

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 901**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/EP2013/003655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO2014090382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13814825 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2931782**

54 Título: **Masa a base de epoxi para finalidades de fijación, su uso y el uso de determinados componentes**

30 Prioridad:

11.12.2012 DE 102012112053

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

08.06.2017

73 Titular/es:

**FISCHERWERKE GMBH & CO. KG (100.0%)
Klaus-Fischer-Strasse 1
72178 Waldachtal, DE**

72 Inventor/es:

**GRÜN, JÜRGEN;
VOGEL, MARTIN;
SCHLENK, CHRISTIAN y
WEINELT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 615 901 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

Masa a base de epoxi para finalidades de fijación, su uso y el uso de determinados componentes

5 (0001) La invención hace referencia a las composiciones para una masa endurecible para finalidades de fijación, que comprende un componente de epoxi (a), que contiene epóxidos endurecibles, y un componente endurecedor (b) que comprende formulaciones de base de Mannich que se obtiene al transformar determinadas aminas y/o mezclas de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular; nuevas formulaciones de base de Mannich o mezclas de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular, así como el uso de estas formulaciones de base de Mannich y/o estas mezclas de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular, y respectivamente, especialmente, otros aditivos, especialmente, en componentes endurecedores para resinas epóxicas.

10 (0002) Masas de varios componentes (así como de dos componentes) endurecibles a base de epóxidos son conocidos, en principio. Por ejemplo, se pueden usar para la producción de barnices, recubrimientos, como compuestos de moldeo y similares.

(0003) También en el ámbito de las fijaciones, por ejemplo, para fijar medios de anclaje, como vástagos de anclaje, son conocidas masas de mortero sintéticas sobre la base de resinas epóxicas y endurecedores de amina.

20 (0004) Normativas legales suponen que se puedan usar cada vez menos aminas sin grandes limitaciones para la formulación de endurecedores para resinas epóxicas en el ámbito de las fijaciones, especialmente, en la construcción. Las aminas que permanecen dejan a menudo sólo poco margen, o muy poco, para el ajuste de las propiedades deseadas (alta fuerza de cohesión, altos valores de extracción, rápido endurecimiento, alta resistencia a la temperatura, endurecimiento también a bajas temperaturas, insensibilidad al agua para el empleo en un substrato húmedo -por ejemplo, hormigón húmedo-, estabilidad química y similares) que deberían conseguirse en el material acabado.

25 (0005) Por ello, siguen quedando como objetivos a alcanzar, especialmente, el conseguir altas fuerzas de cohesión, pero también la mejora de una o varias de las demás propiedades mencionadas, proporcionando nuevos componentes, y especialmente, nuevos componentes de aminas como endurecedores.

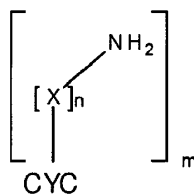
30 (0006) Es objetivo de la invención presente, por ello, proporcionar nuevas resinas epóxicas para finalidades de fijación, especialmente en el ámbito de la construcción, que frente a las resinas epóxicas conocidas hasta ahora posibiliten propiedades ventajosas, especialmente una o varias de las propiedades de arriba mejoradas frente a las masas conocidas, y sobre todo, altos valores de extracción y alta fuerza de cohesión, especialmente también a altas temperaturas.

35 (0007) Sorprendentemente, se ha descubierto que este objetivo puede cumplirse mediante el uso de formulaciones de base de Mannich especiales como endurecedor de aminas, y estas formulaciones de base de Mannich se pueden producir usando unas aminas muy determinadas; y/o mediante el uso de mezclas de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular.

40 (0008) En relación con las "aminas determinadas" a ser empleadas según la invención se trata especialmente de diaminas o poliaminas cicloalifáticas o heterocicloalifáticas, en las cuales, al menos una, pero mejor todos los grupos de aminas están unidos no directamente, sino mediante un enlazador con una distancia de uno o varios átomos (átomos de carbono y/o heteroátomos) al núcleo cicloalifático o heterocicloalifático.

45 (0009) Sin querer quedar vinculados a esta explicación, parece que el grado de libertad de movimiento adicional mediante los enlazadores de segmentos de moléculas de cadena corta/ de cadena no demasiado larga, que pueden posibilitar una mejor reactividad en combinación con constituyentes cíclicos de las moléculas de amino, que aportan una estructura estable, más o menos rígida, contribuyen a las ventajas encontradas, como especialmente a la alta fuerza de cohesión.

50 (0010) En relación con las "determinadas aminas" a ser empleadas según la invención, se trata especialmente de aquellas de la fórmula



60 en la cual

"CYC" significa un ciclo monocíclico saturado con de 3 hasta 12 átomos de ciclo o un sistema de ciclos

saturado condensado dicíclico o (incluso) policíclico con de 6 hasta 12 átomos de ciclo, y respectivamente los átomos de ciclo se seleccionan de 0 hasta 3 átomos de nitrógeno, 0 hasta 3 átomos de oxígeno y 0 hasta 1 átomos sulfúricos y de átomos de carbono;

5 X representa a CH₂, y por cada grupo -[X]_n-NH₂ puede aparecer NH, O ó S, siempre que en el caso de X = O ó S n es al menos 2 y la O ó S no está vinculado directamente al átomo de nitrógeno existente en el grupo -[X]_n-NH₂ y en el caso de una X = NH n es al menos 2 y la X = NH no está vinculada ni directamente a un átomo de ciclo de nitrógeno, ni a un átomo de nitrógeno existente en el grupo respectivo -[X]_n-NH₂;

10 n representa del 0 hasta 5 siempre que al menos en uno de los grupos -[X]_n-NH₂ n sea igual a 1 hasta 5; y en general, n = 1 hasta 3, especialmente n = 1 preferiblemente; y

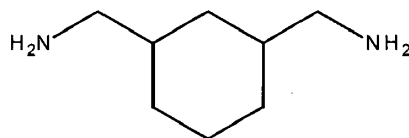
m representa un número entero positivo mayor o igual a 2, especialmente representa 2 hasta 3;

15 ó sus sales.

(0011) En este caso, el constituyente [X]_n es uno de los enlazadores mencionados.

20 (0012) Los enlaces preferibles de este tipo son N,N'-Bis(3-amino-n-propilo)-piperacina (BAPP), 1,3-Bis(aminometilo)ciclohexano (BAC) ó también N-(2-aminoetil)piperacina (AEP) ó 3-aminometilo-3,5,5-trimetilciclohexiloamina (isoforonadiamina = IPDA).

(0013) Es especialmente preferible 1,3-Bis(aminometilo)ciclohexano (BAC) de la fórmula



25 (0014) Frente a formulaciones de base de Mannich empleadas hasta ahora del estado de la técnica, que no entran dentro de esta definición por la variación en al menos uno, preferiblemente dos, especialmente todos los parámetros mencionados, el mortero de varios componentes producible conforme a la invención presenta una notablemente más alta fuerza de cohesión después del endurecimiento también a altas temperaturas, como a 80°C, de manera que aún se puede usar también a esta temperatura. Además, presentan también al endurecerse a -5°C, en general, mejores fuerzas de cohesión, al menos, igual de buenas en comparación con morteros se producen usando las formulaciones de base de Mannich empleadas hasta ahora del estado de la técnica.

30 (0015) Respecto a las bases de Mannich a ser empleadas conforme a la invención se trata de productos de reacción de fenoles, como fenol, pirocatecol, resorcina, hidroquinona, hidroxihidroquinona, floroglucina, pirogalol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, o bisfenoles, como bisfenol F ó bisfenol A, especialmente fenol, o de fenoles estirenizados, como se define a continuación, con las "determinadas aminas" definidas previamente y aldehídos ó mediante disolución de compuestos que proporcionan aldehídos, sobre todo, aldehídos alifáticos, como especialmente, formaldehidos (y este concepto también puede incluir, mediante la disolución de componentes que proporcionan formaldehidos, trioxan o paraformaldehido), y los aldehídos se añaden o transforman ventajosamente como solución acuosa (especialmente, a temperaturas elevadas, como a 50 hasta 90°C).

40 (0016) La producción de bases de Mannich puede llevarse a cabo según la invención según el método ya conocido, usando "determinadas aminas" definidas arriba.

45 (0017) Por ejemplo, puede realizarse utilizando las aminas mencionadas en los ejemplos, como sigue (las indicaciones concretas (indicadas mediante "p.ej." y "por ejemplo") hacen referencia a las bases de Mannich utilizadas en los ejemplos):

50 La amina (p.ej. 2 moles) se prepara (por ejemplo, en un matraz de tres bocas de 250 ml, que está provisto de un termómetro, un embudo de goteo y un dispositivo agitador). Agitándola, se mezcla la amina con (p.ej. 1 mol) de fenol o de fenol estirenizado. Se calienta (p.ej. a 80°C). Al alcanzarse la temperatura (p.ej. en 45 min.) se hace gotear el fomaldehído (p.ej. 0,7 moles como solución de formaldehido del 37%), especialmente agitando con fuerza. Tras acabar la adición se sigue calentando (por ejemplo a 105°C) y las condiciones de reacción se mantienen durante algún tiempo (p.ej. 120 min.). A continuación, se destila agua -por ejemplo, al vacío creciente- a una temperatura adecuada (p.ej. aprox. 110°C), y tan pronto la presión ha sido reducida lo suficientemente (p.ej. a 50 mbar), la temperatura se sigue aumentando (p.ej. a 130°C) y entonces se mantiene durante un tiempo (p.ej. 60 min.). El producto obtenido es la formulación de base de Mannich, que puede contener también otros aditivos seleccionados del alcohol bencílico, otro fenol (estirenizado), otra amina para la dilución. Estos constituyentes adicionales de la formulación total de base de Mannich pueden ser hasta max. 15% en peso de alcohol bencílico, hasta max. 30% en peso de

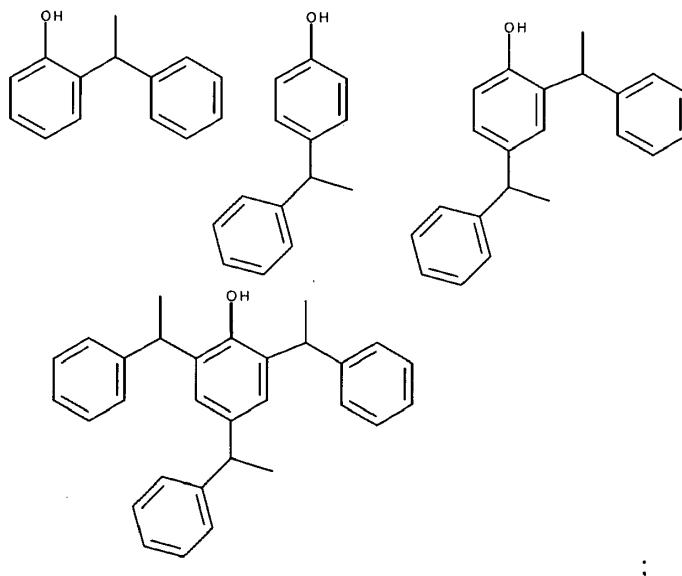
componentes del fenol libres (por ejemplo, también fenol estirenizado) y hasta max. 75% en peso de amina libre, referidos a la masa de la formulación de base de Mannich.

(0018) En relación con las "aminas de bajo peso molecular" a ser empleadas en la mezcla con fenoles estirenizados (que pueden estar disponibles como tales o en forma de sal) se trata de las "aminas determinadas" descritas arriba, especialmente, las mencionadas como preferibles, o de otras poliaminas de bajo peso molecular (incluyendo la "poliamina" también diamina), especialmente, diamina oligómera o monómera, cicloalifática, cicloheteroalifática, aromática o aralifática, como especialmente, xililenodiamina, sobre todo m-xililenodiamina (1,3-Bis(aminometilo)benzol, MXDA); poliaminas alifáticas, por ejemplo, C₁-C₁₀-alcano-dipoliamina ó C₁-C₁₀-alcano-poliamina, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, trimetiloheptano-1,6-diamina, dietilenotriamina o trietilenotetraamina; diaminas oligómeras de la fórmula H₂N-(CH₂)_i-NH-[(CH₂)_j-NH]_k-(CH₂)_l-NH₂, en la cual i, j y l independientemente entre sí representan del 2 al 4 y k representa 0,1 ó 2, especialmente, "trietilenotetraamina" (TETA = N,N'-Bis(2-aminoetilo)etilenodiamina) ó tetraetilenopentamina (TEPA); aminas cicloalifáticas, como 1,2-diaminociclohexano ó Bis(aminometilo)tricyclodecano (TCD) ó Bis(4-aminociclohexilo)metano (PACM), ó aductos de aminas; o mezclas de 2 ó más de los mismos; especialmente mezclas de una o varias diaminas alifáticas, sobre todo, m-xililenodiamina, con una o varias otras poliaminas, especialmente BAC, ó sobre todo, una o varias diaminas aralifáticas, especialmente, la propia m-xililenodiamina ó mezclas de BAC y m-xililenodiamina.

(0019) Sorprendentemente se ha descubierto que es posible usar, en lugar de formulaciones de base de Mannich, para cuya producción se transforman fenoles y "determinadas aminas", solamente mezclas (i) de fenoles estirenizados con (ii) las "aminas de bajo peso molecular". También aquí se encuentran las ventajas mencionadas. Las mencionadas mezclas también pueden ser producidas en el lugar de empleo mediante la mezcla de los componentes (i) y (ii) o mezclas que los contienen con otros aditivos. Además, resultan ser ventajosas las bases de Mannich frente a mezclas, habida cuenta que se puede conseguir una viscosidad menor sin el empleo de otras medidas.

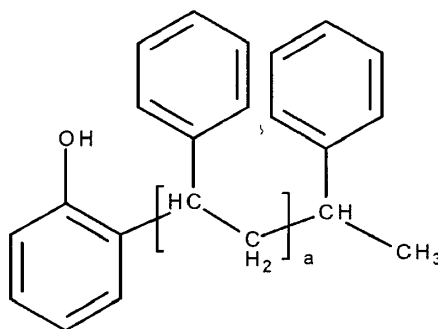
(0020) Bajo el concepto de fenoles estirenizados se entienden los productos de transformación (productos de sustitución electrófilos) de fenoles (como fenol, pirocatecol, resorcina, hidroquinona, hidroxihidroquinona, floroglucina, pirogalol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, especialmente fenol) con estírol o análogos del estírol, como viniltolueno, divinilbenceno, o 4-vinilpiridina, especialmente con estírol, especialmente, el propio "fenol estirenizado" (producto de transformación de estírol y fenol; CAS Reg. N° 61788-44-1), que pueden contener mezclas ejemplares de compuestos o compuestos individuales de las siguientes fórmulas:

35



ó 2,6-di-estirilfenol, como también porcentajes de compuestos de oligoestírol y de poliestírol o compuestos de oligoestírol y de poliestírol (productos de polimerización catiónica de productos oligómeros y polímeros obtenidos de estíroles a fenoles), por ejemplo, de la fórmula

40



en la cual a representa 1 ó un número entero mayor, o productos de ramificación – en general se trata de mezclas de varios productos que aparecen en la reacción (entre ellos también productos sustituidos varias veces), de manera que las fórmulas mencionadas, en efecto, han de ser entendidas como ejemplos y no deben representarse obligatoriamente –al menos no todas– como tales.

(0021) Los parámetros, en tanto se representan en el contexto de la presente solicitud, se determinan por el método experto conocido como sigue:

Para la producción de piezas de ensayo para ensayos de presión y de tracción, el componente de resina epóxica (ejemplo de un componente (a) a ser empleado conforme a la invención) se mezcla con la correspondiente base de Mannich o mezcla de fenol estirenizado y amina baja en peso molecular (Ejemplo de un componente (b) a ser empleado conforme a la invención) estequiométricamente (la estequiometría de la mezcla se determina por vía de cálculo (p.ej. a partir de datos del productor) mediante los valores equivalentes de epóxidos y los equivalentes H) y durante 24 horas se endurece a temperatura ambiente (aprox. 23°C). El componente de resina epóxica representa en los ejemplos, en este caso, una mezcla de 40% en peso de bisfenol A/F-diglicidiloeter, 15% en peso de trimetilopropano-triglicidiloeter y 45% en peso de cemento portland. Otros aditivos son posibles.

(0022) Para determinar la resistencia a la presión (según DIN EN ISO 604) se produce una probeta en forma de cilindro. La probeta tiene la medida: diámetro 12 mm, longitud 40 mm. Después de producirse el endurecimiento se recalca la probeta paralelamente respecto a su eje principal con una velocidad constante de 1 mm/min, hasta que se rompe o hasta que la tensión o la disminución de la longitud han obtenido un determinado valor. Durante el proceso se mide la fuerza absorbida por la probeta. La resistencia a la presión es la tensión de compresión máxima que puede soportar una probeta durante un ensayo de presión.

(0023) Para la determinación de las propiedades de tracción (resistencia a la tracción – según DIN EN ISO 527) se produce una barra de ensayo de hombro según DIN EN ISO 527-2 tipo 1 BA. Como comprobación, la probeta se sujeta en un dispositivo y se expande a lo largo de su eje principal con una velocidad constante de 5 mm/min, hasta que se rompe. Durante este proceso se miden la carga soportada por la probeta y la modificación de la longitud. La resistencia a la tracción es la tensión máxima a que se somete la probeta durante el ensayo de tracción.

(0024) Para ensayos de extracción con vástagos roscados M12, según ETAG 001 PART 5, se procede como sigue:

Primeramente se realizan perforaciones (diámetro 14 mm; profundidad 72 mm) en una probeta de hormigón que se encuentra horizontal con una barrenadora y una taladradora de percusión. Las perforaciones se limpian con un soplador manual y un cepillo manual. A continuación, se rellenan dos tercios de las perforaciones desde el fondo de la perforación con la masa endurecible respectiva a ser probada para la finalidad de fijación (base de Mannich y/o mezcla de fenoles estirenizados con determinadas aminas, como componente de resina epóxica una mezcla de 40% en peso de bisfenol A/F-diglicidiloeter, 15% en peso de trimetilopropano-triglicidiloeter y 45% en peso de cemento portland). Por cada perforación se rompe un vástago roscado manualmente. El exceso de mortero se elimina mediante una espátula. Después de 24 horas (tiempo de endurecimiento mínimo) a temperatura ambiente se estira el vástago roscado hasta que falla, midiendo la carga del fallo.

(0025) La medición de las viscosidades se realiza con un viscosímetro rotativo Brookfield con un husillo 3 a 23°C a 10 hasta 50, preferiblemente 10 U/min.

(0026) La medición de la temperatura de transición vítrea (una medida indirecta, entre otros para la resistencia a la deformación por el calor) se lleva a cabo mediante calorímetro diferencial dinámico (DSC) siguiendo ISO 11357-2 en pruebas que son endurecidas 24 h.

(0027) La temperatura de transición vítrea o la temperatura de transformación vítrea (temperatura, por encima de la cual el material se convierte de uno sólido, a modo de vidrio a otro más blando, a modo de goma) que representa

una medida para la utilidad del mortero endurecido a altas temperaturas se aumenta conforme a la invención y con ello puede aumentar aún más la aplicabilidad también a altas temperaturas.

5 (0028) El ámbito de temperatura permitido para el producto a ser endurecido puede igualmente ser determinado mediante el ensayo de extracción después del tratamiento a distintas temperatura (por ejemplo, 24 h de endurecimiento a temperatura ambiente, a 50°C y/o a 80°C).

10 (0029) En lugar del concepto "masa endurecible" se usará a continuación también parcialmente el concepto "mortero".

15 (0030) Las mezclas conforme a la invención pueden ser empleadas como sistemas de un componente, o preferiblemente, de varios componentes (separación sobre todo del componente (b) con endurecedor = base de Mannich a ser usada conforme a la invención ó mezcla de fenol estirenizado con amina de bajo peso molecular, y componente (a) con componente(s) epoxi, por ejemplo, en distintos compartimentos de un recipiente o en varios recipientes en un envase común, de manera que antes del uso para finalidades de fijación no pueden reaccionar entre sí), por ejemplo, como kit de varios componentes.

20 (0031) Bajo el concepto de kit (ó set) de varios componentes es especialmente un kit de dos componentes (preferiblemente un kit de dos componentes con los componentes (a) y (b)), preferiblemente un dispositivo de dos cámaras ó varias cámaras, en el cual los componentes (a) y (b) que pueden reaccionar entre sí están contenidos de tal modo que durante el almacenamiento no pueden reaccionar entre sí, preferiblemente de tal modo que antes del uso no entren en contacto entre sí. Son posibles cartuchos. Son especialmente adecuados, sin embargo, cartuchos o bolsas de film con dos o más cámaras, ó recipientes como cubos ó bañeras con varias cámaras o sets (p.ej. barricas de embalaje) de dos ó varios recipientes semejantes, estando presentes dos o más componentes de la masa endurecible respectiva, especialmente dos componentes (a) y (b), como se definió arriba y abajo, respectivamente separados entre sí espacialmente como kit o set, en los cuales el contenido después del mezclado o mezclado en el lugar de empleo (especialmente mediante aparatos para el revestimiento como espátulas o pinceles o un mezclador estático) se introduce, por ejemplo, en una superficie para fijar fibras, mallas, materiales compuestos o similares, o en una escotadura, como una perforación, especialmente para fijar medios de anclaje, como barras de anclaje o similares; así como cartuchos de varios componentes, especialmente dos componentes, en cuyas cámaras están contenidos los varios o preferiblemente los dos componentes (especialmente (a) y (b)) para una masa endurecible para finalidades de fijación con los compuestos arriba y a continuación mencionados para el almacenamiento antes del uso, y preferiblemente pertenece al respectivo kit también un mezclador estático. En los casos de la bolsa de film y de los cartuchos de varios componentes puede pertenecer al kit de varios componentes también un dispositivo para vaciar, sin embargo, el mismo puede ser preferiblemente también independiente del kit (por ejemplo, para varios usos).

30 (0032) Anteriormente y a continuación, las indicaciones de porcentaje y las indicaciones de contenido en porcentaje están respectivamente en porcentajes en peso, siempre que no se indique de otro modo.

40 (0033) Por ejemplo, un kit de un componente o más componentes, especialmente un kit de dos componentes, como se describió anteriormente y a continuación se describe, es una forma de ejecución posible a ser usada preferiblemente, en la cual la formulación de base de Mannich, referida al peso total del componente (b) del mortero relleno, tiene un porcentaje de 10 hasta 100, preferiblemente, de 30 hasta 75% en peso.

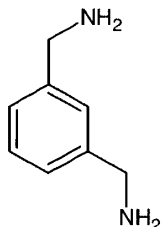
45 (0034) Un kit de un componente o más componentes, especialmente un kit de dos componentes, en el cual la mezcla de fenoles estirenizados y las aminas de bajo peso molecular, referidas al peso total del componente (b) del mortero relleno, tiene un porcentaje de 10 hasta 100, preferiblemente de 30 hasta 75% en peso, es igualmente una forma de ejecución preferible, así como su utilización.

50 (0035) De forma especialmente preferible también un kit de varios componentes, como se describió anteriormente y se describe a continuación, y especialmente su uso conforme a la invención, están caracterizados por que la formulación de base de Mannich ó la mezcla de fenoles estirenizados y aminas de bajo peso molecular tiene equivalente H en el ámbito de 30 hasta 105 y una viscosidad en el ámbito de 50 hasta 10.000 mPa·s, y preferiblemente, un contenido de fenol libre de 20% en peso ó menos, por ejemplo de menos de 1% en peso, por ejemplo, 0,1 % en peso o menos referido a la formulación de base de Mannich ó a la mezcla de fenoles estirenizados y aminas de bajo peso molecular.

60 (0036) La determinación del equivalente H (cantidad resina que contiene 1 mol de H reactivo) se lleva a cabo del modo conocido por el experto en base a formulaciones de la mezcla de reacción de los equivalentes H conocidos de los eductos y materiales de partida usados, a partir de los cuales son calculados.

65 (0037) Para una amina sencilla, el cálculo del equivalente H se describe en base al ejemplo de meta-xililenodiamina de forma puramente ejemplar:

Fórmula general:
$$\text{Equivalente H} = \frac{Mw}{\text{Funcionalidad}}$$



Empleado:
$$\text{Equivalente H} = \frac{136}{4} \left[\frac{g}{eq} \right] = 34 \left[\frac{g}{eq} \right]$$

(0038) Los valores de equivalentes de epóxidos, en general, están indicados por los materiales de partida de los productores o son determinados o calculados según los métodos conocidos. Indican la cantidad en g de resina que contiene un 1 mol de grupos epóxidos.

(0039) En un kit de varios componentes conforme a la invención ó a ser usado conforme a la invención, especialmente, un kit de dos componentes, como se describe anteriormente y a continuación, en una forma de ejecución beneficiosa de la invención, la proporción del volumen de los componentes (a) respecto a (b) es de 10 a "1 ó menos", especialmente de 5 a "1 ó menos", preferiblemente de 3 a "1 ó menos", y el límite inferior ventajoso es de 1.

(0040) Las resinas epóxidas endurecibles (contenidas en el componente (a) en sistemas de varios componentes) son preferiblemente poliglicidiloeter de al menos un alcohol o fenol polivalente, como novolac, o especialmente bisfenol F ó bisfenol A, o mezclas de dos o más de estos compuestos u otros glicidiloeteres aromáticos o heteroaromáticos con una funcionalidad epoxi de al menos 2, o especialmente, triglicidiloeter o mayores glicidiloéteres, o igualmente mezclas de dos o más de todas las alternativas mencionadas. Las resinas epóxidas tienen, por ejemplo, un equivalente de epóxido de 100 hasta 2000, preferiblemente de 120 hasta 400. El porcentaje del componente epóxido (a) es de >0 hasta 100%, preferiblemente 10 hasta 60%.

(0041) Junto a los constituyentes mencionados hasta ahora, el mortero (especialmente, kits de varios componentes) conforme a la invención, ó a ser usado conforme a la invención, como se menciona anteriormente y a continuación, puede contener en uno o varios de sus componentes (especialmente componente (a), (b) ó (a) y (b)) además otros aditivos convencionales (siendo conocido para el experto hasta qué punto estos constituyentes no deben entrar en contacto antes del mezclado en el uso con los componentes de los kits de varios componentes conforme a la invención, especialmente de un kit de dos componentes con los componentes (a) y (b)).

(0042) Como diluyentes reactivos (que no deberían estar presentes en un componente endurecedor, es decir, (en un sistema de dos componentes solamente) que preferiblemente están contenidos en el componente (a)), pueden emplearse glicidiloeter de monoalcoholes, ó especialmente de polialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, como monoglicidiloeter, por ejemplo, o-cresiloglicidiloeter, y/o especialmente, glicidiloeter con una funcionalidad epoxi de al menos 2, como 1,4-butanodioldiglicidiloeter, ciclohexanodimetanoldiglicidiloeter, hexanodioldiglicidiloeter y/o especialmente triglicidiloeter o mayores glicidiloeter, por ejemplo, glicerinatriglicidiloeter, pentaeritratetraglicidiloeter o trimetilopropanotriglicidiloeter, u otras mezclas de dos o más de estos diluyentes reactivos. Son especialmente preferibles también glicidilosilano, por ejemplo, según WO2011/113533. Los diluyentes reactivos están presentes, referidos al peso total del componente epóxido (a), preferiblemente en cantidades de 0 hasta 60% en peso, especialmente de 1 hasta 30% en peso.

(0043) Los materiales de relleno pueden estar presentes en uno ó en varios componentes, por ejemplo, de un kit de varios componentes conforme a la invención, por ejemplo, en uno ó en ambos componentes de un correspondiente kit de dos componentes; la proporción de materiales de relleno es preferiblemente de 0 hasta 90% en peso, por ejemplo, de 10 hasta 90% en peso.

(0044) Como materiales de relleno se pueden emplear los materiales de relleno convencionales, como materiales de relleno endurecibles hidráulicamente, como yeso, cal viva, vidrio soluble o hidróxido de aluminio activo ó especialmente cemento, como cemento portland ó cementos fundidos de alúmina, tizas, polvo de cuarzo, corindón ó similares, que se pueden añadir en forma de grano o en forma de cuerpos moldeados, u otros, como por ejemplo se mencionó en WO 02/079341 y WO 02/079293 (que aquí se mencionan por referencia), o mezclas de los mismos; pudiendo estar los materiales de relleno, además o especialmente, también silanizados, por ejemplo, como polvo de cuarzo tratado con amino o tratado con epoxisilano, como Silbond AST ó EST® de la empresa Quarzwerke GmbH,

como sílice tratado con amino o tratado con epoxisilano, como Aktisil AM ó EM® de Hoffmann Mineral, ó ácidos silícicos pirógenos tratados con amino o con glicidilosilano. Los materiales de relleno pueden estar presentes en uno o varios componentes de un kit de varios componentes conforme a la invención, por ejemplo, en uno o ambos componentes (a) y (b) de un kit de dos componentes correspondiente; la proporción, referida al peso total de la masa endurecible, es preferiblemente de 0 hasta 70% en peso, preferiblemente de 5 hasta 60% en peso.

(0045) Otros aditivos para los componentes individuales o los varios componentes de los compuestos conforme a la invención o que se usan conforme a la invención que pueden estar contenidos son ablandadores, medios disolventes no reactivos o flexibilizadores, estabilizadores, catalizadores, como por ejemplo, catalizadores de endurecimiento (por ejemplo, ácido salicílico), agentes de reología, agentes tixotrópicos, agentes de control para la velocidad de reacción, por ejemplo, aceleradores, agentes tenso-activos, aditivos colorantes, como colorantes o especialmente pigmentos, por ejemplo, para la tinción de los componentes para un mejor control de su mezclado, o aditivos, o similares, o mezclas de dos ó más de los mismos. Este tipo de aditivos adicionales pueden estar presentes preferiblemente en total, referidos a la masa endurecible total, en proporciones de peso de en total 0 hasta 30%, por ejemplo, de 0 hasta 5%. Pueden ser añadidos en componentes individuales ó en varios componentes, por ejemplo, (a) y/o (b), o también en la formulación de base de Mannich (que con ello, se denomina "formulación de base de Mannich ampliada") ó en las mezclas de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular.

(0046) La invención hace referencia, en una forma de ejecución especial, al uso de una base de Mannich, como se describió más arriba, para la producción de endurecedores para resinas epóxicas, especialmente con ámbitos de temperaturas de tratamiento aumentados, para el aumento de la resistencia a temperaturas por encima de la temperatura ambiente o por encima de 50°C, y/o para el aumento de la fuerza de cohesión en el estado endurecido, también a altas temperaturas, por ejemplo, a 70 hasta 80°C, frente a otras bases de Mannich, como especialmente aquéllas que se producen con 1,2-diaminociclohexano como amina.

(0047) Una variante de la invención hace referencia al uso de las bases de Mannich arriba mencionadas (especialmente que anteriormente se describieron como preferibles) ó mencionadas en los ejemplos en un kit de varios componentes indicado arriba y abajo como preferible.

(0048) La invención hace referencia en otra forma de ejecución también a una masa endurecible ó especialmente a su uso para la fijación, conteniendo la masa endurecible un componente epóxido (a), que contiene epóxidos endurecibles (componentes epóxidos), y un componente endurecedor (b), que comprende una mezcla de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular.

(0049) La invención hace referencia, en otra forma de ejecución, también a el uso de una mezcla de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular como componente endurecedor en la producción de una masa endurecible con epóxidos endurecibles para finalidades de fijación. En este caso, se mezcla la mezcla de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular con los epóxidos endurecibles, preferiblemente in situ, fijando al mismo tiempo o directamente a continuación los elementos de fijación, como los elementos de anclaje, y se lleva a la reacción.

(0050) Una forma de ejecución de la invención hace referencia también al uso de una base de Mannich descrita anteriormente y a continuación para la producción de una composición, especialmente el componente endurecedor de un kit de varios componentes que contienen los componentes de este tipo de composición, para la fijación de elementos de anclaje en perforaciones.

(0051) Una forma de ejecución de la invención hace referencia también al uso de una mezcla descrita previamente y a continuación de uno o varios fenoles estirenizados con una o varias aminas de bajo peso molecular para la producción de una composición, especialmente el componente endurecedor de un kit de varios componentes que contiene los componentes de este tipo de composición, para la fijación de elementos de anclaje en perforaciones.

(0052) En otra forma de ejecución, la invención hace referencia también al uso de una mezcla de fenoles estirenizados con aminas de bajo peso molecular como componente endurecedor en la producción de una masa endurecible con epóxidos endurecibles para finalidades de fijación para el aumento de la resistencia a temperaturas por encima de la temperatura ambiente o por encima de 50°C, y/o para el aumento de la fuerza de cohesión en el estado endurecido frente a las masas endurecibles correspondientes sin los fenoles estirenizados.

(0053) La aumentada resistencia a la temperatura ocasiona, por ejemplo, una mejor capacidad de empleo en finalidades de fijación también cuando hay temperaturas más elevadas, por ejemplo, en las zonas de la perforación de los anclajes de las fachadas que están sometidos a una influencia solar mayor o a temperaturas elevadas.

(0054) Otros aditivos son posibles, por ejemplo, compuestos de amino terciarios, ácidos orgánicos, como ácidos carbónicos, por ejemplo, ácidos salicílicos o ácidos sulfónicos, por ejemplo, p-ácido de toluol sulfónico, ventajosamente, un aminofenol terciario (que preferiblemente se añade al componente (b)), especialmente un 2,4,6-tris(di-C₁-C₆-alquiloamino)fenol, preferiblemente de 2,4,6-tris(dimetiloamino)fenol, en componentes endurecedores (b) (que especialmente contienen formulaciones de base de Mannich usadas conforme a la invención) como

constituyente de morteros de epóxidos (especialmente, de varios componentes, así como de dos componentes).

(0055) La invención hace referencia, en otra forma de ejecución adecuada, también al uso de masas endurecibles conforme a la invención, especialmente en forma de kits de varios componentes, especialmente, de dos componentes, para la fijación de fibras, mallas, tejidos o compuestos, especialmente de fibras de módulo alto, preferiblemente de fibras de carbono, especialmente para el refuerzo de construcciones, por ejemplo, de paredes o techos o suelos; o también para la fijación de elementos de construcción, como placas o bloques, por ejemplo, de piedra, vidrio o plástico, en construcciones o elementos de construcción; sin embargo, especialmente para la fijación de medios de anclaje, como barras de anclaje, bulones o similares, en escotaduras, como perforaciones, incorporando los componentes del kit de varios componentes, después del mezclado previo y/o mientras se mezcla (por ejemplo, mediante un mezclador estático o destruyendo un cartucho ó una bolsa de film ó mezclando los componentes de cubos de varias cámaras o sets de cubos) en la superficie, ó en el caso de medios de anclaje en escotaduras, como perforaciones de un substrato (por ejemplo, mampostería u hormigón, ó también madera ó metal).

(0056) La invención hace referencia especialmente a aquéllas variantes de las formas de ejecución de la invención en las cuales las composiciones no contienen monoaminas alifáticas, ni (met)acrilatocopolímeros ó que no son acuosas, ó aquéllas variantes en que dos ó más de estas propiedades se hacen realidad.

(0057) Ejemplos: Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

(0058) Abreviaturas usadas:

AEP	N-(2-aminoetilo)piperacina
BAC	1,3-Bis(aminometilo)ciclohexano
BAPP	N,N'-Bis(3-amino-n-propilo)-piperacina
DCH (comparación)	1,2-Diaminociclohexano
IPDA	3-aminometilo-3,5,5-trimetilciclohexiloamina
MXDA	m-xililendiamina
TETA	trietilenotetramina
T _g	temperatura de transición vítrea

Ejemplo 1: Mortero obtenido con formulaciones de base de Mannich usadas conforme a la invención y como ensayo de comparación con bases de Mannich que usándose en el ámbito de las fijaciones contenían las aminas ya conocidas:

(0059) Usando las aminas AEP, BAC, BAPP, IPDA y como comparación DCH se produjeron, como se describió al inicio, las formulaciones de bases de Mannich correspondientes. Éstas se mezclaron en una cantidad estequiométrica con el componente de resina epóxida y el cemento portland según la siguiente tabla.

(0060) La cantidad indicada en la tabla de una resina epóxida sobre la base de bisfenol A/F con una viscosidad de 6000 – 8000 mPas /25°C y un equivalente epóxido de 175 se mezcla con la cantidad indicada igualmente allí de otra resina epóxidas sobre la base de trimetilolpropano con una viscosidad e 120 – 180 mPas / 25°C y un equivalente epóxido de 140. La mezcla, consistente en ambas resinas epóxidas y en el material de relleno disperso dentro se endureció con la cantidad correspondiente al equivalente de hidrógeno de la correspondiente base de Mannich, como se indica en las tablas siguientes (por ejemplo, aquí estequiométricamente, pero también se puede elegir con reticulación superior ó inferior) a RT durante 24 h.

(0061) El componente de mortero A (correspondiente a (a) en la parte general) se produce según la siguiente fórmula:

Descripción	Equivalente EP	Equivalente de hidrógeno	Pesada [g]	Porcentaje en peso [%]
Resina EP sobre la base de bisfenol A/F	175	-	20,00	40,00
Resina EP sobre la base de trimetilolpropano	140	-	7,50	15,00
Cemento	-	-	22,50	45,00
Suma			50,00	100,00

(1) Correspondientemente, se pesan las cantidades siguientes del componente B referido a 50 g del componente A (Bases de Mannich sobre la base de fenol y la correspondiente amina entre paréntesis):

ES 2 615 901 T3

Descripción	Equivalente de hidrógeno	Pesada [g]
MB 1 (BAC)	53	8,90
MB 2 (BAPP)	69	11,58
MB 3 (AEP)	68	11,41
MB 4 (IPDA)	61	10,24
MB 5 (DCH ejemplo de comparación no conforme a la invención)	45	7,55

(2) Alternativamente se pesan las siguientes cantidades del componente B referido a 50 g del componente A (Bases de Mannich sobre la base de fenol estirenizado y la correspondiente amina entre paréntesis):

Descripción	Equivalente de hidrógeno	Pesada [g]
MB 6 (BAC)	77	12,93
MB 7 (BAPP)	92	15,44
MB 8 (AEP)	101	16,95
MB 9 (IPDA)	84	14,10
MB 10 (DCH ejemplo de comparación no conforme a la invención)	69	11,58

5 (0062) Los componentes aquí indicados se pesan unos tras otros y se mezclan cuidadosamente. A continuación de lo cual, esta mezcla se rellena en las correspondientes formas y se endurece a RT durante 24 h y después se comprueba.

10 (0063) Se obtienen los siguientes valores de medición:

En mezclas con el componente B según (1) con base de Mannich del propio fenol y la amina respectivamente mencionada:

Amina	Resistencia a la presión [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	T _g [°C]	Viscosidad [mPas]	Extracción [Kn]	Fuerza de cohesión [n/mm ²]
BAC (MB1)	81	39	52	314	87	32
BAPP (MB2)	75	39	48	774	53	20
AEP (MB3)	69	29	50	497	70	26
IPDA (MB4)	66	11	44	1990	81	29
DCH (MB5)	66	6	43	203	58	22

15 (0064) Se muestran frente a la comparación con el DCH no conforme a la invención más elevados valores de extracción y de fuerza de cohesión y más elevados valores T_g (como medida indirecta para la resistencia a la deformación por el calor más elevada), así como una resistencia a la tracción más elevada en todos los casos, y una resistencia a la presión más elevada en casi todos los casos, con viscosidades comparables.

20 (0065) En mezclas con el componente B según (2) con base de Mannich de fenol estirenizado y la respectiva amina mencionada

Amina	Resistencia a la presión [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	T _g [°C]	Viscosidad [mPas]	Extracción [Kn]	Fuerza de cohesión [n/mm ²]
BAC (MB6)	73	20	50	1259	83	28
BAPP (MB7)	68	30	50	2108	77	28
AEP (MB8)	59	5	47	2200	76	27
IPDA (MB9)	40	6	37	9427	52	19
DCH (MB10)	54	5	32	1720	34	12

(0066) Se muestran frente a la comparación con el DCH no conforme a la invención más elevados valores de extracción y de fuerza de cohesión y más elevados valores T_g (como medida indirecta para la resistencia a la deformación por el calor más elevada), así como una resistencia a la tracción más elevada ó igual en todos los casos, y una resistencia a la presión más elevada en casi todos los casos, con viscosidades comparables.

5 Ejemplo 2: Mortero obtenido con mezclas conforme a la invención o a ser usadas conforme a la invención de fenol estirenizado y amina de bajo peso molecular:

10 (0067) (3) Alternativamente, se pesan las siguientes cantidades del componente B referido a 50 g del componente A, como se describe arriba: (Endurecedor sin bases de Mannich)

Descripción	Equivalente de hidrógeno	Pesada [g]
Mezcla 1 (MXDA / BAC)	47	7,89
Mezcla 2 (BAC)	47	7,89
Mezcla 3 (MXDA)	45	7,55
Mezcla 4 (IPDA)	57	9,57
Mezcla 5 (TETA)	32	5,37

15 (0068) Usando la amina BAC en una mezcla con MXDA (14 partes en peso de BAC por una parte de MXDA); BAC; MXDA; IPDA; y TETA se produjo una mezcla de la amina respectiva (sin presencia de base de Mannich), fenol estirenizado (Novares LS 500) y ácido salicílico en una proporción de mezcla de 75:20:5 (w/w). Éstos se mezclaron en cantidad estequiométrica (respecto a las funcionalidades amino y epoxi) con el componente A (veáse la tabla en el ejemplo 1) y se usó como "masa endurecible" como se describió más arriba para la determinación de parámetros.

20 (0069) Con los métodos descritos al inicio para la determinación de parámetros se obtuvieron los siguientes resultados:

Amina	Resistencia a la presión [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	T_g [°C]	Viscosidad [mPas]	Extracción [Kn]	Fuerza de cohesión [n/mm ²]
BAC+ MXDA	83	30	51	72	96	34
BAC	83	38	50	72	82	30
MXDA	84	39	50	58	90	33

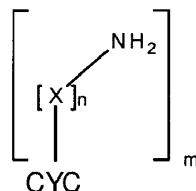
IPDA	66	12	44	311	76	28
TETA	70	36	45	140	46	17

25 (0070) En este caso, se encuentran valores muy buenos para las mezclas mencionadas, que en gran parte son incluso más elevadas que en el uso de bases de Mannich en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1ª.- Composición para una masa endurecible para finalidades de fijación comprendiendo un componente epóxido (a), que contiene epóxidos endurecibles, y un componente endurecedor (b) que comprende

(i) una formulación de bases de Mannich que se obtiene de la transformación de una o varias aminas determinadas con fenoles y aldehídos, siendo las aminas determinadas de la fórmula



en la cual

“CYC” significa un ciclo monocíclico saturado con 3 hasta 12 átomos de ciclo ó un sistema de ciclos condensado dicíclico saturado con 6 hasta 12 átomos de ciclo, y respectivamente los átomos de ciclo son elegidos de 0 hasta 2 átomos de nitrógeno, 0 hasta 1 átomos de oxígeno y 0 hasta 1 átomos sulfurado y son elegidos de átomos de carbono;

X representa CH₂, pudiendo representar en cada grupo -[X]_n-NH₂ una X para NH, O ó S, siempre que en el caso de un X=O ó S en el grupo respectivo -[X]_n-NH₂ n sea al menos 2 y la O ó S no esté ligado directamente a un átomo de nitrógeno y en el caso de una X = NH n sea al menos 2 y la X = NH, no está ligado directamente a un átomo de ciclo de nitrógeno, ni a un átomo de nitrógeno existente en el grupo respectivo -[X]_n-NH₂;

n representa 0 hasta 5, siempre que al menos en uno de los grupos -[X]_n-NH₂ n sea igual a 1 hasta 5; y m representa un número entero positivo mayor ó igual a 2, especialmente de 2 hasta 3;

ó sus sales,
y/o

(ii) mezclas de fenoles estirenizados con una o varias aminas de bajo peso molecular, en las cuales se trata de diaminas o poliaminas o sales de las mismas.

2ª.- Composiciones según la reivindicación 1ª, en la cual en el caso (ii) la ó las aminas de bajo peso molecular, son de la fórmula mostrada en la reivindicación 1ª en (i).

3ª.- Composición según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que en el caso (ii) la o las aminas de bajo peso molecular son xililenodiaminas, poliaminas alifáticas, diaminas oligómeras de la fórmula H₂N-(CH₂)_i-NH-[(CH₂)_j-NH]_k-(CH₂)_l-NH₂, en la cual i, j y l independientemente entre sí representan del 2 al 4 y k representa 0,1 ó 2; aminas cicloalifáticas; ó aducto de amina; ó mezclas de 2 ó más de las mismas.

4ª.- Composición según la reivindicación 1ª, en la cual en el caso (ii) la o las aminas de bajo peso molecular se seleccionan de m-xililenodiamina, 1,3-Bis(aminometilo)ciclohexano (BAC), trietilenotetraamina e isoforonodiamina, ó mezclas de dos o más de las mismas, especialmente de BAC y m-xililenodiamina ó mezclas de las mismas.

5ª.- Composición según una de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, en la cual en el caso (i) la o las aminas determinadas son seleccionadas de 1,3-Bis(aminometilo)-ciclohexano (BAC), 4-(2-aminoetilo)-piperacina, N,N'-Bis(3-amino-n-propilo)-piperacina y mezclas de dos o más de las mismas, siendo BAC especialmente preferible.

6ª.- Composición según una de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª como masa de perforación.

7ª.- Composición según una de las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, especialmente 1, 5 y 6, en la cual en el caso (ii) en la fabricación de la base de Mannich se usan como fenoles el fenol estirenizado ó fenol y como aldehídos formaldehído ó un precursor del mismo.

8ª.- Composición según la reivindicación 7ª, que se caracteriza por que el contenido de fenol libre es menor que 1% en peso.

9ª.- Composición según una de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª en forma de un kit de varios componentes, especialmente kit de dos componentes, en el cual al menos un componente epóxido (a) y un componente endurecedor (b) están colocados en distintos compartimentos de un recipiente ó en varios recipientes en un envase común.

10ª.- Kit de varios componentes, especialmente kit de dos componentes, según la reivindicación 9ª, que se

ES 2 615 901 T3

caracteriza por que la proporción de peso de los componentes (a) respecto a (b) es de 10 a 1 ó menos, especialmente de 5 a 1 ó menos, preferiblemente de 3 a 1 ó menos, estando ventajosamente el límite inferior en 1 a 1.

- 5 11^a.- Composición según una de las reivindicaciones 1^a hasta 9^a ó kit de varios componentes según la reivindicación 10^a, que se caracteriza por que en el caso (i) la proporción de base de Mannich, referida al peso total del componente (b) relleno, tiene una proporción de 10 hasta 100% en peso, preferiblemente de 30 hasta 75% en peso.
- 10 12^a.- Composición según una de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a, que se caracteriza por que en el caso (ii) la proporción de la mezcla de los fenoles estirenizados y aminas de bajo peso molecular, referido al peso total del componente (b) relleno, tiene una proporción de 10 hasta 100% en peso, preferiblemente de 30 hasta 75% en peso.
- 15 13^a.- Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1^a hasta 12^a, especialmente en forma de un kit de dos componentes, para la fijación de elementos de anclaje, que se caracteriza por que se mezclan sus componentes y se introducen en ahondamientos de superficies, especialmente perforaciones, de un sustrato, y al mismo tiempo ó a continuación, se introducen los elementos de anclaje.
- 20 14^a.- Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1^a hasta 12^a, especialmente en forma de un kit de dos componentes para la fijación de fibras, mallas, tejidos o compuestos para el refuerzo de construcciones.
- 25 15^a.- Utilización de una base de Mannich como se describe en una de las reivindicaciones 1^a, 5^a ó 7^a para la producción de una composición, especialmente del componente endurecedor de un kit de varios componentes que contiene los componentes de este tipo de composición, para la fijación de elementos de anclaje en perforaciones.
- 30 16^a.- Utilización de una mezcla como se describe en una de las reivindicaciones 1^a, 2^a, 3^a, 4^a ó 7^a de uno o varios fenoles estirenizados con una o varias aminas de bajo peso molecular para la producción de una composición, especialmente del componente endurecedor de un kit de varios componentes que contiene los componentes de una composición de este tipo, para fijar elementos de anclaje en perforaciones.