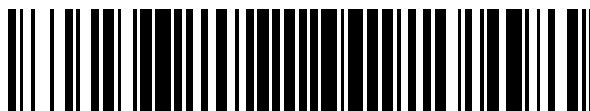


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 898**

51 Int. Cl.:

C04B 26/04 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014 PCT/EP2014/058065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173864**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014 E 14718608 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2989061**

54 Título: **Composición de resina de reacción así como su uso**

30 Prioridad:

22.04.2013 EP 13164652

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

12.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PFEIL, ARMIN y
KUMRU, MEMET-EMIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 623 898 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de reacción así como su uso

La presente invención se refiere a una composición de resina de reacción, en particular una composición de resina de reacción curable en frío a base de un compuesto curable por radicales y un compuesto que puede curar con una amina, así como su uso, en particular para la fijación química de agentes de anclaje en orificios de perforación.

El uso de mezclas de resina de reacción a base de resinas de poliéster insaturado, resinas de éster de vinilo o de resinas de epóxido, como pegantes y adhesivos, es conocido desde hace tiempo. Al respecto, es un sistema de dos componentes, en el que un componente contiene la mezcla de resina y el otro componente contiene el agente de curado. En el uno y/u otro componente pueden estar presentes otros componentes comunes, como agentes de relleno, aceleradores, estabilizantes, solventes incluyendo solventes reactivos (diluyentes reactivos). Mediante mezcla de ambos componentes se inicia entonces la reacción, con formación de un producto curado.

En particular para la técnica de fijación química, por ejemplo masas de tarugo, se ponen elevados requerimientos a las masas de resina reactiva, puesto que en esta aplicación la fuerza mecánica, la adherencia a fondos minerales y también a otros fondos, como vidrio, acero y similares, tienen que ser muy buenas. Una variable para la evaluación de la fuerza mecánica y las propiedades de adherencia, es la denominada prueba de extracción. Un valor bajo de extracción, también denominado valor de carga, insinúa baja tensión de ruptura y baja adherencia al fondo. En el uso de masas de resina reactiva como agente aglutinante orgánico para masas de mortero y/o de tarugo, tienen que alcanzarse también bajo condiciones estrictas elevados valores de carga, tal vez a bajas temperaturas como en invierno o a elevadas altitudes y es el caso, como también a elevadas temperaturas como es en el caso del verano.

Básicamente, en las técnicas de fijación química están para el uso dos sistemas. Uno a base de compuestos etilénicamente insaturados que pueden formar polímeros por radicales, que son curados por regla general con peróxidos, y uno a base de amina de epóxido. El primer sistema se distingue por un rápido curado, en particular a bajas temperaturas como -10°C, sin embargo exhibe un encogimiento relativamente alto y debilidad para los valores de carga. Por el contrario, el sistema de amina de epóxido exhibe concretamente una menor velocidad de curado, en particular a bajas temperaturas por debajo de +5°C y debilidad a los valores de carga, sin embargo exhiben esencialmente menos encogimiento y son ventajosos respecto a los valores de carga.

Para combinar las ventajas de los dos sistemas, a ese efecto cursan desarrollos para desarrollar agentes aglutinantes con curado dual. Esto significa sistemas cuyo curado ocurra tanto por radicales como también por poliadición. Estos son denominados también sistemas híbridos o aglutinantes híbridos. Estos sistemas híbridos se basan en composiciones de resina, que contienen según un primer tipo de reacción, compuestos curables, por ejemplo compuestos que pueden formar polímeros por radicales, y según un segundo tipo de reacción diferente del primer tipo de reacción, compuestos curables como compuestos, los compuestos que forman polímeros por poliadición, por ejemplo epóxidos. Una composición a base de un compuesto que puede formar polímeros por radicales y un epóxido, cura por ejemplo con un peróxido y una amina, en la que la reacción de curado por radicales puede acelerarse con un compuesto de metal de transición. Sin embargo, se estableció que se deterioran las propiedades a bajas temperaturas en el curado de los sistemas de resina de reacción, que curan por adición de una amina alifática y un peróxido hasta dar un aglutinante híbrido, que contiene una resina curable por radicales elegida de entre poliésteres o vinilésteres insaturados y una resina de epóxido.

El documento EP 2357162 A1 describe una composición de resina de reacción a base de un sistema con una composición de resina híbrida (aglutinante híbrido), que contiene una resina curable por radicales y una resina de epóxido, y con un agente de curado que contiene una amina alifática y un peróxido. Sin embargo, es una desventaja de esta composición de resina de reacción que ella, en particular no puede ser diseñada como sistema de dos componentes de modo que sea estable al almacenamiento, puesto que usa peróxidos como iniciadores por radicales.

En el artículo "Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amin cured epoxy", K. Dean, W.D. Cook, M.D. Zipper, P. Burchill, polimer 42(2001), 1345-1359, se describe entre otros que cuando se usan hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo o peróxido de metiletilcetona, con o sin octoato de cobalto como iniciador de radicales, los peróxidos se descomponen prematuramente tal vez por almacenamiento, lo cual afecta negativamente las reacciones de curado por radicales. Además, se describe que tiene lugar un curado primero a elevadas temperaturas, es decir primero desde +70°C, con lo cual tal sistema de iniciador no sería adecuado para composiciones que curan a temperatura ambiente.

Se pudo confirmar que una combinación de perésteres como iniciador por radicales con una amina como agente de curado para la resina de epóxido, no es estable al almacenamiento. Esto se atribuye a que los perésteres, debido a su grupo carbonilo reactivo, reaccionan rápidamente con aminas. Los hidroperóxidos formados por la aminólisis son sin embargo inestables al exceso de aminas necesario para el curado de la resina de epóxido, en particular no son

estables al almacenamiento.

De acuerdo con ello, la composición de resina de reacción del documento EP 2357162 A1 no puede ser diseñada como un sistema común de dos componentes, en el cual el componente de resina y el componente de curado están separados uno de otro, para inhibir la reacción.

5 Para un agente híbrido como se describe en el documento EP 2357162 A1, en un sistema de dos cámaras estaba contenido el componente de resina que estaba contenido en una primera cámara, el compuesto curable por radicales, el compuesto curable con una amina, catalizadores, acelerador, dado el caso diluyente de reactivos, inhibidores y un compuesto para la formación de puente. El componente de curado que estaba contenido en una
10 segunda cámara, contenía entonces los dos agentes de curado, el peróxido y la amina. Esto conduce sin embargo a los problemas mencionados anteriormente.

Una vía para elevar la estabilidad al almacenamiento del sistema descrito podría radicar en usar menos peróxido reactivo como iniciador por radicales, como tal vez dialquilperóxidos. Estos peróxidos tienen sin embargo como desventaja crucial que ellos, como se expuso anteriormente, ya a elevadas temperaturas se descomponen y la polimerización del componente de resina que cura por radicales no tiene lugar a las condiciones necesarias para
15 aplicaciones en mortero o lo hace sólo con mucho retardo. Esto conduce nuevamente a insuficiente curado del agente híbrido y de acuerdo con ello a propiedades inadecuadas para la composición curada.

Por consiguiente existe necesidad por una composición de resina híbrida o bien un aglutinante híbrido, la o el cual pueda ser modificada(o) como sistema de dos componentes, ser estable después de meses de almacenamiento y curar de manera confiable a las temperaturas de aplicación comunes para la reacción de mortero, es decir entre -
20 10°C y +60°C, es decir curar en frío.

El objetivo de la invención radica en preparar una composición de resina híbrida, la cual no exhiba las desventajas del sistema del estado de la técnica mencionadas anteriormente, que en particular cure en frío y pueda ser diseñado como sistema de dos componentes estable al almacenamiento.

25 Se ha encontrado de manera sorprendente que esto puede alcanzarse usando dialquilperóxidos como iniciador por radicales, para el aglutinante híbrido descrito anteriormente.

Para la mejor comprensión de la invención, se consideran sensatas las siguientes aclaraciones de la terminología usada aquí. En el sentido de la invención, significan:

30 - "aglutinante híbrido", aquí denominado con significado equivalente también de "aglutinante de curado dual", es un sistema cuyo curado ocurre tanto por radicales como también por poliadición; este aglutinante híbrido se basa en composiciones de resina, que después de un primer tipo de reacción contienen compuestos curables, como compuestos que pueden formar polímeros por radicales, y después de un segundo tipo de reacción diferente del primer tipo de reacción, contienen compuestos curables, como compuestos que contienen compuestos que pueden formar polímeros por poliadición, por ejemplo epóxidos;

35 - "que cura en frío", que la polimerización, denominada aquí también con el sinónimo de "curado", de los dos compuestos curables puede ser iniciada a temperatura ambiente sin aporte adicional de energía, por ejemplo por suministro de calor, por los agentes de curado presentes en la composición de resina de reacción, dado el caso en presencia de aceleradores, y también muestra un curado suficiente para los propósitos planeados de aplicación;

40 - "monovalente", "di- o polivalente" en relación con el compuesto de cobre o bien de vanadio, que se trata de compuestos en los cuales el cobre o bien el vanadio están presentes en el estado de oxidación +I (monovalente), +II (divalente) o superior (>+II; polivalente);

- "estable a la oxidación" en relación con sales de cobre (I), que éstas, en particular bajo las condiciones prevalentes en las composiciones de acuerdo con la invención, sobre todo composiciones rellenas con compuestos inorgánicos, son suficientemente estables frente al oxígeno atmosférico y no se oxidan hasta compuestos de cobre con valencias superiores;

45 - "agentes de curado" sustancias que provocan la polimerización (el curado) de la resina base;

- "compuesto alifático" un compuesto hidrocarburo acíclico y cíclico, saturado o insaturado, que no es aromático (PAC, 1995, 67, 1307; Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995));

50 - "poliamina" un compuesto orgánico de cadena abierta o cíclico, saturado, que está interrumpido por un número alternante de grupos amino secundarios (-NH-) y que, en particular en el caso de compuestos de cadena abierta, exhiben grupos amino primarios (-NH₂) en el final de la cadena;

- "acelerador" un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización (curado), que sirve para acelerar la formación del iniciador de radicales;

5 - "inhibidor de polimerización", denominado aquí también con el sinónimo de "inhibidor", un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (curado), que sirve para evitar la reacción de polimerización y con ello una polimerización prematura indeseada del compuesto que puede formar polímeros por radicales, durante el almacenamiento (denominado frecuentemente como estabilizador) y que sirve para retardar el inicio de la reacción de polimerización inmediatamente después de la adición del agente de curado; para alcanzar el propósito de estabilidad al almacenamiento, comúnmente se usa el inhibidor en cantidades tan pequeñas, que no se influye en el tiempo de formación de gel; para influir en el momento de inicio de la reacción de polimerización, comúnmente se usa el inhibidor en tales cantidades que se influye en el tiempo de formación de gel;

- "diluyente de reactivos" monómeros y resina base líquidos o de baja viscosidad que diluyen otras resinas base o los componentes de la resina y mediante ello confieren en su aplicación la viscosidad necesaria, contienen grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina base y en la polimerización (curado) son en parte predominante, componente de la masa curada (mortero);

15 - "tiempo de formación de gel" para resinas de poliéster o de vinilo insaturadas, que corrientemente curan con peróxidos, el tiempo de formación de gel corresponde al tiempo de la fase de curado de la resina, en el cual la temperatura de la resina aumenta de +25°C a +35°C; esto corresponde aproximadamente al espacio de tiempo en el cual la fluidez o viscosidad de la resina, se encuentran aún en un intervalo tal que la resina de reacción o bien la masa de resina de reacción puede ser aún trabajada o procesada fácilmente;

20 - "sistema de dos componentes" un sistema que comprende dos componentes almacenados separadamente uno de otro, en general un componente de resina y un componente de curado, de modo que ocurre un curado del componente de resina justo después de la mezcla de los dos componentes;

- "sistema de varios componentes" un sistema que comprende tres o varios componentes almacenados separadamente uno de otro, de modo que ocurre un curado del componente de resina justo después de la mezcla de todos los componentes;

25 - "(Met)acriló.../...(met)acriló...", que debería comprender tanto los compuestos "Metacriló.../...metacriló..." como también los compuestos "Acriló.../...acriló...".

30 La ventaja de los peróxidos de dialquilo, es decir su extraordinaria estabilidad, en particular frente a las aminas, conduce sin embargo a que no se espere una reacción de descomposición para la iniciación de la polimerización por radicales del compuesto insaturado a temperatura ambiente. Por ello, es necesario activar la reacción de descomposición, para obtener un sistema que cura a temperatura ambiente, como es necesario para la aplicación en el ámbito de la técnica de fijación química.

35 Se ha encontrado ahora que, contra la opinión prevalente, los peróxidos de dialquilo se activan con una combinación de determinados compuestos, de modo que es posible preparar una composición de resina de reacción de curado dual, que cura a temperatura ambiente y que, en particular diseñada como sistema de dos componentes, es estable al almacenamiento.

40 Por ello, un primer objetivo de la invención es una composición de resina de reacción que comprende un componente (A) de resina, que contiene un compuesto (a-1) que puede formar polímeros por radicales, un compuesto (a-2) que puede reaccionar con una amina y un compuesto (a-3) que puede formar puentes, con por lo menos dos funcionalidades reactivas, de las que una forma (co)polímeros por radicales y una puede reaccionar con una amina, y un componente (H) de curado, que contiene por lo menos un peróxido de dialquilo (h-1) y por lo menos una amina (h-2), en la que el componente (A) de resina y el componente (H) de curado o el componente (A) de resina y el por lo menos un peróxido de dialquilo (h-1) y la por lo menos una amina (h-2) del componente (H) de curado, están separados espacialmente uno de otro, para impedir una reacción antes de la mezcla de estos componentes, la cual se caracteriza porque el componente (H) de curado contiene además una mezcla (B) aceleradora, que comprende un compuesto (b-1) de cobre y un compuesto (b-2) de 1,3-dicarbonilo, con la condición de que el componente (A) de resina contenga además un agente (R) reductor cuando el compuesto (b-1) de cobre tiene dos o más valencias.

50 El compuesto (b-1) de cobre es de manera apropiada, una sal de cobre divalente o una monovalente estable a la oxidación, con la condición de que en el caso de una sal divalente de cobre, la composición de resina de reacción contenga además un agente (R) reductor.

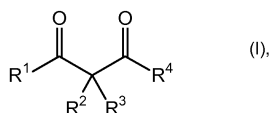
La verdadera sal activadora de cobre es una sal de cobre monovalente (sal de Cu(I)). Debido a la buena capacidad de oxidarse de las sales de Cu(I) por el oxígeno del aire, la sal de Cu(I) se forma in situ por una sal de Cu(II) con un agente reductor adecuado. De acuerdo con ello, la composición contiene de acuerdo con la invención

preferiblemente un carboxilato de Cu(II) como sal de Cu(II). Son carboxilatos de Cu(II) adecuados: octoato de Cu(II), naftenato de Cu(II), acetato de Cu(II), trifluoroacetato de Cu(II), tartrato de Cu(II), gluconato de Cu(II), ciclohexanobutirato de Cu(II), iso-butirato de Cu(II). Sin embargo, en principio son adecuadas todas las sales de Cu(II), que se disuelven bien en el compuesto que puede formar polímeros por radicales y/o en el diluyente de reactivos, en tanto estos sean añadidos.

De modo alternativo, es posible usar sales de Cu(I) estables a la oxidación, como por ejemplo el complejo de cloruro de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-cobre (I) (complejo CuCl-DABCO), en lugar de una combinación de una sal de cobre divalente y un agente reductor.

Como agentes (R) reductores para la reducción de la sal de cobre divalente hasta sal de cobre monovalente, son adecuados todos los agentes reductores que están en capacidad de reducir *in situ* la sal de cobre divalente hasta la sal activadora de cobre monovalente. A modo de ejemplo pueden mencionarse aquí metales, como Cu, Zn, Fe, ácido ascórbico, ascorbato, ácido ascórbico-6-palmitato o -estearato, sales de estaño(II), como octoato de estaño(II), catecol y derivados de él, hidroquinona o derivados de ella, dado el caso sustituidos, como metilhidroquinona, y sales de hierro (II), como Borchí® OXI-Coato (compañía OMG Borchers).

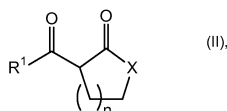
Otro componente de la mezcla (B) aceleradora de acuerdo con la invención es un compuesto (b-2) de 1,3-dicarbonilo, que es elegido de entre los compuestos de la fórmula general (I)



en la cual R^1 y R^4 independientemente uno de otro representan un radical orgánico con n valencias; R^2 y R^3 representan independientemente uno de otro hidrógeno o un radical orgánico con n valencias; o R^2 con R^3 o R^3 con R^4 forman conjuntamente un anillo, el cual dado el caso comprende heteroátomos en el anillo; o R^1 y R^4 representan independientemente uno de otro $-OR^5$, en el que R^5 representa un grupo, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo dado el caso sustituido, o R^5 forma junto con R^3 un anillo, el cual dado el caso exhibe otros heteroátomos en el anillo.

Se denomina como "radical orgánico con n valencias" aquí y a continuación, un radical orgánico al cual ocurren n enlaces. Así, por ejemplo, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, oxialquilo son radicales monovalentes, metileno o fenileno son radicales divalentes, mientras por ejemplo 1,2,3-butanotriilo es un radical trivalente.

En una forma preferida de realización, el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula (II)



en la que n representa 1, 2 o 3, preferiblemente representa 1 o 2, y X representa O, S, o NR^6 , preferiblemente O, en la que R^6 representa hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, dado el caso sustituido.

En una forma particularmente preferida de realización, n representa 1, X representa O y R^1 representa OR^7 , en la que R^7 representa un grupo alquilo, de modo particular preferiblemente metilo, dado el caso sustituido. Se prefiere de modo muy particular el compuesto de la fórmula (II) α -acetilbutirolactona (ABL).

En una forma preferida de realización, la mezcla (B) aceleradora comprende además un compuesto (b-3) de vanadio. Mediante ello se mejora una vez más el curado de la composición, lo cual repercute en un tiempo de formación de gel más corto y un mejor curado.

Como compuestos (b-3) de vanadio pueden usarse en particular sales de vanadio tetra o pentavalentes (sales de V(IV), sales de V(V)), en las que se prefieren las pentavalentes. Son por ejemplo sales adecuadas de vanadio el bis(2,4-pendanodionato) de óxido de vanadio (IV) (producto AB106355; compañía ABCR GmbH & Co. KG) o preferiblemente la sal V(V) de un éster ácido de ácido fosfórico (producto VPO0132; compañía OMG Borchers GmbH).

Como compuestos (a-1) que pueden polimerizar por radicales son adecuados de acuerdo con la invención compuestos etilénicamente insaturados, compuestos con enlaces triples carbono-carbono y resinas de tiol-ino/eno, como son conocidas por los expertos.

De estos compuestos se prefiere el grupo de los compuestos etilénicamente insaturados, que comprenden estireno y derivados de él, (met)acrilatos, vinilésteres, poliésteres insaturados, viniléteres, aliléteres, itaconatos, compuestos

de dicitopentadieno y grasas saturadas, de los que son adecuados en particular resinas de poliéster y resinas de éster de vinilo insaturadas y descritas por ejemplo en los documentos EP 1 935 860 A1, DE 195 31 649 A1, WO 02/051903 A1 y WO 10/108939 A1. Al respecto, tienen la máxima preferencia las resinas de éster de vinilo, debido a su estabilidad a la hidrólisis y sobresalientes propiedades mecánicas.

5 Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados, que pueden usarse en la mezcla de resina de acuerdo con la invención, son divididos en las siguientes categorías, como fueron clasificados por M. Malik et al. en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2 y 3), p.139-165 (2000):

10 (1) resinas orto: éstas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado;

(2) resinas iso: éstas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener mayores cantidades de diluyentes de reactivo, que las resinas orto;

(3) bisfenol-A-fumaratos: éstos se basan en bisfenol-A etoxilado y ácido fumárico;

15 (4) resinas de ácido HET (resinas de ácido hexacloro-endo-metilen-tetrahidroftálico): son resinas que son producidas a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la fabricación de resinas y saturadas de poliéster.

20 Aparte de estas clases de resinas, pueden diferenciarse aún las denominadas resinas de dicitopentadieno (resinas de DCPD) como resinas insaturadas de poliéster. La clase de las resinas de DCPD es obtenida bien sea mediante modificación de uno de los tipos de resina mencionados anteriormente, mediante reacción de Diels-Alder con dicitopentadieno, o son obtenidas de manera alternativa mediante una primera reacción de un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido maleico, con dicitopentadienilo, y a continuación mediante una segunda reacción, la producción corriente de una resina insaturada de poliéster, en la que en esta última se habla de una resina de DCPD-maleato.

25 La resina insaturada de poliéster tiene preferiblemente un peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 10.000 Dalton, con preferencia más fuerte en el intervalo de 500 a 5000 y con preferencia aún más fuerte en el intervalo de 750 a 4000 (según ISO 13885-1). La resina insaturada de poliéster tiene un valor ácido en el intervalo de 0 a 80 mg KOH/g de resina, preferiblemente en el intervalo de 5 a 70 mg KOH/g de resina (según ISO 2114-2000). Si como resina insaturada de poliéster se usa una resina de DCPD, el valor ácido es preferiblemente 0 a 50 mg KOH/g de resina.

30 En el sentido de la invención, son resinas de éster de vinilo los oligómeros, prepolímeros o polímeros con por lo menos un grupo terminal (met)acrilato, así denominadas resinas funcionalizadas con (met)acrilato, entre las que se cuentan también resinas de uretano(met)acrilato y epoxi(met)acrilatos.

35 Las resinas de éster de vinilo, que exhiben sólo en posición terminal grupos insaturados, son obtenidas por ejemplo mediante reacción de oligómeros o polímeros de epóxido (por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, epóxido tipo fenol-novolac u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A) con por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Las resinas preferidas de éster de vinilo son resinas funcionalizadas con (met)acrilato y resinas que son obtenidas mediante reacción de un oligómero o polímero de epóxido con ácido metacrílico o metacrilamida, preferiblemente con ácido metacrílico. Por ejemplo, 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 se conocen ejemplos de tales compuestos.

40 Como resinas de éster de vinilo particularmente adecuadas y preferidas están las resinas funcionalizadas con (met)acrilato, que se obtienen por ejemplo mediante reacción de isocianatos con dos y/o más grupos funcionales, con compuestos adecuados de acrílo, dado el caso con contribución de hidroxocompuestos que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo, como se describen por ejemplo el documento DE 3940309 A1.

45 Como isocianatos pueden usarse isocianatos alifáticos (cíclicos o lineales) y/o aromáticos con dos o más grupos funcionales, o bien prepolímeros de ellos. El uso de tales compuestos sirve para elevar la estabilidad a la humectación y con ello el mejoramiento de las propiedades de adhesión. Se prefieren isocianatos aromáticos con dos o más grupos funcionales o bien prepolímeros de ellos, en los que se prefieren particularmente prepolímeros aromáticos con dos o más grupos funcionales. como ejemplo pueden mencionarse tolulendiisocianato (TDI), diisocianatodifenilmetano (MDI) y diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI) para aumentar la rigidez de la cadena y hexanodiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI), el cual mejora la flexibilidad, entre los cuales se prefiere de modo muy particular el diisocianatodifenilmetano (pMDI).

50 Como compuestos de acrílo son adecuados ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos en el radical hidrocarburo como ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico o bien metacrílico que tienen grupos hidroxilo con alcoholes polivalentes, pentaeritroltri(met)acrilato, gliceroldi(met)acrilato, como trimetilolpropandi(met)acrilato,

neopentilglicolmono(met)acrilato. Se prefieren acrilato o bien metacrilato de hidroxialquilo, como hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polioxietil(met)acrilato, polioxipropil(met)acrilato, en especial aquellos compuestos del impedimento estérico para la reacción de saponificación.

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

20 Preferiblemente, la resina de éster de vinilo tiene un peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 3000 Dalton, con más preferencia 500 a 1500 Dalton (según ISO 13885-1). La resina de éster de vinilo 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).

25 Todas estas resinas que pueden ser usadas de acuerdo con la invención, pueden ser modificadas de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, para alcanzar por ejemplo menores números ácidos, números de hidróxido o números de anhídrido, o para darles mayor flexibilidad en la estructura básica mediante la incorporación de unidades flexibles, y similares.

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

30 Como resina (a-2) de epóxido entra en consideración una multiplicidad de compuestos conocidos por los expertos y comercialmente disponibles para ello, que en promedio contienen más de un grupo epóxido, preferiblemente dos grupos epóxido, por molécula. Al respecto, éstos compuestos de epóxido (resinas de epóxido) pueden ser tanto saturados como también insaturados así como alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos y también exhibir grupos hidroxilo. Pueden contener además tales sustituyentes, que bajo condiciones de mezcla o reacción no causan reacciones secundarias perturbadoras, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, grupos éter y similares. En el marco de la invención son adecuados también epóxidos triméricos y tetraméricos. Por ejemplo, son adecuados compuestos de poliepóxido, descritos en Lee, Neville, Handbook of Epoxi Resins 1967. Se prefieren epóxidos de glicidiléteres, que se derivan de alcoholes polivalentes, en particular bisfenoles y novolacs. Las resinas de epóxido tienen un peso equivalente de epóxido de 120 a 2000 g/EQ, preferiblemente de 140 a 400. Pueden usarse también mezclas de varias resinas de epóxido. Se prefieren particularmente los diglicidiléteres líquidos a base de bisfenol A y/o F con un peso equivalente de epóxido de 180 a 190 g/EQ. Pueden usarse también mezclas de varias resinas de epóxido. Preferiblemente, el epóxido es un diglicidiléter de bisfenol A o de bisfenol F o una mezcla de ellos. En esta relación, el "valor epóxido" corresponde al número de moles de grupos epóxido en 100 g de resina (a continuación denominado también como nEP). A partir de él se calcula el peso equivalente de epóxido (EEW) y corresponde al valor inverso del valor de epóxido. La unidad usada comúnmente es "g/val".

Como fenoles polivalentes se mencionan por ejemplo: resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), mezclas de isómeros de dihidroxifenilmetano (bisfenol F), tetrabromo-bisfenol A, novolac, 4,4'-dihidroxifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano y similares.

50 La resina de epóxido tiene preferiblemente un peso molecular de por lo menos 300 Dalton. La resina de epóxido tiene un peso molecular de máximo 10.000 Dalton y preferiblemente máximo 5.000 Dalton. El peso molecular de la resina de epóxido depende al respecto esencialmente de la viscosidad y reactividad deseadas de la composición de reacción y/o de la densidad de entrecruzamiento que va a alcanzarse.

55 De acuerdo con la invención, como resina de epóxido pueden usarse también combinaciones de diferentes resinas de epóxido.

El componente (A) de resina de la composición de resina de reacción de acuerdo con la invención comprende el compuesto (a-1) y el compuesto (a-2) como dos compuestos separados y comprende además un compuesto que forma puente (*bridging agent*) (a-3), que exhibe por lo menos dos grupos funcionales reactivos, de los cuales uno puede formar (co)polímeros por radicales y uno puede reaccionar con una amina. Se ha expuesto que la presencia de un compuesto tal (a-3) que forma puente, conduce a otro mejoramiento de la propiedad de baja temperatura.

Preferiblemente, el compuesto (a-3) que forma puente contiene un grupo funcional curable por radicales, elegido de entre grupos acrilato, metacrilato, viniléter, viniléster y aliléter. Se prefieren más fuertemente los grupos funcionales curables por radicales del compuesto (a-3) que forma puente, elegido de entre un grupo acrilato, metacrilato, viniléter, viniléster y aliléter, en los que se prefiere más fuertemente un grupo metacrilato o acrilato y se prefiere aún más fuertemente un grupo metacrilato.

Preferiblemente el compuesto (a-3) que forma puente contiene como grupos funcionales un isocianato, un epóxido o un carbonato cíclico, que puede reaccionar con una amina, con mayor preferencia un epóxido y con aún mayor preferencia un glicidiléter. Se prefiere más el grupo funcional del compuesto (a-3) que forma puente, que puede reaccionar con una amina, elegido de entre un grupo isocianato, un grupo epóxido, un grupo carbonato cíclico, un grupo acetoacetoxi y un grupo oxalamida, se prefiere más una funcionalidad epóxido y se prefiere aún más una funcionalidad glicidiléter.

En una forma preferida de realización, el grupo funcional que puede formar polímeros por radicales del compuesto que forma puente es un grupo metacrilato y el grupo funcional que puede reaccionar con una amina es un grupo epóxido.

Preferiblemente el peso molecular M_n del compuesto que forma puente es inferior a 400 Dalton, puesto que esto conduce a que se pueda mejorar aún más la propiedad de baja temperatura, de modo más preferido inferior a 350 Dalton, aún más preferido inferior a 300 Dalton y todavía aún más preferido inferior a 250 Dalton.

En una forma preferida de realización, la composición de resina de reacción comprende un glicidilmetacrilato como compuesto (a-3) que forma puente. En una forma de realización más preferida, el compuesto (a-3) que forma puente es un glicidilmetacrilato.

De acuerdo con la invención, el curado del compuesto curable por radicales inicia con peróxidos (h-1) de dialquilo ($R^1-O-O-R^2$). En el sentido de la invención, "peróxido de dialquilo", significa que el grupo peroxo (-O-O-) está unido a un átomo de carbono, que no es componente de un sistema aromático, pero puede estar unido a un sistema aromático, como por ejemplo un anillo benceno.

Son peróxidos (h-1) de dialquilo adecuados por ejemplo peróxido de dicumilo, peróxido de tert-butilcumilo, 1,3- o 1,4-bis(tert-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxil)hexano (3), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxil)hexano, peróxido de di-tert-butilo, en los que se prefiere peróxido de dicumilo. En esta relación se remite al documento GB 582,890 A1.

El peróxido (h-1) de dialquilo puede estar presente como tal en forma de un sólido o un líquido. Así mismo, puede estar presente junto con un solvente como solución, como emulsión, como suspensión o como pasta. De modo particularmente preferido, el peróxido (h-1) de dialquilo es soluble en la amina usada como agente de curado para el compuesto (h-2) que reacciona con una amina.

La por lo menos una amina (h-2) usada para el curado de la resina (a-2) de epóxido es convenientemente una amina primaria y/o secundaria. La amina puede ser alifática, incluyendo cicloalifática, aromática y/o aralifática y portar uno o varios grupos amino (denominada a continuación como poliamina). La poliamina porta preferiblemente por lo menos dos grupos amino alifáticos primarios. Además, la poliamina porta también grupos amino, que tienen carácter secundario o terciario. También así mismo son adecuadas poliaminoamidas y óxido de polialquilenopoliaminas o productos de adición de amina, como productos de adición de resina de epóxido-amina o bases de Mannich. Como aminas aralifáticas se definen, las que contienen tanto radicales aromáticos como también alifáticos.

Por ejemplo son aminas adecuadas, sin limitar el alcance de la invención: 1,2-diaminoetano(etilendiamina), 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-diaminobutano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina), dietilaminopropilamina (DEAPA), 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,3-diaminopentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano y mezclas de ellos (TMD), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, hexametildiamina (HMD), 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH), bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, dietilentriamina (DETA), 4-azaheptano-1,7-diamina, 1,11-diamino-3,6,9-trioxundecano, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,5-diamino-metil-3-azapentano, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, bis(3-aminopropil)amina, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano, 4-aminometil-1,8-diaminoctano, 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina,

trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1,3-bencenodimetanoamina (m-xililendiamina, mXDA), 1,4-bencenodimetanoamina (p-xililendiamina, pXDA), 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA, norbornanodiamina), dimetildipropilentriamina, dimetilaminopropilaminopropilamina (DMAPAPA), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina (IPD)), diaminodiecilohexilmetano (PACM), aminas policíclicas mixtas (MPCA) (por ejemplo Ancamine® 2168), dimetildiaminodiecilohexilmetano (Laromin® C260), 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, (3(4),8(9))bis(aminometil)diecilo[5.2.1.0.2,6]decano (mezclas de isómeros, aminas tricíclicas primarias; TCD-diamina).

Se prefieren poliaminas, como 2-metilpentanodiamina (DYTEK A®), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPD), 1,3-bencenodimetanoamina (m-xililendiamina, mXDA), 1,4-bencenodimetanoamina (p-xililendiamina, pXDA), 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano (TMD), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), N-etilaminopiperazina (N-EAP), 1,3-bisaminometilciclohexano (1,3-BAC), (3(4),8(9))bis(aminometil)diecilo[5.2.1.0.2,6]decano (mezclas de isómeros, aminas tricíclicas primarias; TCD-diamina), 1,14-diamino-4,11-dioxatetradecano, dipropilentriamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N'-diecilohexil-1,6-hexanodiamina, N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N'-diethyl-1,3-diaminopropano, N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano, polioxipropilendi- y triaminas secundarias, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, bis-(amino-metil)triciclopentadieno, 1,8-diamino-p-mentano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), dipentilamina, N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP), N-3-(aminopropil)piperazina, piperazina.

En esta relación se hace referencia al documento EP 1 674 495 A1, cuyo contenido es incorporado aquí en este documento.

La amina (h-2) puede ser usada sola o como mezcla de dos o más de ellas.

En una forma preferida de realización, la composición contiene otros compuestos de baja viscosidad que pueden polimerizar por radicales, como diluyentes de reactivos para el compuesto (a-1) curable por radicales, para ajustar su viscosidad, en caso de ser necesario. Estos son añadidos de manera conveniente el compuesto (a-1) curable por radicales.

En los documentos EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1 se describen diluyentes adecuados de reactivos. Preferiblemente la mezcla de resina contiene como diluyente de reactivos un éster de ácido (met)acrílico, en el que se eligen ésteres de ácido (met)acrílico preferidos de modo particular, de entre el grupo consistente en hidroxipropil(met)acrilato, propanodiol-1,3-di(met)acrilato, butanodiol-1,2-di(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, feniletil-(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, etiltriglicol(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, butanodiol-1,4-di(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato, etanodiol-1,2-di(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, trimetilciclohexil(met)acrilato, 2-hidroxiethyl(met)acrilato, diciclopenteniloxietil(met)acrilato y/o triciclopentadienildi(met)acrilato, bisfenol-A-(met)acrilato, novolacepoxidi(met)acrilato, di-[(met)acriloil-maleoil]-triciclo-5.2.1.0.2.6-decano, diciclopenteniloxietilcrotonato, 3-(met)acriloil-oximetil-triciclo-5.2.1.0.2.6-decano, 3-(met)ciclopentadienil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato y decalil-2-(met)acrilato.

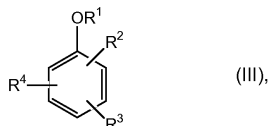
Básicamente pueden usarse también otros compuestos comunes que pueden formar polímeros por radicales, solos o en mezcla con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estirenos con grupo alquilo, como tert-butilestireno, divinilbenceno y compuestos de alilo.

En otra forma preferida de realización de la invención, la composición contiene otros compuestos con grupo funcional epóxido, como diluyentes de reactivos para las resinas de epóxido, para ajustar su viscosidad en caso de ser necesario. Estos son añadidos convenientemente a las resinas (a-2) de epóxido.

Como diluyentes de reactivos encuentran aplicación glicidiléteres de polialcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, como monoglicidiléteres, por ejemplo o-cresilglicidiléter, y/o en particular glicidiléteres con una funcionalidad epóxido de por lo menos 2, como 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE), ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter y/o en particular triglicidiléter o glicidiléteres superiores, por ejemplo glicerintriglicidiléter, pentaeritritoltetraglicidiléter o trimetilolpropanotriglicidiléter (TMPTGE), o además mezclas de dos o más de estos diluyentes de reactivos, preferiblemente triglicidiléter, de modo particularmente preferido como mezcla de 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE) y trimetilolpropanotriglicidiléter (TMPTGE).

La reacción de la resina (a-2) de epóxido puede ser acelerada mediante adición de compuestos adecuados. Tales compuestos son conocidos por los expertos. Por ejemplo se alude a las resinas de novolac descritas en el documento WO 99/29757 A1, que han probado ser particularmente ventajosas como aceleradores. En esta relación se hace referencia al documento WO 99/29757, cuyo contenido es incorporado aquí en este documento.

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, el acelerador comprende además un aminofenol o un éter de él, el cual como acelerador exhibe por lo menos un grupo amino terciario, dado el caso junto con un grupo amino primario y/o secundario. El acelerador es elegido preferiblemente de entre compuestos de la fórmula general (III),



5

en la cual R¹ es hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₅ lineal o ramificado, R² es (CH₂)_nNR⁵R⁶- o NH(CH₂)_nNR⁵R⁶-, en la cual R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro son un radical alquilo C₁-C₁₅ lineal o ramificado y n = 0 o 1, R³ y R⁴ independientemente uno de otro son hidrógeno, (CH₂)_nNR⁷R⁸ o NH(CH₂)_nNR⁷R⁸, R⁷ y R⁸ independientemente uno de otro son hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₅ lineal o ramificado y n = 0 o 1.

10 R¹ es preferiblemente en hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₅, en particular un radical alquilo C₁-C₁₅ lineal, más preferido metilo o etilo y con máxima preferencia metilo.

Preferiblemente, el fenol de la fórmula (I) está sustituido en las posiciones 2, 4 y 6, es decir los sustituyentes R², R³ y R⁴ están en las posiciones 2, 4 y 6.

15 Para el caso en que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ sean radicales alquilo, de modo preferido estos son un radical alquilo C₁-C₅, más preferido metilo o etilo y con máxima preferencia metilo.

Como aceleradores pueden usarse bien sea un compuesto o una mezcla de por lo menos dos compuestos de la fórmula (I).

Preferiblemente, el acelerador es elegido de entre 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, bis(dimetilaminometil)fenol y 2,4,6-tris(dimetilamino)fenol. Con la máxima preferencia el acelerador es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

20 Preferiblemente, el acelerador para la reacción de la resina (a-2) de epóxido con una amina está separado de la resina de epóxido, de modo que inhibe la reacción.

25 Como inhibidores tanto para la estabilidad al almacenamiento del compuesto (a-1) curable por radicales y con ello del componente (A) de resina, como también para el ajuste del tiempo de formación de gel, son adecuados los compuestos que pueden formar polímeros por radicales, compuestos no fenólicos, como radicales estables y/o o fenotiazinas, usados comúnmente como inhibidores, como es conocido por los expertos. Los inhibidores fenólicos, como encuentran por demás aplicación comúnmente en composiciones de resina curables por radicales, no pueden ser usados aquí, en particular cuando como componente de acelerador se usa una sal de cobre divalente, puesto que los inhibidores reaccionan con la sal de cobre. Esto puede repercutir de manera desventajosa sobre la estabilidad al almacenamiento y el tiempo de formación de gel.

30 Como inhibidores eficaces no fenólicos o anaerobios, es decir en contraste con los inhibidores fenólicos también sin oxígeno, entran en consideración preferiblemente fenotiazinas, como fenotiazina y/o derivados o combinaciones de ellas, o radicales orgánicos estables, como radicales galvinoxilo y N-oxilo.

35 Como radicales N-oxilo pueden usarse por ejemplo aquellos que se describen en el documento DE 199 56 509 A1. Pueden elegirse radicales N-oxilo estables adecuados (radicales nitroxilo) de entre 1-oxilo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxilo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (así mismo denominado como TEMPOL), 1-oxilo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (así mismo denominada como TEMPON), 1-oxilo-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (así mismo denominada como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxilo-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxilo-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (así mismo denominada como 3-Carboxi-PROXILO), aluminio-N-nitrosufenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina. Además son compuestos de N-oxilo adecuados las oximas, como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, aceton-o-(benciloxicarbonil)oxima, o radicales indolin-nitróxido, como 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1h-indol-1-oxilonitróxido, o radicales nitróxido β-fosforilados, como 1-(dietoxifosfinil)-2,2-dimetilpropil-1,1-dimetilmetil-nitróxido, y similares.

40 Además, pueden usarse como inhibidores compuestos de pirimidinol o piridinol sustituidos en posición para respecto al grupo hidroxilo, como se describen en el documento no divulgado DE 10 2011 077 248 B1.

45 Dependiendo de las propiedades deseadas de las composiciones de resina, los inhibidores pueden ser usados solos o como combinación de dos o varios de ellos. La combinación de inhibidores fenólicos y no fenólicos hace posible al respecto un efecto sinérgico, como muestra también el ajuste de un ajuste esencialmente libre de deriva, del tiempo de gelificación de la formulación de resina de reacción.

De modo conveniente, los inhibidores se añaden el componente (A) de resina.

En una forma de realización, la composición de resina de reacción puede contener adicionalmente un mediador de adherencia. Mediante el uso de un mediador de adherencia mejora el entrecruzamiento de la pared del agujero de perforación con la masa de tarugo, de modo que se eleva la adherencia en el estado curado. Esto es importante para el uso de las masas de tarugo de dos componentes, por ejemplo en agujeros de perforación realizados con diamante y eleva el valor de carga. Los mediadores de adherencia adecuados son elegidos de entre el grupo de los silanos, que son funcionalizados con otros grupos orgánicos reactivos y pueden estar incorporados en la red de polímero, como en 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano, n-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-fenil-3-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, en los que se prefiere 3-aminopropiltriethoxisilano. Respecto a esto, se hace referencia y se remite a los documentos DE200910059210 y DE201010015981, cuyo contenido es incorporado aquí en el documento.

La composición de resina de reacción puede contener además ingredientes inorgánicos, como materiales de relleno y/u otros aditivos, en los que los ingredientes pueden ser añadidos al componente (A) de resina y/o al componente (H) de curado.

Como materiales de relleno encuentran aplicación los materiales de relleno corrientes, preferiblemente materiales de relleno minerales o similares a los minerales, como cuarzo, vidrio, arena, arena de cuarzo, harina de cuarzo, porcelana, corindón, cerámica, talco, ácido silícico (por ejemplo ácido silícico pirógeno), silicatos, arcilla, dióxido de titanio, tiza, sulfato de bario, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, materiales poliméricos de relleno, como duroplastos, materiales de relleno curables de modo hidráulico, como yeso, cal viva o cemento (por ejemplo cemento de arcilla o cemento Portland), metales, como aluminio, hollín, además madera, fibras orgánicas o minerales o similares, o mezclas de dos o más de ellas, que pueden ser añadidas como polvo, en forma de gránulos o en forma de cuerpos moldeados. Los materiales de relleno pueden estar presentes en cualquier forma, por ejemplo como polvo o harina, o como cuerpos moldeados en forma de cilindros, anillos, esferas, plaquetas, barras, sillas o cristales, o además en forma de fibras (materiales de relleno fibrilares), y las correspondientes partículas base tienen preferiblemente un diámetro máximo de 10 mm. Sin embargo, preferiblemente y con claro efecto de refuerzo actúan los materiales inertes, globulares (en forma de esfera).

Otros aditivos imaginables posibles son además agentes de tixotropía, como dado el caso ácido silícico pirógeno orgánico con tratamiento posterior, bentonita, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes, como ésteres de ácido ftálico o sebáico, estabilizantes, agentes antiestáticos, agentes espesantes, agentes que dan flexibilidad, catalizadores de curado, agentes auxiliares de reología, humectantes, aditivos que dan color, como colorantes o en particular pigmentos, por ejemplo para la coloración diferencial de los componentes para el mejor control de su mezcla, o similares, o mezclas de dos o más de ellos. También pueden estar presentes agentes diluyentes no reactivos (solventes), como alquícetonas pequeñas, por ejemplo acetona, di- alquilo pequeño-alcano pequeño-ilamidas, como dimetilacetamida, alquilo pequeño bencenos, como xileno o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafina, agua o glicoles. Además, en la composición de resina de reacción pueden estar presentes captadores metálicos en forma de ácidos silícicos pirógenos con modificación superficial.

A este respecto, se hace referencia a los documentos WO 02/079341 y WO02/079293 así como WO 2011/128061 A1, cuyo contenido se incorpora aquí en este documento.

De acuerdo con la invención, los componentes de la composición de resina de reacción se disponen espacialmente de modo que el componente (A) de resina, que comprende el compuesto (a-1) que puede curar por radicales y el compuesto (a-2) que puede curar con una amina, el peróxido (h-1) de dialquilo y la amina (h-2), están presentes de manera separada uno de otro.

En una forma de realización de la invención, la composición de resina de reacción está presente como sistema de dos componentes. Al respecto, de modo conveniente la mezcla (B) aceleradora junto con el peróxido (h-1) de dialquilo y la amina (h-2) son almacenados en un componente, el componente de curado. De acuerdo con ello, el componente de resina está almacenado junto con el o bien los diluyente(s) de reactivos, el inhibidor y el agente reductor, en tanto se añadan estos componentes, en otro componente separado, el componente de resina. Con ello, por un lado se impide que el curado del componente de resina comience ya en el almacenamiento.

De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, la composición de resina de reacción está contenida en un cartucho, un envase, cápsula, bolsa de lámina, los cuales comprenden dos o más cámaras que están separadas una de otra y en las cuales están contenidos de manera separada uno de otro el componente de resina y el componente de curado o el componente de resina y el por lo menos un peróxido de dialquilo o bien la por lo menos una amina, de modo que se inhibe la reacción.

5 La composición de resina de reacción de acuerdo con la invención encuentra uso sobre todo en el campo de la construcción, por ejemplo para el mantenimiento de hormigón, como hormigón polimérico, como masa de recubrimiento sobre base de resina plástica o como marcación callejera que cura en frío. De modo particular son adecuadas para la fijación química de elementos de anclaje, como anclas, barras de refuerzo para concreto, tornillos y similares, en uso de agujeros de perforación, en particular en agujeros de perforación en diferentes fondos, en particular fondos minerales, como, aquellos en la base de hormigón, hormigón poroso, enladrillado, piedra caliza, arenisca, piedra natural y similares.

Otro objetivo de la invención es el uso de la composición de resina de reacción como aglutinante, en particular para la fijación de agentes de anclaje en orificios de perforación de diferentes bases y para la adherencia estructural.

10 La presente invención se refiere también al uso de la composición de resina de reacción definida anteriormente, para propósitos estructurales, que comprenden el curado de la composición mediante mezcla del componente (A) de resina con el componente (H) de curado o el componente (A) de resina con el por lo menos un peróxido (B) y la por lo menos una amina (C) del componente (H) de curado.

15 Con mayor preferencia se usa la composición de resina de reacción de acuerdo con invención para la fijación de varillas roscadas de anclaje, barras de refuerzo para concreto, casquillos roscados y tornillos en orificios de perforación en diferentes fondos, que comprende la mezcla del componente (A) de resina con el componente (H) de curado o el componente (A) de resina con el por lo menos un peróxido (B) y la por lo menos una amina (C) del componente (H) de curado, introducción de la mezcla en el agujero de perforación, introducción de las varillas roscadas de anclaje, las barras de refuerzo para concreto, los casquillos roscados y los tornillos en la mezcla en el orificio de perforación y curado de la mezcla.

20 La composición de resina de reacción de acuerdo con la invención cura preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C y con máxima preferencia en el intervalo de -10 a +60°C (denominado curado en frío).

25 Se ilustra en más detalle la invención mediante una serie de ejemplos y ejemplos de comparación. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no limita las formas de realización mostradas de manera específica en los ejemplos.

Ejemplos de realización

Ejemplos 1 a 7

30 Se preparó un componente de resina batiendo 19,38 g de un bisfenol A gliceroladimetacrilato, 51,61 g un bisfenol A-diglicidiléter, 12,85 g de 1,4-butanodioldimetacrilato, 16,16 g de glicidilmetacrilato, 0,04 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo y 65 ppm de metilhidroquinona, hasta dar una solución homogénea. en esta mezcla de resina se disuelven a +60°C en cada caso los aceleradores indicados en las cantidades indicadas en la tabla 1.

35 Para el componente de curado se disolvieron de manera homogénea 4,06 g de peróxido de dicumilo en 13,28 g de 1,5-diamino-2-metilpentano. Esta solución fue añadida a +25°C al componente de resina, se homogeneizó y en cada caso se determinó el tiempo de formación de gel ($t(25 \rightarrow 80^\circ\text{C})$) así como el tiempo hasta que se alcanzó la temperatura máxima ($t(25 \rightarrow T(\text{máx}))$).

40 La determinación de los tiempos de formación de gel ocurre con un dispositivo común en el mercado (medidor de tiempo de gel GELNORM®) a una temperatura de 25°C. Para ello se mezclan los componentes e inmediatamente después de la mezcla se acondiciona la temperatura en el baño de silicio a 25°C y se mide la temperatura de la muestra. Al respecto, la muestra se encuentra en sí misma en un tubo de ensayo, que es colocado para el ajuste de temperatura en una chaqueta de aire sumergida en el baño de silicio.

Se realiza una gráfica de la temperatura contra el tiempo. La valoración ocurre de acuerdo con DIN16945, hoja1 y DIN 16916. El tiempo de formación de gel es el tiempo en el cual se alcanza un aumento de temperatura de 25°C a 80°C ($t(25 \rightarrow 80^\circ\text{C})$).

45 En la tabla 1 se citan los resultados de las determinaciones del tiempo de formación de gel.

50 A partir de la tabla 1 es evidente que las composiciones de resina de reacción de acuerdo con invención exhiben tiempos de formación de gel entre 25 y 78 minutos y que curan completamente también dentro de aproximadamente 30 a 85 minutos. Las temperaturas máximas ($T(\text{máx})$) determinadas dejan concluir que tanto la fracción de epoxi-amina como también la fracción curable por radicales, curaron. Esto conduce a buenas propiedades mecánicas y con ello a la conveniencia como aglutinante en composiciones de resina de reacción rellenas con compuestos inorgánicos.

Ejemplos de comparación

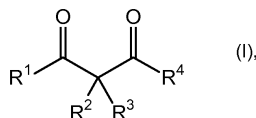
5 Como comparación se omitieron en la composición el acelerador y el agente reductor correspondientes a los ejemplos 1 a 7. Al respecto, se observó que los tiempos de formación de gel (25 → 80°C) aumentaron claramente por encima de 90 minutos y las temperaturas máximas cayeron claramente por debajo de 100°C. Esto conduce a propiedades mecánicas insuficientes ("polímeros blandos") y sugiere que aquí sólo curó la fracción epoxi-amina, mientras la polimerización por radicales tuvo lugar sólo de manera insuficiente o no ocurrió.

Tabla 1: composición de la mezcla de acelerador, tiempo de formación de gel y temperaturas máximas

Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7
Resina		100						
Acelerador 1 (b-1)	Octoato de Cu(II)		1,00	1,00	2,50	1,00	1,00	
	TIB-KAT808 ¹⁾							1,00
	CuCl·DABCO ²⁾	1,00						
Acelerador 2 (b-2)	AAEMA ³⁾	5,00	5,00		5,00	5,00	5,00	5,00
	ABL ⁴⁾		5,00	5,00				
Acelerador 3 (b-3)	VP0132 ⁵⁾	1,00	1,00	1,00	2,50	1,00		
	AB106355 ⁶⁾						1,00	
t (25 → 80°C)	min	33	25	34	38	49	78	75
t (25 → T(máx))	min	38	29	36	41	56	85	80
T (máx)	°C	175	155	170	160	151	114	135
¹⁾ Solución de naftenato de Cu(II) en aguarrás (Compañía TIB Chemicals AG) ²⁾ CuCl·1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (Compañía Sigma Aldrich) ³⁾ 2-(Acetoacetoxi)etilmetacrilato ⁴⁾ α-acetilbutirolactona ⁵⁾ sal de vanadio (V) de un éster ha sido de ácido fosfórico, en solución (Compañía OMG Borchers GmbH) ⁶⁾ óxido de vanadio (IV) -bis(2,4-pentanodionato) (Compañía ABCR GmbH & Co. KG)								

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de reacción que comprende un componente (A) de resina, el cual contiene un compuesto (a-1) que puede formar polímeros por radicales, un compuesto (a-2) que puede reaccionar con una amina, y un compuesto (a-3) que forma puente con por lo menos dos funcionalidades reactivas, de las que una puede formar (co)polímeros por radicales y una puede reaccionar con una amina, y un componente (H) de curado que contiene por lo menos un peróxido (h-1) de dialquilo y por lo menos una amina (h-2), en la que el componente (A) de resina y el componente (H) de curado o el componente (A) de resina y el por lo menos un peróxido (h-1) de dialquilo y la por lo menos una amina (h-2) del componente (H) de curado están separados espacialmente uno de otro, para impedir una reacción antes de la mezcla de estos componentes, caracterizada porque el componente (H) de curado contiene además una mezcla (B) de acelerador, que comprende un compuesto (b-1) de cobre y un compuesto (b-2) de 1,3-dicarbonilo, con la condición de que el componente (A) de resina contenga además un agente (R) reductor, cuando el compuesto (b-1) de cobre es di o polivalente.
2. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el agente (R) reductor es elegido de entre el grupo que consiste en metales que son elegidos de entre Cu, Zn y Fe, ácido ascórbico, ascorbatos, ácido ascórbico-6-palmitato, ácido ascórbico-6-estearato, sales de estaño(II), pirocatecol y derivados de ellos, hidroquinona o, dado el caso derivados sustituidos de ellos y sales de hierro (II).
3. Composición de resina de reacción de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el compuesto (b-1) de cobre es una sal de cobre divalente o una sal de cobre monovalente estable a la oxidación.
4. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque el compuesto (b-1) de cobre es un carboxilato de cobre (II).
5. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el compuesto (b-2) de 1,3-dicarbonilo es un compuesto de la fórmula general (I)



en la cual

- 25 R^1 y R^4 representan independientemente uno de otro un radical orgánico con n valencias;
- R^2 y R^3 representan independientemente uno de otro hidrógeno o un radical orgánico con n valencias;
- o R^2 con R^3 o R^3 con R^4 forman también un anillo, que dado el caso comprende heteroátomos en o sobre el anillo;
- o R^1 y R^4 representan independientemente uno de otro $-\text{OR}^5$, en la que R^5 representa un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo dado el caso sustituido, o R^5 forma conjuntamente con R^3 un anillo, el cual dado el caso exhibe otros heteroátomos en o sobre el anillo.
- 30 6. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la mezcla (B) de acelerador comprende además un compuesto (b-3) de vanadio.
7. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el compuesto (b-3) de vanadio es un compuesto de vanadio (IV) o un compuesto de vanadio (V).
- 35 8. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el compuesto (a-1) que puede formar polímeros por radicales, es una resina insaturada de poliéster, una resina de éster de vinilo y/o una resina de éster de vinilo-uretano.
9. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el compuesto (a-2), que puede reaccionar con una amina, es una resina con grupo funcional epóxido.
- 40 10. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el compuesto (a-3) que forma puente contiene una funcionalidad curable por radicales, elegida de entre una funcionalidad acrilato, metacrilato, vinileter-, viniléster y aliléter, y una funcionalidad que pueden reaccionar con una amina elegida de entre una funcionalidad isocianato, epóxido, carbonato cíclico, acetoacetoxi y oxalamida.
- 45 11. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque la funcionalidad que puede formar (co)polímeros por radicales del compuesto (a-3) que forma puente, es una funcionalidad metacrilato y la funcionalidad que reacciona con una amina es una funcionalidad epóxido.

12. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el peróxido de (h-1) dialquilo es elegido de entre el grupo que consiste en peróxido de dicumilo, peróxido de tert-butilcumilo, 1,3- o 1,4-bis(tert-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxil)hexin(3), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxil)hexano y peróxido de di-tert-butilo.
- 5 13. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la amina (h-2) es elegida de entre el grupo que consiste en aminas alifáticas, preferiblemente aminas alifáticas primarias y/o secundarias, poliaminas alifáticas y aralifáticas.
14. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición contiene además un inhibidor (I) no fenólico.
- 10 15. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada porque el inhibidor (I) no fenólico es un radical N-oxilo estable.
16. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente (A) de resina comprende además un diluyente de reactivos.
- 15 17. Composición de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada porque por lo menos una parte del diluyente de reactivos puede formar (co)polímeros por radicales y/o reaccionar con una amina.
18. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente (A) de resina y/o el componente (H) de curado contiene por lo menos un material inorgánico de relleno que es elegido de entre el grupo que consiste en cuarzo, vidrio, corindón, porcelana, loza, espato ligero, barita, yeso, talco, tiza o mezclas de ellos, en la que este material de relleno puede estar presente en forma de arenas, harinas o cuerpos moldeados, en particular en forma de fibras o esferas.
- 20 19. Composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque puede estar contenida en un cartucho, un envase, una cápsula, una bolsa de lámina, que comprende dos o más cámaras que están separadas una de otra y en las cuales el componente (A) de resina y el componente (H) de curado o el componente (A) de resina y el por lo menos un peróxido (h-1) de dialquilo y la por lo menos una amina (h-2) del componente (H) de curado están contenidos separados uno de otro, para impedir una reacción.
- 25 20. Uso de una composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 para propósitos estructurales, que comprende el curado de la composición mediante mezcla del componente (A) de resina con el componente (H) de curado o el componente (A) de resina con el por lo menos un peróxido (h-1) de dialquilo y la por lo menos una amina (h-2) del componente de (H) curado.
- 30 21. Uso de acuerdo con la reivindicación 20 para la fijación de varillas roscadas de anclaje, barras de refuerzo, casquillos roscados o tornillos en orificios de perforación en cualquier fondo, incluyendo la mezcla del componente (A) de resina con el componente (H) de curado o el componente (A) de resina con el por lo menos un peróxido (h-1) de dialquilo y la por lo menos una amina (h-2) del componente (H) de curado; la introducción de esta mezcla en el orificio de perforación; la introducción de las varillas roscadas de anclaje, barras de refuerzo, casquillos roscados o tornillos en la mezcla y el curado de esta mezcla.
- 35 22. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 y 21, caracterizado porque el curado es ejecutado a una temperatura en el intervalo de -20 a +200°C, preferiblemente en el intervalo de -20 a +100°C y con máxima preferencia en el intervalo de -10 a +60°C.
- 40 23. Objetos estructurales curados, obtenidos mediante curado de la composición de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 u obtenidos mediante uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 22.