

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 828**

51 Int. Cl.:

C08L 83/06 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2015 E 15401083 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2985318**

54 Título: **Masa de resina sintética endurecible radicalmente con aditivos de siloxanos oligoméricos**

30 Prioridad:

12.08.2014 DE 102014111455

14.08.2014 DE 102014111651

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

12.07.2017

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 2 623 828 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 de resina sintética endurecible radicalmente con aditivos de siloxanos oligoméricos

5 (0001) La invención hace referencia a una masa (de resina sintética), especialmente, un sistema de mortero sintético de fijación para fijar con mortero medios de anclaje en agujeros o grietas, conteniendo (tras el inicio y la transformación con un endurecedor) resinas reactivas endurecedoras a base de resinas sintéticas de reacción (que presentan enlaces de olefina) endurecibles radicalmente, cuyo uso se expone a continuación, como materias moldeables, masas de revestimiento, masas de obturación o adherentes, especialmente, el uso de la masa endurecible para fijar con mortero medios de anclaje en agujeros o grietas, y/o con ello, consiguientes objetos de la invención.

15 (0002) Es conocida una serie completa de sistemas de mortero sintéticos de fijación (por ejemplo, de inyección) a base de distintos componentes que forman polímeros, como epóxidos, éster vinílico y similares, que están conformados, a veces, como sistemas de un componente, a menudo como sistemas de dos componentes o como sistemas de varios componentes, que sirven para fijar con mortero los medios de anclaje, como bulones o similares, en agujeros, como agujeros de perforación, o grietas, respectivamente en superficies sólidas, como por ejemplo, mampostería u hormigón. En los medios de anclaje se pueden fijar otros componentes. La fijación con mortero de los medios de anclaje se basa, por un lado, en efectos de adhesión en el sentido de una unión de material entre el mortero sintético de fijación y un elemento de anclaje y/o de la superficie humedecida del agujero o de la grieta, por otro lado, en unión positiva, como por ejemplo, muescas, a través del envolvimiento mediante el mortero sintético de fijación de secciones que sobresalen o hendiduras del elemento de anclaje y/o del agujero o grieta mediante la masa de mortero endurecida.

25 (0003) Un ejemplo de sistemas de mortero sintético de fijación muy apropiados son aquellos a base de resinas de reacción no saturadas y endurecedores apropiados.

30 (0004) FIS V 360 S[®] (fischerwerke GmbH & Co. KG, Waldachtal, Alemania) es un ejemplo muy exitoso, establecido en el Mercado de un sistema de mortero sintético de fijación de dos componentes para fijar con mortero elementos de anclaje a base de un di-metracrilato en el componente A y de peróxido de di-benzoilo como semejante endurecedor en un componente B separado espacialmente, además respectivamente otros constituyentes en cada componente.

35 (0005) Semejantes sistemas de mortero sintéticos de fijación muestran unas propiedades muy buenas para la fijación también en agujeros húmedos y sucios, sin embargo, especialmente nuevos reglamentos aumentan los requisitos también en condiciones de humedades relativamente grandes y restos de suciedades, como por ejemplo análogamente en la directriz de la "Organización Europea para Aprobaciones Técnicas" (EOTA) (2001): ETAG N^o 001 Edición Noviembre 2006, Directriz para la Aprobación técnica europea para anclajes de metal para el anclaje en hormigón, Parte 5: Anclajes de unión, Febrero 2008, bajo las condiciones descritas en 5.1.2.1 (b): En ellos se describen ensayos con un apoyo ajustado en hormigón sin grietas C 20/25, usándose entre otros máquinas perforadoras eléctricas. La influencia de la técnica de perforación-limpieza en una superficie húmeda es comprobada, por ejemplo, como sigue (para la invención descrita a continuación), teniendo que estar el hormigón en la zona del anclaje saturado con agua, cuando el agujero se perfora, se limpia y se coloca el elemento de anclaje:

- 45
1. Un agujero con un diámetro de aprox. $0.5 \times d_0$ (d_0 = diámetro del agujero de perforación a ser comprobado) se perfora con la profundidad de anclaje a ser comprobada en la superficie del hormigón.
 2. El agujero se rellena con agua y permanece lleno durante 8 días, hasta que el agua se ha introducido en el hormigón en una distancia de $1,5 d$ hasta $2 d$ desde el eje del agujero de perforación.
 3. El agua se retira del agujero de perforación.
 4. El agujero definitivo se perfora con el diámetro d_0 a ser comprobado.
- 50

55 (0006) Entonces, el agujero de perforación se limpia con la bomba de mano distribuida por el fabricante y con el cepillo, eligiéndose el siguiente proceso: 1 x limpiar soplando con el soplador manual / x cepillar con el cepillo manual / 1 x limpiar soplando con el soplador manual. A continuación, se incorporan el mortero sintético de fijación y un elemento de anclaje M12 (por ejemplo, en el ensayo en los ejemplos para la invención siguiente mediante un cartucho de 2 componentes con una tobera mezcladora).

60 (0007) Después del tiempo de endurecimiento mínimo dependiente de la temperatura, previamente descrito, se llevan a cabo ensayos de falla de adhesión con un apoyo ajustado, como se exponen en la Aprobación técnica europea para anclajes de metal para el anclaje en el hormigón, parte 5: Anclajes de unión, Edición Febrero 2008 en 5.0 foto 2, para determinar la fuerza de falla de adhesión de los elementos de anclaje fijados con mortero.

65 (0008) Los conocidos sistemas de resina de reacción no saturados que endurecen radicalmente o los sistemas de mortero sintético de fijación muestran, de este modo, muy buenas cargas de falla de adhesión, sin embargo, los nuevos sistemas de pruebas y procesos suponen nuevos retos, de manera que el objetivo consiste en conseguir, también bajo estas –difíciles- condiciones aun mejores propiedades, como especialmente adicionales cargas de falla de adhesión aumentadas.

(0009) El documento WO 2011/072789 muestra que los silanos (monoméricos) cumplen con este objetivo de forma sobresaliente. Es desventajoso, en efecto, que mediante las reacciones de hidrólisis y las reacciones de condensación se liberan pequeñas moléculas, que pueden ser liberadas, por un lado, como ablandadores perjudiciales en duroplásticos, por otro lado y siendo aun más perjudiciales, como emisión. Al emplear estos sistemas de mortero sintético de fijación se causa, por ello, una carga VOC (carga con "hidrocarburos volátiles" = "Volatile Organic Compounds") del aire ambiente. Esto no es deseable en productos de producción, especialmente en la zona del interior.

(0010) Sorprendentemente, se ha descubierto que el aditivo del siloxano oligomérico, que, por ejemplo, para la participación en la polimerización con una masa endurecible, presenta, especialmente, un sistema de mortero sintético de fijación, respectivamente en grupos reactivos capacitados a base de resinas de reacción no saturadas endurecedoras y grupos hidrolizables ligados con Si, no sólo influye ventajosamente este tipo conocido de sistemas de mortero sintético de fijación endurecedor radicalmente, y especialmente permite altas cargas de falla de adhesión, sino que sobre todo posibilita al mismo tiempo también una reducción de la carga VOC. Además de esto, se pueden hallar otras ventajas a causa de la mayor funcionalidad, que pueden posibilitar una densidad de dislocación mayor, y con ello, una mayor resistencia a la deformación por el calor.

(0011) La invención hace referencia, por ello, en una primera configuración, a una masa (de resina sintética) endurecible de dos o más componentes, especialmente a un sistema de mortero sintético de fijación, sobre la base de una o varias resinas sintéticas de reacción no saturadas endurecedoras radicalmente, especialmente para el uso como materias moldeables, masas de revestimiento, masas de obturación o adherentes, especialmente, para fijar con mortero medios de anclaje en agujeros o grietas, el cual/ los cuales se caracterizan por que (ya antes del inicio de la reacción de endurecimiento radical) junto a la resina de reacción y/o a las resinas de reacción uno o varios grupos hidrolizables, al menos, un grupo hidrolizable ligado con Si, y al menos, un siloxano oligomérico que contiene un resto de olefina y que está separado espacialmente (por ejemplo, en un segundo componente) contiene/n un endurecedor, y además, pueden estar presentes, dado el caso, aditivos convencionales adicionales.

(0012) En otra configuración (= forma de ejecución) la invención hace referencia al uso de semejante masa endurecible, especialmente semejante sistema de mortero sintético de fijación de dos o más componentes, como materias moldeables, masas de revestimiento, masas de obturación o adherentes, especialmente, para fijar medios de anclaje en agujeros o grietas

(0013) También conforman una forma de ejecución de la invención los correspondientes procesos y métodos para producir formas (por ejemplo, mediante la fundición en formas), para el uso como revestimiento mediante el recubrimiento sobre sustratos, para la obturación mediante el recubrimiento como masa de obturación y/o en juntas o sustratos), o para adherir objetos, especialmente métodos y procesos para fijar con mortero elementos de anclaje en agujeros y grietas, en los cuales se usa una masa endurecible como se define anteriormente y a continuación, especialmente un sistema de mortero sintético de fijación de dos o más componentes, como se define anteriormente y a continuación – introduciéndose un sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención y después un medio de anclaje, especialmente, primero el sistema de mortero sintético de fijación de dos o más componentes, y luego el medio de anclaje, y/o al mismo tiempo, en un agujero o grieta en un sustrato y el sistema de mortero sintético de fijación (mediante la mezcla del endurecedor con el o los componentes que contiene/n la resina de reacción endurecedora radicalmente) se lleva al endurecimiento.

(0014) Posiblemente, los aditivos de siloxanos oligoméricos, sin pretender quedar ligado de forma concluyente mediante este intento de explicación, producen un mejor contacto con la superficie del sustrato húmedo en el agujero o grieta, ya sea por unión de forma o por unión positiva.

(0015) Es sorprendente que también altas proporciones de los siloxanos oligoméricos de la masa endurecible o del sistema de mortero sintético de fijación no solamente se toleran bien, sino que incluso producen masas endurecibles efectivas, y especialmente, sistemas de mortero sintético de fijación conforme a la invención. Posiblemente, se da también una cohesión interna mejorada (del mortero sintético de fijación endurecido que resulta más bien con una capa gruesa al fijarse con mortero los sistemas de anclaje) y/o una adhesión mejorada, a causa de los siloxanos oligoméricos que contienen grupos hidrolizables reactivos frente a grupos de superficies OH (que se encuentran en el sustrato y en los medios de anclaje), que igualmente contribuyen a los altos valores de falla de adhesión y a la alta fuerza de cohesión. La cohesión interna mejorada se debe posiblemente a la estructura Si-O reticulado (especialmente) y al adicional aumento de funcionalidad de olefina de los siloxanos oligoméricos, que mediante ello posiblemente forman polímeros reticulados entrelazados de forma especialmente estrecha con núcleos Si-O duros. Este es un aspecto especialmente sorprendente de la invención presente.

(0016) Sorprendentemente, se muestran también especialmente buenas propiedades de la masa endurecible conforme a la invención y especialmente de los sistemas de mortero sintéticos de fijación conforme a la invención respecto a la resistencia en la zona sometida a fuerzas de tracción, es decir, en el hormigón agrietado. También pueden ser influenciadas positivamente otras propiedades mecánicas, como por ejemplo, el alargamiento de rotura máximo y el módulo de elasticidad.

(0017) De forma completamente sorprendente se da también una mejorada estabilidad de almacenamiento, por ejemplo, en cartuchos de dos cámaras con los componentes del sistema de mortero sintético de fijación conforme

a la invención.

(0018) Otra ventaja es que, mediante la pre-condensación de los siloxanos oligoméricos frente a los silanos monoméricos al endurecerse bajo la hidrólisis de los grupos hidrolizables, se liberan pequeñas cantidades de compuestos volátiles orgánicos (VOCs), cuando la producción de los oligómeros se lleva a cabo de forma separada y mediante la eliminación (por ejemplo, destilativa) de los compuestos orgánicos volátiles liberados de los restos hidrolizables disociados.

(0019) Además de esto, con los siloxanos oligoméricos se pueden ajustar viscosidades muy apropiadas.

(0020) En referencia a las masas endurecidas, se trata preferiblemente de cuerpos sólidos altamente resistentes, poco flexibles con un módulo de elasticidad > 0,5 GPa, preferiblemente > 1 GPa, una resistencia a la tracción de > 1 MPa, preferiblemente > 5 MPa y un alargamiento de rotura < 10%, preferiblemente < 5 %, especialmente < 2 % (medido según DIN EN ISO 527) y una resistencia a la presión de > 5 MPa, preferiblemente > 10 MPa, especialmente > 20 MPa (medido según DIN EN ISO 604).

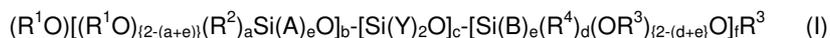
(0021) Finalmente se puede encontrar también un rendimiento aumentado frente a los correspondientes morteros sintéticos de fijación sin aditivos de silano o aditivos de siloxano en el hormigón agrietado; comprobado según el método según las directrices de la Organización Europea para las Aprobaciones Técnicas (en inglés: European Organisation for Technical Approvals (EOTA) (2001): ETANG N°001 Edición Noviembre 2006, Directriz para la Aprobación técnica europea para anclajes de metal para el anclaje en hormigón, Parte 5: Anclajes de unión, Febrero 2008.

(0022) Métodos utilizables en general también son descritos en los ejemplos en detalle.

(0023) Las definiciones a continuación sirven para explicar determinados conceptos o símbolos y la descripción de formas de ejecución especiales de la invención, pudiéndose sustituir, en las formas de ejecución de la invención mencionadas previamente y a continuación, conceptos individuales, varios o todos los conceptos o símbolos mediante definiciones más especiales, lo cual supone respectivamente formas de ejecución especiales de la invención.

(0024) Allí donde se hacen indicaciones de peso en porcentajes (% en peso), éstos se refieren, siempre que no se diga lo contrario, a la masa total de los reactantes y de los aditivos de todos los componentes (líquidos y pastosos, en el estado formulado final) del sistema de mortero sintético de fijación, es decir, sin embalaje, o sea, la masa de los componentes de la formulación de resina de reacción total correspondiente.

(0025) Al referirnos a los siloxanos oligoméricos se trata de oligómeros de siloxano funcionalizados con restos olefínicos que presentan en promedio por cada molécula de oligómero más de una, por ejemplo, al menos dos o más restos olefínicos, así como al menos uno, preferiblemente, al menos dos o más grupos hidrolizables ligados al silicio. Estos presentan elementos de estructura reticulada Si-O, que al menos conforman una estructura elegida entre estructuras cateniformes, cíclicas, reticuladas, y dado el caso, reticuladas espacialmente, y contienen preferiblemente, al menos, una estructura en forma idealizada (determinada estadísticamente) de la forma general (I),



en la cual los elementos de la estructura se derivan de alcoxi-silanos y

A y B respectivamente significan, independientemente el uno del otro, un resto olefínico;

Y representa OR^5 y/o R^5 ó en estructuras reticuladas, y dado el caso, reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, representa OR^5 , R^5 ó $O_{0,5}$, preferiblemente Y es igual a OR^5

los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 respectivamente e independientemente entre sí representan un resto de alquilo cíclico o ramificado, lineal, no substituido o substituido –dado el caso, que presenta heteroátomos-, con 1 hasta 20 átomos de carbono;

y a, b, c, d, e y f, referidos a una unidad de estructura, representan, independientemente entre sí, números enteros, siendo a igual, independientemente entre sí, a 0 ó 1;

b igual a 1 o mayor;

c igual a 0 o mayor;

d igual, independientemente entre sí, a 0 ó 1;

e igual, independientemente entre sí, a 1 ó 2;

y f igual a 0 ó mayor,

con la condición de que $b + c + f$ sea al menos 2 ó mayor.

(0026) Los límites se obtienen por la cohesión tetravalente del silicio.

(0027) De este modo, al estar presente más de un elemento de estructura (A1) igual a $-(R^1O)_{2-(a+e)}(R^2)_aSi(A)_eO]_b-$ ($b > 1$) y/ó (A2) igual a $-[Si(B)_e(R^4)_d(OR^3)_{2-(d+e)}O]_f-$ ($f > 1$) y/ó (A3) igual a $-[Si(Y)_2O]_c-$ ($c > 1$), los elementos de estructura mencionados no tienen que estar dispuestos respectivamente consecutivamente – como se representa en la fórmula (I) –, sino que pueden estar distribuidos también estadísticamente (por ejemplo, a modo puramente

ilustrativo y no limitante A1-A1-A3-A1-A3--A2-A1-A3-A3).

(0028) Cuando en el contexto de la manifestación presente se mencionan los heteroátomos, éstos son preferiblemente de uno hasta tres heteroátomos independientes seleccionados de S, O y N. Especialmente preferiblemente, los siloxanos oligoméricos empleados conforme a la invención contienen uno o más compuestos con al menos una estructura en forma idealizada de la fórmula general (IA),



10 pudiendo ser, en otra forma de ejecución preferible, todos los restos R^1 idénticos por cada molécula; y siendo posibles también mezclas de dos o más estructuras de la fórmula IA con distintos restos R^1 ; en la cual R^1 , R^2 , a y e, son definidas como arriba para estructuras de la fórmula I y en promedio b es mayor o igual que 2,000.

15 (0029) Además, los siloxanos oligoméricos utilizados conforme a la invención pueden presentar también adicionalmente grupos de tri-alquilo-silano, como grupos tri-metilo-silano ó grupos tri-etilo-silano, por ejemplo, mediante la producción utilizando alcoxi-tri-alquilo-silano, lo cual hace posible ajustar el grado de oligomerización: los alcoxi-tri-alquilo-silanos, añadidos por ejemplo hasta un determinado momento, pueden causar una interrupción de cadena en el método descrito en detalle más abajo.

20 (0030) Un resto olefínico, preferiblemente, es un resto olefínico no hidrolizable, especialmente en forma de un grupo lineal, ramificado una vez o varias, o ciclos – que presentan además, dado el caso, heteroátomos – con 2 hasta 20, especialmente de 2 hasta 10 átomos de carbono, y con al menos, un enlace doble aislado, preferiblemente un resto de alquilo vinílico, alílico o acrililoxi ó un resto de alquilo meta-acrililoxi, especialmente, con respectivamente hasta en total diez átomos de carbono, especialmente, un resto de alquilo (meta)acrililoxi- C_1-C_7 , especialmente 3-(meta)acrililoxi-propilo o 3-(meta)acrililoxi-metilo.

25 (0031) Como complemento de los siloxanos oligoméricos, los sistemas de mortero sintético de fijación conforme a la invención (por ejemplo, para el ajuste de una viscosidad adecuada) pueden contener también aditivos de silano monoméricos como (al menos en parte) diluyentes reactivos. Los silanos monoméricos pueden ser seleccionados, por ejemplo, del grupo que consiste, especialmente en (meta)acrililoil-oxipropilo-tri-alcoxi-silano, como 3-(meta)acrililoil-oxipropilo-tri-metoxi-silano y 3-(meta)acrililoil-oxipropilo-tri-etoxi-silano y/o alquenoil-alcoxi-silano como vinilo-tri-metoxi-silano o vinilo-tri-etoxi-silano, y/o tetra-alcoxi-silano, como tetra-etoxi-silano, tetra-metoxi-silano o tetra-propoxi-silano o además 3-glicidil-oxipropilo-tri-alcoxi-silano, como 3-glicidil-oxipropilo-tri-metoxi-silano ó 3-glicidil-oxipropilo-tri-etoxi-silano ó alcoxi-poli-silicato, como etilo-poli-silicato ó propilo-poli-silicato; o mezclas de dos o más de ellos y tampoco pueden ser eductos transformados.

30 (0032) Los siloxanos (especialmente los siloxanos oligoméricos conforme a la invención) pueden estar previstos, por ejemplo, referidos a la totalidad del sistema de mortero sintético de fijación, en una proporción de peso desde hasta (como máximo) 50% en peso, especialmente de 0,001 hasta 50% en peso, como desde 0,01 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 0,1 ó más % en peso, como desde 0,5 hasta 20 ó hasta 15% en peso, desde 1 ó más % en peso, como desde 2 hasta 20 ó hasta 10% en peso, desde 3 ó más % en peso, por ejemplo, desde 3 hasta 20 ó hasta 6% en peso.

45 (0033) “Sobre la base” significa, por ejemplo, que los sistemas de mortero sintéticos de fijación conforme a la invención pueden contener, junto a los componentes mencionados hasta ahora, también otros componentes habituales (por ejemplo, sustancias de relleno, aditivos u otros componentes mencionados arriba o abajo).

50 (0034) “Incluir” ó “comprender” significa que junto a los componentes o características mencionados pueden estar presentes también otros, es decir, representa una enumeración no definitiva, al contrario que “contener”, que supone una enumeración definitiva de los componentes o características enumeradas en su uso.

(0035) Allí donde se menciona el atributo “además”, esto significa que las características sin este atributo pueden ser mucho más preferibles.

55 (Meta)acrililo representa al acrililo, meta-acrililo ó acrililo y meta-acrililo (como mezcla).

(M)etoxi representa al metoxi, etoxi o metoxi y etoxi (como mezcla).

60 (0036) Bajo el concepto de grupos hidrolizables ligados al silicio están comprendidos, especialmente, aquéllos grupos que son seleccionados del grupo que se compone de halógenos, como cloro, aciloxi, ariloxi, aralquiloxi (= aralquiloxi) y especialmente alcoxi. Especialmente preferibles son metoxi o etoxi.

65 (0037) El/ los siloxano/s oligomérico/s conforme a la invención tiene/n preferiblemente pesos moleculares medios de 10000 ó menor, 5000 ó menor, ó especialmente 2000 ó menor, 1000 ó menor ó 500 ó menor.

(0038) El acilo representa en esta manifestación siempre un resto de un ácido carbónico ó un ácido sulfónico, por ejemplo, un resto de ácido carbónico de arilo, de alquilo o de aralquilo, o un resto de ácido sulfónico de arilo, de

alquilo o de aralquilo, como C₁-C₇-alcanoil, por ejemplo, acetilo o propionilo, aroilo (arilo-C(=O)-), como benzoilo, o similares.

(0039) El alquilo (también en alqu(il)oxi representa en esta manifestación siempre, especialmente, un resto de alquilo no ramificado ó ramificado una o varias veces –dado el caso, que además presenta heteroátomos-, con, por ejemplo, 1 hasta 20, preferiblemente 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, con 1 hasta 4 átomos de carbono, como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, butilo secundario, iso-butilo, butilo terciario.

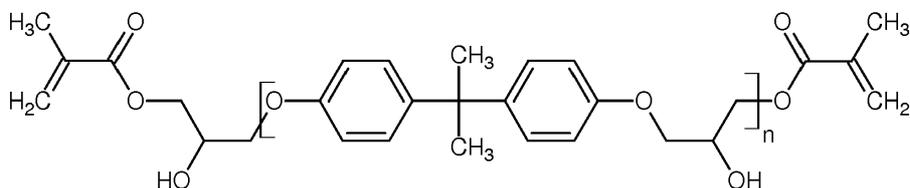
(0040) El alqueno representa en esta manifestación siempre, especialmente, un resto de alquilo no ramificado ó ramificado una o varias veces –dado el caso, que además presenta átomos substituidos ó/y heteroátomos, que presenta una o varias no saturaciones, con por ejemplo 1 hasta 20, preferiblemente, 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, con 1 hasta 4 átomos de carbono, como por ejemplo, vinilo o alilo ó (meta)acrilato.

(0041) Aromático (por ejemplo, arilo) (también en ariloxi o arilo-alquilo o similares) significa que los correspondientes compuestos contienen restos (de arilo) aromáticos con 6 hasta 18 restos de carbono, como fenilo, naftilo o fluorenilos, que pueden ser no substituidos o substituidos (por ejemplo, con uno, o varios, por ejemplo, hasta tres restos de C₁-C₇-alquilo, como uno o varios grupos de metilo). Son preferibles como arilo el fenilo, naftilo o toluilo.

(0042) El alquilo cíclico o ciclo-alquilo puede tener preferiblemente 1 hasta 10 átomos de carbono nuclear y puede incluir (por ejemplo, hasta 6) átomos de carbono (en forma de grupos de metileno ó grupos de metilo) también fuera del respectivo núcleo y es por ejemplo, ciclo-propilo, ciclo-propilo-metilo ó ciclo-propilo-etilo, ciclo-butilo, ciclo-butilo-metilo o ciclo-butilo-etilo, ciclo-pentilo, ciclo-pentilo-metilo o ciclo-pentilo-etilo, ciclo-hexilo, ciclo-hexilo-metilo o ciclo-hexilo-etilo, ciclo-heptilo o ciclo-heptilo-metilo o ciclo-heptilo-etilo.

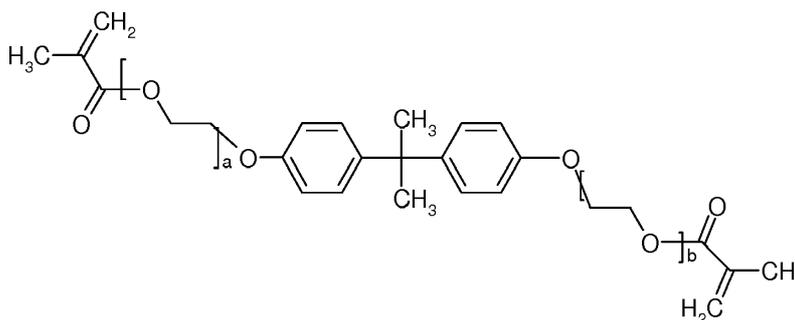
(0043) Bajo el concepto de resinas sintéticas de reacción no saturadas endurecibles radicalmente se entienden, en primer lugar, aquéllas que como constituyentes endurecedores radicalmente (lo cual incluye “endurecibles” (por ejemplo, antes de la adición del endurecedor)) contienen compuestos orgánicos con restos no saturados (por ejemplo, olefínicos), ó que especialmente, se componen de los mismos, especialmente aquéllos que comprenden ésteres endurecibles con ésteres de ácidos carbónicos no saturados; por ejemplo, especialmente monómeros de (meta)acrilato ó monómeros de (meta)-acrilamida, como ácidos acrílicos y/o ácidos metacrílicos o preferiblemente sus ésteres (denominados (meta)acrilatos) o amidas, especialmente (meta)acrilatos, como mono-(meta)acrilatos, di-(meta)acrilatos, tri-(meta)acrilatos ó poli-(meta)acrilatos (incluido hidroxipropilo(meta)acrilato, hidroxietilo(meta)acrilato, etileno-glicol-di-(meta)-acrilato, butano-diol-di-(meta)acrilato, hexano-diol-di-metacrilato ó (preferiblemente respectivamente propoxilados, o especialmente, etoxilados), aromáticos diol-(meta)acrilatos, como bisfenol A-(meta)acrilato, bisfenol F-(meta)acrilato ó novolaca-(meta)acrilato (especialmente di-(meta)-acrilato)), epoxi(meta)acrilato (especialmente en forma de productos de transformación de di-epóxidos ó poli-epóxidos, por ejemplo, bisfenol A-di y/o poli-glicidil-éteres, bisfenol F-di y/o poli-glicidil-éteres, o novolaca-di y/o poli-glicidil-éteres, con ácidos de carbono no saturados, por ejemplo, ácidos de carbono de C₂-C₇-alqueno, como especialmente, ácido de (meta)acrilato), (meta)acrilatos de uretano y/o de urea (lo cual, como es conocido por el experto, también comprende (meta)acrilatos de uretano y/o de urea pre-extendidos u oligoméricos), y/o resinas de poliéster no saturadas, o similares; o una mezcla de dos o más de estos constituyentes orgánicos no saturados endurecibles.

(0044) En ejemplos de formas de ejecución especiales de la invención los epoxi(meta)acrilatos existentes ó utilizados son aquéllos de la fórmula



en la cual n representa un número mayor o igual a 1 (cuando están presentes mezclas de distintas moléculas con distintos valores n y son representados mediante la fórmula, no son posibles números no enteros como valores medios).

(0045) En ejemplos de formas de ejecución especiales de la invención los (meta)acrilatos (especialmente di-(meta)acrilatos) de diol, bisfenol A, bisfenol F o novolaca útiles propoxilados, o especialmente etoxilados, aromáticos son aquéllos de la fórmula



en la cual a y b, respectivamente independientemente entre sí, representan un número mayor o igual a 0 con la condición de que preferiblemente al menos uno de los valores es mayor que 0, preferiblemente ambos 1 o mayor (cuando están presentes las mezclas de distintas moléculas con distintos valores (a y b) y son representadas mediante la fórmula, no son posibles números no enteros como valores medios).

(0046) En ejemplos de formas de ejecución especiales de la invención los (meta)acrilatos de uretano existentes o usados son aquéllos que resultan, por un lado, de la transformación de un di-iso-cianato o poli-iso-cianato pre-extendido o monomérico y/o, por el otro lado, de la transformación de un di-iso-cianato o poli-iso-cianato polimérico (por ejemplo, PMDI, MDI y/o MDI) con (meta)acrilato de hidroxietilo o (meta)acrilato de hidroxipropilo. El modo de llevar a cabo las reacciones de pre-extensión y la multitud de posibilidades de reacción de pre-extensión son conocidas por el experto y no son descritas aquí explícitamente. Se hace referencia aquí, por ejemplo, a las solicitudes EP 0508183 A1, EP 0432087 A1 y la solicitud aún sin publicar del 14.02.2014 con el número de solicitud DE 10 2014 101 861.3.

(0047) La resina sintética de reacción no saturada endurecible radicalmente (o bien, la cantidad total de sus componentes) está presente, por ejemplo, en una proporción de peso de 1 hasta 99,5%, como aprox. desde 10 hasta 90, por ejemplo 15 hasta 80%.

(0048) Ejemplos importantes de otros posibles compuestos son aceleradores (por ejemplo, amínicos), inhibidores, diluyentes reactivos, agentes tixotrópicos, sustancias de relleno y otros aditivos.

(0049) Como aceleradores amínicos son posibles aquéllos con suficiente alta actividad, como especialmente, aminas aromáticas (preferiblemente terciarias, especialmente, grupos sustituidos de hidroxialquiloamina) seleccionados del grupo de anilinas epoxialquilizadas, toluidinas o xilidinas, como por ejemplo, toluidina, anilina o xilidina etoxiladas, por ejemplo N,N-Bis(hidroxietilo)-xilidina y muy especialmente los correspondientes productos técnicos más elevadamente alcoxilados. Un acelerador o varios de este tipo son posibles. Los aceleradores tienen, preferiblemente, una proporción (concentración) de 0,005 hasta 10, especialmente de 0,1 hasta 5% en peso.

(0050) Como inhibidores pueden añadirse, por ejemplo, inhibidores no fenólicos (anaeróbicos) y/o fenólicos.

(0051) Como inhibidores fenólicos (que a menudo están previstos como compuestos ya mezclados de resinas de reacción endurecedoras radicalmente que se pueden comprar, pero que también pueden faltar) pueden considerarse la hidroquinona (no alquilizada o alquilizada), como hidroquinona, mono-metilo-hidroquinona, dimetilo-hidroquinona o tri-metilo-hidroquinona, fenoles (no alquilizados o alquilizados), como 4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butilo-fenol terciario), 1,3,5-tri-metilo-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butilo-4-hidroxi-bencilo)-benzol, pirocatecol (no alquilizado o alquilizado), como terc-butilo-pirocatecol, 3,5-Di-terc-butilo-1,2-benzoldiol o 4-terc-butilo-1,2-benzoldiol, o especialmente 4-metoxi-fenol, o mezclas de dos o más de ellos. Éstos tienen, referido a la formulación de resina de reacción, preferiblemente, una proporción de hasta 1% en peso, especialmente, entre 0,0001 y 0,5% en peso, por ejemplo, entre 0,01 y 0,1% en peso.

(0052) Como inhibidores no fenólicos o anaeróbicos (es decir, al contrario que los inhibidores fenólicos, también efectivos sin oxígeno) (los cuales apenas influyen especialmente los tiempos de endurecimiento) se consideran preferiblemente fenotiocina o radicales de nitroxilo orgánicos. Como radicales de nitroxilo orgánicos pueden añadirse, por ejemplo, aquéllos que se describen en el documento DE 199 56 509, que se incorpora aquí especialmente en referencia a los compuestos mencionados allí, especialmente 1-oxilo-2,2,6,6-tetra-metilo-piperidina-4-ol ("4-OH-TEMPO"). La proporción de peso de los inhibidores no fenólicos está, preferiblemente, referida a la formulación de resina de reacción, en el ámbito de 0,1 ppm hasta 2% en peso, preferiblemente en el ámbito de 1 ppm hasta 1% en peso.

(0053) Como agente tixotrópico pueden usarse los agentes auxiliares de reología causantes de tixotropía convencionales, como el ácido silícico pirógeno. Se pueden añadir, por ejemplo, en una proporción de peso del 0,01 hasta el 50% en peso, por ejemplo, de 1 hasta 20% en peso.

(0054) Como sustancias de relleno se usan las sustancias de relleno convencionales, especialmente cementos (por ejemplo, cemento portland o cemento aluminoso), tiza, arena, arena cuarzosa, polvo de cuarzo o similares, que pueden añadirse como polvo, en forma de grano o en forma de cuerpo moldeado, u otros, como por ejemplo se menciona en los documentos WO02/079341 y WO02/079293 (que se toman como referencia aquí), ó mezclas de los mismos, y las sustancias de relleno además, o especialmente, también pueden estar silanizados, por ejemplo, como polvo de cuarzo tratado con silano metacrílico, como Silbond MST® de la empresa Quarzwerke GmbH, como tierra silícea tratada con silano metacrílico, como Aktisil MAM® de Hoffmann Mineral, ó ácido silícico pirógeno tratado con metacriloxi-propilo-tri-metoxi-silano, como Aerosil R 711® de Evonik. Las sustancias de relleno pueden estar presentes en uno o en varios componentes de un kit de varios componentes conforme a la invención, por ejemplo, en uno o ambos componentes de un correspondiente kit de dos componentes; la proporción de sustancias de relleno es, preferiblemente, de 0 hasta 90% en peso, por ejemplo, 10 hasta 90% en peso (pudiéndose contar, también al colocar los elementos de anclaje, con material de revestimiento destruido (por ejemplo, vidrio roto o plástico fragmentado), por ejemplo, fragmentos de cartuchos, como sustancia de relleno, siendo esto preferible). Adicionalmente o alternativamente, se pueden añadir sustancias de relleno endurecibles hidráulicamente, como yeso (por ejemplo, anhidrita), cal viva o cemento (por ejemplo, cemento aluminoso o cemento portland), vidrio soluble o hidróxido de aluminio activo, o dos o más de los mismos.

(0055) También pueden añadirse otros aditivos o estar incluidos, como ablandadores, agentes diluyentes no reactivos, flexibilizadores, estabilizadores, agentes auxiliares de reología, agentes tenso-activos, aditivos colorantes, como materias colorantes o especialmente pigmentos, por ejemplo, para la coloración diversa de los componentes para un mejor control de su mezcla, o similares, o mezclas de dos o más de los mismos. Igualmente, por ejemplo, contenidos en agua (restantes) no se excluyen aquí. También pueden añadirse otros aditivos durante el almacenamiento, como por ejemplo, gases o especialmente sustancias y/o mezclas de sustancias en un estado de agregación en forma de gas. Este tipo de otras adiciones pueden añadirse, preferiblemente, en su totalidad, en proporciones de peso de en total 0 hasta 90%, por ejemplo, de 0 hasta 40% en peso.

(0056) Como "diluyente reactivo", además de las resinas sintéticas de reacción/ ésteres vinílicos no saturados endurecibles radicalmente preferibles, se pueden añadir adicionalmente también otros compuestos no saturados endurecibles, como olefínicos, por ejemplo, seleccionados de mono(meta)acrilatos, tri(meta)acrilatos, o poli(meta)acrilatos, como hidroxí-alquilo(meta)acrilatos, como hidroxí-propilo-metacritato, otros ésteres (meta)acrílicos, como (sin que esta enumeración deba ser definitiva) acetate-etoxi-alquilo-(meta)acrilato, ésteres metilo-(meta)acrílicos, 1,4-butano-diol-di(meta)acrilato, 1,2-etano-diol-di(meta)acrilato, di-etilo-glicol-di(meta)acrilato, tri-metilo-propano-tri-(meta)acrilato, o poli-etileno-glicol-di(meta)acrilato; pueden estar previstos estiroles, como estírol, α -metilo-estírol, vinilo-toluol, terc.-butilo-estírol y/o di-vinilo-benzol, o mezclas de dos o más de los mismos, como componentes endurecedores paralelos a la resina de reacción no saturada endurecible radicalmente, por ejemplo, en una proporción de peso de 0,1 hasta 90% en peso, por ejemplo, entre 0,5 y 75% en peso, o entre 1 y 40% en peso.

(0057) El endurecedor contiene, al menos, un peróxido como verdadero disparador. El concepto "endurecedor" (radical) significa, preferiblemente, tanto previamente como a continuación, disparadores puros o disparadores estabilizados con o sin adición de sustancias de relleno y/u otros aditivos, como agua, espesante y/o otras sustancias aditivas, como colorantes, aditivos y similares, con otras palabras, el componente endurecedor completo. Para la estabilización pueden añadirse aditivos convencionales, como yeso, tiza, ácido silícico pirógeno, ftalato, cloro-parafina o similares. Junto a esto pueden añadirse también sustancias de relleno y/o diluyentes (especialmente para la producción de una pasta o emulsión), especialmente agua, espesantes, sustancias de relleno (como por ejemplo se mencionó arriba) y otros de los aditivos mencionados arriba, y el agua puede servir como reactivo para la hidrólisis de los grupos hidrolizables que contienen silano y/o siloxano. La proporción de todos los aditivos puede ser, por ejemplo, de una proporción de peso de un total de 0,1 hasta 70% en peso, por ejemplo, de 1 hasta 40% en peso.

(0058) En relación con el componente endurecedor, la proporción del disparador, en una forma de ejecución preferible, posible, de la invención, es de 1 hasta 90% en peso, especialmente de 5 hasta 30% en peso.

(0059) Como disparador para el endurecimiento de las formulaciones de resina de reacción que contiene el sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención, en el caso de la polimerización radical, se pueden usar, por ejemplo, peróxidos formadores de radicales, por ejemplo, peróxidos orgánicos, como di-acilo-peróxido, por ejemplo, di-benzoilo-peróxido, cetona-peróxido, como metilo-etilo-cetona-peróxido o ciclo-hexanona-peróxido ó alquilo-peréster, como terc.-butilo-perbenzoato, peróxidos inorgánicos, como persulfatos o perboratos, así como mezclas de los mismos.

(0060) La proporción del endurecedor en un sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención, referido a la masa de todos los reactantes y aditivos sin embalaje, está preferiblemente en un ámbito de 1 hasta 60% en peso, por ejemplo, 2 hasta 50% en peso, siendo la proporción de peróxido, igualmente referido a la masa de la totalidad del correspondiente sistema de mortero sintético de fijación (100%), especialmente, de 0,1 o más % en peso, preferiblemente de 1,5 hasta 10% en peso. En una forma de ejecución especial, el contenido en peróxido es < 1% referido al endurecedor, en otra posibilidad, el contenido en peróxido es < 1% referido a todos los

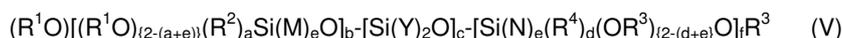
componentes.

(0061) Alternativamente, para el endurecimiento del sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención se puede usar un sistema de endurecedor, que contiene los componentes:

- a) al menos un activador en forma de una sal metálica
- b) como iniciador de la cadena radical, al menos, un compuesto que contiene un grupo de tiol y/o un grupo de tiol-éster.

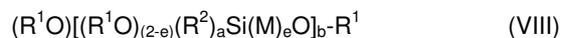
Mediante la combinación o la mezcla de ambos componentes, pueden formarse los radicales, que en lugar de los formadores de radicales usuales hasta ahora (por ejemplo, peróxidos), pueden liberar una polimerización de enlaces dobles no aromatzados, por ejemplo, enlaces dobles olefínicos, por ejemplo, acrilatos o metacrilatos. Se hace referencia aquí a la solicitud de patente DE 10 2013 114 061.0 del 16.12.2013, que sirve aquí como referencia.

(0062) Es especialmente preferible y nuevo frente a la solicitud de patente DE 10 2013 114 061.0, que con el constituyente b (iniciador de cadena radical) se trata también de un mercapto-siloxano oligomérico. Los mercapto-siloxanos oligoméricos presentan asimismo elementos de estructura reticulados Si-O, que conforman, al menos, una estructura seleccionada de estructuras en forma de cadena, cíclicas, reticuladas, y dado el caso, reticuladas espacialmente, y contienen preferiblemente, al menos, una estructura en forma idealizada (determinada estadísticamente) de la fórmula general (V):



en la cual los elementos de la estructura se derivan de alcoxi-silanos y M y N respectivamente significan, independientemente el uno del otro, un alquilo-C₁-C₇ que contiene preferiblemente un grupo de mercapto, y R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Y, y, a, b, c, d, e y f tienen los significados definidos en la fórmula (I) con las condiciones descritas.

(0063) De forma especialmente preferible contienen los mercapto-siloxanos oligoméricos, al menos, una estructura en forma idealizada de la fórmula general (VIII):



en la cual los elementos de estructura se derivan de alcoxi-silanos y M significa un alquilo-C₁-C₇ que contiene preferiblemente un grupo de mercapto, y en otra forma de ejecución preferible todos los restos R¹ pueden ser idénticos por cada molécula; y también mezclas de dos o más estructuras de la fórmula VIII con distintos restos R¹ son posibles en las cuales R¹, R², a y e, se definen como arriba para estructuras de la fórmula I y en promedio b > 1,000, por ejemplo 1,1 ó mayor (habida cuenta que aquí también los monómeros pueden estar incluidos).

(0064) Son especialmente preferibles los mercapto-siloxanos oligoméricos, que igualmente, según el método descrito abajo, se producen a partir de sustancias iniciales de las fórmulas VI y VII, y dado el caso, IV, definidas anteriormente y a continuación, en las cuales como sustancias iniciales de la fórmula VI



y VII



se emplean los siguientes: 3-mercapto-propilo-tri-metoxi-silano, 3-mercapto-propilo-tri-etoxi-silano.

Bajo el concepto de agujero o grieta se entiende semejante agujero o semejante grieta, que existe en una superficie (substrato) sólido (especialmente ya terminado como tal), especialmente mampostería u hormigón, dado el caso, también en un substrato agrietado, como hormigón agrietado, y que es accesible desde al menos un lado, por ejemplo un agujero de perforación, o además una zona escotada al fijar con masas de mortero o de yeso (como con cemento o yeso) o similares.

En una forma de ejecución especial y ventajosa de la invención, los componentes endurecibles y el endurecedor correspondiente (componente endurecedor), separados entre sí, están almacenados en un sistema de dos o varios componentes, antes de que sean mezclados entre sí en el lugar deseado (por ejemplo, junto a o en un agujero o grieta, como agujero de perforación).

Las masas endurecibles conforme a la invención, y especialmente, los sistemas de mortero sintético de fijación están previstos como sistemas de varios componentes (por ejemplo, un kit de varios componentes) y son usados también como tales.

(0068) Bajo el concepto de kit de varios componentes se entiende, especialmente, un kit de dos o (también) más componentes (preferiblemente un kit de dos componentes) con un componente (A), que contiene, o bien, una o varias resinas sintéticas reactivas endurecibles (=después de añadir un endurecedor) mediante polimerización, o bien, una o varias resinas sintéticas reactivas a base de resinas sintéticas de reacción endurecibles radicalmente (que presentan enlaces olefínicos), como se describe arriba y abajo, y un componente B, que contiene el endurecedor correspondiente, como se define arriba y a continuación, y otros aditivos pueden estar previstos en uno o ambos de los componentes, preferiblemente, un dispositivo de dos, o también, varias cámaras, en el cual los componentes (A) y (B) capaces de reaccionar entre sí, y dado el caso, otros componentes separados están incluidos de tal modo que sus constituyentes no pueden reaccionar el uno con el otro durante el almacenamiento (especialmente no durante el endurecimiento), preferiblemente de tal modo que sus constituyentes no entran en contacto entre sí antes del uso, sin embargo, es posible mezclar los componentes (A) y (B), y dado el caso, otros componentes, para la fijación en el lugar deseado, por ejemplo, directamente delante o en un agujero, y si fuera necesario es posible introducirlos, de tal modo que allí puede tener lugar la reacción de endurecimiento. También son adecuados los cartuchos, por ejemplo, de plástico, cerámica o especialmente vidrio, en los cuales los componentes están dispuestos separados entre sí mediante paredes limitantes destruibles (por ejemplo, al incorporar un elemento de anclaje en un agujero o en una grieta, como un agujero de perforación) ó en recipientes destruibles integrados separadamente, por ejemplo, en cartuchos anidados unos en otros, como ampollas; así como, especialmente cartuchos de varios, o especialmente, dos componentes (que igualmente son especialmente preferidos), en cuyas cámaras están incluidos los varios, o preferiblemente, dos componentes (especialmente (A) y (B)) del sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención, con las composiciones mencionadas arriba y a continuación, para el almacenamiento antes del uso, y preferiblemente, también pertenece una tobera mezcladora al correspondiente kit.

(0069) Los oligómeros de siloxano olefínicos conforme a la invención están previstos preferiblemente en el componente (A).

(0070) En una forma de ejecución especial de la invención, la o las resinas sintéticas de reacción no saturadas endurecibles radicalmente y el o los siloxano/s oligomérico/s utilizable/s según la invención están contenidos en un componente A, el endurecedor en un componente B de un sistema de dos componentes.

(0071) Especialmente, se trata de sistemas de dos componentes, en los cuales la relación del peso del componente A respecto al componente B es de 99:1 hasta 1:99, de 99:1 hasta 50:50, de 99:1 hasta 60:40 ó de 99:1 hasta 70:30.

(0072) Las masas endurecibles conforme a la invención o especialmente los sistemas de mortero sintético de fijación (preferiblemente, los kits de mortero sintético de fijación) pueden estar previstos, como consecuencia, preferiblemente como sistemas de dos o más componentes (kit de varios componentes) y también ser usados. Los sistemas de dos componentes pueden ser también aquellos que contienen un componente, por ejemplo, en forma encapsulada en el otro componente.

(0073) El uso de una masa endurecible conforme a la invención o de un sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención en el lugar de empleo deseado se lleva a cabo mediante la mezcla del correspondiente componente (separado inhibitorio de la reacción antes de la mezcla), especialmente cerca y/o directamente delante de un agujero o (por ejemplo, especialmente, en el uso de cartuchos con toberas mezcladoras) directamente delante y/o (especialmente al destruir los correspondientes cartuchos o ampollas) dentro de un agujero o grieta, por ejemplo, en un agujero de perforación.

(0074) Bajo el concepto de "fijar con mortero" se entiende especialmente una fijación (en unión de material o unión positiva) de medios de anclaje de metal (por ejemplo, anclajes de destalonamiento, vástagos roscados, tornillos, anclajes de perforación, bulones) o además de otro material, como plástico o madera, en substratos sólidos (preferiblemente ya terminados como tales), como hormigón o mampostería, especialmente cuando son componentes de edificios construidos de forma artificial, sobre todo, mampostería, techos, paredes, suelos, placas, columnas o similares (por ejemplo, de hormigón, piedra natural, mampostería de ladrillos macizos ó ladrillos perforados, además, plástico o madera), especialmente en agujeros, como agujeros de perforación. Mediante estos medios de anclaje se pueden fijar entonces, por ejemplo, escaleras, elementos de recubrimiento, como placas, elementos de fachadas u otros elementos de construcción.

(0075) Cuando se hace referencia a "mezclas de dos o más de los mismos", esto incluye especialmente mezclas de, al menos, uno de los constituyentes mencionados, que se resalta como preferible, con uno o varios de los otros, especialmente uno o varios de los constituyentes igualmente caracterizados como preferibles.

(0076) "Terminados como tales" significa, especialmente, que los substratos están ya terminados (por ejemplo, como edificios o muros), exceptuando posibles modificaciones de las superficies (como revestimiento, por ejemplo, enlucimiento o barnizado) o similares, y que no son terminados al mismo tiempo con el medio de adhesión o que se componen de éste. Con otras palabras: el medio de adhesión no es el substrato ya terminado en sí mismo.

(0077) La introducción del o de los medio/s de anclaje se lleva a cabo, preferiblemente, poco tiempo, preferiblemente 30 minutos o menos, después de la mezcla de los componentes del mortero de fijación conforme a

la invención. Como explicación: con la mezcla y la introducción de los componentes sobre o en los lugares deseados, en los cuales se han de fijar los medios de anclaje, se inician varias reacciones que llevan al endurecimiento, fundamentalmente, paralelas y/o con sólo poco espacio de tiempo.

5 (0078) Formas de ejecución específicas de la invención hacen referencia también a las variantes expuestas en las reivindicaciones y en el resumen – las reivindicaciones y el resumen se toman aquí como referencias.

(0079) Los siloxanos oligoméricos utilizables conforme a la invención pueden ser producidos según o análogamente a los métodos conocidos.

10 (0080) La síntesis de los siloxano-oligómeros se produce, por ejemplo, análogamente a las disposiciones del documento DE 10 2011 086 862 A1, por ejemplo, mediante la transformación de un compuesto o varios compuestos de la fórmula II



en la cual R^1 , R^2 , a , A y e están definidos, como arriba, para compuestos de la fórmula I, con compuestos de la fórmula III,



en la cual R^3 , R^4 , d , B y e están definidos, como arriba, para compuestos de la fórmula I, (pudiendo ser los compuestos de las fórmulas II y III idénticos o diferentes entre sí)

y si es el caso deseable (cuando c en la fórmula I ha de ser igual a 1 o mayor) con compuestos de la fórmula IV



en la cual Y^* representa OR^5 y/o R^5 , en la cual R^5 está definido, como arriba, para compuestos de la fórmula I, con agua en una proporción molar definida de agua respecto a los grupos de alcoxi de los alcoxi-silanos de tal modo que –como se representa en la fórmula I- los grupos de alcoxi hidrolizables (por ejemplo, R^1O y/o R^3O) permanecen restantes.

(0081) De este modo, siempre que no se añada ningún compuesto de la fórmula IV, la cantidad general del agua necesitada para ajustar una saturación deseada se calcula según la siguiente fórmula:

$$35 \quad n \text{ (agua)} = n \text{ (moléculas de la fórmula II)} \times (4-(a+e)) + n \text{ (moléculas de la fórmula III)} \times (4-(d+e)) \times \text{saturación deseada en \%} / 100 \times 0,5.$$

(n corresponde respectivamente a la cantidad molar en mol, que significa 0,5 al final, de manera que sólo se tienen que añadir la mitad de moles de agua respecto a los moles de grupos (por ejemplo, de alcoxi) hidrolizables de los eductos de las fórmulas II y III, habida cuenta que después de la hidrólisis de un grupo hidrolizable o de un grupo de alcoxi del compuesto de la fórmula II ó de la fórmula III, por 1 mol del mismo se consume 1 mol de agua y en la condensación de los grupos de silanol (grupo de alcoxi hidrolizado) por cada dos moles de los moles de silanol de la fórmula II y/o III se disocia entonces de nuevo 1 mol de agua).

45 (0082) Como ejemplo, se puede proceder como sigue: En un matraz de reacción se introduce/ el o los silano/s de las fórmulas II, III, y dado el caso, IV, y a continuación se añade agua, que previamente se ha mezclado con un catalizador y un diluyente, a temperatura ambiente y con una presión normal. Después de añadir completamente la solución (agua/catalizador/diluyente), la mezcla se calienta hasta la ebullición y se mantiene aprox. 4-6 horas bajo un leve reflujo. A continuación la mayor parte del diluyente y del catalizador se destila bajo una presión normal. Después, bajo un vacío de hasta 100 mbar, los restos del diluyente y del catalizador se eliminan. El residuo obtenido es el siloxano-oligómero.

55 (0083) Los siloxano-oligómeros obtenibles u obtenidos de este modo pueden añadirse entonces para la producción del sistema de mortero sintético de fijación conforme a la invención como constituyente de uno o varios componentes. La producción de los sistemas de mortero sintético de fijación conforme a la invención incluye, de este modo, preferiblemente, el uso (la adición) de los siloxano-oligómeros obtenibles u obtenidos como constituyente del componente, especialmente, para el componente A.

60 (0084) Alternativamente, se pueden producir durante el almacenamiento de los sistemas de mortero sintético de fijación conforme a la invención embalados y/o durante el mezclado de los constituyentes para la producción de un componente, por ejemplo, el componente A de los sistemas de mortero sintético de fijación conforme a la invención "in situ" con la presencia de agua (por ejemplo, de una cantidad predeterminada en un componente que contiene el silano original).

65 (0085) En referencia a los elementos de estructura (de siloxano) de la fórmula (I) se trata de preferiblemente de aquéllos que se pueden producir de los siguientes eductos: 3-metacriloxi-propilo-tri-(m)etilo-silano, metacriloxi-metilo-metilo-di-(m)etoxi-silano, metacriloxi-metilo-tri-(m)etoxi-silano, 3-metacriloxi-propilo-tri-acetoxi-silano.

(0086) Como sustancia original preferible de la fórmula IV se nombran los siguientes:

Todos los silanos, que en el siloxano-oligómero conducen a una formación de unidades de estructura D, unidades de estructura T y unidades de estructura Q. Para una nomenclatura más exacta de la denominación de semejantes estructuras de siloxano hacemos referencia a "Römpp Chemielexikon" (diccionario de química Römpp) – palabra clave: silicona.

(0087) Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención, sin limitar su alcance.

Ejemplo 1: Producción de un 3-metacriloxi-propilo-siloxano-oligómero con 40% de saturación de los grupos de alcoxi

(0088) 150,00 g de 3-metacriloxi-propilo-tri-metoxi-silano (Dynasilan MEMO, Evonik Industries AG, Hanau, Alemania) se colocan junto con 1,50 g de estabilizador (TEMPOL 1% en BDDMA ~100 ppm TEMPOL) en un matraz de reacción. 60,00 g de metanol (diluyente) se mezclaron con 6,49 g de agua y 1,50 g de tri-etilo-amina (catalizador) y se transforman en un embudo de goteo. A una temperatura ambiente y a una presión normal, la mezcla se añade por goteo del embudo de goteo lentamente mientras se remueve al 3-metacriloxi-propilo-tri-metoxi-silano. Después de terminar de añadir, el baño de aceite se calentó a 80 -100°C, de manera que el metanol llegó a ebullición bajo reflujo. Después de 4 – 6 h, el metanol es destilado en la mayor medida posible. Después, bajo vacío, a una presión que se reduce lentamente hasta 100 mbar, se eliminaron los restos de metanol y tri-etilo-amina. Después de alcanzar los 100 mbar, esta presión se mantuvo durante 15 minutos más. El residuo obtenido es un 3-metacriloxi-propilo-siloxano-oligómero con, al menos, 60% de grupos de restos de metoxi hidrolizables.

Fórmula total:

Denominación	Pesada [g]
MEMO	150,00
TEMPOL 1 % en BDDMA	1,50
Agua	6,49
Tri-etilo-amina	1,50
Metanol*	60,00

*Contenido en agua: 0,05%
 TEMPOL: 4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-metilo-piperidina-1-oxilo
 BDDMA: 1,4-butano-diol-di-metacrilato

(0089) El siloxano-oligómero producido según el ejemplo 1 presenta un grado de polimerización medio de 2,5 (cálculo simplificado; sirve solamente de ejemplificación):

$$n(\text{MEMO}) / [n(\text{MEMO}) - n(\text{agua})] = 0,604 \text{ mol} / [0,604 \text{ mol} - 0,362 \text{ mol}] = 2,50$$

$$\text{con } n(\text{agua}) = n(\text{MEMO}) \times 3 \times \text{saturación deseada en \%} / 100 \times 0,5 = 0,362 \text{ mol.}$$

(n indica la respectiva cantidad de moles en mol; el número 3 representa aquí los moles de grupos de alcoxi por mol MEMO)

(0090) A continuación se expone un cálculo del contenido VOC, por ejemplo, en la composición del ejemplo 1 en comparación con una respectiva composición con silano-monómero:

Caso a: Empleo del MEMO monomérico sin oligomerización del silano

(0091) En el ejemplo 1 se emplean 150,00 g de MEMO:

Denominación	m [g]	M [g/mol]	n [mol]
MEMO	150,00	248,40	0,604
Metoxi			1,812
MeOH _{MEMO}	58,04	32,00	1,812

(0092) Correspondientemente, se calcula el contenido VOC obtenido en la hidrólisis según la siguiente fórmula (con m = masa de peso):

$$m(\text{MeOH}_{\text{MEMO}}) / m(\text{MEMO}) \times 100 = \% \text{ VOC}$$

(0093) En el empleo de MEMO monomérico, el contenido VOC (monomérico) liberado: 38,70 % ~ **39 %** (redondeado)

Caso b: Empleo de MEMO oligomérico según el ejemplo 1

(0094) En el ejemplo 1 se oligomerizan 150,00 g de MEMO con 6,52 g de agua:

Denominación	m [g]	M [g/mol]	n [mol]
MEMO	150,00	248,40	0,604
Agua	6,52	18,00	0,362
Metoxi hidrolizada			0,725
MeOH _{OUT} *	23,22	32,00	0,725

* MeOH_{OUT}: metanol extraído mediante hidrólisis

(0095) De ello resulta:

En el metanol ligado al oligómero ($m(\text{MeOH}_{\text{Oligómero}})$):

$$m(\text{MeOH}_{\text{Oligómero}}) = m(\text{MeOH}_{\text{MEMO}}) - m(\text{MeOH}_{\text{OUT}}) = 34,83 \text{ g}$$

$$\text{Masa } m(\text{Oligómero}) = m(\text{MEMO}) - m(\text{MeOH}_{\text{OUT}}) + m(\text{agua}) = 133,30 \text{ g}$$

(0096) Correspondientemente, se calcula el contenido VOC (Oligómero):

$$m(\text{MeOH}_{\text{Oligómero}}) / m(\text{Oligómero}) \times 100 = 26,13 \% \sim \mathbf{26\%} \text{ (redondeado)}$$

(0097) Esto corresponde a una reducción VOC frente a silanos puramente monoméricos de:

$$[\text{Contenido VOC (Monómero)} - \text{Contenido VOC (Oligómero)}] / \text{Contenido VOC (Monómero)} \times 100 = \mathbf{32,49\%}$$

Ejemplo 2: Ejemplo de comparación (sin aditivo de siloxano conforme a la invención):

(0098) Como ejemplo de ejecución se usa un sistema de mortero sintético de fijación de dos componentes con la denominación FIS V 360 S (fischerwerke GmbH & Co. KG, Waldachtal, Alemania), que tienen la siguiente composición:

Componente (A): resina de éster vinílico (Bisfenol A-di-metacrilato etoxilado), hidroxipropilo-metacrilato, otros ésteres metacrílicos, inhibidores fenólicos, aceleradores amínicos, agentes tixotrópicos, cemento portland, arena cuarzosa, aditivos (incluidas sustancias colorantes).

Componente (B): Di-benzoil-peróxido, agua, espesantes, sustancias de relleno (arena cuarzosa), aditivos (incluidas sustancias colorantes).

(0099) Los componentes se someten a un ensayo de falla de adhesión con un cartucho de dos cámaras convencional en el comercio con una tobera mezcladora análoga a la de arriba usando la directriz de la "Organización Europea de Aprobaciones Técnicas" (EOTA) (2001): ETAG N° 001 Edición Noviembre 2006, Directriz para la Aprobación técnica europea para anclajes de metal para el anclaje en hormigón, Parte 5: anclajes de unión, Febrero 2008, con las condiciones descritas en 5.1.2.1 (b) y el promedio de la carga de falla de adhesión se determina a partir de 5 ensayos para bulones M12 con una profundidad de anclaje de 95 mm. Este es de 75 kN.

Ejemplo 3: Sistema de mortero sintético de fijación con un aditivo de siloxano conforme a la invención

(0100) En la producción del componente (A) se sustituye, distintamente al ejemplo 2, el hidroxipropilo-metacrilato y otros ésteres metacrílicos por 5% del siloxano-oligómero del ejemplo 1. Todos los demás constituyentes y componentes se usan como se mencionó en el ejemplo 2. En los ensayos llevados a cabo como se describe arriba para la determinación de la carga de falla de adhesión, se alcanza un valor de 81 kN.

Ejemplo 4: Sistema de mortero sintético de fijación en forma de cartucho con aditivo de siloxano conforme a la invención

(0101) Se producen cartuchos fischer RM, y la resina usual se sustituye por una formulación sin identificación con el 56% de una resina de éster vinílico, el 42% de un siloxano-oligómero según el ejemplo 1, 1,8% de un acelerador de amina y 0,2% de una mezcla de inhibidores (t-BBC, TEMPOL). En los ensayos llevados a cabo como está descrito arriba para la determinación de la carga de falla de adhesión, a una profundidad de anclaje de 110 mm se alcanza un valor de **98 kN**.

Ejemplo 5: Sistema de mortero sintético de fijación con mercapto-siloxano-oligómeros conforme a la invención como constituyente b de un sistema endurecedor formador de radicales

(0102) Para demostrar la adecuación de un sistema endurecedor formador de radicales a base de un mercapto-siloxano-oligomérico en combinación con una sal metálica –de modo distinto a la solicitud de patente DE 10 2013 114 061.0 del 16.12.2013, en la que se usaban, por ejemplo, mercapto-silanos monoméricos-, la siguiente fórmula

ES 2 623 828 T3

se somete a un ensayo según ETAG 001 Parte 5 (como se describe en el ejemplo 2):

Denominación	m [g]	% en peso
Resina metacrílica	23,50	31,33
Mercapto-siloxano	0,31	0,42
Mn 6	1,19	1,58
Arena	50,00	66,67

Abreviaturas usadas:

- 5
(0103)
- Resina metacrílica: mezcla de bisfenol A-dimetacrilato etoxilado, hidroxipropilo-metacrilato, otros ésteres de ácidos metacrílicos y aceleradores amínicos
- 10 Mn 6: octa-soligén manganeso 6: sales de manganeso (octanoato) del ácido de 2-etilo-hexano y sus isómeros (OMG Borchers)
- 15 MTMO: Mercapto-propilo-tri-metoxi-silano
- (0104) El mercapto-siloxano-oligómero se produce según la especificación de síntesis descrita en el ejemplo 1, usando MTMO. La saturación de los grupos de alcoxi es del 50%.
- 20 (0105) La fuerza de cohesión determinada es de 17,5 N/mm² y demuestra, de este modo, la adecuación de un sistema endurecedor formador de radicales a base de un mercapto-siloxano-oligómero en combinación con una sal metálica para el endurecimiento radical de resinas sintéticas de reacción no saturadas.

REIVINDICACIONES

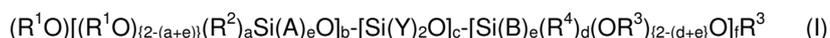
1ª.- Masa endurecible que contiene una o más resinas reactivas endurecedoras a base de resinas sintéticas de reacción endurecibles radicalmente y uno o más, al menos, un grupo hidrolizable ligado al Si, y al menos, un resto no hidrolizable olefínico que contiene siloxanos oligoméricos, y separado espacialmente, un endurecedor.

2ª.- Masa endurecible según la reivindicación 1ª en forma de un sistema de mortero sintético de fijación para la fijación de medios de anclaje en agujeros o grietas.

3ª.- Masa endurecible según la reivindicación 1ª o sistema de mortero sintético de fijación según la reivindicación 2ª, que se caracteriza por que los siloxanos oligoméricos son siloxano-oligómeros funcionalizados con restos olefínicos que presentan de media por molécula, al menos, más de un resto olefínico, así como, al menos uno, preferiblemente más de un grupo ligado al silicio, hidrolizable.

4ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, que se caracteriza por que los siloxano-oligómeros presentan elementos de estructura reticulados Si-O, que conforman al menos una estructura seleccionada de estructuras en forma lineal, cíclicas, reticuladas, y dado el caso, reticuladas espacialmente.

5ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, que se caracteriza por que el o los siloxano-oligómero/s contienen, al menos, una estructura en forma idealizada de la fórmula general (I),



en la cual los elementos de la estructura se derivan de alcoxi-silanos y

A y B respectivamente significan, independientemente el uno del otro, un resto olefínico;

Y representa OR^5 y/o R^5 ó en estructuras reticuladas, y dado el caso, reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, representa OR^5 , R^5 ó $O_{0,5}$, preferiblemente Y es igual a OR^5 ;

los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 respectivamente e independientemente entre sí representan un resto de alquilo cíclico o ramificado, lineal, no substituido o substituido –dado el caso, que presenta heteroátomos-, con 1 hasta 20 átomos de carbono;

y a, b, c, d, e y f, referidos a una unidad de estructura, representan, independientemente entre sí, números enteros, siendo a igual, independientemente entre sí, a 0 ó 1;

b igual a 1 o mayor;

c igual a 0 o mayor;

d igual, independientemente entre sí, a 0 ó 1;

e igual, independientemente entre sí, a 1 ó 2;

y f igual a 0 ó mayor, preferiblemente igual a 1 o mayor;

con la condición de que $b + c + f$ sea al menos 2 ó mayor.

6ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza por que los siloxanos oligoméricos incluyen uno o más compuestos con al menos una estructura en forma idealizada de la fórmula general (IA),



pudiendo ser, en otra forma de ejecución preferible, todos los restos R^1 idénticos por cada molécula;

y siendo posibles también mezclas de dos o más estructuras de la fórmula IA con distintos restos R^1 ;

en la cual R^1 , R^2 y e, son definidas en la reivindicación 5ª para estructuras de la fórmula I y en promedio b es mayor o igual que 2,000.

7ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, que se caracteriza por que se trata de un sistema de varios, especialmente, dos componentes.

8ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, que se caracteriza por que el siloxano oligomérico es de tal modo que su resto olefínico no hidrolizable se selecciona de un grupo lineal, ramificado una o varias veces o cíclico con 2 hasta 20, especialmente 2 hasta 10 átomos de carbono, y con al menos, un enlace doble aislado, preferiblemente, de al menos un resto de alquilo acrililoiloxi y/o al menos, un resto de alquilo meta-acrililoiloxi, especialmente con respectivamente hasta en total diez átomos de carbono; y el siloxano oligomérico incluye, especialmente, una estructura según la reivindicación 5ª de la fórmula I, siendo los restos A y B en la fórmula I, independientemente entre sí, un resto de alquilo C_1 - C_7 -(meta)acrililoiloxi, especialmente, un resto de propilo 3-(meta)acrililoiloxi.

9ª.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza por que el o las resinas reactivas endurecedoras se seleccionan a base de resinas sintéticas de reacción endurecibles radicalmente del grupo que se compone de monómeros de (meta)acrilato ó monómeros de (meta)-acrilamida, especialmente (meta)acrilatos, como mono-metacrilatos, di-metacrilatos, tri-metacrilatos ó poli-

metacrilatos, incluido hidroxipropilo(meta)acrilato, hidroxietilo(meta)acrilato, etilenglicol-di-(meta)acrilato, butano-diol-di-(meta)acrilato, hexano-diol-di-metacrilato ó preferiblemente, respectivamente, diol-(meta)acrilato propoxilado, o especialmente, etoxilado, aromático, como bisfenol A-(meta)acrilato, bisfenol F-(meta)acrilato ó novolaca-(meta)acrilato (especialmente di-(meta)acrilato), epoxi(meta)acrilato (especialmente en forma de

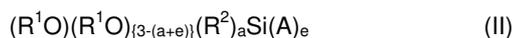
5 productos de transformación de di-epóxidos ó poli-epóxidos, por ejemplo, bisfenol A-di y/o poliglicidil-éteres, bisfenol F-di y/o poliglicidil-éteres, o novolaca-di y/o poliglicidil-éteres, con ácidos de carbono no saturados, por ejemplo, ácidos de carbono de alqueno-C₂-C₇, como especialmente ácido de (meta)acrilato), (meta)acrilatos de uretano y/o urea (lo cual, como es conocido por el experto, también comprende (meta)acrilatos de uretano o urea, y/o resinas de poliéster no saturadas, o similares; o mezclas de dos o más de estos componentes orgánicos no saturados endurecibles.

10^a.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1^a hasta 9^a, que se caracteriza por que como endurecedor se usa uno que contiene un peróxido como verdadero disparador, especialmente, seleccionado del grupo que se compone de peróxidos orgánicos, como diacilo-peróxidos, por ejemplo, di-benzoil-peróxidos, cetona-peróxidos, como metilo-etilo-cetona-peróxido ó ciclohexano-peróxido, o alquilo-peréster, como terc.-butilo-perbenzoato, y peróxidos inorgánicos, como persulfatos o perboratos, así como mezclas de los mismos.

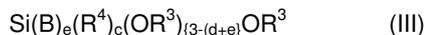
11^a.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1^a hasta 9^a, que se caracteriza por que como endurecedor se usa un sistema endurecedor, que contiene los constituyentes:

- a) al menos un activador en forma de una sal metálica
- b) como iniciador de la cadena radical, al menos, un compuesto que contiene un grupo de tiol y/o un grupo de tiol-éster.

12^a.- Método para la fabricación de un sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 2^a hasta 11^a, que se caracteriza porque comprende el paso de la producción de los siloxanos oligoméricos mediante la transformación de un compuesto o más compuestos de la fórmula II



en la cual R¹, R², a, y e están definidos, como arriba, para compuestos de la fórmula I, con compuestos de la fórmula III,



en la cual R³, R⁴, d, y e están definidos, en la reivindicación 5^a, para compuestos de la fórmula I, pudiendo ser los compuestos de las fórmulas II y III idénticos o diferentes entre sí y si es el caso deseable (cuando c en la fórmula I ha de ser igual a 1 o mayor) con compuestos de la fórmula IV



en la cual Y* representa OR⁵ y/o R⁵, en la cual R⁵ está definido, como arriba, para compuestos de la fórmula I, con agua en una proporción molar definida de agua respecto a los grupos de alcoxi de los alcoxi-silanos, de tal modo que –como se representa en la fórmula I– los grupos de alcoxi hidrolizables (por ejemplo, R¹O y/o R³O) permanecen restantes.

13^a.- Masa endurecible o sistema de mortero sintético de fijación, que se obtiene según el método según la reivindicación 12^a.

14^a.- Utilización de una masa endurecible o de un sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a ó 13^a para fijar con mortero medios de anclaje en agujeros y grietas.

15^a.- Proceso o método para fijar con mortero elementos de anclaje en agujeros y grietas, en el cual se utiliza una masa endurecible o un sistema de mortero sintético de fijación según una de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a ó 13^a para fijar con mortero medios de anclaje en agujeros y grietas.