

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 689**

51 Int. Cl.:

C08F 222/10 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

F16B 13/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2013 PCT/EP2013/072105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO2014064125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013 E 13780353 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2912078**

54 Título: **Mezcla de resina a base de vinil ésteres, mortero de resina de reacción que la contiene así como su uso**

30 Prioridad:

26.10.2012 DE 102012219652

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

14.06.2017

73 Titular/es:

**HILTI AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Feldkircherstrasse 100
9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:

**LEITNER, MICHAEL;
JAEHNICHEN, KLAUS;
HEINZE, MARCUS;
VOIT, BRIGITTE y
POSPIECH, DORIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 616 689 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

Mezcla de resina a base de vinil ésteres, mortero de resina de reacción que la contiene así como su uso

La presente invención se refiere a una mezcla de resina que comprende una resina de viniléster y un compuesto copolimerizable, el cual porta por lo menos dos grupos metacrilato, como agente de entrecruzamiento.

5 El uso de morteros de resina de reacción a base de compuestos que pueden curar por radicales libres, como agente aglutinante es conocido desde hace tiempo. En el campo de la técnica de fijación se ha impuesto el uso de mezclas de resina como agentes aglutinantes orgánicos para la técnica química de fijación, por ejemplo como masa para tarugos. Al respecto se trata de masas de unión, que son fabricadas como sistemas de varios componentes, en las que un componente contiene la mezcla de resina y el otro componente contiene el agente de curado. Otros
10 componentes comunes, como por ejemplo solventes incluyendo solventes reactivos (diluyentes de reactivos), pueden estar presentes en el uno y/o el otro componente. Mediante mezcla de ambos componentes se inicia entonces mediante formación de radicales la reacción de curado, es decir la polimerización, y la resina cura hasta dar durómeros. Como compuestos curables por radicales se usan frecuentemente, en particular para la técnica de fijación química, resinas de éster de vinilo y resinas de poliéster insaturado.

15 Debido a sus propiedades ventajosas, como resinas base se usan resinas de éster de vinilo y en particular resinas de viniléster de uretano, que son obtenibles mediante diisocianatos aromáticos monoméricos o poliméricos y metacrilatos sustituidos con hidroxilo, como hidroxialquilmecrilato. El documento EP 0713015 B1 describe por ejemplo masas para tarugo con resina de poliéster insaturado, resinas de éster de vinilo incluyendo resinas de vinilesteruretano, como resina base. Los compuestos de tales sistemas se basan en la química clásica de petróleo,
20 en la cual las materias primas son obtenidas a partir de fuentes de materias primas fósiles, como petróleo.

En general, se sabe que las fuentes de materias primas fósiles, como petróleo, no son inagotables y en cualquier momento se agotan. Para el caso en que se reduzca la disponibilidad de fuentes de materias primas fósiles, existe el peligro de que los compuestos, que son indispensables por las elevadas exigencias que se imponen a los sistemas químicos de fijación, tal vez ya no sean obtenibles.

25 Por ello, existe la necesidad futura por sistemas alternativos a base de materias primas renovables, con una elevada proporción de carbono de materias primas renovables, para poder preparar también en el futuro además sistemas químicos de fijación altamente especializados.

Las composiciones de resina a base de vinilésteres, que contienen derivados de metacrilato y ésteres de ácido itacónico como diluyente de reactivo, son conocidas. El documento WO 2010/108939 A1 describe una mezcla de
30 resina a base de vinilésteres con viscosidad reducida, la cual puede ser alcanzada reemplazando parcialmente el diluyente de reactivos por un éster de ácido itacónico. Es una desventaja de la mezcla de resina descrita, que no siempre pueden garantizarse la reactividad de la mezcla de resina y su curado completo.

Por ello, existe necesidad por una mezcla de resina, que consista parcialmente en componentes que son obtenibles a base de materias primas renovables y con los cuales puede controlarse la estabilidad al almacenamiento y reactividad de la mezcla de resina y mortero de resina de reacción fabricado a partir de ella, de modo
35 correspondiente al respectivo uso.

Esto puede ser logrado mediante una mezcla de resina de acuerdo con la reivindicación 1 y un mortero de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 9. En las reivindicaciones abajo se encuentran formas preferidas de realización.

40 Un objetivo de la invención es una mezcla de resina con una resina de éster de vinilo y un compuesto monomérico que puede formar copolímeros, que porta por lo menos dos grupos metacrilato, como agente de entrecruzamiento, en la que el compuesto que puede formar copolímeros es reemplazado parcial o también totalmente por un éster de ácido itacónico.

45 En el sentido de la invención, son resinas de éster de vinilo monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros con por lo menos un grupo terminal (met)acrilato, denominadas resinas con grupo funcional (met)acrilato, en las que se cuentan también resinas de uretan(met)acrilato y epoxi(met)acrilatos.

Las resinas de éster de vinilo, que exhiben grupos insaturados sólo en la posición terminal, son obtenidas por ejemplo mediante reacción de monómeros, oligómeros o polímeros de epóxido (por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, epóxidos del tipo Fenol-Novolak u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A) con, por ejemplo, ácido
50 (met)acrílico o (met)acrilamida. Las resinas preferidas de viniléster son resinas con grupo funcional (met)acrilato y resinas que son obtenidas mediante reacción de un monómero, oligómero o polímero de epóxido con ácido metacrílico, o metacrilamida, preferiblemente con ácido metacrílico. Los ejemplos de tales compuestos son conocidos a partir de los documentos US 3 297 745 A, US 3 772 404 A, US 4 618 658 A, GB 2 217 722 A1, DE 37

44 390 A1 y DE 41 31 457 A1.

Como resinas de éster de vinilo particularmente adecuadas y preferidas están las resinas con grupo funcional (met)acrilato, que son obtenidas por ejemplo mediante reacción de di- y/o poliisocianatos con compuestos acrílicos adecuados, dado el caso con contribución de hidroxicompuestos, que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo, como se describen por ejemplo en el documento DE 3940309 A1.

Como isocianatos pueden usarse isocianatos di- o polifuncionales, alifáticos (cíclicos o lineales) y/o aromáticos, o bien prepolímeros de ellos. El uso de tales compuestos sirve para elevar la capacidad de humectación y con ello el mejoramiento de las propiedades de adhesión. Se prefieren isocianatos aromáticos di- o polifuncionales o bien prepolímeros de ellos, en los que se prefieren particularmente prepolímeros aromáticos di- o polifuncionales. A modo de ejemplo pueden mencionarse tolulendiisocianato (TDI), diisocianatodifenilmetano (MDI) y diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI) para el aumento de la rigidez de la cadena y hexanodiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI), los cuales mejoran la flexibilidad, entre los cuales se prefiere muy particularmente diisocianatodifenilmetano (pMDI) polimérico.

Como compuestos de acilo son adecuados ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos en el radical hidrocarburo como ácido metacrílico, ésteres que contienen grupos hidroxilo del ácido acrílico o bien ácido metacrílico con alcoholes polivalentes, pentaeritritoltri(met)acrilato, gliceroldi(met)acrilato, como trimetilolpropanodi(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato. Se prefieren los hidroxialquilésteres de ácido acrílico o bien ácido metacrílico, como hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polioxietilen(met)acrilato, polioxipropilen(met)acrilato, especialmente aquellos compuestos que sirven al impedimento estérico de la reacción de saponificación.

Como compuestos que contienen hidroxilo dado el caso utilizables son adecuados alcoholes di o polivalentes, por ejemplo productos de reacción del óxido de etileno o bien -propileno, como etanodiol, di- o bien trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, otros dioles, como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietanolamina, además bisfenol A o bien F o bien sus productos de etoxilación/propoxilación y/o hidrogenación o bien halogenación, alcoholes superiores, como glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol y pentaeritritol, poliéteres que tienen grupos hidroxilo, por ejemplo oligómeros de oxiranos y/o éteres cíclicos superiores alifáticos o aromáticos, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno y furano, poliéteres que en la cadena principal contienen unidades estructurales aromáticas, como los poliésteres que tienen grupos hidroxilo del Bisfenol A o bien F, a base de los alcoholes mencionados anteriormente o bien poliéteres y ácidos dicarboxílicos o bien sus anhídridos, como ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetra- o bien hexahidroftálico, ácido HET, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sebácico y similares. Se prefieren particularmente los compuestos que tienen hidroxilo con unidades estructurales aromáticas, para la rigidez de cadena de la resina, compuestos que contienen hidroxilo que contienen unidades estructurales insaturadas, como ácido fumárico, para el aumento de la densidad de entrecruzamiento, compuestos que tienen hidroxilo, ramificados o bien en forma de estrella, en particular alcoholes tri- o bien polivalentes y/o poliéteres o bien poliésteres, que contienen sus unidades estructurales, uretan(met)acrilatos ramificados o bien en forma de estrella para alcanzar menor viscosidad de la resina, o bien sus soluciones en diluyentes de reactivos, y mayor reactividad y densidad de entrecruzamiento.

La resina de viniléster tiene preferiblemente un peso molecular \overline{M}_n en el intervalo de 500 a 3000 Dalton, preferido de modo más fuerte 500 a 1500 Dalton (según ISO 13885-1). La resina de viniléster tiene un valor ácido en el intervalo de 0 a 50 mg KOH/g de resina, preferiblemente en el intervalo de 0 a 30 mg KOH/g de resina (según ISO 2114-2000).

Todas estas resinas que pueden ser usadas de acuerdo con la invención, pueden ser modificadas según métodos conocidos por los expertos, para alcanzar por ejemplo menores números ácidos, números de hidroxilo o números de anhídrido, o hacerlas más flexibles mediante la incorporación de unidades flexibles en la estructura base, y similares.

Además, la resina puede contener aún otros grupos reactivos, que pueden ser polimerizados con un iniciador de radicales, como peróxidos, por ejemplo grupos reactivos que se derivan del ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos y similares.

Las resinas base son usadas en una cantidad de 20 a 100 % en peso, preferiblemente 50 a 70 % en peso, referida a la mezcla de resina.

De acuerdo con la invención, la mezcla de resina contiene como agente de entrecruzamiento por lo menos un compuesto que puede formar copolímeros con por lo menos dos grupos (met)acrilato, en la que éste o bien éstos son añadidos en una cantidad de 0 a 80 % en peso, preferiblemente 30 a 50 % en peso, referida a la mezcla de resina.

El compuesto que puede formar copolímeros, que porta por lo menos dos grupos metacrilato, exhibe

preferiblemente un promedio aritmético de masa molar \overline{M}_n en el intervalo de 200 a 500 g/mol.

Los compuestos adecuados que pueden formar copolímeros son elegidos de entre el grupo consistente en 1,4-butanodioldi(met)acrilato, 1,3-butanodioldi(met)acrilato, 2,3-butanodioldi(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato y sus isómeros, neopentilglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, glicerindi(met)acrilato, PEG-di(met)acrilato, como PEG200di(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato y tripropilenglicoldi(met)acrilato, trimetilolpropanodi(met)acrilato, dipropilenglicoldi(met)acrilato, tripropilenglicoldi(met)acrilato, PPG-di(met)acrilato, como PPG250-di(met)acrilato, 1,10-decanodioldi(met)acrilato y/o tetraetilenglicoldi(met)acrilato.

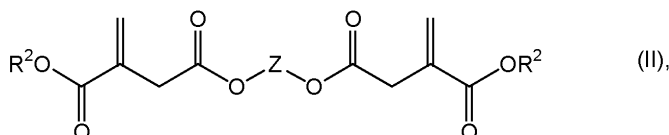
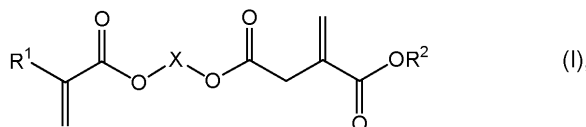
Se prefiere el compuesto que puede formar copolímeros con por lo menos dos grupos (met)acrilato del grupo consistente en 1,4-butanodioldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, PED200-di(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato y/o tripropilenglicoldi(met)acrilato.

De acuerdo con la invención, se reemplaza el compuesto que puede formar copolímeros con por lo menos dos grupos (met)acrilato, por uno o varios de los ésteres de ácido itacónico descritos posteriormente, en los que puede reemplazarse hasta 100 % en peso del compuesto que puede formar copolímeros.

El ácido itacónico y sus derivados de éster fueron reconocidos como sustancias químicas valiosas, que son obtenibles de la biomasa. Por ello, estos compuestos son adecuados básicamente como compuestos de partida a base de materias primas renovables.

Pudo mostrarse que sobre esta base pueden prepararse componentes para agentes aglutinantes, que no tienen efecto negativo sobre las propiedades del agente aglutinante, ni respecto a las propiedades de curado ni respecto a las propiedades de la masa curada. Esto, aunque es sabido que el ácido itacónico y sus ésteres en general forman polímeros más lentamente que los ésteres de ácido metacrílico, bajo las mismas condiciones. En lugar de ello, pudo mostrarse que con compuestos a base de ácido itacónico, se influye de manera focalizada en las propiedades del agente aglutinante a base de resina de éster de vinilo.

De acuerdo con la invención, el éster de ácido itacónico es un compuesto de la fórmula general (I) o (II)



en la que R^1 representa átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 representa hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, X y Z representan independientemente uno de otro, grupos alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de anhídrido itacónico con (met)acrilatos sustituidos con hidroxilo, en la que se obtienen compuestos con un grupo carboxilo terminal y dos dobles enlaces de carbono, que pueden formar polímeros por radicales.

Los (met)acrilatos sustituidos con hidroxilo pueden ser obtenidos a partir de materias primas renovables y por ello son de particular interés en la formulación de mezclas de resina, que descansan tan ampliamente como sea posible en componentes a base de materias primas renovables. Al respecto, son hidroxialquil $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ (met)acrilatos alifáticos, como hidroxipropil(met)acrilato o hidroxietil(met)acrilato, de los cuales se prefieren particularmente los compuestos de metacrilato.

El propilenglicol necesario para la síntesis por ejemplo del hidroxipropilmetacrilato preferido puede ser obtenido a partir de glicerina (CEPmagazine.org, www.ache.org/cep (agosto 2007), en el artículo "A Renewable Route to Propylene Glycol" de Suzanne Shelley). La glicerina es esencialmente un producto secundario en la fabricación de biodiesel. Con ello es una alternativa barata, amigable con el medio ambiente y sostenible para la fabricación de propilenglicol, frente a las materias primas corrientes que son obtenibles de petróleo.

El etilenglicol necesario para la síntesis por ejemplo del hidroxietilmetacrilato puede ser obtenido así mismo a partir de materias primas, como óxido de etileno y derivados de él, acaso glicoles, que son obtenibles de biomasa, por ejemplo melaza o caña de azúcar.

Los hidroxialquil C_2 y C_3 metacrilatos están disponibles en el mercado.

Se ha hallado que sólo se obtienen entonces mezclas de resina estables al almacenamiento con ésteres de ácido itacónico de la fórmula (I), cuando el grupo carboxilo terminal del éster de ácido itacónico forma éster con los correspondientes alcoholes.

- 5 Por ello, R^2 en la fórmula (I) es preferiblemente un grupo alquilo C_1 - C_6 y con preferencia más fuerte un grupo metilo o etilo, en el que se prefiere al máximo el grupo metilo. Estos compuestos son obtenibles así mismo de materias primas renovables, en las que son obtenibles de biomasa por ejemplo metanol y etanol.

- 10 Los compuestos de la fórmula (II) pueden ser obtenidos mediante reacción de aproximadamente el doble en cantidad de anhídrido itacónico con dioles, en los que se obtienen compuestos con dos grupos carboxilo terminales y dos dobles enlaces de carbono, que pueden formar polímeros por radicales.

- 15 Los dioles pueden ser obtenidos a partir de materias primas renovables y por ello son de particular interés en la formulación de mezclas de resina, que descansan tan ampliamente como sea posible en componentes a base de materias primas renovables. De modo correspondiente, de acuerdo con la invención son alcanos C_2 - C_{10} dioles alifáticos, como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, en particular etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol).

- 20 El uso de los alcanos C_2 - C_{10} dioles tiene como ventaja que son obtenibles de elementos estructurales C_2 a C_{10} de origen vegetal. El 1,3 propanodiol preferido por ejemplo puede ser obtenido por vía biotecnológica a partir de glicerina. La glicerina surge como componente de todos los aceites vegetales, por ejemplo como producto secundario en la preparación de ácidos grasos y en la fabricación de biodiesel.

También aquí se observó que sólo se obtienen mezclas de resina con ésteres de ácido itacónico de la fórmula (II) estables al almacenamiento, cuando los grupos carboxilo terminales del diéster de ácido itacónico forman ésteres con los correspondientes alcoholes.

- 25 Por ello R^2 también de la fórmula (II) es preferiblemente un grupo alquilo C_1 - C_6 y más preferido es un grupo metilo o grupo etilo, en la que tiene la máxima preferencia el grupo metilo. Estos compuestos son obtenibles así mismo de materias primas renovables, en los que son obtenibles por ejemplo metanol y etanol a partir de biomasa.

Con ello, los ésteres de ácido itacónico de la fórmula general (I) y (II) son obtenibles completamente a partir de materias primas renovables.

- 30 Tienen máxima preferencia los ésteres de ácido itacónico de la fórmula general (I), en la que R^1 y R^2 significan un grupo metilo. Con estos ésteres de ácido itacónico se fabrican mezclas de resina, que son estables al almacenamiento y también exhiben una elevada reactividad, comparada con los ésteres de ácido itacónico que poseen sólo dobles enlaces de ácido itacónico y, comparados con compuestos con grupos carboxilo terminales, exhiben un curado más rápido.

- 35 Aparte de los compuestos que pueden formar copolímeros con por lo menos dos grupos (met)acrilato como agente de entrecruzamiento, la mezcla de resina puede contener como diluyente de reactivos otros compuestos de baja viscosidad que pueden formar copolímeros con un grupo (met)acrilato. En el documento EP 1 935 860 A1 y el documento DE 195 31 649 A1 se describen diluyentes adecuados de reactivos.

- 40 Básicamente pueden usarse también otros diluyentes comunes de reactivos, solos o en mezcla con ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estireno con grupos alquilo, como tert-butilestireno, divinilbenceno, viniléter y/o compuestos de alilo.

- 45 Según otra forma preferida de realización de la invención, la mezcla de resina está presente en forma previamente catalizada, es decir contiene por lo menos un acelerante para agente de curado. Los acelerantes preferidos para el agente de curado son aminas aromáticas y/o sales de cobalto, manganeso, estaño, vanadio o cerio. Como acelerantes han probado ser particularmente ventajosas anilina, p- y m-toluidina y xilidina, las cuales están sustituidas de modo simétrico o asimétrico con radicales alquilo o hidroxialquilo. A modo de ejemplo pueden mencionarse los siguientes acelerantes: N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dietilolanilina, N-etil-N-etilolanilina, N,N-diisopropanol-p-toluidina, N,N-diisopropiliden-p-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietilol-p-toluidina, N,N-dietilol-m-toluidina, N,N-diisopropilol-m-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietyl)toluidina, N,N-bis(2-hidroxietyl)xilidina, N-metil-N-hidroxietyl-p-toluidina, octoato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de vanadio (IV) y acetilacetato de vanadio (V).

El acelerante o bien la mezcla de acelerante son usados de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,05 a 5

% en peso, preferiblemente 1 a 2 % en peso, referida a la mezcla de resina.

En otra forma de realización de la invención, la mezcla de resina contiene además por lo menos aún un inhibidor de polimerización, para asegurar la estabilidad al almacenamiento y para el ajuste del tiempo de formación de gel. Como inhibidores de polimerización son adecuados de acuerdo con la invención los compuestos que pueden formar polímeros por radicales, usados comúnmente como son conocidos por los expertos. Preferiblemente los inhibidores de polimerización son elegidos de entre compuestos fenólicos y no fenólicos, como radicales y/o fenotiazinas estables.

Como inhibidores fenólicos, que frecuentemente son componentes de resinas de reacción comerciales que curan por radicales, entran en consideración fenoles, como 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2,4-di-tert-butilfenol, 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-tertbutilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 6,6'-di-tert-butil-4,4'-bis(2,6-di-tert-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-metilen-di-p-cresol, pirocatecol y butilpirocatecoles, como 4-tert-butilpirocatecol, 4,6-di-tert-butilpirocatecol, hidroquinonas, como hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, o mezclas de dos o más de ellas.

Estas tienen, referida a la formulación de reacción, preferiblemente una fracción de hasta 1 % en peso, en particular entre 0,0001 y 0,5 % en peso, por ejemplo entre 0,01 y 0,1 % en peso.

Como inhibidores no fenólicos de polimerización entran en consideración fenotiazinas, como fenotiazina y/o derivados o combinaciones de ella, o radicales orgánicos estables, como radicales galvinoxilo y N-oxilo.

Como radicales N-oxilo pueden usarse por ejemplo aquellos como se describen en el documento DE199 56 509. Los radicales N-oxilo (radicales nitroxilo) adecuados estables pueden ser elegidos de entre 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (así mismo denominado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (así mismo denominada como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (así mismo denominada como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (así mismo denominada como 3-Carboxi-PROXIL), aluminio-N-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina. Además, son compuestos de N-oxilo adecuados las oximas, como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, acetón-O-(benciloxicarbonil)oxima y similares.

Los inhibidores de polimerización pueden, dependiendo de las propiedades deseadas de las composiciones de resina, ser usados solos o como combinación de dos o más de ellos. La combinación de los inhibidores de polimerización fenólicos y no fenólicos hace posible al respecto un efecto sinérgico, como muestra también el ajuste de una regulación esencialmente libre de desplazamiento del tiempo de formación de gel de la formulación de resina de reacción.

La fracción en peso de los inhibidores de polimerización no fenólicos está preferiblemente en el intervalo de 1 ppm a 2 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 ppm a 1 % en peso, referida a la formulación de resina de reacción.

Las mezclas de resina de acuerdo con la invención son usadas para la fabricación de mortero de resina de reacción, para la técnica química de fijación.

Por ello, otro objetivo de la invención es un mortero de resina de reacción el cual, adicionalmente a la mezcla de resina, contiene aditivos inorgánicos corrientes, como materiales de relleno, agentes espesantes, agentes de tixotropía, solventes no reactivos, agentes para mejorar la fluidez y/o humectantes. Los materiales de relleno son elegidos preferiblemente del grupo consistente en partículas de cuarzo, materiales de cuarzo, corindón, carbonato de calcio, sulfato de calcio, vidrio y/o polímeros orgánicos de los más diversos tamaños y formas, por ejemplo como arena o harina, en forma de esferas o esferas huecas, pero también en forma de fibras de polímeros orgánicos, como por ejemplo polimetilmetacrilato, poliéster, poliamida o también en forma de microesferas de polímeros (polimerizados en perlas). Preferiblemente y de manera clara los materiales inertes, globulares (en forma de esfera) tienen un claro efecto de fijación.

Los aditivos inorgánicos pueden estar presentes en una cantidad de 30-80% en el mortero de resina de reacción.

Como agentes espesantes o agentes de tixotropía se prefieren aquellos a base de silicatos, bentonita, laponita, ácido silícico pirógeno, poliácridatos y/o poliuretanos.

Otro objetivo de la invención es un sistema de mortero de varios componentes, que comprende por lo menos dos componentes A y B separados (especialmente). El sistema de mortero de varios componentes comprende dos o más recipientes separados, unidos mutuamente y/o entrelazados uno a otro, en el que uno contiene el componente

A, el mortero de resina de reacción, y el otro contiene el componente B, el agente de curado, el cual dado el caso puede estar lleno con aditivos orgánicos y/o inorgánicos.

5 El sistema de mortero de varios componentes puede estar presente en forma de un patrón, un cartucho y o una bolsa de lámina. En el uso pretendido de mortero de reacción de acuerdo con la invención se comprimen el componente A y el componente B bien sea bajo la acción de fuerza mecánica o por la presión de un gas desde los patrones, cartuchos o bolsas de lámina, se mezclan mutuamente, preferiblemente con ayuda de un mezclador estático a través del cual se alimentan los componentes, y se introducen en el agujero de perforación, después de lo cual los dispositivos que van a sujetarse, como barras roscadas de anclaje y similares, se introducen en el agujero de perforación cargado con la resina de reacción que va a ser curada y se ajustan de modo correspondiente.

10 Los agentes de curado preferidos son peróxidos orgánicos estables al almacenamiento. Son particularmente bien adecuados dibenzoilperóxido y metiletilcetona-peróxido, además tert-butilperbenzoato, ciclohexanonaperóxido, lauroilperóxido y cumenohidroperóxido, así como tert-butilperoxi-2-etilhexanato.

15 Al respecto, los peróxidos son usados en cantidades de 0,2 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 3 % en peso, referidas al mortero de resina de reacción.

20 Para una forma particularmente preferida de realización de sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la invención, el componente A contiene aparte del componente (a) curable, adicionalmente aún un compuesto inorgánico que se une de modo hidráulico o que puede formar policondensados, en particular cemento, y el componente B contiene, aparte del agente de curado, aún agua. Tales sistemas híbridos de mortero son descritos detalladamente en el documento DE 42 31 161 A1. Al respecto, el componente A contiene preferiblemente cemento como compuesto inorgánico que se une de modo hidráulico o que puede formar policondensados, por ejemplo cemento Portland o cemento de aluminato, en el que se prefieren particularmente cementos libres de óxido de hierro o pobres en óxido de hierro. Como compuesto inorgánico que se une de modo hidráulico puede usarse también yeso como tal o en mezcla con el cemento.

25 El componente A puede comprender como compuesto inorgánico que puede formar policondensados, también compuestos de silicato, que pueden formar policondensados, en particular sustancias que contienen dióxido de silicio soluble, disuelto y/o amorfo.

30 La ventaja de la invención radica en que mediante la elección de los correspondientes ésteres de ácido itacónico, puede influirse en las propiedades de curado de la mezcla de resina o bien del mortero de resina de reacción que contiene ésta. Además pudo mostrarse que es posible reemplazar parte de una mezcla de resina basada en la petroquímica convencional y con ello un mortero de resina de reacción que contiene esta mezcla de resina, por componentes de base biológica, sin que se influya negativamente en las propiedades del mortero de resina de reacción.

Los siguientes ejemplos sirven para la aclaración adicional de la invención.

35 Ejemplos de realización

Ejemplo 1:

Como resina de referencia, se prepara la siguiente mezcla de resina, de acuerdo con el documento EP 0713015 B1:

40 Se colocan previamente a 25 °C 60g de la mezcla de isómeros de difenilmetanodiisocianato. Después de la adición de 0,03 ml de dibutylestanoilaurato se agregan gota a gota 7g de dipropilenglicol. Bajo suave calentamiento accesorio aumenta la temperatura interior por la adición, a 55°C. A continuación se agita adicionalmente por 30 min a 55°C. Después de ello se añaden gota a gota 80g de hidroxipropilmetacrilato (HPMA). Al respecto, la temperatura interior aumenta bajo suave calentamiento accesorio hasta 95°C. Se agita adicionalmente la carga por dos horas a 95°C hasta que el contenido residual de NCO está por debajo de 0,2%, determinado según DIN EN 1242. Después se agregan 80g de 1,4-butanodioldimetacrilato como comonomero. A continuación se dosifican 0,1g de fenotiazina, 45 1g de tert.-butilpirocatecol y 7g de diisopropanol-p-toluidina como acelerante.

Ejemplo 2:

50 Se produce la mezcla de resina de modo análogo al ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de los 80g de 1,4-butanodioldimetacrilato, como comonomero se produce una mezcla de comonomeros consistente en 40g de 1,4-butanodioldimetacrilato y 40g de 4-(2-(metacrililoiloxi)etil)-1-metil-2-metilensuccinato (fórmula I: X = -CH₂-CH₂-, R¹ = CH₃, R² = CH₃).

Ejemplo 3:

ES 2 616 689 T3

Se produce la mezcla de resina de modo análogo al ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de los 80g de 1,4-butanodioldimetacrilato, como comonomero se produce una mezcla de comonomeros consistente en 40g de 1,4-butanodioldimetacrilato y 40g de 1-dimetil-O'4,04-propano-1,3-diil-bis(2-metilensuccinato) (fórmula II: Z = -CH₂-CH₂-CH₂-, R² = CH₃).

5 Preparación del mortero de resina de reacción

Para la preparación del mortero híbrido se combinan las mezclas de resina de los ejemplos 1-3) con 30-45 partes en peso de arena de cuarzo, 15-25 partes en peso de cemento y 1-5 partes en peso de ácido silícico pirógeno, en el aparato de disolución hasta dar una masa de mortero homogénea.

Componente de curado

10 Para la preparación del componente de curado se mezclan 40 g de dibenzoilperóxido, 250 g de agua, 25 g de ácido silícico pirógeno, 5 g de silicato en placas y 700 g arena de cuarzo con la distribución adecuada de tamaño de grano, en el aparato de disolución hasta dar una masa de mortero homogénea.

Se mezclan mutuamente los respectivos morteros de resina de reacción y componentes de curado, en la relación de volumen de 5:1 y se miden sus cargas de unión.

15 Determinación de las tensiones de unión de falla

Para la determinación de la tensión de unión de falla de las masas curadas se usan barras roscadas de anclaje M12, las cuales se atarugan con las composiciones de mortero de resina de reacción de los ejemplos, en agujeros de perforación en hormigón con un diámetro de 14mm y una profundidad del agujero de perforación de 72mm. Aquí se trató de agujeros de perforación bien limpios, perforados con martillo, el curado ocurrió siempre a 20°C. Se determinan las cargas promedio de falla mediante extracción céntrica de las barras roscadas de anclaje. Se atarugan en cada caso cinco barras roscadas de anclaje y después de 24h de curado, se determina su valor final. Las cargas de unión determinadas de este modo σ (N/mm²) son citadas como valor medio en la siguiente tabla 1.

20

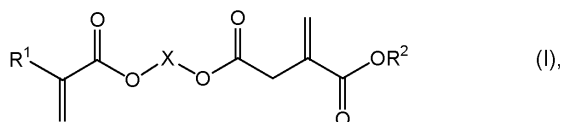
Tabla 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Cargas de unión [N/mm ²]	24,5 ± 1,3	21,6 ± 1,6	19,2 ± 0,9

25

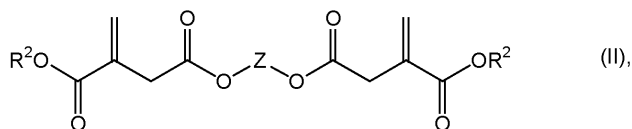
Los productos que se encuentran en el mercado con cargas de unión muy altas, como por ejemplo el HIT HY200A de la compañía Hilti alcanzan, bajo condiciones comparables, valores de aproximadamente 30N/mm². Con ello, se muestra que los prototipos investigados basados en los ejemplos 2-3 exhiben un perfil de carga prometedor.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de resina con una resina de éster de vinilo y un compuesto monomérico que puede formar copolímeros, que porta dos grupos metacrilato, en la que el compuesto que puede formar copolímeros es reemplazado parcialmente por un éster de ácido itacónico de las fórmulas generales (I) o (II)



5



en las que R^1 representa átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 representa hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, X y Z representan en cada caso independientemente uno de otro un grupo alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$.

2. Mezcla de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que hasta 100 % en peso del compuesto que puede formar copolímeros es reemplazado por el éster de ácido itacónico.

10

3. Mezcla de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el éster de ácido itacónico de la fórmula (I) o (II) es obtenible completamente de materias primas renovables.

4. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto que puede formar copolímeros, que porta dos grupos metacrilato, exhibe un promedio aritmético de masa molar \overline{M}_n en el intervalo de 200 a 500 g/mol.

15

5. Mezcla de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el compuesto que puede formar copolímeros es elegido de entre el grupo que consiste en 1,4-butanodioldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, PEG-di(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato y tripropilenglicoldi(met)acrilato.

6. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina de éster de vinilo está presente en una cantidad de 20 a 100 % en peso y el compuesto que puede formar copolímeros, incluyendo el éster de ácido itacónico, está presente en la mezcla de resina en una cantidad de 0 a 80 % en peso.

20

7. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que además está presente un inhibidor de polimerización y un acelerante.

8. Mortero de resina de reacción que comprende una mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes y por lo menos un aditivo inorgánico.

25

9. Mortero de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el por lo menos un aditivo inorgánico es elegido de entre el grupo consistente en materiales de relleno, agentes espesantes, agentes de tixotropía, solventes no reactivos, agentes para el mejoramiento de la fluidez y/o humectantes.

10. Mortero de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el por lo menos un aditivo inorgánico es cemento y/o arena de cuarzo.

30

11. Mortero de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el aditivo inorgánico está presente en el mortero de resina de reacción, en una cantidad de 30-80%.

12. Sistema de mortero de varios componentes, que contiene como componente A al mortero de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 y como componente B contiene un agente de curado para el compuesto curable por radicales.

35

13. Sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el componente A contiene, aparte del mortero de resina de reacción, adicionalmente un compuesto inorgánico que se une de modo hidráulico o que puede formar policondensados y el componente B contiene, aparte del agente de curado, adicionalmente agua.

14. Uso del sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13 como agente aglutinante para la fijación química.

40