatic, aliphatic, araliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanate having a content of free NCO groups of 5 to 60 wt.%,
 - ii) a polyol component containing at least one polyester polyol, and/or at least one polyether polyol and/or at least one polycarbonate polyol,
 - iii) a CH-acidic cyclic ketone corresponding to formula (I) as blocking agent



wherein

X represents an electron-attracting group,

R^1 and R^2 independently of one another represent the radicals H, C_1 - C_{20} (cyclo)alkyl, C_6 - C_{24} aryl, C_1 - C_{20} (cyclo)alkyl ester or amide, C_6 - C_{24} aryl ester or amide, mixed aliphatic/aromatic radicals having 1 to 24 carbon atoms that can also be part of a 4- to 8-membered ring and

n is an integer from 0 to 5, and

- B) one or more OH-functional compound in which the OH component undergoes activation by a β -position amine component.

2. The reactive composition of Claim 1 wherein component i) comprises 1,6-diisocyanatohexane (HDI), 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 4,4'-diisocyanato-

-27-

dicyclohexylmethane, 2,4- and/or 2,6-diisocyanatotoluene (TDI), or 2,2', 2,4'- and/or 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (MDI).

3. The reactive composition of Claim 1 wherein component iii) comprises cyclopentanone-2-carboxymethyl ester, cyclopentanone-2-carboxyethyl ester, cyclopentanone-2-carboxylic acid nitrile, cyclohexanone-2-carboxymethyl ester, cyclohexanone-2-carboxyethyl ester or cyclopentanone-2-carbonylmethyl.

4. The reactive composition of Claim 2 wherein component iii) comprises cyclopentanone-2-carboxymethyl ester, cyclopentanone-2-carboxyethyl ester, cyclopentanone-2-carboxylic acid nitrile, cyclohexanone-2-carboxymethyl ester, cyclohexanone-2-carboxyethyl ester or cyclopentanone-2-carbonylmethyl.

5. The reactive composition of Claim 1 wherein polyurethane prepolymer A) has a content of blocked isocyanate groups of 0.1 to 15.6 wt. %.

6. The reactive composition of Claim 1 wherein component B) comprises ethanolamine, methylethanolamine, dimethylethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine or a polyfunctional aminoethanol.

7. The reactive composition of Claim 2 wherein component B) comprises ethanolamine, methylethanolamine, dimethylethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine or a polyfunctional aminoethanol.

8. The reactive composition of Claim 3 wherein component B) comprises ethanolamine, methylethanolamine, dimethylethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine or a polyfunctional aminoethanol.

9. The reactive composition of Claim 4 wherein component B) comprises ethanolamine, methylethanolamine, dimethylethanolamine, diethanolamine, methyldiethanolamine or a polyfunctional aminoethanol.

10. The reactive composition of Claim 1 wherein component B) comprises N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and/or N,N-bis(2-hydroxyethyl)amine.

11. The reactive composition of Claim 2 wherein component B) comprises N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and/or N,N-bis(2-hydroxyethyl)amine.

-28-

12. The reactive composition of Claim 3 wherein component B) comprises N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and/or N,N-bis(2-hydroxyethyl)amine.
13. The reactive composition of Claim 4 wherein component B) comprises N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and/or N,N-bis(2-hydroxyethyl)amine.
14. A process for the production of the reactive compositions according to claim 1 which comprises reacting blocked polyurethane prepolymers A) with OH-functional compound B) in an amount such that there are 0.6 to 1.4 isocyanate-reactive groups for every blocked and optionally free isocyanate group.
15. A composite system comprising two adherends bonded together with the reactive composition of Claim 1.
16. The composite system of Claim 15 wherein the adherends are metal, plastic, glass, wood, leather or a textile.

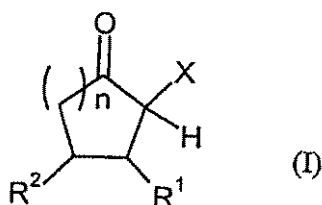
- 28 -

ADHESIVE COMPOSITIONS CONTAINING BLOCKED POLYURETHANE PREPOLYMERS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to reactive compositions containing

- A) one or more blocked polyurethane prepolymers which have a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.1 to 20 wt.% and are prepared from
- i) at least one aromatic, aliphatic, araliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanate having a content of free NCO groups of 5 to 60 wt.%,
 - ii) a polyol component containing at least one polyester polyol, and/or at least one polyether polyol and/or at least one polycarbonate polyol,
 - iii) CH-acidic cyclic ketones corresponding to formula (I) as blocking agents



wherein

X represents an electron-attracting group,

R¹ and R² independently of one another represent the radicals H,

C₁-C₂₀ (cyclo)alkyl, C₆-C₂₄ aryl, C₁-C₂₀ (cyclo)alkyl ester or amide, C₆-C₂₄ aryl ester or amide, mixed aliphatic/aromatic radicals with 1 to 24 carbon atoms that can also be part of a 4- to 8-membered ring,

n is an integer from 0 to 5, and

- B) one or more OH-functional compounds in which the OH component undergoes activation by a β -position amine component.

The present invention also relates to a composite system containing two adherends bonded together with the reactive composition according to the invention.