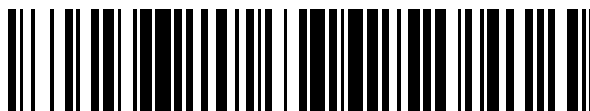


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 904**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/16** (2006.01)

**C08G 59/17** (2006.01)

**C08G 59/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/EP2013/074234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13794888 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2922889**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de resinas modificadas de epoxi(met)acrilato y su uso**

30 Prioridad:

**23.11.2012 DE 102012221441**

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

**10.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAEFKE, GERALD;  
BÜRGEL, THOMAS y  
LEITNER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 636 904 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

Procedimiento para la preparación de resinas modificadas de epoxi(met)acrilato y su uso

La invención se refiere al uso de epoxi(met)acrilatos modificados como aglutinantes curables por radicales.

5 De acuerdo con el estado de la técnica, se obtienen epoxi(met)acrilatos mediante adición nucleofílica regioselectiva, que abre anillo de ácido acrílico o metacrílico a compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido, por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, en presencia de catalizadores básicos adecuados, por ejemplo compuestos heteroaromáticos de nitrógeno (por ejemplo DE-p-4004091). Al respecto, se obtienen monómeros utilizables directamente sin tratamiento posterior y polimerizables mediante iniciadores por radicales.

10 Son desventajas de los aglutinantes a base de estos monómeros para el uso en masas de mortero para la fijación química, sus relativamente bajas cargas de unión, el bajo entrecruzamiento, el fuerte encogimiento así como la inhibición del curado superficial por oxígeno. Además, es una desventaja el elevado contenido de enlaces dobles residuales después de la polimerización que da entrecruzamiento, por el cual no pueden alcanzarse elevadas cargas de unión.

15 En consecuencia, en sistemas de fijación química con un aglutinante a base de epoxi(met)acrilatos, se añaden otros compuestos que contrarresten las desventajas mencionadas. Para alcanzar elevadas cargas de unión así como un buen entrecruzamiento tridimensional, se usan monómeros copolimerizables que exhiben dos grupos terminales polimerizables por radicales o un grupo terminal polimerizable por radicales y un grupo terminal polar, como un grupo hidroxilo. Para ello, frecuentemente se usan hidroxialquil(met)acrilatos. Sin embargo, estos tienen como desventaja que algunos representantes son peligrosos para la salud y por ello están sujetos a etiquetado, como el hidroxipropilmetacrilato (HPMA) frecuentemente usado, que tiene que ser caracterizado como irritante. Esto conduce a que los sistemas de resina de reacción que contienen estos compuestos en una determinada cantidad, sean así mismo sometidos a etiquetado.

25 Otra aproximación tiene como objetivo la reducción de grupos hidroxilo libres y con ello la reducción de grupos hidrofílicos. Para la modificación del producto de adición de bisfenol-A-diglicidiléter y ácido metacrílico, llamado Bis-GMA, se hicieron reaccionar sus grupos hidroxilo con ácido metacrílico (US 43 57 456), cloruro de ácido metacrílico (US 37 21 644), lactonas (DE 33 34 329), anhídrido succínico (DE-P-2610146) o con diisocianatos (US 36 29 187). Sin embargo, para estas reacciones se requieren prolongados tiempos de reacción y temperaturas relativamente altas, con lo cual es extremadamente alto el peligro de una polimerización prematura del Bis-GMA durante la modificación. Puesto que de manera ya conocida, el polímero de red del Bis-GMA no modificado exhibe un contenido relativamente alto de enlaces dobles residuales, otros enlaces dobles en la molécula, como se sugiere en el documento US 43 57 456 y US 37 21 644, son más bien desventajas.

35 A partir del documento EP 0 632 079 A1 se conocen epoxiacrilatos de alto peso molecular así como novedosos epoxiacrilatos de alto peso molecular que contienen grupos carboxilo, procedimientos para su preparación, el uso de estos acrilato en formulaciones fotorresistentes y la aplicación de esas formulaciones sobre todo en el campo de las placas conductoras y las placas impresas. A partir del documento JP 2002 275237 A se conoce además un compuesto que cura por radiación, de la reacción entre un epoxi(met)acrilato y un anhídrido de ácido carboxílico, para el recubrimiento de componentes electrónicos, en particular como reserva de soldadura. En ninguno de los documentos se menciona el uso para sistemas de fijación química. En la reacción de Bis-GMA con lactonas o del dibenzoato de bisfenol-A-diglicidiléter con glicidil(met)acrilato, se forman nuevamente grupos hidroxilo, es decir la característica hidrofílica de la molécula permanece sin modificación.

40 Es una desventaja de la modificación además, que de acuerdo con el documento DE 4109048 A1 por reacción de los dos grupos hidroxilo del Bis-GMA con compuestos difuncionales, como anhídrido succínico, surgen productos de poliadición, lo cual conduce a un fuerte aumento de la viscosidad del epoxi(met)acrilato modificado y con ello a complicación ante un nuevo procesamiento.

45 Por ello, existe necesidad de un procedimiento sencillo, en el cual no se requiera ninguna purificación o separación del producto final, de modo que pueda usarse directamente la carga de reacción, y el cual no ocurra ninguna polimerización prematura de los reactivos o productos.

50 Es objetivo de la invención el suministro de un procedimiento para la preparación de productos modificados de adición de ácido acrílico o ácido metacrílico a compuestos orgánicos que exhiben grupo epóxido, el cual sea de fácil ejecución y control.

De acuerdo con la invención, el objetivo es logrado mediante el uso de una resina de epoxi(met)acrilato como aglutinante en mezclas de resina curables por radicales, y composiciones de mortero de resina de reacción que contienen esta mezcla de resina, en particular para la fijación química, en el que se prepara la resina de epoxi(met)acrilato mediante un procedimiento para la preparación de epoxi(met)acrilatos modificados, en el cual

reaccionan compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido con ácido (met)acrílico y una vez ha reaccionado por lo menos 80% de los grupos epóxido, el producto reacciona con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado. En consecuencia, la preparación de los epoxi(met)acrilatos modificados ocurre en una reacción de dos etapas en un reactor, de la cual resulta un producto estable al almacenamiento y utilizable directamente para todos los ámbitos de aplicación.

Para el mejor entendimiento de la invención, se estiman útiles las siguientes aclaraciones de la terminología usada aquí. En el sentido de la invención:

- 5
  - 10
  - 15
  - 20
  - 25
  - 30
  - 35
  - 40
  - 45
- "Resina base" significa el compuesto puro curable o que hace curar, el cual por sí mismo o con agentes de reacción como agentes de curado, aceleradores y similares (no contenidos en la resina base), cura por polimerización; los compuestos curables pueden ser monómeros, dímeros, oligómeros y prepolímeros;
  - "concentrado de resina" significa el producto de la preparación de la resina base después de la síntesis (sin aislamiento de la resina base), el cual puede contener diluyente de reactivos, estabilizantes y catalizadores;
  - "mezcla de resina" significa una mezcla del concentrado de resina y aceleradores así como estabilizantes y dado el caso otros diluyentes de reactivos; este concepto es usado con el mismo significado que el concepto de "aglutinante orgánico";
  - "mortero de resina de reacción" significa una mezcla de mezcla de resina y agregados inorgánicos; para ello se usa con el mismo significado del concepto de "componente A";
  - "agentes de curado" significa sustancias que causan la polimerización (el curado) de la resina base;
  - "curador" significa una mezcla de agente de curado y aditivos orgánicos y/o inorgánicos;
  - "acelerador" significa compuesto con capacidad para acelerar la reacción de polimerización (curado), que sirve para acelerar la formación del iniciador por radicales;
  - "inhibidor de polimerización" significa un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (curado), que sirve una vez para evitar la reacción de polimerización y con ello una polimerización prematura indeseada del compuesto polimerizable por radicales durante el almacenamiento, en el que estos compuestos son usados comúnmente en cantidades tan bajas, que no influyen en el tiempo de formación de gel; por otro lado, el iniciador de polimerización sirve para retardar la reacción de polimerización inmediatamente después de la adición del agente de curado, en la que los compuestos son usados comúnmente en tales cantidades que se influye en el tiempo de formación de gel;
  - "diluyente de reactivos" significa resina base líquida o de baja viscosidad, que diluye otra resina base, el concentrado de resina o la mezcla de resina y mediante ello imparte la viscosidad necesaria para su aplicación, contiene grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina base y para la polimerización (curado) de modo predominante es componente de la masa curada (mortero); también denominado monómero copolimerizable.
  - "tiempo de formación de gel" significa para resinas de poliéster o de vinilo saturadas, que usualmente curan con peróxido, 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 intervalo de tiempo en el cual la fluidez o viscosidad de la resina se encuentra aún en un intervalo tal que la resina de reacción o la masa de resina de reacción pueden ser aún procesadas o manipuladas de manera sencilla;
  - "masa de mortero" define una formulación que, aparte de la masa de resina de reacción, contiene otros materiales de relleno orgánicos o inorgánicos y que puede ser usado como tal directamente para la fijación química;
  - "(Met)acril.../...(met)acril...", significa que debieran estar incluidos tanto los compuestos de "Metacril.../...metacril..."- como también los de "Acril.../...acril...";
  - "Epoxi(met)acrilatos", significa derivados de resina de epóxido esencialmente libres de grupos epoxi, que exhiben grupos acrilato o metacrilato;
  - "masa equivalente de epóxido" significa la cantidad de resina de epóxido en [g], que posee un equivalente [Val] de funciones de epóxido y se calcula a partir de la masa molar M en [g/Mol] dividido por la funcionalidad f en [Val/Mol]; (EEW [g/Val]);
  - "masa equivalente de carboxilo" significa la cantidad de compuesto de carboxilo en [g], que posee un equivalente [Val] de funciones carboxilo y se calcula de la masa molar M en [g/Mol] dividida por la funcionalidad f en [Val/mol]; (COOHEW [g/Val]);

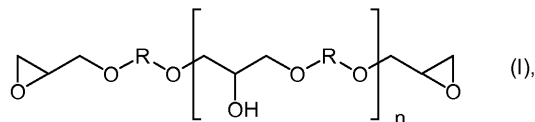
- "que cura en frío", significa que las mezclas de resina y mortero de resina de reacción pueden curar completamente a temperatura ambiente.

De modo conveniente, se usan como compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido, aquellos con un peso molecular que corresponde a promedio aritmético de la masa molar  $M_n$  en el intervalo de 129 a 2.400 g/mol y que en promedio contienen por lo menos uno, preferiblemente 1,5 a 2 grupos epóxido por molécula. De modo particular se prefieren los grupos epóxido del tipo de glicidiléter o glicidiléster, que son obtenidos mediante reacción de una epihalohidrina, en particular epiclorhidrina, con un compuesto de hidroxilo, compuesto de tiol o ácido carboxílico alifático o aromático mono- o multifuncional, o una mezcla de ellos. Los compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido obtenidos exhiben una masa equivalente de epóxido (EEW) preferiblemente en el intervalo de 87 a 1.600 g/Val, más preferiblemente en el intervalo de 160 a 800 g/Val y con máxima preferencia en el intervalo de 300 a 600 g/Val.

Son ejemplos, sin embargo no limitantes, de compuestos adecuados que exhiben grupos epóxido, poliglicidiléteres de fenoles polivalentes como por ejemplo catecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)propano (bisfenol-A), bis(4-hidroxi-fenil)metano (bisfenol F), 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S), 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, tris-(4-hidroxi-fenil)-metano, novolacas (es decir de productos de reacción de fenoles mono o polivalentes con aldehídos, en particular formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos), como resina de fenol-Novolak, resina de cresol-Novolak.

Además pueden mencionarse los siguientes ejemplos, que sin embargo no son limitantes: glicidiléteres de monoalcoholes, como por ejemplo n-butanol o 2-etilhexanol; o glicidiléteres de alcoholes polivalentes, como por ejemplo de 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, bencilalcohol, neopentilglicol, etilenglicol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, pentaeritritol y polietilenglicoles, triglicidilisocianurato; poliglicidiltoéteres de tioles polivalentes, como bismercaptometilbenceno; o glicidilésteres de ácidos monocarboxílicos como ácido versático; o glicidilésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos polivalentes, por ejemplo diglicidiléster de ácido ftálico, diglicidiléster de ácido isoftálico, diglicidiléster de ácido tereftálico, diglicidiléster de ácido tetrahidroftálico, diglicidiléster de ácido adípico y diglicidiléster de ácido hexahidroftálico.

Como compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido se prefieren particularmente diglicidiléteres de compuestos con dos hidroxilos, los cuales exhiben la fórmula general (I)



en la cual R es un grupo alifático o aromático sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo aromático, más preferiblemente un grupo aromático con 6 a 24 átomos de carbono y el valor medio para n es igual a 0 a 3. R es de modo particular preferiblemente un grupo del tipo bisfenol, como bisfenol A, bisfenol F o bisfenol S, o del tipo Novolak, en el que se prefiere de modo muy particular un grupo del tipo bisfenol. n es preferiblemente aproximadamente 0,1, aproximadamente 1 o aproximadamente 2. Al respecto, en el sentido de la presente invención se definen como monómeros los compuestos en los cuales  $n \sim 0,1$  y como polímeros los compuestos en los cuales  $n \sim 1$  o 2.

Las resinas de epoxi(met)acrilato son obtenidas en una primera etapa (i) mediante reacción de un compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con ácido acrílico o ácido metacrílico, de modo que necesariamente la resina exhibe en la cadena principal de la molécula, grupos acriloxi o grupos metacriloxi en el extremo de la molécula y grupos hidroxilo en la posición 2 respecto a los grupos acriloxi o metacriloxi formados (denominados a continuación también grupos  $\beta$ -hidroxilo). De modo conveniente, por equivalente de epóxido, se usan 0,7 a 1,2 equivalentes de ácido carboxílico de ácido (met)acrílico. Los compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido y los ácidos (met)acrílicos son usados al respecto preferiblemente en relaciones aproximadamente estequiométricas, es decir por equivalente de epóxido del compuesto orgánico, se usa aproximadamente un equivalente de ácido (met)acrílico.

La reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico ocurre de manera de por sí conocida mediante unión de los componentes.

La reacción ocurre en ausencia de solvente o en solventes adecuados. Son solventes adecuados por ejemplo solventes inertes, como butilacetato, tolueno, ciclohexano o mezclas de tales solventes, monómeros del tipo glicidiléster- o glicidiléter (diluyentes de reactivos del tipo I) o monómeros que pueden formar copolímeros (diluyentes de reactivos del tipo II), que son mencionados como ejemplo a continuación. Preferiblemente no se usa solvente, o en caso de ser necesario, se usan diluyentes de reactivos del tipo I o del tipo II, en los que se prefieren más los diluyentes de reactivos del tipo II. Los solventes inertes actúan como plastificantes en la resina o la composición curadas, de modo que su uso depende fuertemente de la aplicación de la masa o de la composición

curadas.

Son diluyentes de reactivos del tipo I alilglicidiléter, butilglicidiléter (BGE), 2-etilhexilglicidiléter, alquilglicidiléteres (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), trideciliglicidiléter, fenilglicidiléter (PGE), o-cresolglicidiléter (CGE), p-tert-butilglicidiléter, resorcinoldiglicidiléter (RDGE), 1,4-butandioldiglicidiléter (BDGE), 1,6-hexandioldiglicidiléter (HDGE), ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, neopentilglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, glicerintriglicidiléter, polipropilenglicidiléter así como aceites vegetales con epóxido como por ejemplo aceite de lino con epóxido y aceite de ricino con epóxido.

El compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido, el ácido (met)acrílico y dado el caso el solvente, son colocados previamente y mezclados a temperatura ambiente, en particular a 10°C a 40°C, en el recipiente de reacción, preferiblemente bajo agitación.

La reacción ocurre entonces a aproximadamente +80°C a +120°C. P referiblemente, en particular para compuestos con elevado peso molecular que exhiben grupos epóxido, se calienta la mezcla hasta esta temperatura tan rápidamente como sea posible, para impedir una adhesión de la mezcla al recipiente de reacción o al agitador. Preferiblemente el calentamiento ocurre en un intervalo de tiempo de 30 minutos a 3 horas, dependiendo de la cantidad presente, en el que dependiendo del peso molecular del compuesto que exhibe grupos epóxido, el intervalo de tiempo puede desviarse claramente de este intervalo de tiempo. Para elevados pesos moleculares, es conveniente un intervalo de tiempo más corto y para pesos moleculares bajos es posible un intervalo de tiempo mayor.

La reacción del compuesto que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico es ejecutada en presencia de aproximadamente 0,01 a 3 % en peso de catalizadores adecuados, referido al compuesto que exhibe grupos epóxido. Son catalizadores adecuados por ejemplo aminas, sales de amonio cuaternario, hidróxidos alcalinos, sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos, mercaptanos, sulfuros de dialquilo, compuestos de sulfonio, compuestos de fosfonio o fosfinas. Preferiblemente se usan sales de amonio cuaternario, como cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio y similares.

El catalizador es añadido a la mezcla junto con el ácido (met)acrílico, después de alcanzar la temperatura de reacción.

De modo alternativo, es posible colocar previamente en el recipiente de reacción el catalizador y el ácido (met)acrílico parcial o completamente como mezcla junto con los otros compuestos. Además, es posible colocar previamente en el recipiente de reacción el catalizador o el ácido (met)acrílico junto con los otros compuestos y agregar los otros componentes después de calentar hasta la temperatura de reacción.

Para impedir una polimerización prematura indeseada durante la totalidad del proceso de fabricación y durante el almacenamiento del producto de reacción, de los productos polimerizables de reacción y de los diluyentes de reactivos del tipo II dado el caso añadidos, se aconseja añadir ya antes de la reacción por lo menos 0,0005 a 0,2 % en peso, referido a la mezcla total de reacción, incluyendo posibles aditivos y sustancias auxiliares, de por lo menos un inhibidor adecuado de polimerización. El por lo menos un inhibidor de polimerización puede ser añadido sin embargo también durante o después de la reacción. En caso de ser necesario, el inhibidor de polimerización puede ser añadido en una cantidad de hasta 2 % en peso, preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, referida a la totalidad de la mezcla de reacción.

Como inhibidores de polimerización son adecuados los inhibidores de polimerización usados comúnmente para compuestos polimerizables por radicales, como son conocidos por los expertos.

Para la estabilización contra la polimerización prematura, las mezclas de resina y morteros de mezcla de resina contienen comúnmente inhibidores de polimerización, como hidroquinona, hidroquinonas sustituidas, por ejemplo 4-metoxifenol, fenotiazina, benzoquinona o tert-butilcatecol, como se describen por ejemplo en el documento EP 1935860 A1 o en el documento EP 0965619 A1, radicales nitroxilo estables, también denominados radicales N-oxilo, como piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo, como se describen por ejemplo en el documento DE 19531649 A1. De modo particularmente preferido, para la estabilización se usa 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (en lo sucesivo denominado como Tempol), que tiene como ventaja que con él puede ajustarse también el tiempo de gel.

Preferiblemente los inhibidores de polimerización son elegidos de entre compuestos fenólicos y compuestos no fenólicos, como radicales estables y/o fenotiazinas.

Como inhibidores fenólicos de polimerización, que frecuentemente son componentes de resinas de reacción comerciales que curan por radicales, entran en consideración fenoles, como 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2,4-di-tert-butilfenol, 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 4,4'-tiobis(3-metil-6-tert-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 6,6'-di-tert-butil-4,4'-bis(2,6-di-tert-butilfenol), 1,3,5-

5 trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-metilen-di-p-cresol, catecol y butilcatecol, como 4-tert-butilcatecol, 4,6-di-tert-butilcatecol, hidroquinonas, como hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, o mezclas de dos o más de ellas.

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

10 Los radicales N-oxilo estables adecuados (radicales nitroxilo) pueden ser elegidos de entre 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (así mismo denominado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (así mismo denominado como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (así mismo, denominado como 4-Carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (así mismo denominado como 3-Carboxi-PROXIL), N-nitrosufenilhidroxilamina de aluminio, dietilhidroxilamina, como se describen en el documento DE199 56 509. Además, son compuestos de N-oxilo  
15 adecuados las oximas, como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, acetón-o-(benciloxicarbonil)oxima y similares. Además, como inhibidores de polimerización pueden usarse compuestos de pirimidinol o de piridinol sustituidos en posición para respecto al grupo hidroxilo, como se describen en el documento DE 10 2011 077 248 B1 no publicado.

20 Dependiendo de las propiedades y el uso de la mezcla de resina deseados, los inhibidores de polimerización pueden ser usados solos o como combinación de dos o más de ellos. La combinación de los inhibidores de polimerización fenólicos y no fenólicos hace posible al respecto un efecto sinérgico, como muestra también el establecimiento de un ajuste esencialmente libre de desplazamiento del tiempo de formación de gel de la formulación de resina de reacción.

25 De modo conveniente, la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico continua hasta que por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90% y más preferiblemente por lo menos 95% de los grupos epóxido ha reaccionado.

El rendimiento de los grupos epóxido es determinado sobre la marcha de acuerdo con DIN 16945, durante la reacción mediante titulación de los grupos epóxido.

30 Las resinas modificadas de epoxi(met)acrilato son obtenidas mediante esterificación de una parte de los grupos  $\beta$ -hidroxilo del epoxi(met)acrilato formado por la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con ácido (met)acrílico, con el anhídrido de un ácido dicarboxílico  $C_3$ - $C_5$  saturado. El ácido dicarboxílico  $C_3$ - $C_5$  saturado es elegido de entre ácido propanodioico (también ácido malónico), ácido butanodioico (también ácido succínico) y ácido pentanodioico (también ácido glutárico). De acuerdo con la invención se prefiere el anhídrido succínico.

35 Se ha descubierto que la esterificación de los grupos  $\beta$ -hidroxilo ocurre completamente con los anhídridos sólo a las temperaturas elegidas de reacción. Los grupos ácido libres formados en la esterificación no reaccionan de nuevo a estas temperaturas o lo hacen solo en una baja extensión, que es despreciable. En el caso de los ácidos dicarboxílicos tienen que elegirse las temperaturas de reacción más elevadas, para alcanzar en general una esterificación. Estas son entonces sin embargo tan altas, que ya no se garantiza una reacción selectiva de solo uno de los grupos ácidos del ácido dicarboxílico y ambos grupos ácidos reaccionan por lo menos parcialmente y  
40 provocan en ese momento un entrecruzamiento indeseado.

Así mismo, la esterificación ocurre a aproximadamente +80 a +120°C, en la que el anhídrido es añadido directamente a la mezcla de reacción de la transformación del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico, sin aislar el producto que se forma. Por cada grupo  $\beta$ -hidroxilo del epoxi(met)acrilato formado en la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico, se usa 1 a 50 % molar  
45 (% molar / OH), preferiblemente 2 a 30 % molar y más preferiblemente 3 a 15 % molar (% molar / OH) de anhídrido de ácido dicarboxílico.

Después de la adición del anhídrido de ácido dicarboxílico, se mantiene la mezcla de reacción por un periodo de tiempo de seis horas, a la temperatura de reacción de +80°C a +120°C. Una vez terminada la reacción, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

50 Los productos de reacción fabricados como se describió anteriormente pueden ser usados sin la adición de solventes. Dado el caso, ellos pueden ser diluidos también con diluyentes de reactivos del tipo II, para ajustar la viscosidad deseada.

En los documentos EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1 se describen diluyentes adecuados de reactivos del tipo II. Preferiblemente, la mezcla de reacción contiene como diluyente de reactivos un éster de ácido (met)acrílico, en

los que de modo particular preferiblemente se eligen (met)acrilatos C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> alifáticos o aromáticos. Los ejemplos adecuados comprenden: hidroxipropil(met)acrilato, 1,2-etanodioldi(met)acrilato, 1,3-propanodioldi(met)acrilato, 1,3-butanodioldi(met)acrilato, 1,4-butanodioldi(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, fenetil(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, etiltriglicol(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, metoxipoli(met)acrilato, trimetilciclohexil(met)acrilato, 2-hidroxi(met)acrilato, dicitropenteno(met)acrilato y/o triciclopentadienil(met)acrilato, bisfenol-A(met)acrilato, Novolakepoxidi(met)acrilato, di-[(met)acrilato(maleoil)-triciclo-[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>]-decano, dicitropenteno(met)acrilato, 3-(met)acrilato(maleoil)-triciclo-[5.2.1.0.<sup>2,6</sup>]-decano, 3-(met)ciclopentadienil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato y decalil-2-(met)acrilato; PEG-di(met)acrilatos, como PEG200-di(met)acrilato, tetra(met)acrilato, solcetal(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, metoxietil(met)acrilato, tetra(met)acrilato, tert-butil(met)acrilato y norbornil(met)acrilato. Básicamente pueden usarse también otros compuestos comunes polimerizables por radicales, solos o en mezcla con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos con grupos alquilo, como tert-butilestireno, divinilbenceno y compuestos de alilo, en los que se prefieren los representantes de ellos no sujetos a etiquetado.

Los productos fabricados como se describió anteriormente representan sistemas valiosos curables por medio de sustancias adecuadas que suministran radicales, como (hidro)peróxidos, dado el caso en presencia de aceleradores.

Preferiblemente los productos fabricados como se describió anteriormente son usados como componentes aglutinantes para pegantes, adhesivos, agentes de sellado y agentes de recubrimiento. De modo particular, preferiblemente los productos fabricados de acuerdo con la invención son usados como aglutinantes para masas de mortero curables por radicales, en particular que curan en frío, para la fijación química.

Los morteros de resina de reacción son preparados por regla general, añadiendo a reactor y llevando a reacción los compuestos de partida requeridos para la fabricación de la resina básica, dado el caso junto con catalizadores y solventes, en particular diluyentes de reactivos. Una vez terminada la reacción y dado el caso ya al comienzo de la reacción se añaden a la mezcla de reacción inhibidores de polimerización para la estabilidad al almacenamiento, mediante lo cual se obtiene el denominado concentrado de resina. Al concentrado de resina se añaden frecuentemente aceleradores para el curado de la resina base, dado el caso otros inhibidores de polimerización que pueden ser iguales o diferentes al inhibidor de polimerización para la estabilidad al almacenamiento, para el ajuste del tiempo de formación de gel, y dado el caso otro solvente, en particular diluyente de reactivos, mediante lo cual se obtiene la mezcla de resina. Para el ajuste del tiempo de formación de gel y la reactividad pueden estar presentes adicionalmente 0,005 a 3 % en peso, preferiblemente 0,05 a 1 % en peso, referido a la mezcla de resina, de un inhibidor de polimerización. Para el ajuste de diferentes propiedades como la reología y la concentración de la resina base, a esta mezcla de resina pueden añadirse aditivos orgánicos y/o inorgánicos, mediante lo cual se obtiene el mortero de resina de reacción.

De acuerdo con ello, una mezcla preferida de resina contiene por lo menos una resina base, por lo menos un diluyente de reactivos, por lo menos un acelerador, por lo menos un inhibidor de polimerización. Un mortero de resina de reacción contiene, aparte de la mezcla de reacción ya descrita, agregados orgánicos y/o inorgánicos, en los que de modo particular se prefieren agregados inorgánicos.

La fabricación de las resinas de epoxi(met)acrilato para el uso de acuerdo con la invención, debería ser aclarada en más detalle con los siguientes ejemplos, sin ser por ello limitantes.

### Ejemplos de realización

A) síntesis de concentrado de resina

#### 45 Ejemplo 1 (resina de monómero, n ~ 0,1)

Se colocan previamente en el reactor completamente a temperatura ambiente 223 g de bisfenol-A-diglicidiléter (EEW (DIN 16945) de 182-192 g/Val, Epilox® A 19-03; resina de LEUNA GmbH), y se les añade 110 g de ácido metacrílico, 0,1 g de fenotiazina así como 2 g de bromuro de tetraetilamonio. Se calienta la mezcla de reacción por 30 minutos de manera lineal hasta aproximadamente 80°C y se mantiene por 20 horas a ésta temperatura.

50 El rendimiento de los grupos epóxido es determinado sobre la marcha durante la reacción mediante titulación de los grupos epóxido de acuerdo con DIN 16945.

Una vez se alcanza un rendimiento de por lo menos 97%, se añade anhídrido succínico 20 % molar / OH y se agita nuevamente a una temperatura de 80°C. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. De este modo se obtiene un concentrado de resina listo para el uso.

**Ejemplo 2 (resina polimérica, n ~ 1)**

Se colocan previamente en el reactor completamente a temperatura ambiente 273 g de bisfenol-A-diglicidiléter (EEW (DIN 16945) 300-340 g/Val, Epilox ® A 32-02; resina LEUNA GmbH) y se les añaden 88 g de PEG200-dimetacrilato, 79 g de ácido metacrílico, 0,1 g de fenotiazina así como 3 g de bromuro de tetraetilamonio. Se calienta la reacción durante 30 minutos de manera lineal hasta aproximadamente 80°C y se mantiene por 20 horas a ésta temperatura.

El rendimiento de los grupos epóxido es determinado sobre la marcha durante la reacción mediante titulación de los grupos epóxido de acuerdo con DIN 16945.

Una vez se alcanza un rendimiento de por lo menos 97%, se añade anhídrido succínico 10 % molar / OH y se agita a una temperatura de 80°C. Después de un tiempo de reacción de 6 horas se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. De este modo se obtiene un concentrado de resina listo para el uso.

**Ejemplo 3 (resina polimérica, n ~ 2)**

Se colocan previamente en el reactor completamente a temperatura ambiente 324 g de bisfenol-A-diglicidiléter (EEW (DIN 16945) 450-500 g/val, Epilox ® A 50-02; resina LEUNA GmbH) y se les añaden 97 g de PEG200-dimetacrilato, 63 g de ácido metacrílico, 0,04 g de fenotiazina, 0,08 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxilo así como 3 g de bromuro de tetraetilamonio. Se calienta la mezcla de reacción durante 30 minutos de manera lineal hasta aproximadamente 100°C y se mantiene por 5 horas a ésta temperatura.

El rendimiento de los grupos epóxido es determinado sobre la marcha durante la reacción mediante titulación de los grupos epóxido de acuerdo con DIN 16945.

Una vez se alcanza un rendimiento de por lo menos 97%, se agrega anhídrido succínico 10 % molar / OH y se agita a una temperatura de 100°C. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente. De este modo se obtiene un concentrado de resina listo para el uso.

**B) Mezclas de resina**

Para la fabricación de las mezclas de resina se mezclan los concentrados A a C de resina fabricados como se describió anteriormente en cada caso con PEG200DMA, 1,4-butandioldimetacrilato (BDDMA), tert-butilcatecol (tBBK) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (Tempol). En la siguiente tabla 1 se listan las cantidades usadas. A continuación, con una amina aromática se ajusta el tiempo de formación de gel de la respectiva mezcla de resina resultante, a aproximadamente 6 minutos.

Tabla 1: Cantidades de componentes para la fabricación de mezclas de resina

Componente	A1 / B1 / C1 (en cada caso n ~ 0,1)	A2 / B2 (en cada caso n ~ 1)	A3 / B3 / C3 (en cada caso n ~ 2)
	Cantidad [% en peso]		
Concentrado de	39,2	42,54	36,14
PEG200DMA	25,4	19,6	23,5
BDDMA	35,3	37,8	40,3
tBBK	0,05	0,04	0,04
Tempol	0,015	0,015	0,015

La determinación del tiempo de formación de gel ocurre con un dispositivo común en el mercado (GELNORM®-Gel Timer) a una temperatura de 25°C. Para ello, en cada caso se mezclan los componentes A y B en la relación de volumen 3:1 e inmediatamente después de la mezcla se atemperan a 25°C en el baño de silicona y se mide la temperatura de la muestra. Al respecto, la muestra en sí misma se encuentra en un tubo de ensayo, el cual es colocado en una chaqueta de aire sumergida en el baño de silicona, para la atemperación.

Se realiza una gráfica de la generación de calor de la muestra contra el tiempo. La evaluación ocurre de acuerdo con DIN16945, hoja 1 y DIN 16916. El tiempo de formación de gel es el tiempo, en el cual se alcanza un aumento de temperatura de 10K, aquí de 25°C a 35°C.

Se obtiene así una mezcla de resina estable al almacenamiento lista para el uso.



C) Mortero de resina de mezcla

Para la fabricación del mortero híbrido se mezclan las mezclas de resina con 30-45 partes en peso de arena de cuarzo, 15-25 partes en peso de cemento y 1-5 partes en peso de ácido silícico pirógeno en un aparato de disolución, hasta una masa de mortero homogénea.

5 D) Componente de curado

Para la fabricación del componente de curado se mezclan 13 g de peróxido de dibenzoilo, 23 g de agua, 1 g de ácido silícico pirógeno, 19 g de óxido de aluminio y 46 g de harina de cuarzo de una distribución adecuada de tamaño de grano, en el aparato de disolución, hasta una masa homogénea.

Determinación de las tensiones de falla de unión ( $\tau$ )

- 10 Para la determinación de la tensión de falla de unión de las masas curadas se usan vástagos roscados de ancla M12, que están clavados en perforaciones en hormigón con un diámetro de 14 mm y una profundidad de perforación de 72 mm, con la composición de mortero de resina de reacción de los ejemplos y ejemplos de comparación. Se determinan los promedios de carga de falla mediante extracción céntrica de los vástagos roscados de ancla. En cada caso se clavan tres vástagos roscados de ancla y después de un curado por 24h se determinan sus valores de carga. En la siguiente tabla 2 se listan las cargas de unión  $\tau$  determinadas así ( $N/mm^2$ ), como valor promedio.
- 15

Se probaron diferentes condiciones de perforación y/o condiciones de curado, como se lista a continuación.

Condición de	Observación
Referencia	Perforación bien limpia, hecha con martillo, curado a temperatura ambiente (+20°C)
-10°C	-10°C hueco de referencia, colocación y curado a una temperatura de fondo de -10°C
+40°C	+40°C hueco de referencia, colocación y curado a una temperatura de fondo de +40°C

Tabla 2: Cargas de unión ( $\tau$ ) de la resina BisGMA modificada

Ejemplos		1	2	3
		(n~0,1)	(n~1)	(n~2)
Cargas de unión $\tau$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Ref.	21,5±0,5	20,0±1,6	18,0±2,0
	-10°C	18,0±1,6	16,8±1,3	13,6±1,2
	+40°C	21,4±1,2	20,7±1,6	19,7±0,9

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de un epoxi(met)acrilato modificado obtenible mediante un procedimiento en el cual reaccionan compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido con ácido (met)acrílico en presencia de un catalizador adecuado y una vez ha reaccionado por lo menos 80% de los grupos epóxido, el producto reacciona parcialmente con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado, como aglutinante en mezclas de resina curables por radicales o en composiciones de mortero de resina de reacción curables por radicales.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido exhiben un promedio aritmético de masa molar  $M_n$  en el intervalo de 129 a 2.400 g/Mol.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque los compuestos orgánicos que exhiben grupos epóxido exhiben una masa equivalente de epóxido (EEW) en el intervalo de 87 a 1.600 g/Val.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque por equivalente de epóxido se usan 0,7 a 1,2 equivalentes de carboxilo de ácido (met)acrílico.
- 15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque por cada grupo  $\beta$ -hidroxilo de epoxi(met)acrilato formado en la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico, reacciona 1 a 50 % molar del anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico  $C_3$ - $C_5$ .
- 20 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico es ejecutada en presencia de un monómero copolimerizable.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del compuesto orgánico que exhibe grupos epóxido con el ácido (met)acrílico es ejecutada en presencia de un inhibidor de polimerización.