

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 047**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/3417** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2013 PCT/EP2013/057429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13156358**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2013 E 13715965 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2838949**

54 Título: **Radical indolin-nitróxido como estabilizante e inhibidor para resinas de reacción, resinas de reacción que lo contienen y su uso**

30 Prioridad:

**20.04.2012 DE 102012206554**

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

**21.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEITNER, MICHAEL y  
PFEIL, ARMIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 643 047 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

Radical indolin-nitróxido como estabilizante e inhibidor para resinas de reacción, resinas de reacción que lo contienen y su uso.

5 La presente invención se refiere al uso de un radical indolin-nitróxido estable, como estabilizante para mezclas de resina y mortero de resina de reacción, en cada caso a base de compuestos curables por radicales y/o como inhibidor para el ajuste del periodo útil de aplicación de mezclas de resina y morteros de resina de reacción. Además, la presente invención se refiere a una mezcla de resina de reacción estable al almacenamiento así como a un mortero de resina de reacción estable al almacenamiento, en cada caso a base de compuestos curables por radicales, así como su uso como aglutinante para la técnica de fijación química.

10 El uso de morteros de resina de reacción a base de compuestos curables por radicales, como aglutinante es conocido desde hace tiempo. En el ámbito de la técnica de fijación se ha establecido el uso de mezclas de resina como aglutinantes orgánicos para la técnica de fijación química, por ejemplo como masas para clavija. Al respecto, son masas de unión, que están confeccionadas como sistemas de varios componentes, en los que un componente, el componente A, contiene las mezclas de resina y el otro componente, el componente B, contiene el agente de curado. Como compuestos curables por radicales se usan frecuentemente, en particular para la técnica de fijación  
15 química, resinas de éster de vinilo y resinas de poliéster insaturado. Otros componentes comunes, como agregados orgánicos o inorgánicos, por ejemplo materiales de relleno, aceleradores, estabilizantes, inhibidores, agentes de tixotropía, agentes de flegmatización, espesantes y solventes incluyendo solventes para reactivos (diluyentes de reactivos) y colorantes, pueden estar presentes en uno y/o el otro componente. Mediante la mezcla de los dos  
20 componentes se inicia entonces mediante formación de radicales la reacción de curado, es decir la polimerización y la resina cura hasta dar durómeros.

Para una aplicación focalizada algunas veces es importante prolongar la reacción de polimerización tanto que después de la mezcla del componente de resina con el componente de curado, la mezcla permanezca con capacidad para ser trabajada aun un cierto tiempo, también denominado periodo útil de aplicación o tiempo de  
25 formación de gel, con lo cual por ejemplo la mezcla puede ser aplicada en un agujero de perforación y puede establecerse un tiempo de fijación, antes de que esta comience a curar (a polimerizar). Esto se alcanza mediante la adición de compuestos, los denominados inhibidores, que están en capacidad de captar los radicales que surgen en la mezcla de los dos componentes. Con ello, el periodo útil de aplicación ajustado para un sistema dado permanece estable también por un mayor periodo de tiempo, aun después de almacenamiento del componente de  
30 resina, no se permite que el efecto inhibidor durante el almacenamiento cambie, por ejemplo mediante autooxidación de los compuestos o mediante influencia lateral del sistema, con lo cual no ocurre ninguna modificación indeseada de las propiedades de curado de la mezcla.

Un efecto que puede tener repercusiones negativas en las propiedades de curado y las propiedades de la masa curada de mortero, es la inestabilidad de la resina o de la mezcla de resina por almacenamiento, la cual puede  
35 conducir a una formación de gel, es decir polimerización, parcial o total de la resina. Para impedir esto, se agregan a las mezclas de resina y/o los morteros de resina de reacción compuestos, los denominados estabilizantes, que deberían prevenir una polimerización prematura de la resina. Esto ocurre mediante la captura de los radicales que se forman.

Por ello, un compuesto puede ser bien sea sólo estabilizante o sólo inhibidor o ambos, es decir tanto estabilizante  
40 como también inhibidor. En el último, la acción depende esencialmente de la cantidad de compuesto usada. Una adición en bajas cantidades sirve en general como estabilizante y frecuentemente no es capaz de influir en el periodo útil de aplicación, mientras para una cantidad suficientemente grande del compuesto, aparte del efecto estabilizante también puede ser inhibidor o retardador. Para ello, para una mejor diferenciación, aquí se diferencia entre estabilizante e inhibidor.

45 Para que los compuestos sean adecuados como estabilizantes e inhibidores para mezclas de resina y mortero de resina de reacción, tienen que satisfacer estos diferentes criterios, como la influencia en el desempeño de la masa de resina curada así como el otorgamiento de estabilidad de almacenamiento bajo diferentes condiciones y la capacidad de ajuste del periodo útil de aplicación a una medida significativa predeterminada. Sin embargo, ninguno de los compuestos usados actualmente puede satisfacer los mencionados criterios bajo todas las condiciones  
50 (aplicaciones). Por ello, los compuestos son elegidos en función de los criterios deseados y el efecto deseado.

Para la estabilización contra la polimerización prematura, las mezclas de resina y mortero de resina de reacción contienen comúnmente estabilizantes, como hidroquinona, hidroquinonas sustituidas, fenotiazina, benzoquinona o  
55 tert-butilcatecol, como se describe por ejemplo en el documento EP 1935860 A1 o el documento EP 0965619 A1. Estos estabilizantes imparten al mortero de resina de reacción una estabilidad de almacenamiento de varios meses, sin embargo usualmente solo o en presencia de oxígeno disuelto en el mortero de resina de reacción. Si ocurre un almacenamiento en ausencia de aire, aún después de algunos días comienza la polimerización. Por esta razón,

hasta ahora los morteros de resina de reacción tuvieron que ser empacados de modo que ellos pudieran encontrarse con aire.

Por ejemplo, el documento DE 19531649 A1 describe la estabilización de morteros de resina de reacción a base de compuestos curables por radicales, contra la polimerización prematura bajo ausencia de aire, con radicales nítróxido estables, también denominados radicales N-óxido, es decir piperidinil-N-óxido y tetrahidropirrol-N-óxido. Por ello, frecuentemente para la estabilización actualmente se usa 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido (también denominado como Tempol), cuando el mortero de resina de reacción es almacenado en ausencia de aire. Al respecto, el Tempol tiene como ventaja que con él puede ajustarse también el periodo útil de aplicación.

Sin embargo, se ha observado que la estabilidad al almacenamiento de mezclas de resina y morteros de resina de reacción estabilizados con Tempol, que contienen ácidos o trazos de ácidos, es reducida frente a aquellas que no contienen o tienen escasas trazas de ácido o ácido. Además, para morteros de resina de reacción, que contienen trazas de ácidos o ácidos y cuyos periodos útiles de aplicación se ajustaron con Tempol a un valor determinado, se observó parcialmente una desviación del tiempo de formación de gel. En particular, mayores cantidades de ácido pueden repercutir de manera desventajosa en la estabilidad de almacenamiento y estabilidad del tiempo de formación de gel.

El objetivo de la invención consistió en preparar mezclas de resina y el mortero de resina de reacción que las contiene estables al almacenamiento, en cada caso a base de compuestos curables por radicales, que exhiban una estabilidad al almacenamiento suficientemente larga, en particular en empaques herméticos al aire, también en presencia de ácidos y cuyo periodo útil de aplicación pueda ser ajustado de manera confiable.

Este objetivo es logrado mediante el uso de un radical nítróxido con un armazón básico de indolin como estabilizante para mezclas de resina de reacción y mortero de resina de reacción que lo contiene y/o inhibidor para el ajuste de tiempo útil de aplicación de mezclas de resina y mortero de resina de reacción que lo contiene, en cada caso a base de compuestos curables por radicales

En el sentido de la invención, significan:

"resina base" el compuesto puro, que hace curar o es curable, que cura mediante polimerización por sí o con agentes de reacción como agentes de curado, aceleradores y similares (no presentes en la resina base); los compuestos curables pueden ser monómeros, dímeros, oligómeros y prepolímeros;

"compuesto curable por radicales", que el compuesto contiene grupos funcionales que forman polímeros mediante radicales;

"concentrado de resina" el producto para la fabricación de la resina base después de la síntesis (sin aislamiento de la resina base), que puede contener diluyente de reactivos, estabilizantes y catalizadores;

"mezcla de resina" una mezcla del concentrado de resina y aceleradores así como estabilizantes y dado el caso otros diluyentes de reactivos; este concepto es usado con significado equivalente al concepto "aglutinante orgánico";

"mortero de resina de reacción" una mezcla de mezcla de resina y agregados orgánicos y/o inorgánicos; aquí es usado con significado equivalente al concepto de "componente A";

"masa de resina de reacción" una mezcla lista para el procesamiento, que provoca curado, de un mortero de resina de reacción con el agente de curado o endurecedor necesarios; este concepto es usado con significado equivalente al concepto "masa de mortero";

"agente de curado" la sustancia que causa la polimerización (el curado) de la resina base;

"endurecedor" una mezcla de agente de curado, dado el caso agente de flegmatización, solvente(s) y dado el caso agregados orgánicos y/o inorgánicos; este concepto es usado con significado equivalente al concepto "componente B";

"diluyente de reactivos" resina base líquida o poco viscosa, que diluye la 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 en la polimerización (curado) de manera predominante se convierten en componente de la masa curada (mortero);

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

"estabilizante" un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (curado), que sirve para evitar durante el

almacenamiento la reacción de polimerización y con ello una indeseable polimerización prematura del compuesto que puede formar polímeros por radicales; estos compuestos son utilizados comúnmente en cantidades tan bajas, que no afectan el periodo útil de aplicación;

5 "inhibidor" así mismo un compuesto capaz de inhibir o retardar la reacción de polimerización (curado), que sirve para retardar la reacción de polimerización inmediatamente después de la adición del agente de curado; estos compuestos son usados comúnmente en tales cantidades que influyen en el periodo útil de aplicación;

"estabilidad al almacenamiento o estable al almacenamiento", que una mezcla de resina o un mortero de resina de reacción (sin adición de un agente de curado o un endurecedor) durante el almacenamiento no muestra un aumento de la viscosidad o una formación de gel;

10 "tiempo útil de aplicación" (también "tiempo de formación de gel") en general el intervalo máximo de tiempo, después de la mezcla, dentro del cual un sistema consistente en varios componentes debería ser procesado; de manera más exacta esto corresponde al intervalo de tiempo dentro del cual la temperatura de la masa de resina de reacción después de su fabricación, aumenta de +25°C a +35°C;

15 "desviación del tiempo de formación de gel" (para un determinado intervalo de tiempo elegido, por ejemplo 30 o 60 días), designa el fenómeno en que en el curado en otro instante diferente al instante estándar de referencia de curado, por ejemplo 24 horas después de la fabricación de la resina de reacción o de la masa de resina de reacción, el periodo útil de aplicación observado se desvía de aquel del momento de referencia.

Por regla general, los morteros de resina de reacción son fabricados colocando en un reactor los compuestos de partida necesarios para la fabricación de la resina base, dado el caso junto con catalizadores y solventes, en particular diluyentes de reactivos, y llevándolos a reacción mutua. Una vez terminada la reacción y dado el caso ya al comienzo de la reacción se añaden a la mezcla de reacción compuestos para la estabilidad al almacenamiento, los estabilizantes. Mediante ello se obtiene el denominado concentrado de resina. Al concentrado de resina se añaden dado el caso acelerador para el curado de la resina base y compuestos para el ajuste del periodo útil de aplicación, los inhibidores, y dado el caso otro solvente, en particular diluyente de reactivos, para obtener la mezcla de resina. Como se mencionó anteriormente, los compuestos para la estabilidad al almacenamiento (estabilizantes) pueden ser iguales o diferentes de los compuestos para el ajuste del periodo útil de aplicación (inhibidores). A esta mezcla de resina se añaden agregados inorgánicos para el ajuste de diferentes propiedades, como la reología y la concentración de la resina base, mediante lo cual se obtiene el mortero de resina de reacción. El mortero de resina de reacción es empacado para el almacenamiento, dependiendo de la aplicación concebida, en cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina, que dado el caso son herméticos al aire.

Con ello, una mezcla de resina contiene preferiblemente por lo menos un compuesto curable por radicales, diluyente de reactivos, acelerador, estabilizantes y dado el caso otros inhibidores, para el ajuste del periodo útil de aplicación y un mortero de resina de reacción, aparte de la mezcla de resina que se acaba de describir, agregados orgánicos y/o inorgánicos, en los que se prefieren de modo particular agregados inorgánicos, como se describen en detalle a continuación.

La invención basó su objetivo en preparar mezclas de resina y mortero de resina de reacción fabricado a partir de ellas, en particular aquellas con trazas de ácidos y/o agregados inorgánicos, con aumento en la estabilidad al almacenamiento, sin que tenga que ocurrir una costosa y cara purificación de los respectivos componentes, como como tal vez compuestos precursores, por ejemplo el metilendifenildiisocianato polimérico (pMDI), o el diluyente de reactivos.

Se ha encontrado que la estabilidad al almacenamiento de mezclas de resina y morteros de resina de reacción que las contienen, en particular aquellos que contienen trazas de ácido determinadas por la fabricación, puede ser claramente mejorada cuando como estabilizante se usa un radical nitróxido estable con un armazón de indolin. Mediante ello pueden fabricarse mezclas de resina y mortero de resina de reacción a base de compuestos curables por radicales, cuya estabilidad al almacenamiento es claramente mejor frente a aquellas estabilizadas con Tempol.

Es particularmente ventajoso del radical indolin-nitróxido usado, que con él puede ajustarse además el periodo útil de aplicación de una mezcla de resina y de un mortero de resina de reacción que la contiene, a un nivel predeterminado.

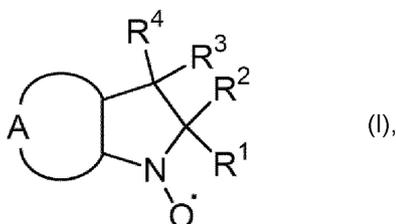
50 Concretamente, a partir del documento EP 1951772 A1 y el documento US 2008/274074 A1 se conoce por ejemplo el uso de radicales indolin-nitróxido como estabilizantes para monómeros insaturados o vinilaromáticos como etileno, para la polimerización o copolimerización de etileno controlada por radicales bajo presión elevada o ácido metacrílico o sus derivados, sin embargo, los monómeros o comonómeros insaturados o vinilaromáticos descritos no son sistemas complejos, que por un lado contienen moléculas más grandes que los compuestos curables por radicales y por otro lado están rellenos con recargas inorgánicas, que tienen reacción básica.

Para sistemas inorgánicos rellenos, como encuentran uso por ejemplo como masas para clavija para la fijación química de elementos de anclaje, se usan frecuentemente agregados inorgánicos, que tienen reacción fuertemente básica, por ejemplo cemento. Además no se procesan los compuestos curables por radicales, es decir se aíslan, sino que el concentrado de resina es usado para la fabricación de las mezclas de resina y el mortero de resina de reacción.

Los expertos saben que los aditivos presentes en el concentrado de resina así como los otros aditivos y materiales de relleno añadidos al concentrado de resina, pueden influir considerablemente en la estabilidad de la resina base, por consiguiente en la tendencia a la polimerización prematura sin adición de agente de curado durante el almacenamiento. Al respecto, los aditivos y materiales de relleno así como su concentración pueden causar un efecto diferencial, que no puede ser calculado. Por ello los sistemas tienen que ser evaluados nuevamente y sus propiedades ajustadas, cuando los componentes son intercambiados uno por otro, incluso cuando se espera una reactividad similar.

Un primer objetivo de la invención es el uso de un radical indol-nitróxido estable como estabilizante y/o inhibidor, para una mezcla de resina o un mortero de resina de reacción que la contiene, en cada caso a base de compuestos curables por radicales.

Los radicales indolin-nitróxido adecuados de acuerdo con la invención son elegidos de entre compuestos de la fórmula general (I)



en la cual

A es un grupo hidrocarburo, que con los dos átomos de carbono a los cuales está unido forma un anillo aromático dado el caso sustituido, en el que los sustituyentes pueden representar uno o varios anillos aromáticos o alifáticos fusionados/condensados, dado el caso sustituidos;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes y en cada caso representan independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, uno alqueno, uno arilo o uno aralquilo, -OH, -OR<sup>5</sup>, -COOH, -COOR<sup>6</sup> o -CN, en los que los grupos dado el caso pueden estar sustituidos; o  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser como se acaba de definir y  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser X, en los que X representa O o NR<sup>7</sup>; y

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  representan en cada caso un grupo alquilo, alqueno, arilo o aralquilo dado el caso sustituido.

La expresión "grupo alquilo" significa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado o grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, como como por ejemplo un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo o ciclohexilo.

La expresión "grupo arilo" significa un grupo aromático con 6 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo un grupo fenilo, naftilo, toluilo o bifenilo.

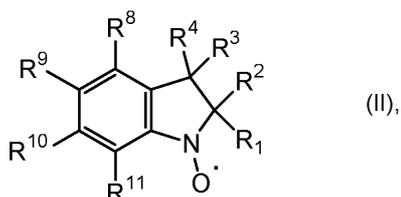
La expresión "grupo aralquilo" significa un grupo arilo como se definió anteriormente, que está sustituido con por lo menos un grupo alquilo como se definió anteriormente, como por ejemplo un grupo 2-feniletilo, t-butilbencilo o bencilo.

La expresión "grupo alqueno" significa un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado o un grupo alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cíclico, como por ejemplo un grupo vinilo, alilo y ciclohexenilo.

La expresión "sustituido" significa que el respectivo grupo contiene uno o varios sustituyentes, en los que el sustituyente puede ser un átomo de halógeno, un grupo alcohol, éter, amina, ácido carboxílico, éster, nitro, tiol, tioéster, sililo, fosfina o fosforilo.

Preferiblemente al menos uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un grupo con una masa molar mayor a 15; y/o  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser X, en los que X es como se definió anteriormente; y/o  $R^1$  representa un radical arilo, como fenilo o mesitilo y  $R^2$  representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, i-propilo, n-butilo, un radical arilo, como fenilo, o un radical bencilo o alilo.

De modo particularmente preferido, el compuesto de la fórmula general (I) es un derivado de indol de la fórmula general (II)



en la que

5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  son como se definió anteriormente;

$R^8$  a  $R^{11}$  pueden ser idénticos o diferentes y representan en cada caso independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo, como se definió para  $R^1$  a  $R^4$ ; o  $R^8$  y  $R^9$  juntos o  $R^9$  y  $R^{10}$  juntos o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  juntos forman un anillo alifático o aromático.

10 De modo muy particularmente preferido, el compuesto de la fórmula general (II) es 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1 H-indol-1-oxilnitróxido.

Otro objetivo de la invención es una mezcla de resina fabricada usando como estabilizante y/o inhibidor un radical indol-nitróxido estable, como se describió anteriormente. Al respecto, la función del radical indol-nitróxido, es decir su uso como estabilizante o como inhibidor, depende de su concentración usada.

15 Una mezcla de resina así exhibe un aumento en la estabilidad al almacenamiento, comparada con una mezcla de resina, que contiene un radical nitróxido estable del tipo piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo como estabilizante.

20 Como estabilizante, es decir sin influir esencialmente en el periodo útil de aplicación de la mezcla de resina o del mortero de resina de reacción, el radical indol-nitróxido es usado en una cantidad de 0,02 a 1 % en peso, preferiblemente 0,025 a 0,3 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,03 a 0,06 % en peso, referido a la mezcla de resina.

Como inhibidor, es decir para ajustar el periodo útil de aplicación a un valor preestablecido, el radical indol-nitróxido es usado en una cantidad de 0,05 a 2 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, referido a la mezcla de resina.

25 Para el experto es claro que el modo de acción del radical indol-nitróxido usado, es decir si actúa solamente como estabilizante contra la formación prematura de gel de la resina o adicionalmente como inhibidor para el ajuste del periodo útil de aplicación después de la mezcla del componente de resina y el componente de curado, depende no solo de la cantidad usada del mismo sino también de si se usa y dado el caso en que cantidad se usa un acelerador y en qué cantidad se usa un iniciador por radicales. Cuanto menor es la cantidad del acelerador y/o del iniciador por radicales, más temprano, es decir para menores cantidades añadidas, influye el radical indol-nitróxido en el periodo útil de aplicación. De acuerdo con ello, no existe un límite exacto entre el efecto de estabilización y el efecto inhibidor. Sin embargo, para un sistema dado, el experto puede sin grandes costos determinar con concentración conocida de acelerador e iniciador, la cantidad de radical indol-nitróxido a partir de la cual puede influirse en el periodo útil de aplicación.

35 De acuerdo con la invención, la mezcla de resina puede contener adicionalmente a o en lugar de los radicales indol-nitróxido, otros compuestos que imparten estabilidad de almacenamiento a la mezcla de resina. Tales compuestos son suficientemente conocidos y pueden ser elegidos de manera adecuada por el experto.

40 En una forma de realización, para el ajuste del periodo útil de aplicación y la reactividad, la mezcla de resina puede contener adicionalmente 0,005 a 3 % en peso, preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, referida a la mezcla de resina, de otro inhibidor, en particular un inhibidor fenólico, como fenoles, quinonas o fenotiazinas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-p-cresol, pero también catequinas, como catecol y derivados de él (véase el documento EP 1 935 860 A1).

Como compuestos curables por radicales son adecuados compuestos con insaturación etilénica de acuerdo con la invención, monómeros cíclicos, compuestos con enlaces triples carbono-carbono y resinas tiol-in/eno, como conocen los expertos.

45 De estos compuestos se prefiere el grupo de los compuestos con insaturación etilénica, que comprende estireno y derivados de él, (met)acrilatos, vinilésteres, poliésteres insaturados, viniléteres, aliléteres, itaconatos, compuestos de dicitopentadieno y grasas insaturadas, de las que son adecuadas en particular las resinas de poliéster y resinas

de viniléster insaturados y descritos 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, debido a su estabilidad frente a la hidrólisis y sobresalientes propiedades mecánicas, tienen máxima preferencia las resinas de viniléster.

5 Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados, que pueden ser usados de acuerdo con la invención, se dividen 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):

(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;

10 (2) resinas iso: éstas son fabricadas a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles; estas resinas pueden contener mayores cantidades de diluyentes de reactivos, comparadas con 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 de poliéster insaturado.

20 Aparte de estas clases de resinas pueden diferenciarse aún las denominadas resinas de dicitropentadieno (resinas DCPD) como resinas de poliéster insaturado. La clase de las resinas DCPD son obtenidas bien sea mediante modificación de uno de los tipos de resina mencionados anteriormente mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o de modo alternativo ser obtenidos mediante una primera reacción de un ácido carboxílico, por ejemplo ácido maleico, con dicitropentadieno, y a continuación mediante una segunda reacción de la producción corriente de una resina de poliéster insaturado, en la que esta última corresponde a una resina DCPD-maleato.

25 La resina de poliéster insaturado tiene preferiblemente un peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 10.000 Dalton, más preferiblemente en el intervalo de 500 a 5000 y todavía más preferiblemente en el intervalo de 750 a 4000 (según ISO 13885-1). La resina de poliéster insaturado tiene un valor ácido en el intervalo 0 a 80 mg de KOH/g de resina, preferiblemente en el intervalo de 5 a 70 mg de KOH/g de resina (según ISO 2114-2000). Si como resina de poliéster insaturado se usa una resina DCPD, el valor ácido está preferiblemente en 0 a 50 mg de 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, las denominadas resinas con funcionalidad (met)acrilato, entre las cuales se cuentan también las resinas uretano(met)acrilato y epoxi(met)acrilatos.

35 Las resinas de éster de vinilo que exhiben grupos insaturados sólo en la posición terminal, son obtenidas por ejemplo mediante reacción de un oligómeros o polímeros de epóxido (por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, epóxido del tipo fenol-Novolak u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A) con por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Las resinas de éster de vinilo preferidas son resinas con funcionalidad (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. 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 con funcionalidad (met)acrilato, que son obtenidas por ejemplo mediante reacción de isocianatos de dos y/o más grupos funcionales, con compuestos adecuados de acrílo, dado el caso con participación de compuestos hidroxí 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 prepolímeros de ellos. El uso de tales compuestos sirve para aumentar la capacidad de humectación y con ello al mejoramiento de las propiedades de adhesión. Se prefieren isocianatos aromáticos con dos o más grupos funcionales o prepolímeros de ellos, en los que se prefieren particularmente los prepolímeros aromáticos con dos o más grupos funcionales. A modo de ejemplo pueden mencionarse tolulendiisocianato (TDI), diisocianatodifenilmetano (MDI) y diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI) para el aumento de la rigidez de la cadena y hexanodiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI), los cuales mejoran la flexibilidad, entre los cuales se prefiere de modo muy particular el diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI).

50 Como compuestos de acilo son adecuados ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos en el radical hidrocarburo como ácido metacrílico, ésteres que tienen grupos hidroxilo del ácido (met)acrílico con alcoholes polivalentes, pentaeritroltri(met)acrilato, gliceroldi(met)acrilato, como trimetilolpropanodi(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato. Se prefieren hidroxialquilésteres de ácido acrílico o metacrílico, como

hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polioxietil(met)acrilato, polioxipropil(met)acrilato, en especial tales compuestos sirven para el impedimento estérico de la reacción de saponificación.

5 Como compuestos hidroxilados el caso utilizables son adecuados alcoholes di o polivalentes, por ejemplo los siguientes productos 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 polivalentes como glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol y pentaeritritol, poliéteres que tienen grupos hidroxilo, por ejemplo oligómeros de oxiranos alifáticos o aromáticos y/o ésteres cíclicos superiores, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno o furano, poliésteres que en la cadena principal contienen unidades estructurales aromáticas, como las de  
10 bisfenol A o F, poliésteres a base de los alcoholes mencionados anteriormente que tienen grupos hidroxilo o poliéteres y ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, como ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetra- o hexahidroftálico, ácido hético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sebácico y similares. De modo particular se prefieren los compuestos hidroxilados con unidades estructurales aromáticas para la rigidez de la cadena de resina, compuestos hidroxilados que contienen unidades estructurales insaturadas como ácido fumárico, para aumentar la densidad de entrecruzamiento, compuestos hidroxilados ramificados o en forma de estrella, en particular alcoholes tri o polivalentes y/o poliéteres o poliésteres, que contienen sus unidades estructurales, uretano(met)acrilatos ramificados o en forma de estrella para alcanzar menor viscosidad de la resina o de sus soluciones en diluyentes de reactivos, y mayor reactividad y densidad de entrecruzamiento.

20 La resina de viniléster tiene preferiblemente 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 viniléster tiene un valor ácido en el intervalo de 0 a 50 mg de KOH/g de resina, preferiblemente en el intervalo de 0 a 30 mg de 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 de ácido, números de hidróxido o números de anhídrido, o hacerlas más flexibles mediante la introducción de unidades flexibles en el armazón básico, y similares.

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

30 De modo particular es adecuado el uso del radical indol-nitróxido en una mezcla de resina, cuyo componente curable contiene trazas de ácidos, como ácidos minerales o ácidos carbónicos, los cuales surgen por ejemplo en la preparación del compuesto curable por radicales o un compuesto precursor del mismo.

La resina base es usada en una cantidad de 20 a 100 % en peso, preferiblemente 25 a 65 % en peso, referida a la mezcla de resina.

35 En una forma preferida de realización de la invención, la mezcla de resina contiene por lo menos un diluyente de reactivos para el componente (a) curable, en la que el o los diluyentes de reactivos son añadidos en una cantidad de 0 a 80 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso, referida a la mezcla de resina. En el documento EP 1 935 860 A1 y el documento DE 195 31 649 A1 se describen diluyentes de reactivos adecuados.

40 Básicamente pueden usarse también otros diluyentes de reactivos comunes, solos o en mezcla con ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos alquilados, como tert-butilestireno, divinilbenceno, viniléteres y/o compuestos de alilo.

45 De acuerdo con otra forma preferida de realización de la invención, la mezcla de resina está presente en forma previamente acelerada, es decir contiene por lo menos un acelerador para el agente de curado. Los aceleradores preferidos para el agente de curado son aminas aromáticas y/o sales de cobalto, manganeso, estaño, vanadio o cerio. Han probado ser particularmente ventajosos como aceleradores, aminas, p- y m-toluidinas y xilidinas, que están sustituidas de manera simétrica o asimétrica con radicales alquilo o hidroxialquilo. A modo de ejemplo pueden mencionarse los siguientes aceleradores preferidos: N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dietilolanilina, N-etil-N-etilolanilina, N,N-di-isopropanol-p-toluidina, N,N-diisopropiliden-p-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N, N-dietilol-p-toluidina, N,N-dietilol-m-toluidina, N,N-diisopropilol-m-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)xilidina, N-metil-N-hidroxietil-p-toluidina, octoato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de vanadio (IV) y acetilacetato de vanadio (V).

50 El acelerador o mezcla de aceleradores es usado de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente 1 a 2 % en peso, referida a la mezcla de resina.

Las mezclas de resina de acuerdo con la invención pueden ser usadas para la fabricación de morteros de resina de

reacción, para la técnica de fijación química. Los morteros de resina de reacción fabricados de acuerdo con la invención se distinguen – también en ausencia del oxígeno de aire - por una estabilidad al almacenamiento particularmente buena.

5 Por ello, otro objetivo de la invención es un mortero de resina de reacción que, adicionalmente a la mezcla de resina, contiene otros agregados inorgánicos corrientes, como materiales de relleno, espesantes, agentes de tixotropía, solventes no reactivos, agentes para mejorar la fluidez y/o humectantes. Los materiales de relleno son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en partículas de cuarzo, productos de cuarzo, corindón, carbonato de calcio, sulfato de calcio, vidrio y/o polímeros orgánicos de diferente tamaño y forma, por ejemplo como arena o harina, en forma de esferas o esferas huecas, pero también en forma de fibras de polímeros orgánicos, como por ejemplo polimetilmetacrilato, poliéster, poliamida o también en forma de microesferas de polímeros (polimerizado de perlas). Preferible y claramente las sustancias inertes globulares (en forma de esfera) tienen efecto de refuerzo.

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

15 Otro objetivo de la invención es un sistema de mortero de varios componentes, el cual comprende por lo menos dos componentes A y B separados (espacialmente). El sistema de mortero de varios componentes comprende dos o más recipientes separados, unidos mutuamente y/o conectados uno dentro de otro, en los que uno contiene el mortero de resina de reacción, y el otro contiene el agente de curado, el cual dado el caso puede estar relleno con agregados orgánicos y/o inorgánicos.

20 El sistema de mortero de varios componentes puede estar presente en forma de una cápsula de vidrio, un cartucho o una bolsa de lámina. Para el uso pretendido del mortero de resina de reacción de acuerdo con la invención se exprimen el componente A y el componente B sea por efecto de fuerza mecánica o por presión de gas desde las cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina, se mezclan mutuamente, preferiblemente con ayuda de un mezclador estático, se conducen a través de los elementos constituyentes y se introducen en el agujero de perforación, después de lo cual los dispositivos que van a ser fijados, como vástagos roscados de anclaje y similares se introducen en el agujero de perforación recubierto con la resina de reacción que cura y ajustan de manera correspondiente.

Los agentes de curado preferidos son peróxidos orgánicos estables al almacenamiento. Son particularmente bien adecuados peróxido de dibenzoilo y peróxido de metiletilcetona, además tert-butilperbenzoato, peróxido de ciclohexanona, peróxido de lauroilo e hidroperóxido de cumeno, así como tert-butilperoxi-2-etilhexanoato.

30 Los peróxidos son usados en cantidades de 0,2 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 3 % en peso, referidas a las del mortero de resina de reacción.

Los agentes de curado son flegmatizados de manera conveniente mediante materiales inertes de relleno, en los se prefiere arena de cuarzo.

35 Para una forma particularmente preferida de realización del sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la invención, el componente A contiene, aparte de los compuestos curables, adicionalmente aún un compuesto inorgánico que se liga de manera hidráulica o que puede formar policondensados, en particular cemento, y el componente B, aparte del agente de curado contiene aún agua. En el documento DE 42 31 161 A1 se describen detalladamente tales sistemas híbridos de mortero. Al respecto, el componente A contiene preferiblemente cemento, por ejemplo cemento Portland o cemento aluminato, como compuesto inorgánico que se liga de manera hidráulica o que puede formar policondensados, en los que se prefieren particularmente cementos libres de óxido de hierro o pobres en óxido de hierro. Como compuesto inorgánico que se liga de manera hidráulica puede usarse también yeso como tal o en mezcla con el cemento.

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

La gran ventaja de la invención radica en que ya no es necesaria una prueba de trazas de ácidos, como ácidos minerales, en los componentes de la composición de resina, como por ejemplo los compuestos curables o sus precursores, y su dado el caso necesaria purificación costosa y cara. En particular, se eleva de manera significativa la estabilidad al almacenamiento de morteros de resina de reacción.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar más la invención.

#### Ejemplos de realización

A. Determinación de la estabilidad al almacenamiento

**Ejemplo 1 y ejemplo de comparación 1**

1a) Fabricación del concentrado de resina

5 A 688 g de hidroxipropilmetacrilato se añaden 0,5 mL de dibutylestañodilaurato. A 60°C se añaden lentamente gota a gota 311 g de metilendifenildisocianato polimérico (pMDI; Desmodur VL R 20®, valor máximo de ácido: 200 ppm de HCl; Bayer), con lo cual la temperatura interior aumenta a 85°C. Después de terminar la adición gota a gota se agita adicionalmente hasta que el contenido residual de isocianato está por debajo de 0,2 %.

1b) Fabricación de mezcla de resina

10 Al concentrado de resina así formado se agregan 698 g de 1,4-butanodioldimetacrilato como diluyente de reactivos y 39 g de bis-(hidroxietyl)-p-toluidina como acelerador y se estabiliza la resina con 9,8 g de 2,6-di-tert-butyl-p-cresol y 0,7 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1 H-indol-1-oxilnitróxido como estabilizante. Mediante la adición de una o varias aminas aromáticas se ajusta el periodo útil de aplicación de la resina a aproximadamente 7 min.

Como comparación (ejemplo de comparación 1; V1) se añaden en lugar de los 0,7 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxil-nitróxido, 0,7 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo como estabilizante.

15 Determinación de la estabilidad al almacenamiento de las mezclas de resina

Para simular un mayor tiempo de almacenamiento se sometieron las muestras a una prueba de estabilidad térmica a temperatura elevada. En cada caso se retractilaron 20 mL de la muestra de resina (mezcla de resina) en una lámina hermética al oxígeno (11x17 cm) y se atemperó a 80 °C. Se observó si durante el almacenamiento ocurre alguna formación de gel. El perceptible aumento de viscosidad que ocurre (consistencia por formación de gel: similar a la miel líquida a tipo jalea para bebé (gelatinoso)) entrega la declaración respecto a la estabilidad térmica. Se ejecutaron en cada caso dos determinaciones dobles independientes una de otra. Como resultado se obtuvo el tiempo máximo t, en el cual la muestra aún no estaba en forma de gel, lo cual da como resultado el valor para la estabilidad al almacenamiento.

25 La mezcla de resina estabilizada con 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitróxido (Ejemplo 1) fue estable por lo menos 248 horas y la mezcla de resina estabilizada con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxil (V1) fue estable por lo menos 48 horas.

Como los resultados muestran, pudo aumentarse en aproximadamente cinco veces el tiempo hasta la formación de gel de una resina que contenía ácido mineral, mediante la adición de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxil-nitróxido como estabilizante.

30 **Ejemplo 2 y Ejemplo de comparación 2**

2) Fabricación de mortero de resina de reacción

Las mezclas de resina fabricadas como se describió anteriormente (Ejemplo 1; Ejemplo de comparación 1) se mezclan en el equipo de disolución con 30 a 45 % en peso de arena de cuarzo, 15 a 25 % en peso de cemento y 1 a 5 % en peso de ácido silícico pirógeno hasta dar una masa de mortero homogénea.

35 La determinación de la estabilidad al almacenamiento del mortero de resina de reacción ocurre de manera análoga como para las mezclas de resina.

40 La formación de gel en el mortero de resina de reacción estabilizado con 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitróxido (Ejemplo 2) ocurrió después de aproximadamente 68 horas y en el mortero de resina de reacción estabilizado con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (Ejemplo de comparación 2; V2) ocurrió después de aproximadamente 47 horas.

Con ello se mostró que así mismo se tuvo éxito en aumentar la estabilidad de almacenamiento de mezclas de resina rellenas con material orgánico, los morteros de resina de reacción, a base de resinas de reacción que contienen trazas de ácido y con ello prolongar el tiempo de almacenamiento.

B. Determinación del periodo útil de aplicación y las tensiones de falla de unión

45 **Ejemplos 3 y 4 así como Ejemplos de comparación 3 y 4**

3a) Fabricación del mortero de resina de reacción (A-1)

Al concentrado de resina de acuerdo con Ejemplo 1a) se agregan 698 g de 1,4-butanodioldimetacrilato como

diluyente de reactivos y 19,9 g de N,N-bis(hidroxiethyl)-p-toluidina así como 7,5 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido. Mediante mezcla con 50 g de ácido silícico pirógeno, 340 g de cemento de arcilla y 700 g de arena de cuarzo, se fabrica una preparación fluida.

3b) Fabricación del componente (B) de curado

- 5 Para la fabricación del componente de curado se mezclan 40 g de peróxido de dibenzoilo, 250 g de agua, 25 g de ácido silícico pirógeno, 5 g de silicato en placas y 700 g de harina de cuarzo con la distribución adecuada de tamaño de grano, en el equipo de disolución hasta dar una masa homogénea.

4) Fabricación de otro mortero de reacción (A-2)

- 10 Se mezclan 622 g de una resina comercial de viniléster a base de bisfenol A con 510 g de hidroxietilmetacrilato y 568 g de etilenglicoldimetacrilato y se agregan 19,9 g de N,N-bis(hidroxiethyl)-p-toluidina así como 8,5 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido. Mediante mezcla con 50 g de ácido silícico pirógeno, 340 g de cemento de arcilla y 700 g de arena de cuarzo, se fabrica una masa pastosa.

### 5) Ejemplo de comparación 3 (V3)

- 15 Como comparación se fabrica un mortero de resina de reacción de acuerdo con el Ejemplo 3a), con la diferencia que en lugar de los 7,5 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido, se usan 5,3 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo.

### 6) Ejemplo de comparación 4 (V4)

- 20 Como otra comparación se fabrica un mortero de resina de reacción de acuerdo con el Ejemplo 3a), con la diferencia que en lugar de los 7,5 g de 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido, se usan 5,4 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol.

Se mezclan mutuamente los componentes (A-1) y (A-2) de resina así como el componente (B) de curado en cada caso en la relación de volumen de 3:1, con lo cual se obtienen masas de mortero.

Determinación de los períodos útiles de aplicación de la masa de mortero

- 25 La determinación del periodo útil de aplicación de las masas de mortero obtenidas de esta forma 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 atemperan en el baño de silicona a 25°C y se mide la temperatura de la muestra. La muestra en sí misma se encuentra al respecto en un tubo de ensayo, el cual para la atemperación es colocado en una chaqueta de aire sumergida en el baño de silicona.

- 30 Se realiza una gráfica de la temperatura de la muestra contra el tiempo. La evaluación ocurre de acuerdo con DIN16945, hoja 1 y DIN 16916. El periodo útil de aplicación es el tiempo en el cual la elevación de temperatura alcanza 10 K, aquí de 25°C a 35°C.

Los resultados de las determinaciones del periodo útil de aplicación se listan en la tabla 1.

Determinación de las tensiones de falla de unión

- 35 Para la determinación de las tensiones de falla de unión de las masas curadas se usan vástagos roscados de anclaje M12, los cuales están fijos con las composiciones de mortero de resina de reacción de los Ejemplos y Ejemplo de comparación, en agujeros de perforación en hormigón con un diámetro de 14 mm y una profundidad de agujero de perforación de 72 mm. Se determina el promedio de carga de falla mediante extracción céntrica de los vástagos roscados de anclaje. En cada caso se fijan tres vástagos roscados de anclaje y después de un curado de 24 se determina su valor de carga. En la siguiente tabla 1 se listan así mismo los promedios de tensión de unión de carga determinados aquí (N/mm<sup>2</sup>), como valor promedio.

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

Condición de prueba	Observación
Referencia	Agujero de perforación perforado con martillo, bien limpio, curado a temperatura ambiente (+20°C)
-10°C	Agujero de referencia, colocación y curado a una temperatura de la base de -10°C
+40°C	Agujero de referencia, colocación y curado a una temperatura de la base de +40°C

En la tabla 1 se listan así mismo los resultados de la determinación de las tensiones de falla de unión.

Tabla 1: Resultados de la determinación del periodo útil de aplicación y las tensiones de falla de unión.

Ejemplo	3	4	V3	V4	
Tiempo útil de aplicación (25°C) [min]	5:30	5:00	5:00	6:00	
Estabilidad de almacenamiento de acuerdo con Ejemplo 2	> 48 h	> 48 h	< 24 h	< 24 h	
Tensión de falla de unión [N/mm <sup>2</sup> ]	-10°C	10,7	14,3	19,5	18,2
	+20°C	20,7	21,3	20,9	21,0
	+40°C	23,2	23,5	21,5	22,9

10

A partir de la tabla es evidente que es posible ajustar el tiempo útil de aplicación de una masa de mortero con 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido. Además, pudo mostrarse que las tensiones de falla de unión bajo condiciones de referencia así como a +40°C están en el intervalo de las de la masa de mortero, cuyos tiempos útiles de aplicación fueron ajustados con los inhibidores conocidos 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo y 2,6-Di-tert-butil-p-cresol, a 5:00 min o 6:00 min.

15

En el almacenamiento se observa la misma influencia del oxígeno en la estabilidad del periodo útil de aplicación del mortero de resina de reacción inhibido con 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitroóxido que para morteros de resina de reacción inhibidos con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo. Esto significa que el mortero de resina de reacción de acuerdo con invención almacenado en ausencia de oxígeno, muestra una desviación de tiempo de formación de gel, mientras el mortero de resina de reacción de acuerdo con la invención almacenado en presencia de oxígeno, no.

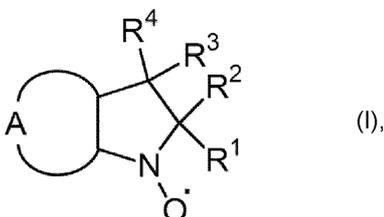
20

Con ello, se mostró que se tiene éxito en aumentar la estabilidad al almacenamiento tanto de mezclas de resina como también de mezclas de resina a base de resinas de reacción que contienen trazas de ácidos rellenas de material inorgánico, y con ello prolongar de manera significativa el tiempo almacenamiento. Además, pudo mostrarse que es posible ajustar adicionalmente el periodo útil de aplicación con los radicales indol-nitroóxido.

25

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un radical nitróxido estable como estabilizante y/o inhibidor para una mezcla de resina o un mortero de resina de reacción a base de compuestos curables por radicales, en el que el radical nitróxido estable es elegido de entre compuestos de la fórmula general (I)



5

en la cual

A es un grupo hidrocarburo, que con los dos átomos de carbono a los cuales está unido forma un anillo aromático dado el caso sustituido, en el que los sustituyentes pueden representar uno o varios anillos aromáticos o alifáticos condensados, dado el caso sustituidos;

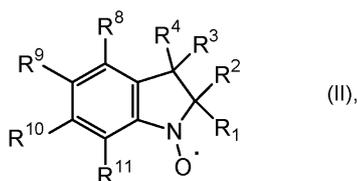
- 10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes y en cada caso representan independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, uno alqueniilo, uno arilo o uno aralquilo, -OH, -OR<sup>5</sup>, -COOH, -COOR<sup>6</sup> o -CN,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser X, en los que X representa O o NR<sup>7</sup>; y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  representan en cada caso un grupo alquilo, alqueniilo, arilo o aralquilo.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I)

- 15 al menos uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un grupo con una masa molar mayor a 15; y/o  $R^3$  y  $R^4$  son X, en los que X es como se definió anteriormente; y/o  $R^1$  representa un radical arilo, como fenilo o mesitilo y

$R^2$  representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, i-propilo, n-butilo, un radical arilo, como fenilo, un radical bencilo o alilo.

- 20 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el radical nitróxido estable es elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)



en la cual

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  se define en la reivindicación 1;

- 25  $R^8$  a  $R^{11}$  son idénticos o diferentes y representan en cada caso independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo, como se definió para  $R^1$  a  $R^4$ ; o  $R^8$  y  $R^9$  o  $R^9$  y  $R^{10}$  o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están unidos mutuamente para formar forman un ciclo alifático o aromático.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el radical nitróxido estable es 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitróxido.

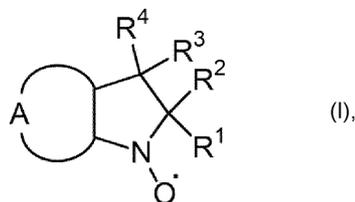
- 30 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto curable por radicales es obtenido mediante reacción de isocianatos di- y/o polifuncionales con compuestos adecuados de acrílo, dado el caso con contribución de compuestos hidroxí, que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el mortero de resina de reacción contiene por lo menos un agregado inorgánico, elegido de entre el grupo consistente en materiales de relleno, espesantes, agentes de tixotropía, solventes no reactivos, agentes para el mejoramiento de la fluidez y/o humectantes.

35

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el por lo menos un agregado inorgánico es cemento y/o arena de cuarzo.

8. Mezcla de resina, que comprende por lo menos un compuesto curable por radicales, por lo menos un diluyente de reactivos y un estabilizante y/o inhibidor, en el que el estabilizante y/o inhibidor es un radical nitróxido estable, que es elegido de entre compuestos de la fórmula general (I)



en la cual

A es un grupo hidrocarburo, que con los dos átomos de carbono a los cuales está unido forma un anillo aromático dado el caso sustituido, en el que los sustituyentes pueden representar uno o varios anillos aromáticos o alifáticos condensados, dado el caso sustituidos;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y en cada caso representan independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, uno alqueniilo, uno arilo o uno aralquilo, -OH, -OR<sup>5</sup>, -COOH, -COOR<sup>6</sup> o -CN;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser X, en los que X representa O o NR<sup>7</sup>; y

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representan en cada caso un grupo alquilo, alqueniilo, arilo o aralquilo.

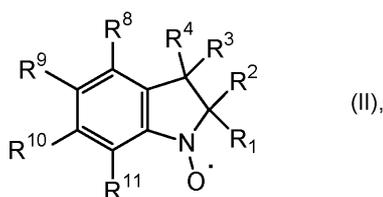
9. Mezcla de resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que en la fórmula (I) al menos uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa un grupo con una masa molar mayor a 15; y/o

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan X, en los que X está definido como anteriormente; y/o

R<sup>1</sup> representa un radical arilo, como fenilo o mesitilo

R<sup>2</sup> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, i-propilo, n-butilo, un radical arilo, como fenilo, un radical bencilo o alilo.

10. Mezcla de resina de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el radical nitróxido estable es elegido de entre compuestos de la fórmula general (II)



en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son como se definió en la reivindicación 1;

R<sup>8</sup> a R<sup>11</sup> son idénticos o diferentes, representan en cada caso independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo, como se definió para R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> están unidos mutuamente para formar un ciclo alifático o aromático.

11. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el estabilizante y/o inhibidor es 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitróxido.

12. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el radical nitróxido estable está presente en una cantidad de 0,02 a 1 % en peso, referida a la mezcla de resina.

13. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el radical nitróxido estable está presente de 0,05 a 2 % en peso, referida a la mezcla de resina.

14. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, en la que el compuesto que puede formar

polímeros por radicales es obtenido mediante reacción de isocianatos di- y/o polifuncionales con compuestos adecuados de acrílico, dado el caso con participación de compuestos hidroxí, que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo.

- 5 15. Mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 14, que contiene además por lo menos un acelerador para el curado del compuesto que cura por radicales.
16. Mortero de resina de reacción, el cual contiene mezcla de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 15.
- 10 17. Mortero de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 16, que contiene por lo menos un agregado inorgánico, elegido de entre el grupo consistente en materiales de relleno, espesantes, agentes de tixotropía, solventes no reactivos, agentes para el mejoramiento de la fluidez y/o humectantes.
18. Mortero de resina de reacción de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el por lo menos un agregado inorgánico es cemento y/o arena de cuarzo.
- 15 19. Sistema de mortero de varios componentes que contiene como componente A al mortero de resina de reacción de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 18 y como componente B un agente de curado para el compuesto curable por radicales.
- 20 20. Sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el componente A contiene, aparte del mortero de resina de reacción, adicionalmente aún un compuesto inorgánico que se liga de manera hidráulica o que puede formar policondensados y el componente B contiene aparte del agente de curado adicionalmente aún agua.
21. Uso del sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la reivindicación 19 o 20 como aglutinante para la fijación química.
22. Cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina que comprenden el sistema de mortero de varios componentes de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, en los que comprenden dos o más cámaras separadas una de otra, en las cuales están dispuestos el mortero de resina de reacción o el agente de curado.