



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 733 210

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 13.04.2012 PCT/EP2012/056732

(87) Fecha y número de publicación internacional: 18.10.2012 WO12140174

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.04.2012 E 12713176 (1)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.04.2019 EP 2697323

(54) Título: Dispersión de adhesivo sensible a la presión que contiene polímeros preparados mediante polimerización por etapas con grupos ureido o con grupos análogos a ureido

(30) Prioridad:

15.04.2011 US 201161475673 P 15.04.2011 EP 11162536

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **28.11.2019** 

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

GERST, MATTHIAS; WULFF, DIRK y CHRIST, THOMAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

#### **DESCRIPCIÓN**

Dispersión de adhesivo sensible a la presión que contiene polímeros preparados mediante polimerización por etapas con grupos ureido o con grupos análogos a ureido

La invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14 se refiere a una dispersión de adhesivo sensible a la presión que contiene un polímero P1 dispersado en agua, formado mediante polimerización en emulsión, formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene determinados (met)acrilatos de alquilo C4 a C20, determinados monómeros de (met)acrilato con grupos ureido o con grupos análogos a ureido, monómeros de ácido y opcionalmente otros monómeros, preparándose el polímero P1 mediante polimerización por etapas.

En el caso de los adhesivos sensibles a la presión es deseable tanto una buena adherencia al sustrato (adhesión) como también una resistencia interna suficiente en la capa de adhesivo (cohesión). En el caso de la adhesión y cohesión se trata de propiedades técnicas de aplicación opuestas. Las medidas que producen una mejora de la adhesión conducen en general al mismo tiempo a un empeoramiento de la cohesión y a la inversa. Si bien muchos adhesivos sensibles a la presión tienen a temperatura ambiente una cohesión suficientemente alta, sin embargo no a temperaturas elevadas. En el caso de muchas aplicaciones, en particular en el caso de bandas adhesivas para la fijación de piezas de construcción, por ejemplo en el sector del automóvil o en el sector de la construcción, se desea sin embargo una alta cohesión también a temperaturas más altas, sin que se altere de manera demasiado fuerte la adhesión.

En el documento WO 01/54896 y en el documento EP 822206 se describen adhesivos sensibles a la presión que contienen polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión, que se preparan entre otras cosas a partir de monómeros de (met)acrilo con un grupo ureido. Estos polímeros conducen, en comparación con polímeros sin grupos ureido, a una resistencia al cizallamiento (cohesión) mejorada y a una adherencia mejorada también a temperaturas elevadas. Ha resultado que los adhesivos sensibles a la presión a base de polímeros de este tipo sin embargo aún no disponen de una resistencia al agua suficiente de las adhesiones generadas con ello. La resistencia al agua puede medirse por ejemplo mediante medición del anclaje del adhesivo sensible a la presión sobre una lámina de aluminio durante el almacenamiento en agua. Las dispersiones acuosas de polímero, que se han preparado entre otras cosas a partir de monómeros (met)acrilo con un grupo ureido, se describen también en el documento EP 710680, sin embargo no se trata de adhesivos sensibles a la presión.

En los documentos US 6 031 038, US 6 485 601, US 6 552 116, EP 1 323 740, US 5 652 295 y US 6 605 662 se describen otras composiciones y/o adhesivos sensibles a la presión de éstas, que contienen polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización, que se han preparado entre otras cosas a partir de monómeros de (met)acrilo y/o grupo ureido.

El objetivo de la presente invención era mejorar adicionalmente las propiedades adhesivas de adhesivos sensibles a la presión, en particular para bandas adhesivas para la fijación de piezas de construcción y conseguir una resistencia al agua aún mejor. De acuerdo con esto se encontraron las dispersiones de adhesivo sensible a la presión descritas en más detalle a continuación.

El objeto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 es una dispersión de adhesivo sensible a la presión, que contiene al menos un polímero P1 dispersado en agua, que está formado mediante polimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene

- (a) al menos el 60 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo C4 a C20 que presenta, cuando está polimerizado como homopolímero, una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, preferentemente -40 °C o inferior,
- (b) al menos el 0,05 % en peso al menos de un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de fórmula

en la que X representa CH2, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,

(c) al menos el 0,1 % en peso al menos de un monómero de ácido,

20

25

30

35

40

45

50

en la que las indicaciones de las cantidades de monómero se refieren en cada caso a la suma de todos los monómeros, y en la que el polímero P1 se prepara mediante polimerización en al menos 2 etapas, en la que la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de la primera etapa se encuentra al menos 20 °C más baja, preferentemente al menos 30 °C más baja que la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de una segunda etapa posterior, y en la que como monómero de la segunda etapa se usan o bien metacrilato de metilo, acrilato de metilo, estireno o acrilato de etilo o su mezcla. La dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención contiene como parte constituyente esencial un polímero que se prepara mediante polimerización en emulsión; en el caso del polímero dispersado se trata por tanto de un

polímero en emulsión.

A continuación se usa la designación (met)acrilato y designaciones similares como modo de escritura abreviado para "acrilato o metacrilato".

Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico, cuya película ligada permanece a temperatura ambiente (20 °C) en estado seco permanentemente pegajosa y con capacidad adhesiva. La adhesión sobre sustratos se realiza inmediatamente mediante ligera presión de apriete. Una dispersión de adhesivo sensible a la presión es una composición que contiene un polímero dispersado en agua o en medio acuoso con propiedades adhesivas de manera sensible a la presión.

El polímero P1 se prepara a partir de un primer tipo de monómero (a). El tipo de monómero (a) está contenido en al menos el 60 % en peso, por ejemplo del 60 % al 95 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados para la preparación del polímero P1. El monómero (a) se selecciona de aquellos de los (met)acrilatos de alquilo C4 a C20, que presentan, cuando están polimerizados como homopolímeros, una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior o -40 °C o inferior, preferentemente de -45 °C o inferior. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante procedimientos conocidos por ejemplo calorimetría de barrido diferencial (véase por ejemplo ASTM 3418/82, la denominada "temperatura de punto medio"). Como monómeros (a) se prefieren acrilatos de alquilo C4 a C10 y metacrilatos de alquilo C4 a C10, en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo C4 a C8. Se prefieren muy especialmente acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo o también butadieno así como mezclas de estos monómeros.

El polímero P1 se prepara a partir de un segundo tipo de monómeros (b). El tipo de monómeros (b) está contenido en al menos el 0,05 % en peso, por ejemplo del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente más del 1 % en peso, por ejemplo del 1,5 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados para la preparación del polímero P1.

El tipo de monómeros (b) es un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de fórmula

en la que X representa CH<sub>2</sub>, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4 y la flecha en el átomo de N significa el sitio de unión del sustituyente en el monómero de (met)acrilato. En el caso de X igual a NH o NR se trata de un monómero con un grupo ureido. En el caso de X igual a O o CH<sub>2</sub> se designan los monómeros como monómeros con un grupo análogo a ureido.

Los monómeros (b) son por ejemplo aquéllos de fórmula

$$X \longrightarrow A \longrightarrow R$$

30

35

40

45

5

en la que X tiene el significado indicado anteriormente, R representa hidrógeno o metilo y A representa un grupo de unión divalente, preferentemente representa un grupo alquilo C1 a C10 o representa un grupo alquilo C2 a C4. Se prefieren especialmente (met)acrilatos de ureidoalquilo con 1 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, en particular metacrilato de ureidoetilo (UMA).

El polímero P1 se forma en al menos el 0,1 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,1 % al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 4 %, de manera muy especialmente preferente del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros del polímero P1, de monómeros de ácido. Los monómeros de ácido son monómeros etilénicamente insaturados, que pueden polimerizarse por radicales que presentan al menos un grupo ácido. Los monómeros de ácido son por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferentemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinilláctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente ácido vinilsulfónico. adecuados por eiemplo ácido estirenosulfónico. acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, se prefiere especialmente ácido acrílico.

La mezcla de monómeros para la formación del polímero P1 puede contener opcionalmente otros monómeros (d) distintos de los monómeros (a)-(c), es decir los monómeros (d) son monómeros que presentan, cuando están polimerizados como homopolímeros, una temperatura de transición vítrea de más de -30 °C, en particular de más de -20 °C, más de 0 °C o más de 20 °C. Con estas condiciones previas pueden seleccionarse los monómeros (d) de los (met)acrilatos de alguilo C1 a C20 distintos de los monómeros (a), (met)acrilatos de hidroxialquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Los monómeros (d) se usan preferentemente en cantidades del 1 % al 40 % en peso, en particular del 2 % al 30 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros del polímero P1. Pueden mencionarse por ejemplo ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato, estearato, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en consideración viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-nbutilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres pueden mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos se mencionan etileno, propileno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, estireno, (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10 y (met)acrilamida así como mezclas de estos monómeros. En una forma de realización se usan del 0-5 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 5 % en peso de (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10.

En una forma de realización de la invención, el polímero P1 está formado adicionalmente de al menos un monómero (e) con al menos un grupo glicidilo. En otra forma de realización de la invención se trata de una combinación de polímeros de al menos un polímero P1 y al menos un polímero P2, no estando formado el polímero P1 de monómeros (e) y estando formado el polímero P2 de al menos un monómero (e) y opcionalmente otros monómeros, sin embargo no de monómeros del tipo (b). Lógicamente es también posible una combinación de polímeros de polímeros P1 y P2, estando formado tanto P1 como también P2 de monómeros (e).

Los monómeros (e) preferentes con grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo ((met)acrilato de 2,3-epoxipropilo). Se prefiere especialmente metacrilato de glicidilo (GMA). Cuando el monómero (e) es parte constituyente de la mezcla de monómeros para la formación del polímero P1, entonces se encuentra éste preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, en particular del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros del polímero P1. Cuando el monómero (e) es parte constituyente de la mezcla de monómeros para la formación del polímero P2, entonces se encuentra éste preferentemente en una cantidad del 1 % al 20 % en peso, en particular del 5 % al 15 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros del polímero P2.

Un polímero P1 preferente está constituido, por ejemplo tal como sigue, por:

```
del 60 % al 95 % en peso de los monómeros (a) del 0,1 % al 5 % en peso de los monómeros (b) del 0,1 % al 5 % en peso de los monómeros de ácido (c) del 2 % al 30 % en peso de los otros monómeros (d) y del 0 % al 5 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.
```

10

15

20

40

50

Un polímero P1 especialmente preferente está constituido, por ejemplo tal como sigue, por:

```
del 75 % al 90 % en peso de los monómeros (a)
del 0,5 % al 3 % en peso de los monómeros (b)
del 0,5 % al 2 % en peso de los monómeros de ácido (c)
del 2 % al 20 % en peso de los otros monómeros (d) y
del 0 % al 3 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.
```

La temperatura de transición vítrea del polímero P1 asciende preferentemente a de -60 a 0 °C, de manera especialmente preferente a de -60 a -10 °C y de manera muy especialmente preferente de -60 a -20 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse según procedimientos habituales tal como calorimetría de barrido diferencial (ASTM 3418/82, la denominada "temperatura de punto medio").

Un polímero P2 preferente está constituido, por ejemplo tal como sigue, por:

```
del 80 % al 99 % en peso de los monómeros (a) y (d)
55 del 0,1 % al 5 % en peso de los monómeros de ácido (c)
del 1 % al 20 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.
```

En una forma de realización de la invención está formado el polímero P2 mediante polimerización a partir de una mezcla de monómeros que contiene los monómeros (a), los monómeros (c), (met)acrilato de glicidilo y

opcionalmente los monómeros(d) en las cantidades mencionadas para el polímero P1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La preparación de los polímeros P1 se realiza mediante una denominada polimerización por etapas. A este respecto se trata de una polimerización en al menos dos etapas separadas. En una (primera) etapa temprana se polimeriza un denominado monómero "blando" o una mezcla de monómeros de los denominados monómeros "blandos". En una (segunda) etapa posterior se polimeriza un denominado monómero "duro" o una mezcla de monómeros de los denominados monómeros "duros". Los monómeros blandos son aquéllos que tras la polimerización forman un polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, preferentemente de -40 °C o inferior. Los monómeros "duros" son aquéllos que tras la polimerización forman un polímero con una temperatura de transición vítrea de más de -10 °C, preferentemente de más de 0 °C. La diferencia de las temperaturas de transición vítrea de la primera etapa y de la segunda etapa debía ascender a este respecto a al menos 20 °C, preferentemente a al menos 30 °C.

La cantidad de los monómeros de la segunda etapa asciende preferentemente a del 1 % al 10 % en peso o a del 2 % al 6 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros. En una forma de realización preferente se usan en la 2ª etapa o bien metacrilato de metilo (Tg 105 °C), acrilato de metilo (Tg 22 °C), estireno (Tg 107 °C) o acrilato de etilo (Tg -8 °C) o su mezcla.

La preparación de los polímeros P1 puede realizarse mediante polimerización en emulsión, se trata entonces de polímeros en emulsión, polimerizándose los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, que pueden polimerizarse por radicales, mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales en agua. Para fomentar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso pueden usarse los coloides protectores y/o emulsionantes usados habitualmente como agentes dispersantes. Los monómeros de la segunda etapa se añaden preferentemente como monómeros puros, es decir no como emulsión y sin disolvente.

Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración tanto sustancias de superficie límite activa aniónicas, catiónicas como también no iónicas, cuyo peso molecular promediado en número se encuentra habitualmente por debajo de 2000 g/mol o preferentemente por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promediado en número de los coloides protectores se encuentra por encima de 2000 g/mol, por ejemplo de 2000 a 100000 g/mol, en particular de 5000 a 50000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias de superficie activas. Los emulsionantes adecuados son por ejemplo alcoholes grasos C8 a C36 etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri-alquil(C4 a C12)-fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquil(C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>)sulfónicos y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquil(C8 a C18)arilsulfónicos. Los emulsionantes catiónicamente activos son por ejemplo compuestos con al menos un grupo amino o de amonio y al menos un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>. En el caso de que se usen conjuntamente emulsionantes y/o coloides protectores como coadyuvantes para la dispersión de los monómeros, las cantidades usadas de ello ascienden por ejemplo a del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros. Los nombres comerciales de emulsionantes son por ejemplo Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. La sustancia de superficie límite activa se usa habitualmente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizase.

En la polimerización en emulsión se usan habitualmente iniciadores solubles en agua para la polimerización por radicales de los monómeros. Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxidisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox están constituidos por al menos un agente reductor en la mayoría de los casos inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes de reducción se trata, por ejemplo, de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tal como acetona-bisulfito o agentes de reducción tal como ácido hiroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse con uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Los sistemas de iniciador Red-Ox son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sal de Na de ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se usan en la mayoría de los casos en forma de soluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior por la cantidad de aqua aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del respectivo compuesto en agua. En general asciende la concentración a del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,0 % al 10 % en peso, con respecto a la solución. La cantidad de los iniciadores asciende en

## ES 2 733 210 T3

general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

En la polimerización pueden usarse también agentes reguladores de la polimerización, de manera abreviada agentes reguladores. Los agentes reguladores provocan una reacción de interrupción de cadena y reducen por consiguiente el peso molar del polímero. Los agentes reguladores se unen a este respecto al polímero, en general al extremo de la cadena. La cantidad de los reguladores puede ascender en particular a de 0,05 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferente a de 0,05 a 0,8 partes en peso y de manera muy especialmente preferente a de 0,1 a 0,6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Los agentes reguladores adecuados son en particular compuestos con un grupo mercapto tal como terc-butilmercaptano, éster etílico de ácido tioglicólico, mercaptoetinol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano. En el caso de los agentes reguladores se trata en general de compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, en particular inferior a 1000 g/mol.

10

15

20

25

30

La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 °C a 130 °C, preferentemente de 50 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto sólo por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con ésta tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferentemente se usa sólo agua. En la polimerización puede disponerse también una simiente de polímero, por ejemplo para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

El modo en el que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización se conoce por el experto medio. Éste puede disponerse tanto de manera completa en el recipiente de polimerización, como también puede usarse conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales de manera continua o por etapas. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y el resto se alimenta conforme al consumo a la zona de polimerización. En el caso de que se use un agente regulador del peso molecular, puede disponerse también en parte el agente regulador, puede añadirse total o parcialmente durante la polimerización o al final de la polimerización.

Para un alto rendimiento espacio/tiempo del reactor se prefieren dispersiones con un contenido en sólidos a ser posible alto. Para poder conseguir contenidos en sólidos > 60 % en peso, debía ajustarse un tamaño de partícula bimodal o polimodal, dado que de lo contrario se volvería muy alta la viscosidad y ya no podría manejarse la dispersión. La producción de una nueva generación de partículas puede realizarse por ejemplo mediante adición de semilla (documento EP 81 083), mediante adición de cantidades de emulsionante en exceso o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja que acompaña a la baja viscosidad con alto contenido en sólidos, es el comportamiento de revestimiento mejorado con altos contenidos en sólidos. La producción de una nueva generación de partícula/unas nuevas generaciones de partícula puede realizarse en un momento discrecional. Éste depende de la distribución de tamaño de partícula pretendida para una baja viscosidad.

- Los monómeros se añaden de manera continua preferentemente al menos parcialmente durante la polimerización. En parte pueden disponerse monómeros también en el recipiente de polimerización antes del inicio de la polimerización. Preferentemente se dispone como máximo el 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, de manera especialmente preferente como máximo el 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo el 10 % en peso de los monómeros en el recipiente de polimerización. Los demás monómeros, es decir preferentemente al menos el 70 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso se añaden durante la polimerización de manera continua. En una forma de realización especial no se disponen monómeros, es decir la cantidad total de los monómeros se alimenta durante la polimerización. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor durante el procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.
- Para la separación de los monómeros residuales puede añadirse iniciador adicional también al final de la verdadera polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de todos los monómeros (desodorización química). Con la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por regla general con contenidos en sólidos del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso. El polímero así preparado se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.
- La distribución de tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de la distribución de tamaño de partícula monomodal, el tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente inferior a 400 nm, en particular inferior a 300 nm. De manera especialmente preferente se encuentra el tamaño de partícula promedio entre 140 y 300 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende en este caso el valor d₅0 de la distribución de tamaño de partícula, es decir el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor d₅0. La distribución del tamaño de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), página 1025 1039). En el caso de la distribución de tamaño de partícula bi- o multimodal puede ascender el tamaño de partícula a hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión de polímero se ajusta preferentemente a pH superior a 4,5, en particular a un valor de pH entre 5 y 8.

## ES 2 733 210 T3

La dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención puede contener aditivos. Los aditivos se seleccionan por ejemplo de cargas, colorantes, coadyuvantes de nivelación, espesantes, preferentemente espesantes asociativos, desespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes, agentes protectores frente a UV y agentes de pegajosidad. Para una mejor humectación de superficies pueden contener los adhesivos sensibles a la presión en particular coadyuvantes de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquilfenol, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/-propilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad asciende en general a de 0,05 a 5 partes en peso, en particular a de 0,1 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero (sólido).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Los agentes de pegajosidad se conocen en sí por el experto. A este respecto se trata de aditivos para adhesivos o elastómeros que elevan su autoadhesión (pegajosidad, adhesividad propia, autoadhesión). Éstos tienen por regla general una masa molar relativamente baja (Mn aprox. 200 - 2000 g/mol), una temperatura de transición vítrea que se encuentra por encima de aquélla de los elastómeros y una compatibilidad suficiente con éstos, es decir los agentes de pegajosidad se disuelven al menos parcialmente en películas de polímero formadas a partir de los elastómeros. La cantidad en peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 5 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente a de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido). Los agentes de pegajosidad adecuados son por ejemplo aquéllos a base de resinas naturales, tal como por ejemplo resinas de colofonio. Los agentes de pegajosidad a base de resinas naturales comprenden las propias resinas naturales así como sus derivados producidos por ejemplo mediante desproporcionamiento o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Éstos pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones (cationes) mono- o polivalentes) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación pueden ser mono- o polihidroxilados. Ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. Además se usan como agentes de pegajosidad también resinas fenólicas, resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, oligómeros de terpeno, resinas de hidrocarburos a base de compuestos de CH insaturados, tal como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, viniltolueno. Como agente de pegajosidad se usan cada vez más también poliacrilatos que presentan un bajo peso molar. Preferentemente tienen estos poliacrilatos un peso molecular promediado en peso M<sub>w</sub> por debajo de 30.000. Los poliacrilatos están constituidos preferentemente en al menos el 60, en particular al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Los agentes de pegajosidad preferentes son resinas de colofonio naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonio están constituidas en parte predominante por ácido abiético o derivados de ácido abiético.

Las dispersiones de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de artículos de adhesivo, o bien artículos dotados de manera autoadhesiva. En el caso del artículo de adhesivo puede tratarse de una etiqueta. Una etiqueta preferente es una etiqueta de papel o una etiqueta de lámina autoadhesiva, estando aplicado el adhesivo sobre papel o sobre una lámina como material de soporte. En el caso del artículo de adhesivo puede tratarse también de una banda adhesiva, estando aplicado el adhesivo sobre un material de soporte en forma de banda. En el material de soporte de la banda adhesiva puede tratarse de tejidos, materiales no tejidos, láminas, papel, fieltros, espumas y materiales coextruidos o combinaciones de los mismos. Los campos de aplicación son bandas adhesivas sin soporte, de un lado y de doble lado, bandas adhesivas médicas, bandas adhesivas de embalaje, bandas de enrollamiento de cables, bandas para colocar alfombras, bandas adhesivas de montaje, bandas adhesivas para la fijación de membranas de techo, materiales de soporte dotados de manera autoadhesiva, tal como por ejemplo espumas, placas de bitumen y similares. El objeto de la invención es por tanto también el uso de dispersiones de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención para la fabricación de artículos autoadhesivos, en particular para la fabricación de bandas adhesivas para la fijación de piezas de construcción, en particular en la construcción de automóviles, para artículos electrónicos o en aplicaciones de construcción.

Para la fabricación de los artículos de adhesivo puede aplicarse una capa de adhesivo sobre el material de soporte de manera habitual, por ejemplo mediante aplicación por rodillos, aplicación por rasqueta, pintura etc.. En el caso del uso de una dispersión de adhesivo acuosa puede separarse el agua mediante secado a por ejemplo de 50 a 150 °C. Los sustratos revestidos, así obtenidos se usan por ejemplo como artículos autoadhesivos, tal como etiquetas, bandas adhesivas o láminas. Los soportes pueden cortarse para ello antes o tras la aplicación del adhesivo para dar bandas adhesivas, etiquetas o láminas. Para el uso posterior, el lado de los sustratos revestido con adhesivo sensible a la presión puede cubrirse con un papel separador, por ejemplo con un papel siliconado.

El objeto de la invención es también una banda adhesiva que presenta al menos una capa de soporte y está revestida en uno o en los dos lados con al menos una dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención. Los materiales de soporte preferentes para la fabricación de bandas adhesivas son polietileno (PE), polipropileno orientado (oPP), poli(tereftalato de etileno) (PET), espuma de PE y espuma de poliuretano (espuma de PU).

Para la fabricación de bandas adhesivas es el peso del revestimiento con respecto al contenido en sólidos de la dispersión de adhesivo sensible a la presión preferentemente al menos 20 g/m² o al menos 30 g/m², por ejemplo 60 a 80 g/m².

En una forma de realización de la invención se trata de una banda adhesiva, en el caso de la cual se selecciona el material de la capa de soporte de PE o PP, PET, espuma de PE o espuma de PU y/o la banda adhesiva presenta al menos una capa protectora que puede desprenderse, que cubre la capa de adhesivo.

Los artículos adhesivos de acuerdo con la invención tienen propiedades adhesivas muy buenas, en particular una buena resistencia a la distorsión térmica y una buena resistencia al agua.

#### **Ejemplos**

5

10

20

25

30

35

#### Materias primas:

nBA acrilato de n-butilo
EHA acrilato de 2-etilhexilo
MMA metacrilato de metilo
MA acrilato de metilo

UMA metacrilato de ureido (metacrilato de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etilo)

AS ácido acrílico

HPA acrilato de 2-hidroxipropilo

15 VAc acetato de vinilo

Saat 30 nm de simiente de estireno

#### Pruebas técnicas de aplicación:

Los adhesivos sensibles a la presión se revistieron con una cantidad de aplicación de 75 g/m² sobre lámina de PET Hostaphan® RN 36 como soporte y se secaron durante 5 minutos a 90 °C. El soporte revestido con adhesivo sensible a la presión se cortó en tiras de prueba de 25 mm de ancho.

#### a) Resistencia al cizallamiento

Para la determinación de la resistencia al cizallamiento se adhirieron las tiras de prueba con un área adherida de 25 x 25 mm sobre chapa de acero, se arrollaron 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso y a continuación se cargaron de manera suspendida con un peso de 1 kg. La resistencia al cizallamiento (cohesión) se determinó en clima normal (23 °C; 50 % de humedad del aire relativa) y a 70 °C. La medida para la resistencia al cizallamiento en el tiempo en horas hasta la caída del peso; se calculó en cada caso el promedio de 5 mediciones.

## b) Ensayo S.A.F.T.

Las tiras de prueba se adhirieron con un área adherida de  $25 \times 25 \text{ mm}$  sobre acero AFERA, se arrollaron 4 veces con un rodillo de 2 kg de peso y tras un tiempo de contacto de al menos 16 horas se cargaron de manera suspendida con un peso de 1 kg. Durante la carga se calentó partiendo de  $23 \,^{\circ}\text{C}$  de manera continua con una velocidad de  $0.5 \,^{\circ}\text{C}$  / min. La temperatura de calentamiento conseguida durante la caída del peso es una medida de la resistencia a la distorsión térmica del adhesivo. Se calculó en cada caso el promedio de  $3 \,^{\circ}\text{mediciones}$ .

### c) Resistencia al agua

Para la medición de la resistencia al agua de las adhesiones de las adhesiones se sometió a ensayo el anclaje del sustrato revestido con el adhesivo sensible a la presión que va a someterse a prueba sobre una lámina de aluminio de 30 µm tras almacenamiento en agua. La cantidad de aplicación del adhesivo asciende a 40 g/m². La medida de la resistencia al agua es el tiempo a partir del cual se posibilita una separación por frotamiento del sustrato del soporte de aluminio.

## Ejemplo 1

40 Se prepararon dispersiones de adhesivo sensible a la presión no de acuerdo con la invención D1 a D3 mediante polimerización en emulsión en una etapa a partir de las composiciones de monómeros reproducidas en la tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de monómeros para la preparación de dispersiones de adhesivo sensible a la presión D1 a D3, indicaciones de cantidad en partes en peso

	D1	D2	D3
Saat	0,4	0,4	0,4
nBA	87,75	87,75	87,75
MMA	7,8	6,8	5,85
UMA	-	1,0	1,95

#### (continuación)

	D1	D2	D3
AS	1,5	1,5	1,5
Estireno	1,0	1,0	1,0
HPA	1,95	1,95	1,95

Los resultados de ensayo de la resistencia al cizallamiento y de la resistencia a la distorsión térmica están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados de ensayo D1-D3

	Resistencia al cizallamiento 23 °C [horas]	Resistencia al cizallamiento 70 °C [horas]	Ensayo S.A.F.T.	Resistencia al agua
D1 (sin UMA)	0,7	0,1	38 °C	1,5 h
D2 (1 pphm de UMA)	> 100	8,2	121 °C	1,5 h
D3 (2 pphm de UMA)	>100	4,8	121 °C	1,5 h

pphm: parts per hundert parts monomer, partes en peso por 100 partes en peso de monómero

La resistencia al agua no se mejora mediante adición de monómero b). Los resultados muestran que el uso de un monómero del tipo b) conduce a una resistencia a la distorsión térmica mejorada.

# Ejemplo 2.

5

Se prepararon una dispersión de adhesivo sensible a la presión no de acuerdo con la invención D4 en una etapa y dispersiones de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención D5 y D6 en dos etapas mediante polimerización en emulsión a partir de las composiciones de monómeros reproducidas en la tabla 3.

Tabla 3: Composiciones de monómeros para la preparación de las dispersiones de adhesivo sensible a la presión D4 a D6, indicaciones de cantidad en partes en peso

	D4	D5	D6
1ª Etapa			
Saat	0,4	0,4	0,4
nBA	87,75	87,75	87,75
MMA	6,825	2,925	2,925
UMA	0,975	0,975	0,975
AS	1,5	1,5	1,5
Estireno	0,9	1	1
HPA	1,95	1,95	1,95
2ª Etapa	-		
MMA	-	3,9	-
EA	-	-	3,9

Los resultados de ensayo de la resistencia al cizallamiento, resistencia a la distorsión térmica y resistencia al agua están resumidos en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de ensayo D4-D6

	Resistencia al cizallamiento 23 °C [horas]	Resistencia al cizallamiento 70 °C [horas]	Ensayo S.A.F.T.	Resistencia al agua
D4 (en una etapa)	> 100	8,2	120 °C	1,5 h
D5 (en dos etapas)	> 100	19,3	116 °C	> 4 d
D6 (en dos etapas)	>100	11,0	112 °C	>4 d

5 Los resultados muestran que una polimerización en dos etapas conduce a una resistencia al agua claramente mejorada del adhesivo.

#### Ejemplo 3

Otros ejemplos de composición y modo de preparación de dispersiones de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención están reproducidos en la tabla 5.

Tabla 5: Composiciones de monómeros para la preparación de las dispersiones de adhesivo sensible a la presión D7 a D26, indicaciones de cantidad en partes en peso

	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14
1ª etapa								
nBA	87,5	87,5	87,5	87,5				
EHA					58	58	58	58
MMA	3	3	3	3	3	3	3	3
EA					29,5	29,5	29,5	29,5
UMA	1	1	1	1	1	1	1	1
AS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Estireno	1	1	1	1	1	1	1	1
HPA	2	2	2	2	2	2	2	2
2ª etapa								
EA	4				4			
MA		4				4		
Estireno			4				4	
MMA				4				4

Tabla 5: continuación

	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21	D22
1ª etapa								
nBA								

(continuación)

				nuacioi				
	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21	D22
EHA	66,5	66,5	66,5	66,5	69,5	69,5	69,5	69,5
MMA	3	3	3	3	3	3	3	3
MA	21	21	21	21	29,5	29,5	29,5	29,5
VAc					18	18	18	18
UMA	1	1	1	1	1	1	1	1
AS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Estireno	1	1	1	1	1	1	1	1
HPA	2	2	2	2	2	2	2	2
2ª etapa								
EA	4				4			
MA		4				4		
Estireno			4				4	
MMA				4				4

Tabla 5: continuación

	D23	D24	D25	D26
1ª etapa				
nBA	87,5			
EHA		58	66,5	69,5
MMA	3	3	3	3
MA			21	
VAc				18
EA		29,5		
UMA	1	1	1	1
AS	1,5	1,5	1,5	1,5
Estireno	1	1	1	1
HPA	2	2	2	2
2ª etapa				
nBA	2	2	2	2
EA				
MA				
Estireno	2	2	2	2
MMA				

Se encontró que la estabilidad en almacenamiento de los laminados de adhesivo puede elevarse claramente cuando se usan para la polimerización más del 1 % en peso de monómeros de (met)acrilato b). Así, el uso de 2 partes en peso de UMA en lugar de 1 parte en peso conduce por ejemplo a un aumento de la resistencia al cizallamiento (medida a 23 °C tras un almacenamiento durante 1 día a 70 °C) de aprox. 45 horas (1 % en peso de UMA) hasta valores de más de 100 horas (2 % en peso de UMA).

#### REIVINDICACIONES

- 1. Dispersión de adhesivo sensible a la presión que contiene al menos un polímero P1 dispersado en agua, que se forma mediante polimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene
  - (a) al menos el 60 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo C4 a C20 que presenta, cuando está polimerizado como homopolímero, una temperatura de transición vítrea (DSC) de -30 °C o inferior,
  - (b) al menos el 0,05 % en peso al menos de un monómero seleccionado del grupo que está constituido por monómeros de (met)acrilato con un sustituyente de fórmula

en la que X representa CH2, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,

(c) al menos el 0,1 % en peso al menos de un monómero de ácido,

5

10

15

20

40

50

en donde las indicaciones de las cantidades de monómero se refieren en cada caso a la suma de todos los monómeros,

y en donde el polímero P1 se ha preparado mediante polimerización en al menos 2 etapas, en donde la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de la primera etapa se encuentra al menos 20 °C más baja que la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de una segunda etapa posterior y en donde como monómeros de la segunda etapa se usan o bien metacrilato de metilo, acrilato de metilo, estireno o acrilato de etilo o su mezcla.

- 2. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los monómeros (a) se seleccionan de acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo así como mezclas de estos monómeros.
- 3. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el monómero (b) es metacrilato de ureidoetilo.
- 4. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los monómeros de ácido (c) se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 5. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la mezcla de monómeros contiene otros monómeros (d) que presentan, cuando están polimerizados como homopolímeros, una temperatura de transición vítrea (DSC) de más de -30 °C y se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 distintos de los monómeros (a), (met)acrilatos de hidroxialquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.
- 6. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los monómeros (a) se encuentran en una cantidad del 60 % al 95 % en peso, los monómeros (b) se encuentran en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, los monómeros (c) se encuentran en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, los otros monómeros (d) se encuentran en una cantidad del 2 % al 30 % en peso.
  - 7. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la dispersión contiene aditivos seleccionados de cargas, colorantes, coadyuvantes de nivelación, espesantes, desespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes, agentes protectores frente a UV y agentes de pegajosidad.
  - 8. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de la primera etapa asciende a menos de o a igual a -30 °C y la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de una segunda etapa posterior asciende a más de -10 °C.
- 45 9. Dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de la primera etapa asciende a menos de o a igual a -40 °C y la temperatura de transición vítrea de un polímero de monómeros de una segunda etapa posterior asciende a más de 0 °C.
  - 10. Banda adhesiva que presenta al menos una capa de soporte y está revestida en uno o en los dos lados con al menos una dispersión de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

## ES 2 733 210 T3

- 11. Banda adhesiva según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el peso de aplicación con respecto al contenido de sólidos de la dispersión de adhesivo sensible a la presión asciende al menos a 30 g/m².
- 12. Banda adhesiva según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el material de la capa de soporte se selecciona de polietileno, polipropileno orientado, poli(tereftalato de etileno), espuma de PE y espuma de poliuretano y/o la banda adhesiva presenta al menos una capa protectora que puede desprenderse, que cubre la capa de adhesivo.

5

- 13. Uso de una dispersión de adhesivo sensible a la presión según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de artículos autoadhesivos.
- 14. Uso de una dispersión de adhesivo sensible a la presión según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de una banda
   adhesiva según una de las reivindicaciones 10 a 12 para la fijación de piezas de construcción, en particular en el sector del automóvil, para artículos electrónicos o en aplicaciones de construcción.