



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 175**

51 Int. Cl.:  
**C09J 161/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01915994 .6**

86 Fecha de presentación : **16.03.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1268700**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **Sistema adhesivo que comprende resinas amínicas eterificadas.**

30 Prioridad: **20.03.2000 EP 00850048**  
**20.03.2000 US 190553 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73 Titular/es: **Akzo Nobel Coatings International B.V.**  
**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es: **Nasli-Bakir, Benyahia y**  
**Lindberg, Stefan**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 266 175 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

Sistema adhesivo que comprende resinas amínicas eterificadas.

5 La presente invención se refiere a un sistema adhesivo, que comprende una resina amínica eterificada, un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, un agente de curado y un alcohol polivinílico. La presente invención también se refiere al uso del sistema adhesivo para encolar productos basados en madera y a una composición endurecedora para utilizar en los sistemas de encolado basados en resinas amínicas. Además, la invención se refiere a un método para aplicar el sistema adhesivo.

10 Los sistemas adhesivos adecuados para emplear en las construcciones basadas en madera para uso en exteriores, por lo general, se basan en resinas de formaldehído, tales como resinas de fenol-resorcinol-formaldehído (PRF, *phenol-resorcinol-formaldehyde*), fenol-formaldehído (PF, *phenol-formaldehyde*) y melamina-urea-formaldehído (MUF). Las principales desventajas de estos sistemas adhesivos residen en su prolongado período de curado a temperatura ambiente (-20°C) y en su mal desempeño en la adhesión, a temperaturas por debajo de los 20°C. Los tiempos de prensado típicos para estos sistemas se encuentran en el intervalo de 5 a 24 horas, a 20°C. Además de eso, se necesita un tiempo post-curado, en especial para las resinas basadas en melamina, de varios días antes de poder transportar las vigas hasta las plantas de los clientes. Estos factores, por supuesto, dificultan seriamente la productividad, por ejemplo, en la industria de las vigas laminadas.

20 Por otro lado, también se sabe que las resinas amínicas, tales como la resina de urea-formaldehído (UF), se puede combinar con dispersiones de polímeros del tipo vinílicos, acrílicos o de butadieno-estireno, para obtener un desempeño mejorado en la adhesión. No todos los adhesivos basados solamente en dispersiones de polímeros, como el acetato de polivinilo, son adecuados para usar en construcciones que soportan cargas. No cumplen con las normas, por ejemplo, para vigas laminadas. Esto se debe, principalmente, a sus propiedades termoplásticas que imparten deformación plástica a la construcción y escasa durabilidad.

25 El documento de patente con el número EP 0.501.174 B1 describe una composición endurecedora para colas de urea-formaldehído, que contienen una emulsión acuosa de un acetato de polivinilo, que comprende grupos de post-entrecruzamiento, una sal de amonio y urea. No obstante, esta composición endurecedora no es adecuada para los sistemas adhesivos que tienen que curarse a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores.

30 De esta manera, todavía se buscan soluciones técnicas para satisfacer la necesidad de obtener sistemas adhesivos que sean de rápido curado, aun a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a ésta y que brinden a las construcciones juntas encoladas resistentes, que cumplan con las normas requeridas para los productos de uso final.

35 En consecuencia, la presente invención provee un sistema adhesivo; una composición endurecedora adecuada para usar en sistemas adhesivos basados en una resina amínica; y un método de aplicación del sistema adhesivo, por el cual se pueden solucionar los problemas antes citados.

40 El sistema adhesivo de acuerdo con la invención se define en las reivindicaciones adjuntas. El mismo comprende: (a) una resina amínica eterificada, (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, (c) un agente de curado, y (d) un alcohol polivinílico.

45 La resina amínica eterificada empleada en el sistema adhesivo de acuerdo con la invención, como componente resinoso, puede ser cualquier resina amínica eterificada, como por ejemplo, una resina de urea-formaldehído eterificada, de melamina-urea-formaldehído eterificada, de melamina-formaldehído eterificada o de melamina-urea-fenol-formaldehído eterificada. Las resinas amínicas eterificadas preferidas son las resinas de melamina-urea-formaldehído eterificada y melamina-formaldehído eterificado, siendo la más preferida, la de melamina-formaldehído eterificada.

50 La expresión "resina amínica eterificada", tal como se emplea en la presente, se refiere a una resina amínica que se ha modificado por reacción con un alcohol, como por ejemplo, metanol, etanol o butanol. El grado de eterificación se puede definir por <sup>13</sup>C RMN de acuerdo con la siguiente fórmula, por ejemplo:

$$55 \quad \text{Grado de eterificación} = \frac{\text{RNHCH}_2\text{O} - \text{CH}_3}{\text{RNHCH}_2\text{O} - \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}} \times 100\%$$

60 Convenientemente, la resina amínica eterificada tiene un grado de eterificación del 4 al 95%, preferiblemente, del 10 al 75% y, lo más preferiblemente, del 30 al 60%.

El componente resinoso presente en el sistema adhesivo puede comprender una mezcla de una resina amínica eterificada y no eterificada. Las resinas amínicas no eterificadas adecuadas incluyen las resinas de urea-formaldehído, de melamina-urea-formaldehído, de melamina-formaldehído y de melamina-urea-fenol-formaldehído.

65 La cantidad de resina amínica eterificada presente en el componente resinoso es, convenientemente,  $\geq 4\%$  en peso, preferiblemente  $\geq 50,0\%$  en peso y, lo más preferiblemente,  $\geq 90,0\%$  en peso, sobre la base de los sólidos del componente resinoso.

## ES 2 266 175 T3

La cantidad total del componente resinoso presente en el sistema adhesivo es, convenientemente, del 10 al 90% en peso, preferiblemente, del 40 al 85% en peso y, lo más preferiblemente, del 50 al 80% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.

5 El polímero de acuerdo con la invención es, convenientemente, un homopolímero o copolímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados adecuados son los monómeros vinílicos, tales como, ésteres vinílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y comonómeros de los mismos, por ejemplo, con etileno; ésteres alquídicos de ácido acrílico y metacrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etc.; butadieno-  
10 estireno y derivados de los mismos, tales como butadieno-estireno carboxilado; mono- y di-alquilésteres sustituidos o insustituidos de ácidos alfa-, beta-dicarboxílicos insaturados, tales como los ésteres de mono- y di-butil, y mono- y di-etil maleato sustituidos e insustituidos, así como también, los correspondientes fumaratos, itaconatos y citronatos; ácidos alfa, beta-carboxílicos insaturados, tales como los ácidos crotonico, acrílico y metacrílico y las mezclas de los mismos. Se prefieren los polímeros basados en acetato de vinilo. Preferiblemente, el polímero se prepara a partir de al  
15 menos el 50% en peso de acetato de vinilo, sobre la base del peso total de los monómeros.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el polímero comprende grupos de post-entrecruzamiento. Los grupos de post-entrecruzamiento pueden incorporarse en el polímero por copolimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, con al menos un monómero que comprenda al menos un grupo de post-  
20 entrecruzamiento. Los grupos adecuados de post-entrecruzamiento incluyen los grupos N-alquiloílo, N-alcoximetilo, carboxilato y glicidilo.

Cuando en la presente se hace mención a un monómero de post-entrecruzamiento, se trata de un monómero que tiene un primer grupo funcional reactivo, por el cual el monómero es copolimerizable con comonómero/s etilénicamente insaturado/s, y un segundo grupo funcional que no entra en la reacción de copolimerización durante la formación del polímero, sino que provee un sitio reactivo en el copolímero que posteriormente puede hacerse reaccionar, por ejemplo, en condiciones ácidas, con otro sitio reactivo en el copolímero y/o la resina amínica, para entrecruzar el copolímero y/o la resina amínica.  
25

30 Los monómeros de post-entrecruzamiento adecuados incluyen, N-alquilol acrilamidas, por ejemplo, N-metilol acrilamida, N-etanol acrilamida, N-propanol-acrilamida, N-metilol metacrilamida, N-etanol metacrilamida, N-propanol metacrilamida, N-metilol maleamida, ácido N-metilol maleámico, éteres de ácido N-metilol maleámico; las N-alquilol amidas de los ácidos aromáticos de vinilo, tales como N-metilol-p-vinilbenzamida y similares; también, N-(alcoximetil)acrilatos y metacrilatos, donde el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tales como N-  
35 (metoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)acrilamida, N-(metoximetil)metacrilamida, carbamato de N-(butoximetil) alilo y carbamato de N-(metoximetil)-alilo y mezclas de estos monómeros con carbamato de alilo, acrilamida o metacrilamida; y también, cianurato de trialilo. Preferiblemente se emplea N-metilol acrilamida o N-(butoximetil) acrilamida.

40 El polímero se prepara, convenientemente, a partir del 0,1 al 10% en peso y, preferiblemente, del 0,2 al 6% en peso del monómero de post-entrecruzamiento, sobre la base del peso total de los monómeros.

En una forma de realización preferida, el copolímero se basa en acetato de vinilo y N-metilol acrilamida.

45 La cantidad del polímero presente en el sistema adhesivo es, convenientemente, del 5 al 60% en peso, preferiblemente, del 10 al 50% en peso y, lo más preferiblemente, del 15 al 30% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.

50 Las mezclas de los polímeros que contienen grupos de post-entrecruzamiento y polímeros sin grupos de post-entrecruzamiento también pueden utilizarse de acuerdo con la invención. Por ejemplo, el polímero puede comprender tanto acetato de polivinilo sin grupos de post-entrecruzamiento como polímero basado en acetato de vinilo que contenga grupos de post-entrecruzamiento.

55 Preferiblemente el polímero de acuerdo con la invención se emplea en forma de una dispersión acuosa.

Los agentes de curado adecuados incluyen ácidos orgánicos que tienen un rápido índice de curado, aun a temperatura ambiente (~20°C) y a una temperatura inferior. Los ácidos orgánicos incluyen ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico y maleico y, lo más preferiblemente, ácido fórmico. Convenientemente, el agente de curado puede estar presente en el sistema adhesivo en una cantidad de 2 a 40% en peso, preferiblemente, de 5 a 20% en peso y, lo más preferiblemente, de 7 a 15% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.  
60

Aunque originalmente el alcohol polivinílico está presente en las dispersiones de acetato polivinílico (PVAc) en una cantidad de 4 a 6% en peso, se ha descubierto, de acuerdo con la presente invención, que una adición extra de PVA en el sistema adhesivo, que supere la cantidad originalmente presente en la dispersión de PVAc, mejora todavía más la resistencia al agua y la resistencia de la junta encolada de los productos terminados. Convenientemente, el alcohol polivinílico empleado tiene un grado de hidrólisis >75% y puede estar presente en el sistema adhesivo en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente, de 1 a 10% en peso y, lo más preferiblemente, de 3 a 7% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo. De esta manera, la cantidad total de PVA presente en el sistema adhesivo, incluso  
65

## ES 2 266 175 T3

el PVA originalmente presente en la dispersión de PVAc, podría ser tan elevada como del 7 al 14% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.

5 En una forma de realización preferida de la invención los componentes b)-d) se mezclan entre sí en un componente e), formando de este modo una composición endurecedora.

El sistema adhesivo también puede comprender cargas u otros aditivos, tales como glicol, adecuado para el uso final deseado del sistema adhesivo.

10 El contenido de sólidos del sistema adhesivo puede ubicarse, convenientemente entre el 20 y el 80% en peso, preferiblemente, entre el 30 y el 70% en peso y, lo más preferiblemente, entre el 45 y el 65% en peso. La parte que queda del 100% en peso consiste en agua.

15 La frase "sistema adhesivo", tal como se emplea en la presente, se refiere a una formulación de curado de una resina y a un componente endurecedor y otros aditivos adecuados.

20 La invención reivindicada provee sistemas adhesivos que confieren tiempos mejorados de compresión y post-curado, resistencia al agua y resistencia de la junta encolada, aun cuando se cura a temperatura ambiente o por debajo de la misma. Estos sistemas adhesivos son adecuados para encolar productos basados en madera y, preferiblemente, productos basados en madera para uso en exteriores, por ejemplo, vigas laminadas, uniones dentadas [*finger joints*] y vigas en doble T.

25 La composición endurecedora de acuerdo con la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas. La misma comprende: (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, conteniendo dicho polímero grupos de post-entrecruzamiento, (c) un ácido carboxílico y (d) un alcohol polivinílico.

El polímero es un copolímero de uno o más monómeros etilénicamente insaturados y, al menos, un monómero que comprende al menos un grupo de post-entrecruzamiento.

30 Los monómeros etilénicamente insaturados y los monómeros que comprenden grupos de post-entrecruzamiento que resultan adecuados para utilizar en la producción del polímero de acuerdo con la invención se han descrito en la presente con anterioridad.

35 La cantidad del polímero presente en la composición endurecedora, convenientemente, varía del 3 al 85% en peso, preferiblemente, del 25 al 70% en peso y, lo más preferiblemente, del 45 al 65% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora. Preferiblemente, el polímero se utiliza en forma de una dispersión acuosa.

40 El uso de un ácido carboxílico que, preferiblemente, es ácido maleico o fórmico, provee una composición endurecedora de curado rápido, incluso a temperatura ambiente o a una temperatura inferior.

45 La cantidad adecuada de ácido presente en la composición endurecedora es de 2 a 50% en peso, preferiblemente, de 10 a 50% en peso y, lo más preferiblemente, de 20 a 35% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.

50 Preferiblemente, se emplea un alcohol polivinílico, con un grado de hidrólisis >75%. Está presente en una cantidad de 0,1 a 40% en peso, preferiblemente, de 4 a 30% en peso y, lo más preferiblemente, de 8 a 15% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora. La adición de alcohol polivinílico extra, en una cantidad mayor que la que puede estar presente originalmente -por ejemplo, en una dispersión de polímero acuoso basado en PVAc- provee una resistencia al agua mejorada y propiedades de adhesión de los sistemas adhesivos, donde se usa la composición endurecedora reivindicada.

Si se desea, la composición endurecedora también puede comprender cargas u otros aditivos, tales como glicol, adecuados para el uso final deseado de la composición endurecedora.

55 El contenido de sólidos de la composición endurecedora puede ser, convenientemente, del 5 al 80% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso y, lo más preferiblemente, del 30 al 50% en peso. La parte restante, hasta el 100% en peso consiste en agua.

60 El término "sólidos" (del sistema adhesivo y de la composición endurecedora), tal como se emplea en la presente, incluye también el peso del ácido puro usado como un agente de curado, aun en el caso en que el agente de curado sea un ácido volátil, como el ácido fórmico.

65 La composición endurecedora reivindicada es adecuada para usar en la formulación de composiciones adhesivas basadas en resinas amínicas, que derivan en sistemas adhesivos resistentes al agua y resistente a la deformación plástica, lo cual provee construcciones con fuertes juntas adhesivas.

Aunque los sistemas adhesivos líquidos -es decir, cuando la resina y los componentes del endurecedor están en forma líquida- resultan preferidos de acuerdo con la invención, los sistemas adhesivos en polvo -es decir, cuando

## ES 2 266 175 T3

la resina y/o los componentes del endurecedor están en forma de polvo-, también se pueden emplear si así se desea.

5 El método de aplicación de los componentes del sistema adhesivo de acuerdo con la invención reivindicada se define en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con una forma de realización preferida de este método, cada uno de los componentes del sistema adhesivo, a) a d) se aplica por separado, sobre la superficie a encolar.

10 De acuerdo con otra forma de realización preferida, el componente a) se aplica por separado y los componentes b) a d) se mezclan antes de la aplicación y se aplican como un solo componente e) -la composición endurecedora- sobre la superficie a encolar.

15 En otra forma de realización preferida, todos los componentes a) a d) se mezclan entre sí en el momento de la aplicación y se aplican como un componente sobre la superficie a encolar.

20 En el método de la presente invención, la resina y los componentes endurecedores se pueden aplicar en cualquier orden en forma de hebras o por medio de pulverización o mediante una cortina; más convenientemente, la resina y el endurecedor se aplican en forma de hebras o, alternativamente, la composición endurecedora se puede aplicar mediante pulverización y la resina, en forma de hebras, donde la composición endurecedora en cualquier caso se aplica, preferiblemente después de la aplicación de la resina. Preferiblemente, las dos se aplican en forma de hebras.

25 Las cantidades adecuadas de los componentes a aplicar pueden variar en el intervalo de 100-500 g/m<sup>2</sup> de acuerdo con la velocidad de alimentación, entre otras cosas.

30 Los dispositivos y formas de aplicación adecuados que se pueden emplear en el método de acuerdo con la presente invención, para la aplicación en forma de hebras tanto de la resina como de los componentes endurecedores, se presentan en los documentos de patente con los números WO 99/67027, WO 99/67028 y WO 99/67341, que se incorporan en la presente por referencia.

35 La invención se ilustra en mayor detalle a través de los siguientes ejemplos no limitativos. Las partes y los porcentajes se refieren a partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente, a menos que se consigne de otro modo.

### Ejemplos

40 En los ejemplos de acuerdo con la invención, como el componente a) se empleó una resina de melamina-formaldehído eterificada (EMF, *etherified melamine-formaldehyde*), con un grado de eterificación del 46% y un contenido de sólidos del 68-72%. En los ejemplos comparativos, como componente a) se empleó una resina de melamina-formaldehído (MF) no eterificada, con un contenido de sólidos fluctuante entre el 63 y el 68%. Se emplearon dos dispersiones acuosas diferentes, una basada en un polímero de acetato de polivinilo, que contenía grupos de post-entrecruzamiento (PVAc-X) y una basada en un polímero de acetato de polivinilo convencional, sin grupos de post-entrecruzamiento (PVAc).

#### Ejemplo 1

45 La composición del endurecedor utilizado se detalla más abajo, en la tabla 1. El componente resinoso empleado fue MF eterificada.

50 TABLA 1

Componente	% en peso sobre la base del peso total de la composición endurecedora
55 Dispersión de PVAc-X	22%
Ácido fórmico	11%
Alcohol polivinílico	5%
60 Agua	62%

#### Ejemplo 2

65 (Comparativo)

Se empleó la misma composición endurecedora que en el Ejemplo 1, y el componente resinoso utilizado fue MF no eterificado.

## ES 2 266 175 T3

### Ejemplo 3

La composición del endurecedor empleado se brinda más abajo, en la Tabla 2.

5

TABLA 2

Componente	% en peso sobre la base del peso total de la composición endurecedora
Dispersión de PVAc-X	27%
Ácido fórmico	11%
Alcohol polivinílico	0%
Agua	62%

10

15

### Ejemplo 4

20

(Comparativo)

Se empleó la misma composición endurecedora que en el Ejemplo 3, y el componente resinoso utilizado fue MF no eterificado.

25

### Ejemplo 5

La composición del endurecedor empleado se brinda más abajo, en la Tabla 3. El componente resinoso utilizado fue MF eterificado.

30

TABLA 3

Componente	% en peso sobre la base del peso total de la composición endurecedora
PVAc	27%
Ácido fórmico	11%
Alcohol polivinílico	0%
Agua	62%

35

40

45

### Ejemplo 6

(Comparativo)

Se empleó la misma composición endurecedora que en el Ejemplo 5, y el componente resinoso utilizado fue MF no eterificado.

50

### Ejemplo 7

La composición del endurecedor empleado se brinda más abajo, en la Tabla 4. El componente resinoso utilizado fue MF eterificado.

55

TABLA 4

Componente	% en peso sobre la base del peso total de la composición endurecedora
Dispersión de PVAc	22%
Ácido fórmico	11%
Alcohol polivinílico	5%
Agua	62%

60

65

## ES 2 266 175 T3

### Ejemplo 8

(Comparativo)

5 Se empleó la misma composición endurecedora que en el Ejemplo 7, y el componente resinoso utilizado fue MF no eterificado.

10 La resina y los componentes endurecedores de los sistemas adhesivos de los ejemplos explicados más arriba se aplicaron por separado, en una relación de mezcla de 1:1, sobre trozos de abeto de 90 cm x 15,5 cm, y en una cantidad de 350 g/m<sup>2</sup>. Después de formaron laminados a partir de esos trozos, los cuales se comprimieron a una temperatura de 20°C, una presión de 8 baria y a una humedad relativa de 60% durante 2 horas. Después de 36 horas de tiempo post-curado, los laminados se sometieron a una prueba de laminación, de acuerdo con la norma EN 391 B. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 5.

15

TABLA 5

Sistema adhesivo de acuerdo con el	Deslaminado
20 Ejemplo 1	0,3%
Ejemplo 2	0,61%
25 Ejemplo 3	9,7%
Ejemplo 4	14,1%
Ejemplo 5	30,5%
30 Ejemplo 6	82,1%
Ejemplo 7	10,0%
35 Ejemplo 8	28,2%

Evidentemente, los sistemas adhesivos reivindicados proveen juntas encoladas mejoradas, con relación a los sistemas adhesivos de la técnica anterior.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema adhesivo **caracterizado** porque comprende: (a) un componente resinoso, el cual comprende una resina amínica eterificada, (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, (c) un agente de curado, y (d) un alcohol polivinílico.
- 10 2. Una composición endurecedora para sistemas de encolado, del tipo que contiene resinas amínicas, **caracterizada** porque comprende: (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, conteniendo dicho polímero grupos de post-entrecruzamiento, (c) un ácido carboxílico y (d) un alcohol polivinílico.
- 15 3. Un sistema adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad del componente resinoso presente en el sistema adhesivo es del 10 al 90% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 20 4. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3, **caracterizado** porque la cantidad del componente resinoso presente en el sistema adhesivo es del 40 al 85% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 25 5. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-4, **caracterizado** porque la cantidad del componente resinoso presente en el sistema adhesivo es del 50 al 80% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 30 6. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-5, **caracterizado** porque la cantidad del polímero presente en el sistema adhesivo es del 5 al 60% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 35 7. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-6, **caracterizado** porque la cantidad del polímero presente en el sistema adhesivo varía de 10 a 50% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 40 8. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-7, **caracterizado** porque la cantidad del polímero presente en el sistema adhesivo es del 15 al 30% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 45 9. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-8, **caracterizado** porque el agente de curado está presente en el sistema adhesivo en una cantidad de 2-40% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 50 10. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-9, **caracterizado** porque el agente de curado está presente en el sistema adhesivo en una cantidad de 5-20% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 55 11. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-10, **caracterizado** porque el agente de curado está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 7 al 15% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 60 12. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-11, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
- 65 13. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-12, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 1 al 10% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
14. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-12, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 3 al 20% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
15. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-14, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 3 al 10% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
16. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-15, **caracterizado** porque el alcohol polivinílico está presente en el sistema adhesivo en una cantidad del 3 al 7% en peso, sobre la base de los sólidos del sistema adhesivo.
17. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-16, **caracterizado** porque la cantidad de resina amínica eterificada presente en el componente resinoso es  $\geq 4\%$  en peso.

## ES 2 266 175 T3

18. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-17, **caracterizado** porque la cantidad de resina amínica eterificada en el componente resinoso es  $\geq 50\%$  en peso.

19. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-18, **caracterizado** porque la cantidad de resina amínica eterificada presente en el componente resinoso es  $\geq 90\%$  en peso.

20. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-19, **caracterizado** porque el polímero se prepara a partir del 0,1 al 10% en peso del monómero de post-entrecruzamiento, sobre la base del peso total de los monómeros.

21. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-20, **caracterizado** porque el polímero se prepara a partir del 0,2 al 6% en peso del monómero de post-entrecruzamiento, sobre la base del peso total de los monómeros.

22. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-21, **caracterizado** porque la resina amínica eterificada tiene un grado de eterificación del 4 al 95%.

23. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-22, **caracterizado** porque la resina amínica eterificada tiene un grado de eterificación del 10 al 75%.

24. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-23, **caracterizado** porque la resina amínica eterificada tiene un grado de eterificación del 30 al 60%.

25. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-24, **caracterizado** porque la resina amínica eterificada es una resina de melamina-formaldehído eterificada o una resina de melamina-urea-formaldehído eterificada.

26. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-25 o una composición endurecedora de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el polímero es un homopolímero o copolímero preparado a partir de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres vinílicos, ésteres alquílicos de ácido acrílico y metacrílico, mono- y di-alquilésteres de ácidos alfa-, beta-dicarboxílicos insaturados, ácidos alfa-, beta-carboxílicos insaturados, estireno-butadieno y derivados de los mismos, y las mezclas de los mismos.

27. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-26 o una composición endurecedora de acuerdo con la reivindicación 2 ó 26, **caracterizado** porque el polímero es un homopolímero o un copolímero basado en ésteres vinílicos.

28. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-27 o una composición endurecedora de acuerdo con la reivindicación 2 ó 27, **caracterizado** porque el polímero es un homopolímero o un copolímero basado en acetato de vinilo.

29. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-28, **caracterizado** porque el polímero comprende grupos de post-entrecruzamiento.

30. Un sistema adhesivo de acuerdo con la reivindicación 29 ó una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 26-28, **caracterizados** porque los grupos de post-entrecruzamiento se incorporan en el polímero copolimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados con al menos un monómero que comprende al menos un grupo de post-entrecruzamiento.

31. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-30 o una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28 ó 30, **caracterizados** porque el polímero es un copolímero de acetato de vinilo y N-metilol-acrilamida.

32. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-31, **caracterizado** porque el agente de curado es un ácido carboxílico.

33. Un sistema adhesivo de acuerdo con la reivindicación 32 ó una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28 ó 30-31, **caracterizados** porque el ácido carboxílico es ácido fórmico o ácido maleico.

34. Un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-33 ó una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33, **caracterizados** porque el alcohol polivinílico tiene un grado de hidrólisis  $>75\%$ .

35. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-34 **caracterizada** porque la cantidad del polímero presente en la composición endurecedora es del 25 al 70% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.

## ES 2 266 175 T3

36. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-35, **caracterizada** porque la cantidad del polímero presente en la composición endurecedora varía del 45 al 65% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 5 37. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-36, **caracterizada** porque la cantidad de ácido presente en la composición endurecedora es del 2 al 50% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 10 38. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-37, **caracterizada** porque la cantidad de ácido presente en la composición endurecedora es del 10 al 50% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 15 39. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-38, **caracterizada** porque la cantidad de ácido presente en la composición endurecedora es del 20 al 35% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 20 40. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-39, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 0,1 al 40% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 25 41. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-40, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 4 al 40% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 30 42. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-40, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 4 al 30% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 35 43. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-42, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 4 al 15% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 40 44. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-41, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 8 al 40% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 45 45. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31, 33-42 ó 44, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 8 al 30% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 50 46. Una composición endurecedora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-45, **caracterizada** porque la cantidad de alcohol polivinílico presente en la composición endurecedora es del 8 al 15% en peso, sobre la base de los sólidos de la composición endurecedora.
- 55 47. El uso de un sistema adhesivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-34 para encolar productos basados en madera.
- 60 48. El uso de una composición endurecedora de acuerdo con las reivindicaciones 2, 26-28, 30-31 ó 33-46, para formular sistema adhesivo basado en una resina amínica.
- 65 49. Un método de aplicación de un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-34, **caracterizado** porque cada uno de los componentes (a) a (d) se aplica por separado, sobre la superficie a encolar.
- 50 50. Un método de aplicación de un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-34, **caracterizado** porque el componente (a) se aplica por separado y los componentes (b)-(d) se mezclan antes de la aplicación y se aplican como un componente (e) sobre la superficie a encolar.
- 55 51. Un método de aplicación de un sistema adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-34, **caracterizado** porque todos los componentes (a) a (d) se mezclan entre sí en el momento de la aplicación y se aplican como un componente sobre la superficie a encolar.
- 60