



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 920**

51 Int. Cl.:

C08K 5/29 (2006.01)

C04B 26/00 (2006.01)

E21D 20/02 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05000786 .3**

96 Fecha de presentación : **17.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1555289**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Empleo de derivados de isocianato etilénicamente insaturados para la unión covalente de impurezas que exhiben átomos de hidrógeno activos en masas curables.**

30 Prioridad: **15.01.2004 DE 10 2004 002 192**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

73 Titular/es: **HILTI AKTIENGESELLSCHAFT**
Feldkircherstrasse 100 - Postfach 333
9494 Schaan, LI

72 Inventor/es: **Dierker, Sascha**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 920 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

Empleo de derivados de isocianato etilénicamente insaturados para la unión covalente de impurezas que exhiben átomos de hidrógeno activos en masas curables

Es objetivo de la presente invención el empleo de determinados isocianatos etilénicamente insaturados como agentes para el enlace covalente de impurezas que tienen átomos activos de hidrógeno en masas curables basadas en monómeros, oligómeros y polímeros etilénicamente insaturados como componentes de resina y peróxidos orgánicos como agentes de curado.

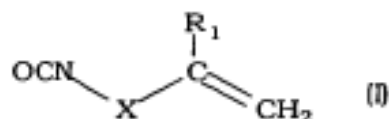
Las masas curables a base de monómeros, oligómeros y polímeros etilénicamente insaturados, en particular ésteres de vinilo y ésteres de ácido (met)acrílico, son empleadas en gran medida como masas de tarugo y de fijación de morteros para por ejemplo tirantes y similares en el sector de la construcción. En ello, el componente de resina y el componente endurecedor están en recipientes separados y entran en reacción después del mezclado de los dos componentes, por curado de la masa curable. Tanto el componente de resina como también el componente agente de curado contienen frecuentemente compuestos que exhiben átomos activos de hidrógeno, por ejemplo en una forma de operar, también agentes flegmatizantes para el peróxido orgánico, por ejemplo ftalatos, glicerina o alcoholes similares mono o polivalentes. Estos compuestos que exhiben átomos activos de hidrógeno son desventajosos en tanto que ellos funcionan como ablandadores de la red que se está curando y deterioran con ello sus propiedades de estabilidad.

De allí que el objetivo de la presente invención es ahora impedir el efecto dañino de tales inevitables compuestos que exhiben átomos activos de hidrógeno sobre las propiedades físicas de estabilidad de la masa de resina curada, en las masas curables del tipo que está en discusión.

Se ha mostrado ahora sorprendentemente que pueden lograrse este objetivo incorporando en el componente de resina y/o en el componente agente de curado determinados compuestos de isocianato etilénicamente insaturados, los cuales reaccionan con estos compuestos que exhiben átomos activos de hidrógeno y se ligan mediante enlace covalente a la red curada. Con ello estos compuestos como por ejemplo los ftalatos, los agentes flegmatizantes, glicerina y alcoholes, dan la posibilidad de actuar como plastificantes en la red curada y mediante ello deteriorar los datos de resistencia mecánica objetivo.

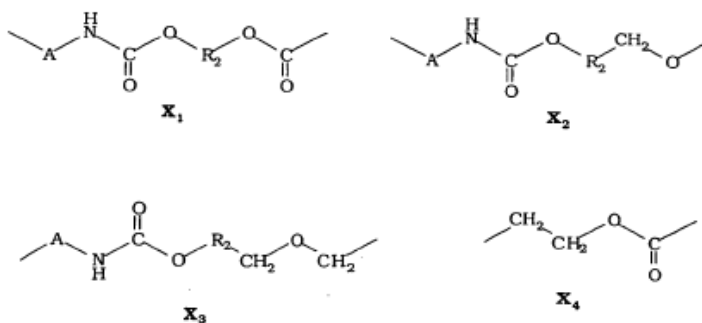
De allí que es objetivo de la invención el empleo según la reivindicación 1. Las reivindicaciones abajo se refieren a formas preferidas de operar de este objetivo de la invención.

Con ello la invención se refiere al empleo de derivados de isocianato etilénicamente insaturados de la fórmula general (I):

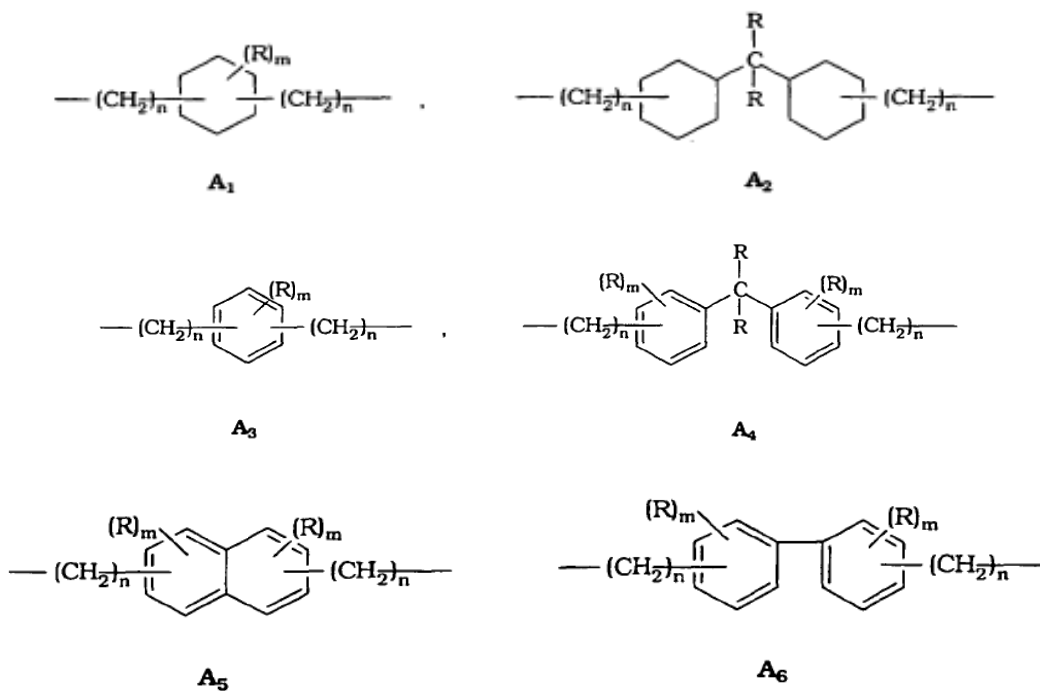


en la cual

X es un grupo de las siguientes fórmulas X₁ a X₄:



A es un radical alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 6 átomos de carbono o un grupo de las siguientes fórmulas A₁ a A₆:



y

(en las cuales R representa independientemente uno de otro átomos de hidrógeno o grupos metilo, m representa números enteros con valores de 0 o 1 y n representa números enteros con valores de 0 a 4),

R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

R₂ significa un grupo alquileo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, como agente para el enlace covalente de impurezas, plastificantes y/o agentes flegmatizantes que exhiben átomos activos de hidrógeno, en masas curables a base de monómeros, oligómeros y polímeros etilénicamente insaturados como componente de resina y peróxidos orgánicos, preferiblemente peróxido de benzoilo, como agente de curado.

Preferiblemente se emplean como isocianatos etilénicamente insaturados según la presente invención por lo menos un representante de grupos que incluyen difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanetilenmetacrilato, toluen-2-uretanetilenmetacrilato-6-isocianato, difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanetilenacrilato, toluen-2-uretanetilenacrilato-6-isocianato, difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanpropilenacrilato, toluen-2-uretanpropilenacrilato-6-isocianato y metacrilato de 2-isocianatoetilo. De acuerdo con la invención se emplean los isocianatos etilénicamente insaturados de la fórmula general (I), preferiblemente para el enlace de agua, alcoholes mono o polivalentes, preferiblemente glicerina, polietilenglicol con pesos moleculares en el rango de 62 a 750, polipropilenglicol con pesos moleculares en el rango de 76 a 3500 y plastificantes de ftalato en masas para tarugo o fijación.

Según otra forma preferida de operar de la invención, los derivados de isocianato etilénicamente insaturados de la fórmula general (I) son empleados en combinación con agentes adicionales que ligan la humedad en las masas para tarugo y/o fijación que están en discusión, en los cuales como agente fijador de la humedad preferiblemente pueden emplearse zeolitas, tamices moleculares con ancho de poro de 2 Å a 9 Å, preferiblemente 3 Å a 6 Å, y en particular 3 Å y 4 Å, los cuales hacen posible la absorción de agua aunque no del monómero etilénicamente insaturado del componente de resina, alúmina, cementos de alúmina, cemento Portland libre de óxido de hierro o pobre en óxido de hierro, por ejemplo "blanco Dykerhoff", óxido de calcio, sulfato de calcio, hidrato-sulfato de calcio, por ejemplo semihidrato-sulfato de calcio o mezclas de ellos.

En otra forma de operar según la invención los derivados de isocianato etilénicamente insaturados empleados de la fórmula general (I) están presentes junto con el componente de resina en un primer componente de un mortero de fijación de dos componentes o una masa de tarugo de dos componentes y está presente un agente de curado en un segundo componente separado de ellos, donde los dos componentes están presentes en contenedores separados, de los cuales ellos por ejemplo pueden ser exprimidos mediante presión para la aplicación y pueden ser mezclados para el uso de la reacción de curado.

Los derivados de isocianato etilénicamente insaturados de la fórmula general (I) empleados de acuerdo con la invención son obtenibles en el comercio o también son obtenibles con ayuda de métodos de síntesis orgánica conocidos por los expertos, por ejemplo mediante reacción de un isocianato con una cantidad equivalente de un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo. Por ejemplo puede emplearse 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) como isocianato y como (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo, hidroxibutilmetacrilato (HMPA).

De acuerdo con la invención es posible emplear los mencionados compuestos de isocianato también en forma de la mezcla de isómeros, de modo que se obtienen mezclas de los derivados de isocianato etilénicamente insaturados de la fórmula general (I), los cuales así mismo son adecuados para el empleo acorde con la invención, independientemente de si los grupos funcionales varían en sus posiciones dependiendo del producto de partida empleado en la producción.

La reacción de los compuestos de isocianato con los (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo puede ser promovida mediante aceleradores, es decir catalizadores.

Se ha mostrado de modo sorprendente que con ayuda del empleo acorde con la invención de los derivados de isocianato etilénicamente insaturados definidos de la fórmula general (I), aplica que con morteros de fijación de dos componentes contruidos de manera por demás idéntica, se elevan de manera significativa las propiedades físicas, particularmente los valores de carga (fuerza de estiramiento) del mortero de fijación curado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más la invención.

EJEMPLO 1

Producción de un difenilmetano-4-isocianato-4-uretanpropilenmetacrilato empleado de acuerdo con la invención

Se coloca 4,4'-difenilmetanodiisocianato y se añade entonces bajo agitación una cantidad equivalente de hidroxibutylmetacrilato a una temperatura de 40°C. Después de ello se añade gota a gota completamente el hidroxibutylmetacrilato, se retira la fuente de calor y se agita por el tiempo necesario hasta que la temperatura descienda nuevamente, después de la elevación inicial debido a la entalpía de reacción.

De la misma forma se obtiene tolueno-2-uretanpropilenmetacrilato-6-isocianato, partiendo de 2,6-toluolendiisocianato e hidroxibutylmetacrilato. Se obtienen los restantes derivados de isocianato etilénicamente insaturados empleados de acuerdo con la invención de la fórmula general (I), empleando los correspondientes materiales de partida.

EJEMPLOS 2 A 4 Y EJEMPLO DE COMPARACIÓN A

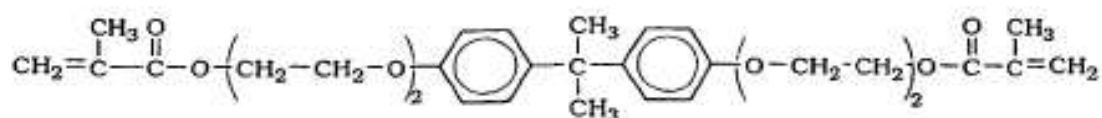
Para la aclaración del efecto técnico obtenido mediante el empleo acorde con la invención de los derivados de isocianato etilénicamente insaturados definidos de la fórmula general (I), se produjeron los morteros de fijación de dos componentes partiendo de los componentes indicados en la siguiente tabla, los cuales en el ejemplo de comparación A no contenían ningún derivado de isocianato empleado de acuerdo con la invención, mientras que el mortero de fijación de los ejemplos 2 a 4 obtenible en el mercado contiene metacrilato de 2-isocianatetilo como isocianato etilénicamente insaturado empleado de acuerdo con la invención de la fórmula general (I), en diferentes cantidades.

Después de la producción del componente de resina o bien del componente de curado mediante el correspondiente mezclado de los componentes indicados, se mezclaron los dos componentes para la aplicación esperada y se aplicaron en perforaciones con un diámetro interno de 14 mm y una profundidad de 110 mm en hormigón de la calidad B 25. A continuación se introdujo una barra roscada M12 en la perforación llena con el mortero de fijación, con lo que se curó la masa durante una hora a temperatura ambiente. A continuación con ayuda de un dispositivo hidráulico de estiramiento se determinó el valor de extracción en [kN]. En ello se ejecutaron para cada masa de mortero 10 pruebas, donde en la siguiente tabla se representan los valores de carga indicados en cada caso con el valor promedio de las 10 pruebas.

	Comparación A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Componente	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Componente de resina				
Resina de vinil éster *	10,79	8,79	10,79	10,79
Metacrilato de 2-isocianato-etilo:	0,00	9,47	0,41	3,25
Butanodioldimetacrilato:	4,76	4,76	4,76	4,76
Metacrilato de hidroxipropilo:	12,18	4,71	11,77	8,93
Dietilanilina:	0,54	0,54	0,54	0,54
Hidroquinona:	0,095	0,095	0,095	0,095
Arena de cuarzo 0-0,9 mm	42,795	42,795	42,795	42,795
Acido silícico pirógeno	2,19	2,19	2,19	2,19
Componente curador				
Peróxido de benzoilo	1, 75	1, 75	1, 75	1, 75

(continuación)

	Comparación A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Componente	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Glicerina	5,59	5,59		
Polipropilenglicol 3500			5,59	
Polietilenglicol 400				5,59
Polvo de cuarzo 0-0,150 mm	19,09	19,09	19,09	19,09
Acido silícico pirógeno	0,22	0,22	0,22	0,22
	100	100	100	100
Valor de carga [kN]*	75,1	82,3	84,6	83,4
*Barra roscada M12, h _{eff} : 110 mm diámetro de la perforación: 14 mm, n=10				
*Esta resina de vinilo es una resina de bisfenol-A-dimetacrilato etoxilada varias veces de la siguiente fórmula:				



5

Sin más, a partir de la tabla de arriba es evidente que el mortero de fijación obtenido mediante el empleo acorde con la invención del metacrilato de 2-isocianatoetilo como agente para la unión covalente de las impurezas, particularmente glicerina, polipropilenglicol 3500 y polietilenglicol 400 en el componente curador, o bien humedad, que exhiben átomos activos de hidrógeno presentes en ambos componentes, muestra mejoramientos discontinuos del valor de carga en comparación con el mortero del ejemplo de comparación A, el cual no contenía compuesto para el enlace covalente de estas impurezas.

10

REIVINDICACIONES

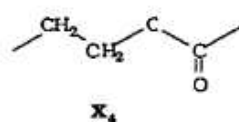
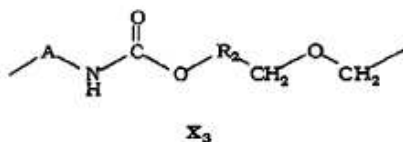
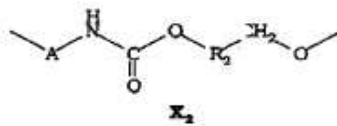
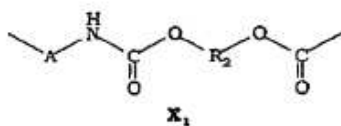
1. Empleo de derivados de isocianato etilénicamente insaturados de la fórmula general (I):



5

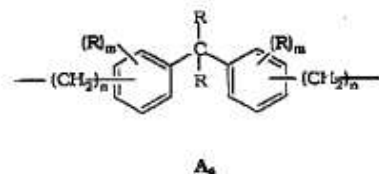
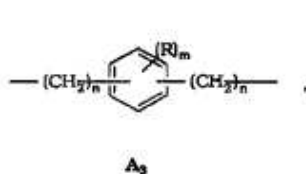
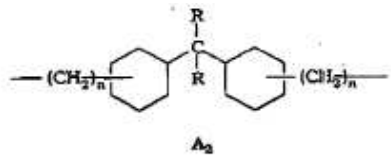
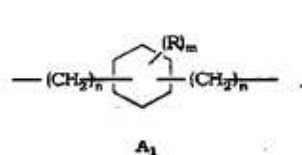
en la cual

X es un grupo de las siguientes fórmulas X₁ a X₄:

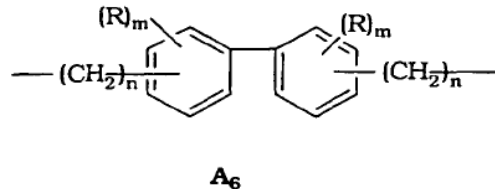
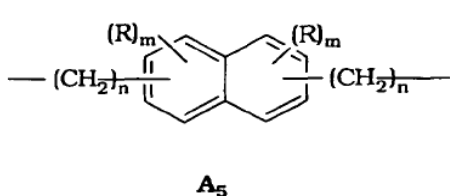


10

A es un radical alquileo de cadena recta o ramificada con 4 a 6 átomos de carbono o un grupo de las siguientes fórmulas A₁ a A₆:



15



y

20

(en las cuales R representa independientemente uno de otro átomos de hidrógeno o grupos metilo, m representa números enteros con valores de 0 o 1 y n representa números enteros con valores de 0 a 4),

R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

R₂ significa un grupo alquileo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, como agente para el enlace covalente de impurezas, plastificantes y/o agentes flegmatizantes que exhiben átomos activos de hidrógeno en masas curables a base de monómeros, oligómeros y polímeros etilénicamente insaturados como componente de resina y peróxidos orgánicos, preferiblemente peróxido de benzoilo, como agente de curado, donde los isocianatos

25

(I) etilénicamente insaturados junto con el componente de resina están presentes en un primer componente de un mortero de fijación de los componentes y el agente de curado está presente en un segundo componente separado de ellos.

- 5 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como isocianato etilénicamente insaturado se emplean por lo menos un representante del grupo que incluye difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanetilenmetacrilato, tolueno-2-uretanetilenmetacrilato-6-isocianato, difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanetilenacrilato, tolueno-2-uretanetilenacrilato-6-isocianato, difenilmetano-4-isocianato-4'-uretanpropilenacrilato, tolueno-2-uretanpropilenacrilato-6-isocianato y metacrilato de 2-isocianatoetilo.
- 10 3. Empleo según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el derivado de isocianato etilénicamente insaturado de la fórmula (I) es empleado para el enlace de agua, alcoholes mono o polivalentes, preferiblemente glicerina, polietilenglicol con pesos moleculares en el rango de 62 a 750, polipropilenglicol con pesos moleculares en el rango de 76 a 3500 y plastificantes de ftalato en masas de tarugo y/o fijación.
- 15 4. Empleo según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el derivado de isocianato etilénicamente insaturado de la fórmula general (1) es empleado en combinación con agentes que ligan la humedad en masas de tarugo y/o fijación.
- 20 5. Empleo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** como agente para ligar la humedad se emplean zeolitas, tamices moleculares con ancho de poro de 2 Å a 9 Å, preferiblemente 3 Å a 6Å, los cuales hacen posible la absorción de agua aunque no del monómero etilénicamente insaturado, alúmina, cementos de alúmina, cemento Portland libre de óxido de hierro o pobre en óxido de hierro, óxido de calcio, sulfato de calcio, o mezclas de ellos.