

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 768**

51 Int. Cl.:

**C09J 175/04** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2005** **E 05728385 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 1734095**

54 Título: **Adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad**

30 Prioridad:

**09.04.2004 JP 2004115332**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.12.2014**

73 Titular/es:

**DIC CORPORATION (100.0%)  
35-58, SAKASHITA 3-CHOME ITABASHI-KU  
TOKYO, JP**

72 Inventor/es:

**MINAMIDA, YUKIHIKO;  
IMANAKA, MASAYOSHI y  
NIWA, TOSHIO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 524 768 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede usarse como adhesivo o similares en diversos campos tales como la construcción y campos arquitectónicos.

**Técnica anterior**

10 Se han usado ampliamente y generalmente miembros de fijación decorativos en el campo de los materiales de construcción debido a los requisitos de hacer estructuras y similares más atractivos y conseguir durabilidad y similares. Los miembros de fijación decorativos se obtuvieron pegando una hoja o una película, tal como una hoja decorativa sobre la que se forma el color decorativo y/o un patrón decorativo, sobre un sustrato tal como madera contrachapada, MDF (tablero de fibra de densidad media) y un tablero de partículas.

15 Los sustratos generalmente usados para miembros de fijación decorativos tienden a tener partes complejas, tales como una ranura o parte de canal, una parte en "R" ("R" representa una forma redonda, y la parte en "R" significa una parte tal como una parte curva convexa) y una parte en "R" inversa. Por consiguiente, es necesario que el adhesivo usado para pegar una hoja y un sustrato juntos tenga excelente adhesividad tal que aquella pueda prevenir el desprendimiento de la hoja o similares de partes complejas del sustrato. Como el adhesivo anteriormente mencionado se ha usado un adhesivo tipo disolvente orgánico y un adhesivo termofusible que incluye una resina termoplástica como componente principal.

20 Sin embargo, cuando se usa el adhesivo tipo disolvente orgánico, es necesario eliminar el disolvente orgánico del mismo mediante un procedimiento tal como secado realizado en el medio de la etapa de fabricación del miembro de fijación decorativo y, por tanto, hay muchos problemas tales como una alta carga de energía para evaporar el disolvente orgánico, efectos adversos sobre el cuerpo humano y contaminación de la atmósfera o calidad del agua debido al disolvente orgánico. Además, hay un problema de que la suavidad superficial del miembro de fijación decorativo obtenido se deteriora cuando una parte del disolvente orgánico se queda en una capa de adhesivo usada para pegar una hoja sobre un sustrato. Por otra parte, puede ser posible resolver tales problemas producidos por el disolvente orgánico cuando se usa el adhesivo termofusible anteriormente mencionado en lugar del adhesivo tipo disolvente orgánico, ya que el adhesivo termofusible es un adhesivo tipo sin disolvente. Sin embargo, hay un problema de que una capa formada a partir del adhesivo termofusible no puede proporcionar suficiente resistencia al calor y resistencia a disolventes.

30 Con el fin de resolver los problemas anteriormente mencionados, se han examinado diversos adhesivos termofusibles de poliuretano curables por humedad como adhesivo usado para miembros de fijación decorativos. Por ejemplo, se ha informado que puede lograrse suficiente resistencia adhesiva desde la etapa inicial sin disminuir la vida del adhesivo después de que se haya pegado, en el que se usa un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad, el adhesivo incluye un prepolímero de uretano que tiene un esqueleto de cadena principal formado de un polioliol polimérico amorfo, la longitud de cadena del esqueleto se extiende por glicol de bajo peso molecular específico y poliisocianatos, y existe un grupo isocianato activo en los extremos terminales del mismo. Para un ejemplo, por favor, refiérase al documento de patente 1.

35 Sin embargo, la resistencia adhesiva que se logra debido a la casi completitud de una reacción de curado por humedad (en lo sucesivo se denomina la "resistencia adhesiva final") del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad anteriormente mencionado es insuficiente.

40 Además, hay un problema de que cuando una hoja o similares se pega sobre un sustrato que tiene partes complejas tales como una ranura o parte de canal, una parte en "R" y una parte en "R" inversa, se produjo el desprendimiento parcial de la hoja en partes complejas del sustrato dentro de un periodo desde cuando la hoja se aplica al sustrato hasta que se logra la resistencia adhesiva final.

45 Además, se ha informado que se logra excelente adhesividad inicial debido al uso de un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que incluye una resina de poliuretano, que tiene un grupo isocianato en ambos extremos terminales y puede obtenerse haciendo reaccionar polidioléster alifático cristalino, polidioléster aromático y diisocianato. Para un ejemplo, por favor, refiérase al documento de patente 2.

50 Además, se ha informado que se consiguen excelente estabilidad de la viscosidad en el momento de la fusión, suficiente resistencia adhesiva inicial y suficiente resistencia adhesiva final debido a un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad para un miembro decorativo de madera. El adhesivo termofusible comprende prepolímero de uretano en el que el prepolímero se obtiene mediante la reacción entre poliisocianato orgánico y polioliol polimérico que incluye polioliol cristalino que tiene un número promedio de 2.000 a 10.000 y polioliol amorfo que tiene un número promedio de 300 a 800. Para un ejemplo, por favor, refiérase al documento de patente 3.

Además, se ha informado que una composición de resina de poliuretano curable por humedad de un componente casi no proporciona reducción en el módulo elástico, aunque el calentamiento se realice posterior al curado por humedad, en el que la composición comprende prepolímero de uretano obtenido mediante la reacción entre poliisocianato y una mezcla de polioliol que contiene polioliolpoliéster cristalino, polioliolpoliéster amorfo y/o polioliolpoliéter amorfo. Estos polioles en la composición de resina están en una condición que se mezclan con entre sí debido a la compatibilidad. Para un ejemplo, por favor, refiérase al documento de patente 4.

Sin embargo, aunque se use cualquiera de los adhesivos termofusibles de poliuretano curables por humedad descritos en los documentos de patente 2 a 4, es imposible resolver completamente los problemas porque, cuando una hoja se pega sobre un sustrato que tiene partes complejas tales como una ranura o parte de canal, una parte en R y una parte en R inversa, el desprendimiento parcial no preferible de la hoja se produce en las partes complejas del sustrato dentro de un periodo entre el pegado de la hoja al sustrato y cuando se logra la resistencia adhesiva final. Además, las resistencias adhesivas finales alcanzadas por los adhesivos de estos documentos son todavía insuficientes.

En muchos casos, un miembro de fijación decorativo convencional se fabrica mediante un procedimiento de forma que el adhesivo se aplica a un sustrato o una hoja, el sustrato y la hoja se ponen juntos y luego se aplica presión a la misma para la fijación. Como hoja o similares que se usa generalmente en el procedimiento, en muchos casos se usa una hoja enrollada que tiene partes de conexión que existen cada cien metros. Sin embargo, un miembro de fijación decorativo, en el que una hoja que tiene una parte de conexión se pega sobre un sustrato, sirve de elemento inferior, ya que la aparición de tales miembros de fijación decorativos es escasa. Por consiguiente, es importante reducir tales elementos inferiores desde el punto de vista ahorrar recursos. Además, es particularmente deseable reciclar un sustrato arrancando la hoja o similares de un miembro de fijación decorativo cuando ya no se desea, ya que un sustrato es más caro que la hoja.

Sin embargo, adhesivos termofusibles de poliuretano curables por humedad convencionales, que se han usado para miembros de fijación decorativos, son adhesivos que se han desarrollado con el fin de mejorar la resistencia adhesiva inicial para prevenir los problemas anteriormente mencionados del desprendimiento de la hoja de un sustrato. Por consiguiente, hay problemas de que cuando una hoja se pega sobre un sustrato con los adhesivos anteriormente mencionados, el desprendimiento de la hoja del sustrato es difícil después de que haya pasado un periodo de tiempo predeterminado, por ejemplo, después de haber pasado aproximadamente tres minutos, es difícil desprender la hoja del sustrato. Además, aunque es posible desprender la hoja del sustrato, hay un problema de que el sustrato del que se ha desprendido la hoja no puede reutilizarse ya que se forma una sorprendente irregularidad sobre el sustrato por el desprendimiento.

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº Hei 04-028783

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº Hei 05-051573

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2002-194318

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2003-327647

### Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que pueda conseguir excelente resistencia adhesiva final y que no produzca desprendimiento de una hoja de un sustrato incluso de partes complejas del sustrato e incluso cuando el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad se use para pegar una hoja y un sustrato convencional que tiene partes complejas tales como una ranura o parte de canal, una parte en R y una parte en R inversa.

Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que muestre resistencia adhesiva inicial suficiente para desprender una hoja de un sustrato fácilmente sin causar problemas sobre la superficie del mismo cuando el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad se usa para pegar la hoja y el sustrato, y el desprendimiento se realiza dentro de un tiempo predeterminado (por ejemplo, dentro de aproximadamente 5 minutos o menos) después de pegarse.

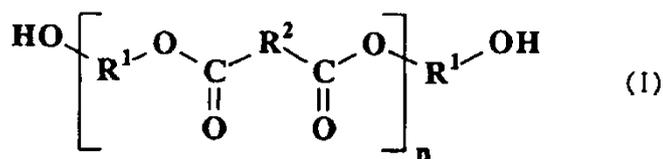
Medios para resolver los problemas

Los inventores de la presente invención creyeron que era importante aumentar la resistencia adhesiva inicial de los adhesivos termofusibles de poliuretano curables por humedad convencionalmente usados, y examinaron la resistencia adhesiva inicial. Sin embargo, resultó que si la resistencia adhesiva inicial aumentaba, en vez de prevenirse el desprendimiento de la hoja en las posiciones complejas del sustrato, se deterioró la aptitud para ser trabajo del recubrimiento debido a la elevada viscosidad en fundido en el adhesivo.

Los inventores estudiaron adicionalmente y encontraron que se logró excelente resistencia adhesiva final y una hoja o similares no se desprendió de un sustrato que incluyó partes complejas, como aquellas usadas para miembros de fijación decorativos convencionales, después de que hubiera pasado un largo periodo de tiempo cuando se usa un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad específico para pegar la hoja con el sustrato. Esto se produjo cuando el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad incluyó un prepolímero de uretano obtenido por una reacción entre poliisocianato y polioles, que fueron la combinación de: poliéster alifático de cadena larga que tiene una estructura específica; polioliopoliéster alifático que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 o superior, que tiene un peso molecular comparativamente grande; y polioliopoliéster aromático que tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior y que tiene un peso molecular promedio en número en un intervalo específico.

5 Los inventores de la presente invención también encontraron que, además de la excelente resistencia adhesiva anteriormente mencionada, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad logrado por los inventores también hace posible reutilizar el sustrato, ya que la hoja puede desprenderse del sustrato fácilmente sin causar problemas sobre la superficie del mismo, mientras que el desprendimiento se realice dentro de un tiempo predeterminado (por ejemplo, aproximadamente 5 minutos o menos) después de pegarse.

15 Un primer aspecto de la presente invención es un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que incluye prepolímero de uretano obtenido por una reacción entre poliisocianato y polioles, en el que los polioles comprenden polioliopoliéster alifático de cadena larga (A) representado por la fórmula general (I); polioliopoliéster alifático (B) que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 15.000; y polioliopoliéster aromático (C1) que tiene el peso molecular promedio en número de 1.000 a 5.000 y tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior.



20 (en la fórmula general (I), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un grupo alqueno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo es un número par; la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es 12 o superior; y n representa un número de 3 a 40).

25 La presente invención también proporciona un miembro de fijación decorativo que se obtiene pegando una hoja o película a un sustrato usando el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad anteriormente mencionado.

En la presente invención, la temperatura de transición vítrea es un valor obtenido por el pico endotérmico que se detecta y mide por un calorímetro diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto.

30 Además, la "resistencia adhesiva final" usada en la presente invención significa una resistencia adhesiva alcanzada por la reacción de curado por humedad que casi se termina completamente después de que un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad se recubre sobre un material que se desea recubrir y pegarse sobre otro material deseado. Se usaron condiciones para conseguir el cambio de "resistencia adhesiva final" según el tipo de adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. En general, la "resistencia adhesiva final" puede lograrse después del pegado, curando el adhesivo a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 65 % durante 24 horas.

#### Efectos de la invención

35 Cuando un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención se usa para pegado, puede lograrse una excelente resistencia adhesiva final y no hay desprendimiento de la hoja o similares del sustrato incluso en partes complejas del sustrato incluso cuando la hoja o una película se pegue con un sustrato que tiene partes complejas tales como una ranura o parte de canal, una parte en R o una parte en R inversa, usando el adhesivo.

40 Además, mientras que se consigue tal excelente capacidad del adhesivo, es posible desprender la hoja del sustrato fácilmente sin causar problemas sobre la superficie del sustrato, en tanto que el desprendimiento se realice dentro de un tiempo predeterminado (por ejemplo, aproximadamente 5 minutos o menos) después de pegarse. Por consiguiente, es posible reutilizar el sustrato.

45 Como se ha descrito anteriormente, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención tiene características excelentes y, por tanto, tiene muchas ventajas usar el adhesivo en diversos campos tales como el campo arquitectónico.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una vista típica de un sustrato.

La Fig. 2 es una fotografía de microscopio de polarización que muestra un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido en el Ejemplo 1 que tiene una estructura de fases separadas tipo isla en un estado fundido.

La Fig. 3 es una fotografía de microscopio de polarización que muestra un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido en el Ejemplo comparativo 2 que tiene una estructura uniforme en un estado fundido.

**Mejor modo para llevar a cabo la invención**

El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención contiene un prepolímero de uretano como componente principal que es un reactante obtenido de una reacción entre un polioliol específico y un poliisocianato descrito más adelante, y además puede contener otros aditivos convencionales, según se requiera.

El prepolímero de uretano incluido en el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad está en un estado sólido o estado viscoso a temperatura ambiente, y tiene un grupo isocianato en una molécula del mismo. El grupo isocianato reacciona con la humedad incluida en el aire y/o en un sustrato, sobre el que está recubierto el adhesivo, para formar una estructura reticulada. Aunque compuestos convencionalmente conocidos como prepolímero de uretano son aquellos que tienen peso molecular comparativamente bajo, un experto habitual en la materia sabe que un compuesto que tiene un peso molecular promedio (Mn) en el orden de varios cientos de miles también puede ser un prepolímero de uretano, además de un prepolímero de uretano que tiene el bajo peso molecular. Por consiguiente, en la presente invención, un prepolímero de uretano que tiene un peso molecular promedio (Mn) de varios cientos de miles también puede usarse como prepolímero.

El peso molecular promedio en número del prepolímero de uretano está preferentemente en el intervalo de 500 a 30.000, más preferentemente 750 a 20.000, y todavía más preferentemente 1.000 a 10.000. Cuando el peso molecular promedio en número del prepolímero de uretano usado en la presente invención está dentro del intervalo anteriormente mencionado, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido es excelente en fluidez y aptitud para ser trabajado.

El prepolímero de uretano usado en la presente invención tiene tanto reactividad para reticulación con humedad como propiedades de termofusión. La anterior reactividad para reticulación con humedad del prepolímero de uretano se origina a partir de una reacción de reticulación que empieza por una reacción entre un grupo isocianato del prepolímero de uretano y humedad (agua). Es decir, la reactividad para reticulación con humedad se origina a partir del grupo isocianato incluido en el prepolímero de uretano.

Por otra parte, la última propiedad de termofusión del prepolímero de uretano se origina a partir de la estructura molecular del prepolímero de uretano seleccionado. Es decir, la propiedad de termofusión es una propiedad de un compuesto que está en un estado sólido a temperatura ambiente, pero que se funde cuando se calienta y, por tanto, después de recubrir el compuesto en un estado fundido, la adhesividad puede lograrse por solidificación producida por enfriamiento.

“Termofusible” es el término genérico para un material o característica del mismo, en el que el material está en un estado sólido o viscoso a temperatura ambiente, pero se funde cuando se calienta y se vuelve líquido o fluido. Por ejemplo, se conoce un termofusible que es un termofusible basado en etileno-acetato de vinilo. El termofusible anteriormente mencionado es sin disolvente y tiene una característica de forma que está en un estado sólido o viscoso a temperatura ambiente, pero cambia los estados de forma que el recubrimiento del mismo sea posible debido a la fusión con calor, y adicionalmente cambia el estado de forma que la fuerza cohesiva aumente de nuevo debido al enfriamiento. Por tanto, un termofusible es útil como adhesivo sin disolvente y material de recubrimiento.

Hay una estrecha relación entre la característica de termofusión y el punto de reblandecimiento. En general, hay una tendencia a que cuanto menor sea el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano, mejor será la capacidad para ser trabajado. Por otra parte, cuanto mayor sea el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano, mejor será la fuerza de adhesión.

El punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano usado en la presente invención está preferentemente en el intervalo de 40 a 120 °C. Cuando el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano está dentro de este intervalo, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que tiene una buena aptitud para ser trabajado y muestra excelente fuerza adhesiva. Aquí, el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano significa una temperatura a la que empieza el flujo de calor y se pierde la fuerza cohesiva cuando la temperatura del prepolímero de uretano aumenta gradualmente.

Ejemplos de un procedimiento de control para ajustar el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano incluyen:

(1) un procedimiento en el que un punto de reblandecimiento se controla ajustando el peso molecular del mismo; (2) un procedimiento en el que el punto de reblandecimiento se controla por la cristalinidad de una cadena de polialquileno de polioliopoliéster, cuando el polioliopoliéster se usa como material de partida; (3) un procedimiento en el que el punto de reblandecimiento se controla introduciendo una estructura de anillo aromático incluida en un polioli y/o poliisocianato; y (4) un procedimiento en el que el punto de reblandecimiento se controla ajustando el contenido de enlaces uretano. Estos procedimientos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Con respecto al procedimiento anteriormente mencionado (1) para controlar el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano, el punto de reblandecimiento tiende generalmente a aumentar según un aumento del peso molecular del prepolímero de uretano. El procedimiento para controlar el peso molecular del prepolímero de uretano no está particularmente limitado en la presente invención. Ejemplos del procedimiento para controlar el peso molecular del mismo incluyen: un procedimiento en el que se realiza el ajuste de las relaciones molares de poliisocianato y polioli y un procedimiento en el que se usa polioli de alto peso molecular.

Con respecto al procedimiento anteriormente mencionado (2) para controlar el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano, hay una tendencia a que cuanto mayor sea el número de átomos de carbono incluidos en la cadena de polialquileno del polioliopoliéster cristalino, mayor será la cristalinidad del prepolímero de uretano obtenido, y como resultado, el punto de reblandecimiento aumenta. Además, hay una tendencia a que cuanto mayor sea la cantidad de polioliopoliéster cristalino usado, mayor será el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano.

Con respecto al procedimiento anteriormente mencionado (3) para controlar el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano (A), en general, hay una tendencia a que cuanto mayor sea el número de anillos aromáticos en el prepolímero de uretano, mayor será el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano.

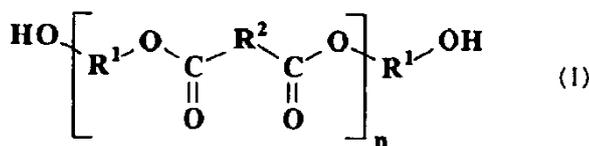
Con respecto al procedimiento anteriormente mencionado (4) para controlar el punto de reblandecimiento del prepolímero de uretano, hay una tendencia a que cuanto mayor sea el número de enlaces uretano, mayor será el punto de reblandecimiento.

El prepolímero de uretano usado en la presente invención puede fabricarse por una reacción de poliisocianato y diversos tipos de polioles explicados más adelante, bajo la condición de que estén incluidos un número en exceso de grupos isocianato en el poliisocianato en comparación con el número de grupos hidroxilo incluidos en los polioles.

Con el fin de lograr el objetivo de la presente invención, es importante usar, como los polioles anteriormente mencionados, una combinación de polioliopoliéster alifático de cadena larga (A) representado por la fórmula general (I), polioliopoliéster alifático (B) que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 15.000 y polioliopoliéster aromático (C) que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 5.000 y tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior.

Primero, el poliéster alifático de cadena larga (A) se explica a continuación.

El poliéster alifático de cadena larga (A) usado para formar el prepolímero de uretano anteriormente mencionado tiene la estructura representada por la siguiente fórmula general (I).



(en la fórmula general (I), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un grupo alquileno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo es un número par, la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es 12 o superior, y n representa un número de 3 a 40).

Puede seleccionarse cualquier grupo como R<sup>1</sup> de la fórmula general (I), en tanto que el grupo seleccionado sea un grupo alquileno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo sea un número par y la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sea 12 o superior. Es preferible que R<sup>1</sup> represente un grupo alquileno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo sea un número par de 4 o superior.

Puede seleccionarse cualquier grupo como R<sup>2</sup> de la fórmula general (I), en tanto que el grupo seleccionado sea un grupo alquileno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo sea un número par y la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sea 12 o superior. Es preferible que R<sup>2</sup> represente un grupo alquileno de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo sea un número par de 10 o superior.

Cuando se usa el poliéster alifático de cadena larga en el que tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son grupos alquileno de cadena lineal que incluyen átomos de carbono dentro de los intervalos de números anteriormente mencionados, aumenta la cristalinidad del

prepolímero de uretano obtenido y es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede prevenir el desprendimiento de una hoja o película de partes complejas de un sustrato.

En la fórmula general (I), "n" está en el intervalo de 3 a 40, preferentemente 9 a 25, y todavía más preferentemente 9 a 15. Cuando se usa el poliéster alifático de cadena larga en el que n está incluido en el intervalo anteriormente mencionado, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que tiene viscosidad en fundido adecuada y muestra excelente aptitud para ser trabajado por recubrimiento y puede prevenir el desprendimiento de una hoja de partes complejas de un sustrato cuando una hoja o similares se pega sobre un sustrato con el adhesivo hasta que se logra la resistencia adhesiva final del adhesivo.

Por ejemplo, el poliéster alifático de cadena larga (A) puede fabricarse por una reacción de condensación de un diol alifático de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono es un número par y un ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal en el que el número de átomo de carbono también es un número par. Ejemplos del diol alifático de cadena lineal incluyen: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 10-decanodiol. Es preferible que se use 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1, y/o 10-decanodiol.

Ejemplos del ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal incluyen: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecametilendicarboxílico. Es preferible que se use ácido sebácico, ácido dodecametilendicarboxílico y/o ácido 1,12-dodecanodicarboxílico.

Puede seleccionarse preferentemente cualquier combinación del diol alifático de cadena lineal y el ácido dicarboxílico de cadena lineal que se usa para formar el poliéster alifático de cadena larga (A), en tanto que la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> de la fórmula general (I) sea 12 o superior, y más preferentemente 12 a 20. Entre ellos es preferible usar un poliéster alifático de cadena larga que se obtiene haciendo reaccionar una combinación de 1,6-hexanodiol como diol alifático de cadena lineal y ácido sebácico o ácido 1,12-dodecanodicarboxílico como ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal.

Es preferible que el peso molecular promedio en número del poliéster alifático de cadena larga (A) sea 10.000 o inferior, más preferentemente 2.000 a 8.000, y todavía más preferentemente 3.000 a 5.000.

Es preferible usar 20 a 60 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A) basadas en la cantidad total (toda la cantidad) de poliol y poliisocianato (100 partes en masa) que se usa para fabricar el prepolímero de uretano anteriormente mencionado, y más preferentemente se usan 20 a 40 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A). Cuando se usa la cantidad anteriormente mencionada del poliéster alifático de cadena larga (A) en combinación con los diversos tipos de polioles descritos más adelante, es posible lograr una viscosidad en fundido adecuada y excelente aptitud para ser trabajado por recubrimiento, y prevenir el desprendimiento de una hoja o similares de partes complejas de un sustrato después de que la hoja se pegue sobre el sustrato con el adhesivo.

A continuación, el polioliopoliéster alifático (B) usado en la presente invención se explica a continuación.

Ejemplos del polioliopoliéster alifático (B) incluyen polioliopoliésteres alifáticos convencionales que tienen un peso molecular promedio en número de 3.000 a 15.000. Por ejemplo, pueden usarse polietilenglicol, polipropilenglicol y/o polibutilenglicol.

El polioliopoliéster alifático (B) puede fabricarse por una reacción de apertura de anillo de un óxido de alqueno tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno usando un poliol de bajo peso molecular descrito adelante como iniciador. Además, el polioliopoliéster alifático (B) puede fabricarse por una adición por apertura de anillo de  $\gamma$ -butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona o  $\epsilon$ -caprolactona al polímero obtenido por la reacción de apertura de anillo anteriormente mencionada.

Ejemplos de polioles de bajo peso molecular que pueden usarse como iniciador para fabricar el polioliopoliéster alifático (B) incluyen: etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Con el fin de mejorar adicionalmente la resistencia adhesiva final alcanzada por el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención, es preferible que el polipropilenglicol o polibutilenglicol se use como el polioliopoliéster alifático (B).

En la presente invención, es necesario usar un compuesto de peso molecular comparativamente alto en el que el peso molecular promedio en número del mismo sea 3.000 o superior como polioliopoliéster alifático (B). Sin embargo, el polioliopoliéster que tiene un grupo hidroxilo secundario en un extremo(s) terminal(es) tal como el polipropilenglicol anteriormente mencionado tiene una tendencia a que la reactividad del mismo se deteriore con poliisocianato según un aumento en el peso molecular del polioliopoliéster.

Con el fin de reducir el deterioro de la reactividad del polioliopoliéster con poliisocianatos, es eficaz realizar una desnaturalización de forma que el óxido de etileno se añada a ambos extremos del polipropilenglicol o similares para formar grupos hidroxilo primarios en ambos extremos. Es decir, desde el punto de vista de obtener un adhesivo

termofusible de poliuretano curable por humedad que logra excelente resistencia adhesiva final y excelente reactividad con poliisocianato, es preferible usar polipropilenglicol desnaturalizado por óxido de etileno y/o polibutilenglicol desnaturalizado por óxido de etileno obtenidos mediante los procedimientos anteriormente mencionados. En tales casos, el contenido de la unidad estructural que se origina a partir del óxido de etileno de los polioliopoliéteres alifáticos obtenidos es preferentemente el 20 % en masa o menos basado en las cantidades totales del polioliopoliéter alifático, y más preferentemente el 10 % en masa o menos. Cuando el contenido está dentro de este intervalo, es posible aumentar la reactividad del polioliopoliéter con poliisocianatos sin causar deterioro de la excelente resistencia adhesiva final obtenida. El límite inferior del contenido no está particularmente limitado, y es preferible que el contenido del mismo sea del 2 % en masa o superior.

El polioliopoliéter alifático (B) anteriormente mencionado es un compuesto que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 3.000 a 15.000, y más preferible en el intervalo de 3.500 a 5.500. Cuando el polioliopoliéter alifático (B) que tiene el peso molecular promedio en número anteriormente mencionado se usa en combinación con el poliéster alifático de cadena larga (A) y el polioliopoliéster aromático (CI) explicado más adelante en detalle, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede lograr excelente resistencia adhesiva final y prevenir el desprendimiento de una hoja de partes complejas de un sustrato cuando la hoja o similares se pega sobre el sustrato con el adhesivo, hasta que se logra la resistencia adhesiva final del adhesivo.

Es preferible que se usen 5 a 40 partes en masa del polioliopoliéter alifático (B) para fabricar el prepolímero de uretano basado en la cantidad total (100 partes en masa) del polioliol y poliisocianato usado para el prepolímero de uretano anteriormente mencionado, más preferentemente 8 a 30 partes en masa, y todavía más preferentemente 10 a 20 partes en masa. Cuando se usa el polioliopoliéter alifático (B) incluido en el intervalo anteriormente mencionado, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede lograr excelente resistencia adhesiva.

A continuación, el polioliopoliéster aromático (CI) que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 5.000 y tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior se explica a continuación.

Ejemplos de procedimientos de fabricación del polioliopoliéster aromático (CI) incluyen: un procedimiento en el que se realiza una reacción de condensación de ácido policarboxílico aromático y polioliol alifático que tiene un bajo peso molecular y un procedimiento en el que se realiza una reacción de condensación de ácido policarboxílico alifático y polioliol aromático que tiene un bajo peso molecular.

Ejemplos del ácido policarboxílico aromático anteriormente mencionado que puede usarse para formar el polioliopoliéster aromático (CI) incluyen: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroisoftálico. Estos ácidos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Ejemplos del ácido policarboxílico alifático anteriormente mencionado incluyen: ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico y ácido decametilenocarboxílico.

Ejemplos del polioliol alifático que tiene un bajo peso molecular incluyen: etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Ejemplos del polioliol aromático que tiene un bajo peso molecular incluyen: polioliol aromático obtenido por una reacción que es una adición por apertura de anillo de óxido de etileno, óxido de propileno,  $\gamma$ -butirolactona o  $\epsilon$ -caprolactona a bisfenol A o bisfenol F.

Como polioliopoliéster aromático (CI) es preferible usar polioliopoliéster aromático obtenido mediante un procedimiento en el que se preparan etilenglicol y/o un neopentilglicol como polioliol alifático que tiene un bajo peso molecular y ácido isoftálico aromático y/o ácido tereftálico como ácido policarboxílico aromático y luego se realiza una reacción de condensación convencional usando aquellos seleccionados de manera que la temperatura de transición vítrea del polioliopoliéster aromático (CI) obtenido a partir de los mismos sea 40 °C o superior.

El polioliopoliéster aromático (CI) tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior, y más preferentemente en el intervalo de 40 a 80 °C. Cuando el polioliopoliéster aromático (CI) que tiene la temperatura de transición vítrea dentro del intervalo anteriormente mencionado se usa en combinación con el poliéster alifático de cadena larga (A) anteriormente mencionado es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede prevenir el desprendimiento de una hoja de partes complejas de un sustrato cuando la hoja o similares se pega sobre el sustrato con el adhesivo, hasta que se logre la resistencia adhesiva final del adhesivo.

Es preferible que se usen de 5 a 25 partes en masa del polioliopoliéster aromático (CI) para fabricar el prepolímero de uretano basado en la cantidad total (100 partes en masa) del polioliol y poliisocianato usado, y es más preferible que se usen 10 a 25 partes en masa del polioliopoliéster aromático (CI). Cuando el polioliopoliéster aromático (CI) se usa en combinación con el polioliopoliéster aromático (CII) descrito a continuación, es preferible que el polioliopoliéster aromático (CI) se use en el intervalo de 5 a 20 partes en masa, y más preferentemente en el intervalo de 10 a 20 partes en masa.

5 Cuando se fabrica el prepolímero de uretano de la presente invención, el polioli poliéster aromático (CII), que tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 3.500 y tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C o menos, puede usarse como polioli en combinación con el poliéster alifático de cadena larga (A) anteriormente mencionado, el polioli poliéster alifático (B) y el polioli aromático (CI). Debido al polioli poliéster aromático (CII), es posible mejorar adicionalmente la resistencia adhesiva final alcanzada por el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad.

Ejemplos del polioli poliéster aromático (CII) incluyen polioli poliéster aromático obtenido por una reacción entre polioli que tiene un bajo peso molecular y una cadena(s) lateral(es), tales como dietilenglicol, neopentilglicol, ácido hidroxipivalico-2,2-dimetil-3-hidroxipropilo y ácido policarboxílico aromático que es similar a aquellos citados como ejemplos útiles para fabricar el polioli poliéster aromático (CI).

10 El polioli poliéster aromático (CII) tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C o inferior. Es preferible que el polioli poliéster aromático (CII) tenga una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -30 a 20 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea del mismo está dentro de este intervalo, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede lograr adicionalmente excelente resistencia adhesiva final.

15 Es preferible que el polioli poliéster aromático (CII) se use en el intervalo de 5 a 20 partes en masa basadas en la cantidad total (100 partes en masa) del polioli y poliisocianato usados para formar el prepolímero de uretano anteriormente mencionado, y más preferentemente 10 a 20 partes en masa. Además, es preferible que el polioli poliéster aromático (CI) y el polioli poliéster aromático (CII) se usen de forma que la suma esté en el intervalo de 10 a 35 partes en masa. Cuando se usan en el intervalo anteriormente mencionado, es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede lograr excelente resistencia adhesiva final.

20 Aparte del polioli anteriormente mencionado, pueden usarse otros diversos polioles como polioli para formar el polímero de uretano de la presente invención, en tanto que no inhiban los efectos de la presente invención. Por ejemplo, para la presente invención puede usarse polioli poliéster distinto del polioli poliéster aromático (CI), polioli poliéster aromático, polioli acrílico, polioli carbonato, polioli olefina o polioli tipo aceite de ricino.

25 A continuación, el poliisocianato que se usa para fabricar el prepolímero de uretano anteriormente mencionado se explica a continuación.

30 Ejemplos del poliisocianato usado en la presente invención incluyen: poliisocianatos aromáticos tales como 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, difenilmetanodiisocianato desnaturalizado por carbodiimida, difenilmetanodiisocianato en bruto, fenilendiisocianato, trilendiisocianato y naftalenodiisocianato; poliisocianatos que tienen estructura alifática o alicíclica tales como hexametildiisocianato, lisinadiisocianato, ciclohexanodiisocianato, isofofondiisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato, xilenodiisocianato y tetrametilxilenodiisocianato. Entre ellos, como el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención se usa bajo la condición de termofusión, es preferible que se use el difenilmetanodiisocianato que tiene una baja presión de vapor en el momento de la termofusión.

35 A continuación, el procedimiento de fabricación de prepolímero de uretano usado en la presente invención se explica a continuación en detalle.

40 El prepolímero de uretano usado en la presente invención puede fabricarse por procedimientos convencionales muy conocidos. Por ejemplo, el prepolímero de uretano puede fabricarse mediante un procedimiento en el que el poliisocianato anteriormente mencionado se proporciona en un recipiente de reacción, y entonces se añaden gota a gota los polioles de los que se elimina la humedad, es decir, poliéster alifático de cadena larga (A), polioli poliéster alifático (B), polioli poliéster aromático (CI) y polioli poliéster aromático (CII) y el otro polioli anteriormente mencionado que se añade si se requiere, al recipiente independientemente o en un estado mezclado, y se realiza el calentamiento de los mismos hasta que no existan sustancialmente grupos hidroxilo en los polioles. El procedimiento de fabricación anteriormente mencionado puede realizarse sin usar disolvente en general, pero es posible realizar la fabricación del prepolímero de uretano en disolvente orgánico. Cuando la reacción de fabricación del prepolímero de uretano se realiza en disolvente orgánico, es posible usar un disolvente orgánico que no inhibe la reacción tal como acetato de etilo, acetato de n-butilo, metiletilcetona y tolueno, pero es necesario eliminar el disolvente orgánico después o en el centro de la reacción por cualquier procedimiento tal como calentamiento a presión reducida.

45 Puede usarse, si se requiere, un catalizador modificado por uretano cuando se fabrica el prepolímero de uretano anteriormente mencionado. El catalizador puede añadirse opcionalmente en cualquier etapa de la reacción anteriormente mencionada.

50 Ejemplos del catalizador modificado por uretano incluyen: compuestos que contienen nitrógeno tales como trietilamina, trietildiamina y N-metilmorfolina; sales metálicas tales como acetato de potasio, estearato de cinc y octoato estannoso; y compuestos organometálicos tales como dilaurato de dibutilestaño.

La relación de uso del polioliol y poliisocianato usados para fabricar el prepolímero de uretano de la presente invención puede seleccionarse libremente, si se requiere. La relación de equivalentes de grupos isocianato en el poliisocianato con respecto a grupos hidroxilo en el polioliol (denominada en lo sucesivo la relación de equivalencia de "(grupo isocianato / grupo hidroxilo)") está en el intervalo de 1,1 a 5,0, y más preferentemente 1,3 a 4,0, y todavía más preferentemente 1,5 a 3,0. Cuando la relación de equivalencia se controla dentro de este intervalo, puede obtenerse un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que es excelente en capacidad de recubrimiento.

Es preferible que el prepolímero de uretano usado en la presente invención tenga una estructura de fases separadas tipo isla, en la que hay una matriz que es prepolímero de uretano que incluye principalmente unidades estructurales que se originan a partir del poliéster alifático de cadena larga (A), y dentro de esta matriz, están dispersos independientemente dominios (regiones) de prepolímero de uretano que incluyen principalmente unidades estructurales que se originan a partir del polioliolpoliéter alifático (B), dominios de prepolímero de uretano que incluyen principalmente una unidad estructural que se origina a partir del polioliolpoliéster aromático (C1) y dominios de prepolímero de uretano que incluyen principalmente una unidad estructural originada a partir del polioliolpoliéster aromático (CII). Debido al uso del prepolímero de uretano que tiene una estructura de fases separadas tipo isla (patrón tipo mar e isla), es posible obtener un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que puede prevenir el desprendimiento de una hoja o similares de partes complejas de un sustrato cuando la hoja o similares se pega sobre el sustrato con el adhesivo, hasta que se logra la resistencia adhesiva final del adhesivo, y para lograr excelente resistencia adhesiva final.

El diámetro promedio del dominio de los dominios formados en la matriz anteriormente mencionada está preferentemente en el intervalo de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ , más preferentemente 1 a 500  $\mu\text{m}$ , y todavía más preferentemente 1 a 100  $\mu\text{m}$ . El diámetro promedio del dominio descrito en la presente invención es un valor que se obtiene midiendo los diámetros de 200 dominios con un microscopio óptico y luego promediando los diámetros.

La viscosidad en fundido a 125 °C del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención está preferentemente en el intervalo de 2.000 a 9.000 mPa·s. Cuando la viscosidad en fundido se incluye en este intervalo, después de que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad se use para pegar una hoja o una película sobre un sustrato que se usa convencionalmente para un miembro de fijación decorativo tal como un material arquitectónico, la hoja puede desprenderse del sustrato fácilmente sin causar problemas sobre la superficie del mismo si el desprendimiento se realiza dentro de un tiempo predeterminado (por ejemplo, aproximadamente 5 minutos o menos) después de pegarse.

Además del prepolímero de uretano, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención puede incluir adecuadamente: aditivos tales como un agente de pegajosidad, catalizador del curado, plastificante, estabilizador, carga, colorante, pigmento, agente de blanqueamiento fluorescente, agente de acoplamiento de silano y cera, y resina termoplástica, en tanto que no inhiban el fin de la presente invención. Estos compuestos se usan individualmente o en combinación de dos o superior.

Ejemplos de agentes de adhesividad útiles en la presente invención incluyen: resinas de colofonia, resinas de éster de colofonia, resinas de éster de colofonia hidrogenadas, resinas de terpeno, resinas de fenol terpénicas, resinas de terpeno hidrogenadas y resinas de petróleo tales como resina aromática tipo C5, resina alifática tipo C9, copolímero del tipo resina aromática tipo C5 y resina alifática tipo C9.

Ejemplos de plastificantes útiles en la presente invención incluyen: ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, fosfato de trioctilo, plastificante tipo epoxi, tolueno-sulfonilamida, cloroparafina, adipiato y aceite de ricino.

Ejemplos de estabilizador útil en la presente invención incluyen: compuestos tipo fenol impedido, compuestos tipo benzotriazol y compuestos tipo amina impedida.

Ejemplos de cargas útiles en la presente invención incluyen: derivados de ácido silícico, talco, polvo de metal, carbonato cálcico, arcilla y negro de carbono.

A continuación se explica el miembro de fijación decorativo de la presente invención.

Un miembro de fijación decorativo de la presente invención puede fabricarse pegando una hoja o película a un sustrato tal como aquellos descritos a continuación usando el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad anteriormente mencionado. Por ejemplo, el miembro de fijación decorativo de la presente invención puede usarse para tabloncillos para andar de escaleras, marcos de puertas, marcos de ventanas, umbrales o pasamanos.

Ejemplos de sustrato útil en la presente invención incluyen: sustratos de madera tales como contrachapado, MDF (tablero de fibra de densidad media) y tablero de partículas, y sustratos metálicos tales como sustrato de aluminio o hierro. El sustrato puede incluir partes complejas tales como una ranura o parte de canal, una parte en R o una parte en R inversa.

Ejemplos de hojas o película útiles en la presente invención incluyen: papel, chapa cortada, lámina metálica y una hoja o similares obtenida de una resina tal como poliéster, nailon, poliestireno, policarbonato, poli(cloruro de vinilo), un copolímero de etileno y acetato de vinilo, poli(alcohol vinílico), polietileno y polipropileno.

5 Como hoja o película útil en la presente invención es posible usar aquellas que tienen colores sólidos decorativos o diversos colores y/o que tienen patrones decorativos sobre su superficie. Además, el primer procesamiento puede realizarse a sus superficies traseras usando una resina o similares.

10 Ejemplos del procedimiento para pegar la hoja o película sobre el sustrato con el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad de la presente invención incluyen: un procedimiento en el que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad anteriormente mencionado se funde calentando en el intervalo de 60 a 150 °C, entonces el adhesivo fundido se cubre sobre un sustrato usando una recubridora de rodillos, recubridora por pulverización, recubridora de boquilla en T o una recubridora de cuchilla, y se pega una hoja sobre el sustrato recubierto; y un procedimiento en el que el adhesivo fundido anteriormente mencionado se recubre sobre una hoja usando la recubridora de rodillos, y el sustrato se pega sobre la superficie recubierta de la hoja o similares y la unión de la misma se realiza adecuadamente por compresión por laminación, compresión en plano, compresión sobre cinta o similares según la forma del sustrato.

**Ejemplo**

En lo sucesivo, la presente invención se explica usando ejemplos en detalle.

**Ejemplo sintético 1** (Ejemplo de fabricación de poliéster alifático de cadena larga (A-1))

20 En un matraz de 2 l se añadieron 1.150 partes en masa de ácido 1,12-dodecanodocarboxílico (peso molecular: 230,30), 615 partes en masa de 1,6-hexanodiol (peso molecular: 118,17) y 0,007 partes en masa de tetraisopropoxitanio como catalizador de la esterificación, y luego se funden a 120 °C. Posteriormente, la temperatura de la mezcla se aumentó a 220 °C durante 3 a 4 horas mientras se agitaba y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Entonces, la mezcla se enfrió a 100 °C para preparar poliéster alifático de cadena larga (A-1) (peso molecular promedio en número: 3500, índice de acidez: 0,4, valor de hidroxilo: 31,6).

25 **Ejemplo sintético 2** (Ejemplo de fabricación de poliéster alifático de cadena larga (A-2))

Excepto que se usaron 1.000 partes en masa de ácido sebácico en lugar del ácido 1,12-dodecanodocarboxílico del Ejemplo sintético 1, la reacción para preparar un poliéster alifático de cadena larga (A-2) (peso molecular promedio en número: 3.000, índice de acidez: 0,5, valor de hidroxilo: 31,5) se realizó similar al Ejemplo sintético 1.

**Ejemplo sintético 3** (Ejemplo de fabricación de polioliéster alifático (A'-3))

30 Excepto que se usaron 720 partes en masa de ácido adípico en lugar del ácido 1,12-dodecanodocarboxílico del Ejemplo sintético 1, la reacción para preparar poliéster alifático de cadena larga (A'-3) (peso molecular promedio en número: 4,500, índice de acidez: 0,1, valor de hidroxilo: 24,8) se realizó similar al Ejemplo sintético 1.

Tabla 1

Tabla 1		Ejemplo sintético 1	Ejemplo sintético 2	Ejemplo sintético 3
Abreviatura		A-1	A-2	A'-3
Diol alifático de cadena lineal	Partes en masa			
1,6-Hexanodiol		615	615	615
Ácido dicarboxílico alifático de cadena lineal				
Ácido 1,12-dodecanodocarboxílico		1,150		
Ácido sebácico			1.000	
Ácido adípico				720
Suma del número de átomos de carbono en R <sup>1</sup> y R <sup>2</sup> de fórmula general (I)		16	14	10
Peso molecular promedio en número		3.500	3.000	4.500

Como polioliopoliéster alifático se usan los diversos polioliopoliésteres (B-1) a (B'-7) descritos en la siguiente Tabla 2. En la Tabla 2, PPG representa polipropilenglicol y PPG-OE representa polipropilenglicol desnaturalizado por óxido de etileno obtenido por una adición por apertura de anillo en la que se añade óxido de etileno a ambos extremos terminales de polipropilenglicol.

5

Tabla 2

Tabla 2							
Abreviatura	B-1	B-2	B-3	B-4	B'-5	B'-6	B'-7
Polioliopoliéster	PPG	PPG	PPG-OE	PPG	PPG	PPG	PPG
Peso molecular promedio en número	3.000	4.000	5.000	10.000	700	1.000	2.000
Relación de una unidad estructural que se origina a partir de óxido de etileno en polioliopoliéster (% en masa)	0	0	10	0	0	0	0

**Ejemplo sintético 4** (Ejemplo de fabricación de polioliopoliéster aromático (CI-1))

10

En un matraz de cuatro bocas de 2 l se añadieron 140 partes en masa de etilenglicol, 170 partes en masa de neopentilglicol, 350 partes en masa de ácido isoftálico, 350 partes en masa de ácido tereftálico y 0,03 partes en masa de butilato de estaño, y se hicieron reaccionar a 220 °C para preparar polioliopoliéster aromático (CI-1) que tiene una temperatura de transición vítrea de 55 °C.

**Ejemplo sintético 5** (Ejemplo de fabricación de polioliopoliéster aromático (CI-2))

15

En un matraz de cuatro bocas de 2 l se añadieron 125 partes en masa de etilenglicol, 210 partes en masa de neopentilglicol, 350 partes en masa de ácido isoftálico, 280 partes en masa de ácido tereftálico, 50 partes en masa de ácido adípico y 0,03 partes en masa de butilato de estaño, y se hicieron reaccionar a 220 °C para preparar polioliopoliéster aromático (CI-2) que tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C.

**Ejemplo sintético 6** (Ejemplo de fabricación de polioliopoliéster aromático (CII-1))

En un matraz de cuatro bocas de 2 l se añadieron 450 partes en masa de 1,5-pentanodiol y 550 partes en masa de ácido o-ftálico y además 0,03 partes en masa de butilato de estaño, y se hicieron reaccionar a 220 °C para preparar polioliopoliéster aromático (CII-1) que tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C o inferior.

20

Tabla 3

Tabla 3		Ejemplo sintético 4	Ejemplo sintético 5	Ejemplo sintético 6	
Abreviatura		CI-1	CI-2	CII-1	
Poliol alifático	(Partes en masa)				
Etilenglicol		140	125		
Neopentilglicol		170	210		
1,5-Pentanodiol				450	
Ácido policarboxílico aromático					
Ácido o-ftálico				550	
Ácido isoftálico		350	350		
Ácido tereftálico		350	280		
Ácido adípico			50		
Peso molecular promedio en número			3.000	3.200	1.000
Temperatura de transición vítrea (°C)			55	40	20 o inferior

**Ejemplo 1**

5 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 150 partes en masa del polioliolpoliéter (B-1), 450 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1) y 200 partes en masa del polioliolpoliéter aromático (CI-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz debido a la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 200 partes en masa de difenilmetanodiisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

10 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 50 partes en masa de SUPER ESTER A100 (éster de colofonia, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) como agente de pegajosidad para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fundido (calentado a 125 °C) se midió con un viscosímetro de plato y cono tipo ICI (fabricado por ICI Co., Ltd., diámetro del cono: 19,5 mm, ángulo del cono: 2,0°), y fue 6.500 mPa·s. Además, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido se puso en una botella de 150 cm<sup>3</sup> y se termofundió. Se observó que el  
15 adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

A continuación, las viscosidades en fundido obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos son valores medidos por las mismas condiciones del procedimiento anteriormente mencionado.

Además, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido se termofundió a aproximadamente 107 °C y se recubrió sobre un portaobjetos, y el portaobjetos se calentó a 100 °C para observar un estado fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad con un microscopio de polarización. Se observó una estructura de fases separadas tipo isla como se muestra en la Fig. 2.  
20

**Ejemplo 2**

25 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 200 partes en masa del polioliolpoliéter (B-2), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 150 partes en masa de polioliolpoliéter alifático (A<sup>1</sup>-3) y 150 partes en masa del polioliolpoliéter aromático (CI-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 140 partes en masa de 4,4'-difenilmetanodiisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

30 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 0,5 partes en masa de U-CAT660M (éter 2,2'-dimorfolinodietílico, fabricado por San-Apro Ltd.) como catalizador del curado para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 9.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

**Ejemplo 3**

40 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 150 partes en masa del polioliolpoliéter (B-3), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 150 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-2), 80 partes en masa del polioliolpoliéter alifático (A<sup>1</sup>-3), 200 partes en masa del polioliolpoliéter aromático (CI-1) y 50 partes en masa del polioliolpoliéter aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 170 partes en masa de 4,4'-difenilmetanodiisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido de grupo isocianato en su interior fue constante.

45 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 0,5 partes en masa de U-CAT660M (éter 2,2'-dimorfolinodietílico, fabricado por San-Apro Ltd.) y 50 partes en masa de SUPER ESTER A100 (éster de colofonia, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 7.000 mPa·s y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

**Ejemplo 4**

50 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 150 partes en masa del polioliolpoliéter (B-4), 50 partes en masa del

poliolpoliéster (B'-6), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 150 partes en masa del poliolpoliéster alifático (A'-3), 150 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CI-1) y 100 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

- 5 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 155 partes en masa de 4,4'-difencilmetanodisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 0,5 partes en masa de U-CAT660M (éter 2,2'-dimorfolinodietílico, fabricado por San-Apro Ltd.) para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 8.000 mPa·s y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

### Ejemplo 5

15 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 100 partes en masa del poliolpoliéster (B-3), 50 partes en masa del poliolpoliéster (B-4), 50 partes en masa del poliolpoliéster (B'-5), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-2), 150 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CI-1) y 70 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz debido a la deshidratación.

20 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 230 partes en masa de difencilmetanodisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

25 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 1 parte en masa de U-CAT660M (éter 2,2'-dimorfolinodietílico, fabricado por San-Apro Ltd.) y 50 partes en masa de SUPER ESTER A 100 (éster de colofonia, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 8.000 mPa·s y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

### Ejemplo 6

30 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 150 partes en masa del poliolpoliéster (B-1), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 180 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-2), 200 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CI-2) y 100 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

35 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 170 partes en masa de 4,4'-difencilmetanodisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido de grupo isocianato en su interior fue constante.

40 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 6.000 mPa·s y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

### Ejemplo comparativo 1

45 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 200 partes en masa del poliolpoliéster (B-3), 200 partes en masa del poliolpoliéster alifático (A'-3), 300 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CI-1) y 100 partes en masa del poliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 200 partes en masa de difencilmetanodisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido de grupo isocianato en su interior fue constante.

50 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 8.500 mPa·s y

se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

### Ejemplo comparativo 2

5 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 650 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1) y 220 partes en masa del polioliolpoliéster alifático (A'-3) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

10 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 130 partes en masa de 4,4'-difencilmetanodisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

15 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se mezcló con 0,5 partes en masa de U-CAT660M (éster 2,2'-dimorfolinodietílico, fabricado por San-Apro Ltd.) y 50 partes en masa de SUPER ESTER A100 (éster de colofonia, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 4.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en el estado fundido era transparente.

Además, el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido se termofundió y se recubrió sobre un portaobjetos, y el portaobjetos se calentó a 100 °C para observar un estado fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad con un microscopio de polarización. No se observó una estructura de fases separadas tipo isla como se muestra en la Fig. 2.

### 20 Ejemplo comparativo 3

En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 600 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1) y 220 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CI-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

25 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 180 partes en masa de difencilmetanodisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante. Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 12.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en el estado fundido era transparente.

### Ejemplo comparativo 4

35 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 300 partes en masa del polioliolpoliéster (B-3), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1) y 300 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

40 Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 200 partes en masa de difencilmetanodisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

45 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se agitó uniformemente con 50 partes en masa de SUPER ESTER A100 (éster de colofonia, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 13.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en el estado fundido se volvió blanco y turbio.

### Ejemplo comparativo 5

50 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 150 partes en masa del polioliolpoliéster (B'-5), 500 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A'-3) y 150 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 200 partes en masa de difenilmetanodisocianato desnaturalizado por carbodiimida a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas hasta que el contenido de grupo isocianato en su interior fue constante, y se preparó un prepolímero de uretano.

- 5 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 20.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido era transparente.

#### Ejemplo comparativo 6

- 10 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 200 partes en masa del polioliolpoliéter (B'-6), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 150 partes en masa del polioliolpoliéster alifático (A'-3), 150 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CI-1) y 100 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación. Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 170 partes en masa de 4,4'-difenilmetanodisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

- 15 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 16.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

#### Ejemplo comparativo 7

- 20 En un matraz de cuatro bocas de 1 l se calentaron 200 partes en masa del polioliolpoliéter (B'-7), 200 partes en masa del poliéster alifático de cadena larga (A-1), 150 partes en masa del polioliolpoliéster alifático (A'-3), 150 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CI-1) y 100 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CII-1) a 100 °C a presión reducida, y se realizó deshidratación hasta que el contenido de agua en su interior fue del 0,05 % en masa basado en el contenido total incluido en el matraz después de la deshidratación.

Entonces, la mezcla obtenida se enfrió a 70 °C y se añadieron 140 partes en masa de 4,4'-difenilmetanodisocianato a la mezcla, y la mezcla se calentó a 100 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 3 horas para preparar un prepolímero de uretano hasta que el contenido del grupo isocianato en su interior fue constante.

- 30 Posteriormente, el prepolímero de uretano obtenido se usó para preparar un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad. La viscosidad en fundido del adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad fue 12.000 mPa·s, y se observó que el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad en un estado fundido se volvió blanco y turbio.

(Producción de un miembro de fijación decorativo)

- 35 Cada adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad obtenido en los ejemplos y ejemplos comparativos se fundió a 110 °C durante una hora con un dispositivo de fusión (MC-12, fabricado por Nordson Corporation). Por otra parte, se prepararon hojas de polipropileno que tenían un espesor de 180 µm en las que se imprimió un patrón similar a grano de madera sobre una superficie y se realizó procesamiento por imprimación sobre la superficie (reverso). Entonces, cada adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad termofundido se recubrió sobre cada hoja del siguiente modo.
- 40 La hoja se alimentó de una laminadora de perfiles PL-300-PUR (máquina envolvente de PUR, fabricada por Marunaka Tekkosho Inc.) a una tasa de 40 m/minuto, y el adhesivo fundido se recubrió a un espesor de 40 µm sobre el reverso de la hoja con una recubridora de boquilla en T (EP51, fabricada por Nordson Corporation) en la que la temperatura de la misma se ajustó a 120 °C. Inmediatamente después del recubrimiento, la película se pegó sobre un sustrato de MDF (tablero de fibra de densidad media) mostrado en la Fig. 1 según la forma del sustrato, y se realizó unión por compresión de los mismos con rodillos de unión por compresión. Los resultados de la evaluación tales como resistencia adhesiva inicial, estado de adhesión o similares de los miembros de fijación decorativos obtenidos se muestran en las Tablas 4 y 5.

(Estado de adhesión)

- Después de pegar el sustrato y la hoja de polipropileno y aplicar presión para la unión, se mantuvieron durante 24 horas en un entorno en el que la temperatura fue 23 °C y la humedad relativa fue del 65 %. Posteriormente, se observó si se causaron o no formación de burbujas o desprendimiento en las posiciones de ranura o partes de canal, partes en R inversas o similares. Estas partes se corresponden con "ranura o parte de canal (2)" y "una parte en R inversa (1)" del sustrato mostrado en la Fig. 1.

o: No hay partes externas no adecuadas tales como formación de burbujas o desprendimiento.

Δ: Hay partes externas no adecuadas tales como formación de burbujas o desprendimiento en una parte del miembro de fijación decorativo.

×: Hay partes externas no adecuadas tales como formación de burbujas o desprendimiento en toda la superficie del miembro de fijación decorativo.

5

(Resistencia adhesiva inicial)

Después de pegar el sustrato y la hoja de polipropileno y aplicar presión para la unión, se mantuvieron durante 3 minutos en un entorno en el que la temperatura fue 23 °C y la humedad relativa fue del 65 %. Posteriormente, la fuerza de desprendimiento se evaluó por una prueba de tracción a 180° usando una parte plana del miembro de fijación decorativo obtenido, es decir, usando una parte correspondiente a una parte plana (3) del sustrato mostrado en la Fig. 1. La prueba de tracción a 180° anteriormente mencionada se realizó con una máquina para pruebas de tracción (STD-201NA, fabricada por Imada Seisakusho Corporation) en el mismo entorno y a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. La resistencia adhesiva inicial requerida para el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad puede variarse según la aplicación requerida del mismo. En general, se ha reconocido que la resistencia adhesiva inicial en el intervalo de aproximadamente 5 a 10 N/25 mm es suficiente para que el adhesivo se use para miembros arquitectónicos y para hacer posible reciclar el sustrato.

10

15

(Resistencia adhesiva final)

Después de pegar el sustrato y la hoja de polipropileno juntos y aplicar presión para la unión, se mantuvieron durante 24 horas en un entorno en el que la temperatura fue 23 °C y la humedad relativa fue del 65 %. Posteriormente, la fuerza de desprendimiento se evaluó por una prueba de tracción a 180° usando una parte plana del miembro de fijación decorativo obtenido, es decir, usando una parte correspondiente a una parte plana (3) del sustrato mostrado en la Fig. 1. La prueba de tracción a 180° anteriormente mencionada se realizó con la máquina para pruebas de tracción (STD-201NA, fabricada por Imada Seisakusho Corporation) en el mismo entorno y a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. La resistencia adhesiva final requerida para el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad puede variarse según la aplicación requerida del mismo. En general, se ha reconocido que la resistencia adhesiva final que es aproximadamente 20 N/25 mm o superior es suficiente para usarse para miembros arquitectónicos.

20

25

(Criterios de evaluación del reciclado de un sustrato)

Inmediatamente después de pegar el sustrato y la hoja de polipropileno y aplicar presión para la unión, se realizó la separación de la hoja del sustrato. Entonces, mediante un procedimiento similar a la producción anteriormente mencionada de un miembro de fijación decorativo, se pegó otra hoja de polipropileno sobre el sustrato del que se había desprendido la hoja de polipropileno y se comprimió para la unión para formar un miembro de fijación decorativo (producto reciclado). La condición superficial de los miembros de fijación decorativos reciclados se observó visualmente, y aquellos que tenían excelente suavidad superficial se evaluaron como “posibles” de reciclar, y aquellos que tenían una sorprendente desigualdad sobre la superficie de los mismos se evaluaron como “imposibles” de reciclar.

30

35

Tabla 4

Tabla 4			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Poliolpoliéster alifático de cadena larga (A)	A-1	(parte en masa)	450	200	200	200	200	200
	A-2		—	—	150	—	200	180
Poliolpoliéster alifático	A'-3		—	150	80	150	—	—
Poliolpoliéter (B)	B-1		150	—	—	—	—	150
	B-2		—	200	—	—	—	—
	B-3		—	—	150	—	100	—

	B-4		—	—	—	150	50	—
Poliolpoliéter	B'-5		—	—	—	—	50	—
	B'-6		—	—	—	50	—	—
	B'-7		—	—	—	—	—	—
Poliolpoliéster aromático (CI)	CI-1		200	150	200	150	150	—
	CI-2		—	—	—	—	—	200
Poliolpoliéster aromático (CII)	CII-1		—	100	50	100	70	100
Poliisocianato	4,4'-MDI		—	140	170	155	—	170
	MDI desnaturalizado por carbodiimida		200	—	—	—	230	—
Aditivos	SUPER ESTER A100		50	—	50	—	50	—
	UCAT-660M		—	0,5	0,5	0,5	1	—
Viscosidad en fundido: mPa·s/125 °C			6.500	9.000	7.000	8.000	8.000	6.000
Condición de fusión			Blanco y turbio					
Evaluación del miembro de fijación decorativo	Condición del adhesivo		○	○	○	○	○	○
	Resistencia adhesiva inicial (N/25 mm)		9	5	7	9	9	10
	Reciclado del sustrato		posible	posible	posible	posible	posible	posible
	Resistencia adhesiva final (N/25 mm)		28	40	31	40	39	45

En la Tabla 4, "4,4'-MDI" representa 4,4'-difenilmetanodiisocianato y "MDI desnaturalizado por carbodiimida" representa difenilmetanodiisocianato desnaturalizado por carbodiimida.

Tabla 5

Tabla 5			Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7
Poliolpoliéster alifático de cadena larga (A)	A-1	(parte en masa)	—	650	600	200	—	200	200
	A-2		—	—	—	—	—	—	—
Poliolpoliéster alifático	A'-3		200	220	—	—	500	150	150
Poliolpoliéter (B)	B-1		—	—	—	—	—	—	—
	B-3		200	—	—	300	—	—	—
Poliolpoliéter	B'-5		—	—	—	—	150	—	—
	B'-6		—	—	—	—	—	200	—
	B'-7		—	—	—	—	—	—	200

Poliolpoliéster aromático (CI)	CI-1		300	—	220	—	—	150	150
	CI-2		—	—	—	—	—	—	—
Poliolpoliéster aromático (CII)	CII-1		100	—	—	300	150	100	100
Poliisocianato	4,4'-MDI		—	130	—	—	—	170	140
	MDI desnaturalizado por carbodiimida		200	—	180	200	200	—	—
Aditivos	SUPER ESTER A100		—	50	—	50	—	—	—
	UCAT-660M		—	0,5	—	—	—	—	—
Viscosidad en fundido: mPa·s/125 °C			8.500	4.000	12.000	13.000	20.000	16.000	12.000
Condición de fusión			Blanco y turbio	Trans-parente	Trans-parente	Blanco y turbio	Trans-parente	Blanco y turbio	Blanco y turbio
Evaluación del miembro de fijación decorativo	Condición de adhesivo		x	o	o	x	x	x	x
	Resistencia adhesiva inicial (N/25 mm)		6	5	2	18	25	18	15
	Reciclado del sustrato		posible	posible	posible	imposible	imposible	imposible	imposible
	Resistencia adhesiva final (N/25 mm)		12	12	10	34	30	23	25

En la Tabla 5, "4,4'-MDI" representa 4,4'-difenilmetanodiisocianato y "MDI desnaturalizado por carbodiimida" representa difenilmetanodiisocianato desnaturalizado por carbodiimida.

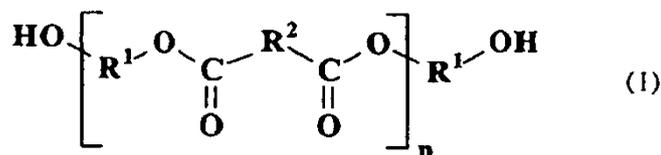
#### Aplicabilidad industrial

- 5 La presente invención proporciona un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad que muestra excelente resistencia adhesiva final y no produce desprendimiento de una hoja o película de un sustrato que tiene partes complejas cuando la hoja o una película se pega al sustrato con el adhesivo. Además, es posible quitar la hoja o similares del sustrato fácilmente cuando el desprendimiento se realiza dentro de un tiempo predeterminado, y por tanto el sustrato puede reciclarse.

## REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad, que incluye prepolímero de uretano obtenido por una reacción entre poliisocianato y polioles, en el que los polioles comprenden:

5 polioliolpoliéster alifático de cadena larga (A) representado por una fórmula general (I); polioliolpoliéter alifático (B) que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 15.000; y polioliolpoliéster aromático (CI) que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 5.000 y tiene una temperatura de transición vítrea de 40 °C o superior



10 en la que en la fórmula general (I), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un grupo alquileo de cadena lineal en el que el número de átomos de carbono en el grupo es un número par, la suma del número de átomos de carbono en R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es 12 o superior, y n representa un número de 3 a 40.

2. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que el polioliol comprende además polioliolpoliéster aromático (CII) que tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 3.500 y una temperatura de transición vítrea de 20 °C o inferior.

15 3. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que el polioliolpoliéter alifático (B) es un polipropilenglicol o polibutilenglicol, que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 15.000.

4. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que el polioliolpoliéter alifático (B) es polipropilenglicol desnaturalizado por óxido de etileno o polibutilenglicol desnaturalizado por óxido de etileno, que se obtiene añadiendo óxido de etileno a ambos extremos terminales del polipropilenglicol o polibutilenglicol.

20 5. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 4, en el que el polioliolpoliéter alifático (B) incluye 20 % en masa o inferior de unidades estructurales que se originan a partir de óxido de etileno basado en la cantidad total del polioliolpoliéter alifático (B).

25 6. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que el adhesivo se obtiene por una reacción del poliisocianato y los polioles que comprende 20 a 60 partes en masa del polioliolpoliéster alifático de cadena larga (A), 5 a 40 partes en masa del polioliolpoliéter alifático (B) y 5 a 25 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CI) basado en 100 partes en masa de la cantidad total del polioliol y los poliisocianatos.

30 7. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 2, en el que el adhesivo se obtiene por una reacción del poliisocianato y los polioles, que comprende 20 a 60 partes en masa del polioliolpoliéster alifático de cadena larga (A), 5 a 40 partes en masa del polioliolpoliéter alifático (B), 5 a 20 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CI) y 5 a 20 partes en masa del polioliolpoliéster aromático (CII), en el que la suma de los polioles (CI) y (CII) está en el intervalo de 10 a 35 partes en masa, basado en 100 partes en masa de la cantidad total del polioliol y los poliisocianatos.

8. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que el prepolímero de uretano tiene una estructura de fases separadas tipo isla.

35 9. El adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1, en el que la viscosidad en fundido a 125 °C del adhesivo está en el intervalo de 2.000 a 9.000 mPa·s.

10. Un miembro de fijación decorativo, que se obtiene pegando una hoja o película sobre un sustrato con el adhesivo termofusible de poliuretano curable por humedad según la reivindicación 1.

FIG. 1

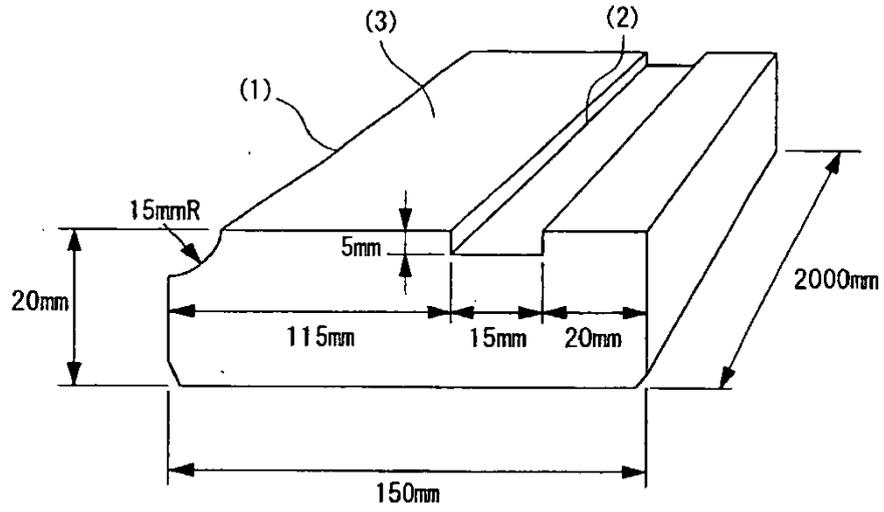


FIG. 2

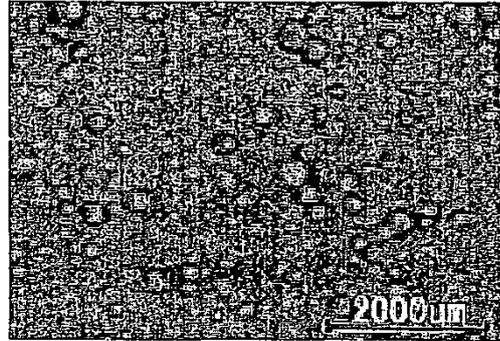


FIG. 3

