

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 766**

51 Int. Cl.:
C08F 283/10 (2006.01)
C08G 59/66 (2006.01)
C04B 40/06 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C04B 24/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09177429 .9**
96 Fecha de presentación: **30.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2327731**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2011**

54 Título: **Composición de mortero de dos componentes adecuada para fines de construcción, su uso y objetos estructurales curados obtenidos mediante la misma**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2012

73 Titular/es:
**HILTI Aktiengesellschaft
Feldkircherstrasse 100
9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:
Pfeil, Armin

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 766 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

Composición de mortero de dos componentes adecuada para fines de construcción, su uso y objetos estructurales curados obtenidos mediante la misma

5 La presente invención se refiere a una composición de mortero de dos componentes, a su uso para fines de construcción, preferiblemente para la sujeción de varillas de anclaje roscadas, hierros de refuerzo, manguitos roscados y tornillos en perforaciones de cualquier clase de sustrato y a objetos estructurales curados obtenidos curando dicha composición de mortero.

10 Tal como se usa en el presente documento, adecuada para fines de construcción significa que la composición de mortero tras el curado da como resultado objetos estructurales. Tal como se prevé en el presente documento, se considera que los objetos estructurales tienen un grosor de al menos 0,5 mm y propiedades mecánicas apropiadas.

15 Para definir los términos técnicos usados dentro de este documento, una composición de mortero comprende una resina curable, cargas y aditivos adicionales para ajustar la reactividad y reología del mortero. Habitualmente, se aplica como un sistema de dos componentes que consiste en la resina cargada en un primer componente, y el endurecedor en un segundo componente. El uso de una composición de mortero de dos componentes de este tipo requiere el mezclado del componente de resina con el componente endurecedor antes de su uso.

Una de las aplicaciones estructurales más exigentes es la aplicación de anclaje químico, ya que en esta aplicación la resistencia mecánica, la adhesión a hormigón y la adhesión a acero deben ser muy buenas.

20 Se conocen métodos de anclaje químico que usan composiciones de resina a base de epóxidos, y que se curan con aminas. Puede hacerse referencia, por ejemplo, a los documentos EP 1118628 y EP 0974610. Tales composiciones de resina del estado de la técnica presentan, cuando se curan, muchas propiedades deseables como baja retracción, etc., que las hacen útiles para orificios de perforación grandes. Sin embargo, estas resinas se curan sólo muy lentamente a temperatura ambiente y no se curan en absoluto a temperaturas inferiores. Una desventaja adicional de estas composiciones de resina es el hecho de que las aminas empleadas se consideran generalmente tóxicas y corrosivas.

25 Este problema de curado no suficientemente rápido a temperatura ambiente y a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente se supera usando composiciones de resina en las que la resina y el diluyente reactivo son únicamente a base de metacrilatos. Puede hacerse referencia, por ejemplo, a los documentos EP 0713015 y EP 0761792. Según el documento EP 0761792, pueden lograrse tiempos de gel de curado rápido del orden de varios minutos a temperatura ambiente. Sin embargo, estas composiciones de resina a base de metacrilato para anclaje químico presentan, tras el curado, retracción sustancial.

35 El documento W02007/042199 describe un método para el anclaje químico usando composiciones de resina que comprenden un componente de tiol, una resina que contiene doble enlace de carbono no aromático, tal como una resina funcional de norborneno y opcionalmente un diluyente reactivo. Estas composiciones de resina dan como resultado ventajosamente un curado más rápido (en comparación con sistemas de resina epoxídica-amina tal como se hizo referencia anteriormente) en particular a bajas temperaturas y con retracción inferior (en comparación con sistemas de resina de metacrilato tal como se hizo referencia anteriormente). Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados que pueden usarse según el documento W02007/042199 son, por ejemplo, dicitlopentadieno (DCPD), norbornadieno, vinilnorborneno, epoxietilnorborneno. Considerando los ejemplos, se usó como diluyente reactivo un diluyente reactivo que contenía alilo, especialmente isocianurato de trialilo (TAIC).

40 Una desventaja de los diluyentes reactivos descritos en esta publicación es su relativamente escaso poder de corte que significa que para reducir la viscosidad se requiere una cantidad relativamente grande de diluyente reactivo, lo que puede dar como resultado una reducción de las propiedades mecánicas. Sin embargo, para muchos fines de construcción, es necesario cargar o reforzar las resinas. Estas aplicaciones requieren generalmente viscosidades de bajas a muy bajas de la resina con el fin de tener una viscosidad trabajable de la composición resinosa cargable, compuesta.

Otra desventaja es que el cambio de la cantidad de diluyente reactivo sólo en un pequeño grado tiene un gran impacto sobre la cantidad de tiol necesaria, haciendo que el sistema sea menos robusto, es decir, altamente sensible a la variación en el contenido en diluyente reactivo.

50 El documento WO-A-2005/100436 describe composiciones de resina que comprenden un componente de tiol (componente XH), un componente que contiene doble enlace de carbono no aromático (componente RU) y en el que como máximo el 5% en moles de las insaturaciones reactivas pueden experimentar homopolimerización, es decir, como máximo el 5% en moles de (met)acrilatos. Por tanto, esta publicación enseña a no usar (met)acrilatos.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de mortero de dos componentes adecuada para fines de construcción, que tiene propiedades de unión similares como sistemas de resina epoxídica-amina del estado de la técnica pero que tiene una reactividad superior que da como resultado una velocidad de curado más rápida, superior rendimiento a temperaturas de instalación inferiores y a pesar de la velocidad de curado superior proporciona un tiempo de gel largo, es decir, un tiempo de trabajo largo para el usuario que da como resultado flexibilidad superior en el flujo de trabajo, y que está libre de aminas corrosivas, dando como resultado así propiedades ventajosas referentes a aspectos medioambientales, de la salud y de seguridad.

Este objeto se proporciona mediante la composición de mortero de dos componentes según las reivindicaciones.

El contenido según la reivindicación 1 es por tanto una composición de mortero de dos componentes adecuada para fines de construcción que comprende un componente de resina A que comprende una resina curable con un peróxido que contiene al menos un grupo norborneno y al menos un compuesto que contiene metacrilato; y un componente endurecedor B que comprende un peróxido y al menos un tiol; en la que al menos uno del componente de resina A y el componente endurecedor B contiene al menos una carga inorgánica; y en la que el componente de resina A y el componente endurecedor B están separados espacialmente entre sí para inhibir cualquier reacción antes del mezclado de dichos componentes.

Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones adicionales de esta composición de mortero de dos componentes, a su uso para fines de construcción, preferiblemente para la sujeción varillas de anclaje roscadas, hierros de refuerzo, manguitos roscados y tornillos en perforaciones de cualquier clase de sustratos y objetos estructurales curados obtenidos curando dicha composición de mortero de dos componentes u obtenidos mediante el uso anterior.

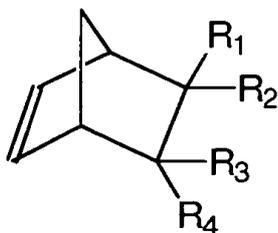
Tal como puede tomarse de los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación, las composiciones de mortero de dos componentes de la presente invención proporcionan un curado más rápido en comparación con las composiciones de mortero comparativas, proporcionan tiempos de gel más largos y tienen un mejor rendimiento a temperaturas de instalación inferiores a -5°C sin una disminución sustancial en el rendimiento de unión.

Una ventaja sorprendente adicional de las composiciones de mortero según la invención es que la retracción tras el curado es baja. Esto es muy sorprendente puesto que se sabe que las composiciones de resina a base de metacrilato presentan, tras el curado, retracción sustancial, generalmente del orden del 15-20%.

La composición de mortero de dos componentes de la presente invención está usándose preferiblemente para anclaje químico, pero también puede usarse para la fabricación de por ejemplo partes de automóviles, embarcaciones, tejados, construcción, recipientes, revestimientos, tuberías, tanques, suelos, palas de molinos eólicos. Tal como se prevé en el presente documento, anclaje químico se refiere a sujeción química de elementos de anclaje, tales como tirantes, clavijas, pernos para roca, tornillos, varillas de anclaje en por ejemplo perforaciones en hormigón, ladrillos, rocas naturales y artificiales.

El componente de resina A de la composición de mortero de la presente invención comprende como resina curable mediante un peróxido una resina que comprende al menos un grupo norborneno, preferiblemente al menos dos grupos norborneno y más preferiblemente al menos tres grupos norborneno por molécula.

La resina que contiene al menos un grupo norborneno comprende como grupo norborneno un grupo de la siguiente fórmula general:



en la que cada uno de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ puede elegirse independientemente, por ejemplo, del grupo de hidrógeno, carboxilatos, nitrilos, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos arilo y/o derivados sustituidos de tales grupos, o en la que dos o más de tales grupos pueden formar estructuras de anillo adicionales, o en la que cualquiera de tales grupos es parte de un residuo polimérico. En una realización preferida, al menos parte de los grupos norborneno en la resina está conectada a la resina mediante ambos R₁ o R₂ y R₃ o R₄ ya que esto generalmente da como resultado propiedades mecánicas mejoradas.

- Según otra realización, además de los grupos norborneno, la resina que contiene al menos un grupo norborneno puede contener otras insaturaciones carbono-carbono reactivas como restos de doble enlace de carbono no aromáticos preferiblemente seleccionados del grupo de restos de doble enlace de alilo, vinilo, (met)acrílico, fumárico, maleico, itacónico, crotonico o cinámico, o de aductos de Diels Alder de los mismos. Cuando contienen otras insaturaciones de carbono-carbono reactivas distintas de norborneno, se prefieren grupos metacrílicos.
- Preferiblemente, la resina contiene al menos dos insaturaciones carbono-carbono reactivas, más preferiblemente al menos tres insaturaciones carbono-carbono reactivas.
- Preferiblemente, la resina que contiene grupos norborneno tiene un peso molecular de al menos 500 Dalton, más preferiblemente al menos 750 Dalton e incluso más preferiblemente al menos 1000 Dalton. Preferiblemente, la resina que contiene grupos norborneno tiene un peso molecular de como máximo 10.000 Dalton, preferiblemente como máximo 8000 Dalton, lo más preferiblemente como máximo 6000 Dalton.
- Muchos compuestos que contienen tiol pueden emplearse adecuadamente como tiol en la composición de resina según la invención. Estos compuestos pueden ser tiofenoles aromáticos, pero también pueden usarse tioles alifáticos. Preferiblemente, la composición de resina contiene un tiol alifático.
- Especialmente útiles son los ésteres de α -mercaptoacetato o β -mercaptopropionato con monoalcoholes, dioles, trioles, tetraoles, pentaoles y otros polioles. El grupo alcohol, que se funcionaliza con el α -mercaptoacetato o β -mercaptopropionato, puede ser parte de un polímero. También pueden usarse mezclas de alcoholes. Lo más preferiblemente, el tiol alifático es un α -mercaptoacetato o β -mercaptopropionato, o un derivado o una mezcla de los mismos.
- Preferiblemente, al menos parte de los tioles presentes en la composición de resina tiene una funcionalidad tiol de al menos 2, más preferiblemente al menos 3.
- En una realización preferida, la composición de resina comprende una mezcla de tioles, mezcla que tiene una funcionalidad tiol promedio de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 2,5.
- En una realización preferida, al menos una parte del tiol presente en la composición de resina es un derivado de tiol de un mercaptopropionato o mercaptoacetato.
- Tioles especialmente adecuados, con una funcionalidad tiol igual o superior a 3 son tris-mercaptoacetato de trimetilolpropano, tris-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetra-mercaptoacetato de pentaeritritol, tetra-mercaptopropionato de pentaeritritol, hexa-(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tris-(3-mercaptopropionatos) de glicerol, hexa-mercaptoacetato de dipentaeritritol, trivinilciclohexil-polimercaptano, ácido tritiocianúrico y sus derivados etoxilados o propoxilados.
- La composición de resina según la invención comprende un compuesto que contiene metacrilato como diluyente reactivo. El diluyente, por ejemplo, se aplicará para el ajuste de la viscosidad de la composición de resina con el fin de hacer la manipulación de la misma más fácil.
- En una realización preferida de la invención, al menos una parte del compuesto que contiene metacrilato es al menos difuncional en metacrilato, más preferiblemente difuncional o trifuncional porque el uso de metacrilatos difuncionales o trifuncionales puede dar como resultado un curado más rápido y más eficaz. Preferiblemente, el compuesto que contiene metacrilato o mezclas del mismo tiene una funcionalidad promedio de al menos 1,5, más preferiblemente de al menos 2. Ejemplos de compuestos que contienen metacrilato preferidos aplicables como diluyentes reactivos son 1,2-dimetacrilato de etanodiol (EGDMA), 1,4-dimetacrilato de butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de glicerina (GDMA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).
- Preferiblemente, la composición de resina A comprende al menos el 15% en peso, más preferiblemente al menos el 25% en peso de compuesto que contiene metacrilato. Preferiblemente, la composición de resina comprende como máximo el 70% en peso, más preferiblemente como máximo el 60% en peso de compuesto que contiene metacrilato, en el que el 100% es la suma del compuesto que contiene metacrilato y la resina que contiene grupos norborneno.
- La composición de mortero según la invención comprende preferiblemente el tiol y la resina que contiene al menos un grupo norborneno en cantidades tales que la razón de los grupos norborneno en el componente de resina A y los grupos tiol en el componente endurecedor B oscila entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2 y lo más preferiblemente es de aproximadamente 1:1
- El componente de resina A de la composición de mortero de dos componentes según la invención comprende

preferiblemente además un compuesto de metal de transición como acelerador del curado. La presencia de tal compuesto de metal de transición es beneficiosa ya que acelera el curado de la composición de resina con un peróxido. El metal de transición se selecciona preferiblemente de los metales de transición con números atómicos que oscilan entre número atómico de en el intervalo de desde 22 hasta 29 o con un número atómico en el intervalo de desde 38 hasta 49 o con un número atómico en el intervalo de desde 57 hasta 79. Más preferiblemente, el metal de transición se selecciona de V, Mn, Cu, Fe.

Dicho componente de resina A puede contener co-aceleradores como compuestos de 1,3-dicarbonilo, por ejemplo 1,3-dicetonas y aldehídos, en particular acetil acetona, benzoin acetona y dibenzoinmetano; mono y diésteres, más en particular malonato de dietilo y succinatos, acetoacetatos como acetoacetato de etilo, metacrilato de acetoxiacetiletilo o similares, para aumentar de manera adicional la reactividad especialmente a bajas temperaturas, si se requiere.

El componente de resina A de la composición de mortero de dos componentes según la invención puede curarse con un peróxido. Los peróxidos usados para la iniciación de la reacción de curado para obtener una parte estructural pueden ser cualquier peróxido conocido por el experto para su uso en el curado de resinas de poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos; también puede aplicarse peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son, por ejemplo, peroxicarbonatos (de fórmula $-\text{OC}(\text{O})\text{OO}-$), peroxiésteres (de fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OO}-$), diacilperóxidos (de fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-$), dialquilperóxidos (de fórmula $-\text{OO}-$), etc. También pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica. Puede encontrarse una extensa serie de ejemplos de peróxidos adecuados, por ejemplo, en el documento US 2002/0091214-A1, párrafo [0018]. El experto puede obtener fácilmente información sobre los peróxidos y las precauciones que deben tomarse en la manipulación de los peróxidos con las instrucciones facilitadas por los productores de peróxidos.

El peróxido es preferiblemente un hidroperóxido, peréter, peréster, peranhídrido o percarbonato, más preferiblemente el peróxido se selecciona del grupo de percarbonatos, perésteres e hidroperóxidos y lo más preferiblemente el peróxido es un monopercarbonato tal como por ejemplo Trigonox 117 o un peréster tal como por ejemplo Trigonox C.

La estabilidad en almacenamiento de las composiciones de resina según la invención se mejora si, y esto se prefiere, el componente de resina A comprende además uno o más inhibidores. Preferiblemente, al menos uno de los inhibidores se selecciona de compuestos fenólicos, compuestos de N-oxilo o compuestos nitrosos.

Ejemplos adecuados de inhibidores que pueden usarse en el componente de resina A son, por ejemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 2,4-di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilen-di-p-cresol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-t-butilcatecol, 4,6-di-t-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-4-ol (un compuesto también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-4-ona (un compuesto también denominado TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también denominado 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosufenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, fenotiazina y/o derivados o combinaciones de cualquiera de estos compuestos.

Según la invención, el componente de resina A y/o el componente endurecedor B contienen al menos una carga inorgánica, tal como, preferiblemente, cuarzo, vidrio, corindón, porcelana, gres, sulfato de calcio dihidratado, sulfato de bario, yeso, talco, creta o mezclas de los mismos, estando contenidas estas cargas en forma de arenas, harinas u objetos moldeados, especialmente en forma de fibras o esferas.

Para ajustar la viscosidad y el comportamiento de flujo de los componentes del mortero, pueden incorporarse aditivos adicionales como sílice pirogénica, agentes de espesamiento poliméricos, arcillas y similares en o bien uno o bien ambos componentes.

La composición de mortero de dos componentes puede contener también, además de la resina curable, en el componente de resina A un compuesto inorgánico, que puede solidificarse o policondensarse hidráulicamente y, además del agente de curado, también contiene agua en el componente endurecedor B. Además, como compuesto inorgánico, que puede solidificarse o policondensarse hidráulicamente, el componente de resina contiene preferiblemente cemento, por ejemplo, cemento Portland o cemento de aluminato, prefiriéndose particularmente cementos que contienen poco o nada de óxido de hierro. También puede usarse yeso, como tal o en una mezcla con el cemento, como compuesto inorgánico de solidificación hidráulica. Como compuesto inorgánico, policondensable, el componente de resina también comprende compuestos de silicato policondensables, especialmente materiales que contienen sílice soluble, disuelta y/o amorfa.

Según una realización adicional preferida de la invención, la composición de mortero está contenida en un cartucho, un recipiente, una cápsula o una bolsa de película, que comprende dos o más cámaras, que están separadas entre sí y en las que el componente de resina A y el componente endurecedor B están contenidos separados entre sí para inhibir cualquier reacción. Cuando la composición de mortero de dos componentes de la invención se usa tal como se prevé, el componente de resina A y el componente endurecedor B se dispensan bajo la acción de fuerzas mecánicas o mediante presión de gas a partir de los cartuchos, recipientes o bolsas de película, se mezclan entre sí, preferiblemente con la ayuda de una mezcladora estática, a través de la cual los componentes se hacen pasar y se introducen en la perforación, tras lo cual los dispositivos que van a sujetarse, tales como varillas de anclaje roscadas, etc. se insertan en la perforación cargada con mortero de reacción de curado y se ajustan apropiadamente. En el caso de cápsulas de dos componentes, la cápsula se inserta en la perforación y el elemento de sujeción se perfora destruyendo la cápsula y mezclando la resina y el componente endurecedor durante la instalación del elemento de sujeción. Un objeto adicional de la invención es por tanto el uso de la composición de mortero de dos componentes descrita anteriormente para sujetar varillas de anclaje roscadas, hierro de refuerzo, manguitos roscados y tornillos en perforaciones de cualquier sustrato, mediante reacción química del componente de resina A con el componente endurecedor B.

La presente invención también se refiere a objetos estructurales tal como se obtienen cuando se curan las composiciones de mortero de dos componentes según la invención. Estos objetos estructurales tienen excelentes propiedades mecánicas.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la composición de mortero de dos componentes tal como se dio a conocer anteriormente para fines de construcción, preferiblemente para la sujeción de varillas de anclaje roscadas, hierros de refuerzo, manguitos roscados y tornillos en perforaciones de cualquier sustrato, que comprende curar la composición mezclando el componente de resina A con el componente endurecedor B. El curado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde -20 hasta +200°C, preferiblemente en el intervalo de desde -20 hasta +100°C y lo más preferiblemente en el intervalo de desde -10 hasta +60°C (el denominado curado en frío).

La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. La invención, sin embargo, no se restringe a las realizaciones específicas mostradas en los ejemplos.

Ejemplos / ejemplos comparativos

30 A) Síntesis de la resina que contiene grupos norborneno

Se cargó un reactor de 2 l equipado con un agitador mecánico y un sistema de Dean Stark con 402 g de trimetilolpropano, 147 g de anhídrido maleico y 1,1 g de dibutilhidroquinona. Tras calentar esta mezcla hasta 100°C durante 2 h, se añadieron 218 g de tolueno, 10,9 g de ácido p-toluenosulfónico y 541 g de ácido crotonico. Se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo y se eliminó el agua de manera azeotrópica durante 28 horas. A continuación, se añadieron 7,7 g de trimetilolpropano-oxetano y se agitó la mezcla a 100°C durante una hora adicional. Entonces se eliminaron por destilación el tolueno y el ácido crotonico en exceso dando como resultado una resina amarillenta. Se calentó esta resina hasta 165°C y se añadieron lentamente 550 g de DCPD durante 8 horas mientras que se mantenía la temperatura de reacción entre 165 y 180°C. Tras completar la adición, se mantuvo la mezcla de reacción a 170°C durante 2 horas más antes de aplicarse vacío (15 mBar) durante 2 horas tras lo cual se obtuvo una resina funcional de norborneno. Se añadió o bien 1,2-dimetacrilato de etanodiol (EGDMA) o bien 1,4-dimetacrilato de butanodiol (BDDMA) (al 27% en peso en la resina final) para lograr una buena manipulación del material.

B) Preparación y pruebas de las composiciones de mortero según la presente invención y mezclas comparativas

Los materiales de partida usados son los siguientes:

Material de partida	Comentario
Arena de cuarzo	Tamaño de partícula medio de 0,4 mm, tamaño de partícula máximo de 0,7 mm
Harina de cuarzo	Tamaño de partícula inferior a 50 µm
Acac	Acetilacetona

45

(continuación)

Material de partida	Comentario
Aerosil 200	Sílice pirogénica
PET-3MP	Tiol tetrafuncional: tetramercaptopropionato de pentaeritritol
Trigonox C	Perbenzoato de terc-butilo
Octasoligen Mn-10	Catalizador de manganeso (etilhexanoato de Mn(II))
TMPTMA	Trimetacrilato de trimetilolpropano
Tempol	1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol

B1) Preparación del componente de resina A

5 A 47 gramos de la resina anterior se le añadieron 26 gramos de TMPTMA y se agitó la mezcla hasta que la resina se disolvió completamente. (El contenido en metacrilato total es del 45% en peso que comprende el 15% en peso de o bien EGDMA o bien BDDMA y el 30% en peso de TMPTMA). A continuación se añadieron 0,5 gramos de una disolución al 1% p/p de Tempol en BDDMA y 1 gramo de Mn-10 seguido por 0,5 gramos de Acac. Tras la homogeneización, se incorporaron 42 gramos de harina de cuarzo, 22 gramos de arena de cuarzo y 2,5 gramos de
10 Aerosil 200 mediante una mezcladora de alta velocidad, hasta que se logra un componente homogéneo pastoso. Las composiciones preparadas se muestran en la tabla 1

B2) Preparación del componente endurecedor B

15 Se mezclaron homogéneamente 28 gramos de PET-3MP y 2 gramos de Trigonox C, y se incorporaron 16 gramos de harina de cuarzo y 2 gramos de Aerosil 200 mediante una mezcladora de alta velocidad, hasta que se logra un componente homogéneo pastoso.

B3) Uso de la composición de mortero de dos componentes de la presente invención

El componente de resina A y el componente endurecedor B tal como se obtuvieron anteriormente se introdujeron en cartuchos dobles en una razón en volumen de componente de resina A:componente endurecedor B de 3:1.

20 El componente de resina A y el componente endurecedor B se extruyeron de sus cartuchos y se hicieron pasar través de una mezcladora estática. Como resultado, el componente de resina A reacciona con el componente endurecedor B curando la composición de mortero. La mezcla de reacción se inyecta en un tubo de ensayo (para medir el tiempo de gel) o en una perforación en hormigón, tras lo cual se introduce la parte que va a sujetarse y se ajusta antes de que finalice el tiempo de gel que es el final del tiempo de trabajo. Tras el endurecimiento completo se miden los valores de carga.

25 C) Pruebas de la composición de mortero

(1) Tiempo de gel

30 Se determina el tiempo de gel de las mezclas, obtenidas de este modo a partir del componente de resina A y el componente endurecedor B de las composiciones de mortero de dos componentes, con un dispositivo comercial convencional (medidor del tiempo de gel) a una temperatura de 25°C. Para este fin, se mezclan los componentes A y B en una razón en volumen de 3:1 y se llevan a un tubo de ensayo hasta aproximadamente 4 cm por debajo del borde, manteniéndose los tubos de ensayo a una temperatura de 25°C. (Norma DIN 16945, norma DIN EIN ISO 9396). Se mueve hacia arriba y hacia abajo un husillo o una varilla de vidrio en la resina con 10 elevaciones por minuto. El tiempo de gel es el tiempo al que el tubo de ensayo se eleva mediante la varilla oscilante. Pruebas aleatorias mostraron que el grado de curado en el punto de gel (medido por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC)) es constante dentro de la precisión de la medición. Los tiempos de gel medidos se muestran en la
35 tabla 2

(2) Resistencia de la unión

ES 2 382 766 T3

5 Para determinar los valores de carga de la composición curada, se usa una varilla de anclaje M12 roscada, que se fija con clavijas con la composición de mortero de dos componentes según la invención o con una composición de mortero comparativa en una perforación de hormigón con un diámetro de 14 mm y una profundidad de 72 mm. Se determina la carga de rotura promedio tirando de la varilla de anclaje roscada de manera central con un confinamiento estrecho usando anclajes roscados de alta resistencia. En cada caso, se fijan con clavijas 3 varillas de anclaje roscadas y se determinan generalmente sus valores de carga tras 24 horas de curado. En casos particulares, se varían los tiempos de curado para someter a prueba la velocidad de curado.

10 Se sometieron a prueba diferencias condiciones de perforaciones y/o condiciones de curado, véase a continuación. Se obtienen las resistencia de la unión (N/mm²) a partir de los valores de carga dividiendo el valor de carga entre la superficie unida de la varilla de anclaje roscada tal como se muestra en la tabla 3.

Condición de prueba	Observación
Referencia	Orificio perforado con martillo seco, bien limpio, curado a temperatura ambiente
-5°C	Orificios de referencia, pero instalación y curado a temperatura del material de base de -5°C
+40°C	Orificios de referencia, pero instalación y curado a temperatura del material de base de +40°C

El comportamiento de curado de las composiciones de mortero sometidas a prueba se muestra en la tabla 4.

Composiciones de mortero comparativas:

15 Se han usado como productos comparativos dos sistemas de sujeción química disponibles comercialmente, que representan el último estado de la técnica:

Nombre del producto	Tipo de química	Comentario
Hilti HIT MAX	Sistema de metacrilato de curado rápido	Muestra curado a baja temperatura rápido y considerables resistencias de la unión
Hilti HIT RE500	Sistema de resina epoxídica-amina de curado lento	Muestra tiempos de gel largos, pero curado lento a bajas temperaturas, resistencias de la unión de alta calidad

RESULTADOS

Tabla 1 – Composiciones

Componente de resina A	Diluyente de metacrilato
A-1	BDDMA / TMPTMA (15:30% en peso)
A-2	EGDMA / TMPTMA (15:30% en peso)

Tabla 2 – Tiempos de gel

Componente de resina A + componente endurecedor	Tiempo de gel a 25°C
A-1 + componente endurecedor B	13:30 min.
A-2 + componente endurecedor B	14:00 min.
HIT RE500 (comprende mortero a base de resina epoxídica y endurecedor de poliamina)	12:00 min.
HIT MAX (comprende mortero a base de resina de metacrilato y endurecedor de peróxido)	6:00 min.

Tabla 3 – Resistencia de la unión

Para A-1, se realizaron pruebas de extracción a tiempos de curado más cortos de 24 h para mostrar el curado significativamente más rápido en comparación con el ejemplo comparativo HIT RE500					
Prueba	Tcurado	A-1	A-2	RE500	MAX
Ref.	4 h	28,7 N/mm ²	No sometido a prueba	No curado	21,2 N/mm ²
	24 h	31,3 N/mm ²	34,0 N N/mm ²	32,7 N/mm ²	23,2 N/mm ²
-5°C	24 h	21,5 N/mm ²	No sometido a prueba	No curado	22,9 N/mm ²
+40°C	24 h	30,7 N/mm ²	29,0 N/mm ²	30,7 N/mm ²	19,8 N/mm ²

- 5 Se realizó una prueba adicional a -5°C con tiempos de curado prolongados para comprobar si el curado se congela o progresa más allá de 24 h:

Tabla 4 – Comportamiento de curado a -5°C

Tiempo de curado	A-1	RE500
1 día	21,5 N/mm ²	No curado
2 días	25,2 N/mm ²	16,0 N/mm ²
3 días	26,3 N/mm ²	18,2 N/mm ²
7 días	27,2 N/mm ²	18,5 N/mm ²

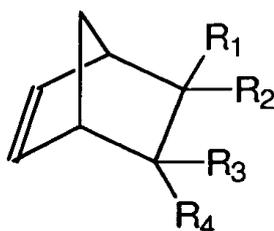
Conclusiones

- 10 La composición de mortero de dos componentes de la presente invención es superior en su rendimiento para anclar varillas de anclaje en comparación con los morteros comparativos. Al mismo tiempo que proporciona propiedades de

5 unión similares como los sistemas de resina epoxídica-amina del estado de la técnica, la reactividad de la composición de mortero de la presente invención es mucho más alta dando como resultado una velocidad de curado superior y un rendimiento superior a una temperatura de aplicación inferior. A pesar de la velocidad de curado superior de la composición de mortero de la presente invención, proporciona un tiempo de gel largo, que se ve reflejado en un tiempo de trabajo largo para el usuario dando como resultado una flexibilidad superior en el flujo de trabajo. La composición de mortero de dos componentes de la presente invención está libre de aminas corrosivas, dando como resultado propiedades medioambientales superiores y con respecto a aspectos de salud y seguridad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de mortero de dos componentes adecuada para fines de construcción que comprende un componente de resina A que comprende una resina curable con un peróxido que contiene al menos un grupo norborneno y al menos un compuesto que contiene metacrilato; y un componente endurecedor B que comprende un peróxido y al menos un tiol; en la que al menos uno del componente de resina A y el componente endurecedor B contiene al menos una carga inorgánica; y en la que el componente de resina A y el componente endurecedor B están separados espacialmente entre sí para inhibir cualquier reacción antes del mezclado de dichos componentes.
2. Composición de mortero según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno contiene al menos 2 grupos norborneno, preferiblemente al menos 3 grupos norborneno por molécula.
- 10 3. Composición de mortero según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno tiene un peso molecular de al menos 500 Dalton, preferiblemente al menos 750 Dalton, más preferiblemente al menos 1000 Dalton.
- 15 4. Composición de mortero según la reivindicación 3, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno tiene un peso molecular de cómo máximo 10.000 Dalton, preferiblemente como máximo 8000 Dalton, más preferiblemente como máximo 6000 Dalton.
5. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno contiene como grupo norborneno un grupo de fórmula general:



- 20 en la que cada uno de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ se elige independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, carboxilato sustituido o no sustituido, nitrilo, grupos alquilo, alqueno y/o arilo, en la que dos o más de tales grupos pueden formar estructuras de anillo adicionales, o en la que cualquiera de tales grupos es parte de un residuo polimérico.
6. Composición de mortero según la reivindicación 5, caracterizada porque al menos parte de los grupos norborneno en la resina está conectada a la resina mediante ambos grupos R₁ o R₂ y R₃ o R₄.
- 25 7. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno contiene además de los grupos norborneno otras insaturaciones carbono-carbono reactivas tales como restos de doble enlace de carbono no aromáticos seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en restos de doble enlace de alilo, vinilo, (met)acrílico, fumárico, maleico, itacónico, crotónico o cinámico, o de aductos de Diels Alder de los mismos.
- 30 8. Composición de mortero según la reivindicación 7, caracterizada porque la resina que contiene al menos un grupo norborneno contiene al menos dos insaturaciones carbono-carbono reactivas, más preferiblemente al menos tres insaturaciones carbono-carbono reactivas.
9. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el compuesto que contiene metacrilato es difuncional o trifuncional en metacrilato.
- 35 10. Composición de mortero según la reivindicación 9, caracterizada porque el compuesto que contiene metacrilato se selecciona del grupo que consiste en 1,2-dimetacrilato de etanodiol (EGDMA), 1,4-dimetacrilato de butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de glicerina (GDMA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).
- 40 11. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el componente de resina A comprende al menos el 15% en peso y como máximo el 70% en peso del compuesto que contiene metacrilato en el que el 100% es la suma del compuesto que contiene metacrilato y la resina que contiene grupos norborneno.

12. Composición de mortero según la reivindicación 11, caracterizada porque el componente de resina A comprende al menos el 25% en peso del compuesto que contiene metacrilato.
13. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el componente de resina A comprende como máximo el 60% en peso del compuesto que contiene metacrilato.
- 5 14. Composición de mortero según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizada porque el componente endurecedor B contiene un tiol derivado de un mercaptopropionato o un mercaptoacetato.
15. Composición de mortero según la reivindicación 14, caracterizada porque el tiol se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en tris-mercaptoacetato de trimetilolpropano, tris-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetra-mercaptoacetato de pentaeritritol, tetra-mercaptopropionato de pentaeritritol, hexa-(3-mercaptopropionato) de
 10 dipentaeritritol, tris-(3-mercaptopropionatos) de glicerol, hexa-mercaptoacetato de dipentaeritritol, trivinilciclohexil-polimercaptano, ácido tritiocianúrico y sus derivados etoxilados o propoxilados.
16. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque la razón de los grupos norborneno en el componente de resina A y los grupos tiol en el componente endurecedor B oscila entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2 y lo más preferiblemente es de
 15 aproximadamente 1:1.
17. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque el componente de resina A comprende además un compuesto de metal de transición como acelerador del curado.
18. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque el componente de resina A comprende además un compuesto de 1,3-dicarbonilo como co-acelerador.
- 20 19. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque cualquiera de los componentes A o B o ambos comprende además un inhibidor.
20. Composición de mortero según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada porque el componente de resina A y/o el componente endurecedor B contienen al menos una carga inorgánica seleccionada del grupo que consiste en cuarzo, vidrio, corindón, porcelana, gres, sulfato de calcio dihidratado, sulfato de bario, yeso, talco, creta o mezclas
 25 de las mismas, estando contenidas estas cargas en forma de arenas, harinas u objetos moldeados, especialmente en forma de fibras o esferas.
21. Composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque está contenida en un cartucho, un recipiente, una cápsula o una bolsa de película, que comprende dos o más cámaras, que están separadas entre sí y en las que el componente de resina A y el componente endurecedor B están
 30 contenidos separados entre sí para inhibir cualquier reacción.
22. Uso de la composición de mortero de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 para fines de construcción, preferiblemente para sujetar varillas de anclaje roscadas, hierros de refuerzo, manguitos roscados y tornillos en perforaciones de cualquier clase de sustrato, que comprende curar la composición mezclando el componente de resina A con el componente endurecedor B.
- 35 23. Uso según la reivindicación 22, caracterizado porque el curado se efectúa a una temperatura en el intervalo de desde -20 hasta +200°C, preferiblemente en el intervalo de desde -20 hasta +100°C y lo más preferiblemente en el intervalo de desde -10 hasta +60°C.
24. Objetos estructurales curados obtenidos curando la composición de mortero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 u obtenidos mediante el uso según las reivindicaciones 22 ó 23.