

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 591**

51 Int. Cl.:

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 26/02 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 40/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12168008 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2532632**

54 Título: **Combinación de inhibidores, mezcla de resinas que la contiene y su empleo**

30 Prioridad:

09.06.2011 DE 102011077254

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

22.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PFEIL, ARMIN;
BRINKHORST, JOHANNES;
GIGMES, DIDIER;
VALGIMIGLI, LUCA;
PRATT, DEREK y
BERTIN, DENIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 647 591 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

Combinación de inhibidores, mezcla de resinas que la contiene y su empleo

5 El objeto de la presente invención consiste en el empleo de una combinación de inhibidores, particularmente de un derivado del 5-pirimidinol en combinación con un derivado fenólico estéricamente impedido, para el ajuste de la reactividad y el tiempo de gelificación de las masas de mortero a base de resinas sintéticas, particularmente a base de compuestos radicalmente polimerizables; una mezcla de resinas que contenga esta combinación de inhibidores; así como un sistema de mortero bicomponente con un mortero de resina reactiva (componente A), que contenga la mezcla de resinas, y un endurecedor (componente B), que contenga un agente de endurecimiento para el compuesto radicalmente polimerizable. Aparte de esto, la presente Invención se relaciona con el empleo de la
10 mezcla de resinas como ligante orgánico a emplear en el sector de la construcción.

15 El empleo de mezclas de resinas a base de compuestos radicalmente polimerizables se conoce desde hace tiempo en los sectores más diversos, entre otros en el sector de la construcción. En el área de la técnica de fijación se ha impuesto el empleo de las mezclas de resinas como ligantes orgánicos para el hormigón polimérico. Se trata además particularmente de su empleo como mortero de resina reactiva en sistemas bicomponente para aplicaciones de anclaje, donde el mortero de resina reactiva (componente A), que contiene mezcla de resinas a base de compuestos radicalmente polimerizables, y el endurecedor (componente B), que contiene agente de endurecimiento. Otros componentes habituales, como aditivos inorgánicos o colorantes, pueden estar contenidos en uno y/u otro componente.

20 Mezclando ambos componentes se pone entonces en marcha la reacción mediante formación de radicales y endureciendo el ligante orgánico para dar duroplastos.

25 Las mezclas de resinas, que contengan un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización, que sirva para acelerar la formación del iniciador radical, el llamado acelerador, requieren la adición de compuestos capaces de inhibir la reacción de polimerización, que sirvan para evitar la reacción de polimerización y con ello una polimerización anticipada no deseada del compuesto radicalmente polimerizable durante el almacenamiento atrapando los radicales formados, los estabilizadores. Como estabilizadores se emplean habitualmente diferentes compuestos, que se agregan a los compuestos radicalmente endurecibles en concentraciones de 20 ppm a 1000 ppm. Algunos de estos estabilizadores pueden utilizarse también para el ajuste del tiempo de gelificación, es decir para un retraso selectivo del inicio de la polimerización tras la mezcla de la mezcla de resinas que contiene el acelerador o el mortero de resina reactiva que la contiene con el endurecedor. No obstante, las concentraciones de
30 los estabilizadores, particularmente cuando se usen aceleradores, tienen que elevarse para esto, en función del tiempo de gelificación deseado, claramente a hasta 5000 ppm y más. En este contexto, los compuestos se designan como inhibidores, para distinguirlos funcionalmente de los estabilizadores. Como inhibidores de este tipo se utilizan habitualmente compuestos fenólicos, como hidroquinona, p-metoxifenol, 4-tert-butilprocatequina, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol o 2,4-dimetil-6-tert-butilfenol, o radicales nitroxilo estables, como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (Tempol).
35

40 Los compuestos fenólicos, especialmente aquellos, que, debido a su reactividad, sirven especialmente bien como inhibidor para la polimerización anticipada de las resinas de reacción aludidas, como por ejemplo hidroquinona, pirocatequina, y sus derivados sustituidos por alquilo como por ejemplo 4-tert-butilpirocatequina, metilhidroquinona y similares, poseen sin embargo el inconveniente de que son desactivados por el oxígeno del aire, lo que conlleva durante el almacenamiento de un sistema correspondientemente inhibido la pérdida progresiva del efecto inhibidor. Esta desactivación se refuerza en presencia de medios alcalinos, o sea por ejemplo materiales de relleno de efecto alcalino, como el cemento, lo que puede resultar problemático en las masas de mortero con materiales de relleno inorgánicos o en los morteros híbridos orgánicos-inorgánicos. La desactivación del inhibidor tiene como consecuencia que el tiempo de gelificación se reduzca a tiempos inaceptablemente cortos, teniendo las resinas y/o
45 masas de mortero por consiguiente una gran desviación del tiempo de gelificación durante el almacenamiento antes del uso.

50 Para impedir una desviación tal del tiempo de gelificación, la solicitud DE 195 31 649 A1 propone sustituir el estabilizador realmente excelente apropiado 4-tert-butilpirocatequina por radicales nitroxilo estables, como piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo. Estos son razonablemente estables en tiempo de gelificación. No obstante, se ha comprobado que estos inhibidores conducen a una inhibición desproporcionalmente fuerte de la reacción de polimerización a bajas temperaturas y las resinas de reacción que contienen estos inhibidores están sujetas a una fuerte inhibición superficial por parte del oxígeno del aire, lo que conlleva una robustez insatisfactoria del endurecimiento. Además, se supone que las trazas de ácido, que pueden estar contenidas, por ejemplo, en las fases previas de los compuestos etilénicamente insaturados radicalmente endurecibles, como diisocianato de metilendifenilo polimérico en las resinas de (met)acrilato de uretano, conllevan la dismutación de los radicales
55 nitroxilo y con ello su desactivación.

Los fenoles estéricamente impedidos, como 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol y 2,4-dimetil-6-tert-butilfenol se comportan, sin embargo, de manera claramente más estable con respecto a la desviación del tiempo de gelificación y conducen también a una inhibición apropiada de la polimerización a temperatura ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas, la calidad de la resina endurecida y con ello la resistencia a la extracción de un taco ajustado con una resina de reacción inhibida con la ayuda de uno de ellos, es insatisfactoria. También se debe tener en cuenta que la mayoría de los compuestos utilizados para estabilizar las resinas no sirven nada como agentes para el ajuste del tiempo de gelificación, o sea como inhibidores, pues en concentraciones mayores a las necesarias para el ajuste del tiempo de gelificación actúan como retardantes, es decir afectan sensiblemente a la polimerización y, por consiguiente, a las propiedades mecánicas finales del polímero. Sirven por tanto esencialmente para estabilizar la resina, es decir para la estabilidad durante el almacenamiento.

Para resolver el problema de la velocidad de endurecimiento insuficiente y del endurecimiento a bajas temperaturas, la solicitud EP 1 935 860 A1 propone, sustituir el radical tert-butílico de activación rápida de la 4-tert-butilpirocatequina por radicales de activación menos fuerte, a través de lo que puede lograrse una suficiente calidad del inhibidor con desviación significativamente menor del tiempo de gelificación y un alto nivel de potencia, así como una alta robustez de las resinas de reacción bicomponente también a bajas temperaturas de endurecimiento.

Aunque la pirocatequina y sus derivados son inhibidores muy eficientes para el ajuste del tiempo de gelificación, también a bajas temperaturas, tienden sin embargo fuertemente a la autooxidación, lo que se refuerza en el entorno alcalino, y, por consiguiente, de nuevo a la desviación del tiempo de gelificación.

Ninguna de estas posibles soluciones conocidas preliminarmente conlleva por consiguiente una estabilidad satisfactoria del tiempo de gelificación de la resina de reacción, especialmente en presencia de cemento u otras sustancias de efecto alcalino o ácido como materiales de relleno o, en el caso de altos índices de acidez residual del mortero de resina reactiva, con al mismo tiempo endurecimiento a baja temperatura satisfactorio.

Por parte de los inventores pudo demostrarse, que el empleo de compuestos de 3-piridinol y 5-pirimidinol como inhibidores respecto de los inhibidores conocidos del estado actual de la técnica presentan el mismo comportamiento de inhibición para valores de carga comparables de la masa de mortero endurecida, aunque no sus inconvenientes. No obstante, esto compuesto con relativamente caro de producir, de forma que su empleo en mayores concentraciones, particularmente como producto en masa, no sería muy rentable. Existe por consiguiente también una demanda de inhibidores, que tengan propiedades comparables a las de los compuestos de 3-piridinol y 5-pirimidinol, pero sean más económicos de producir.

El objeto en que se basa la presente invención consiste por consiguiente en proporcionar inhibidores para la polimerización radical libre del mortero de resina inicialmente indicado reactiva a base de resinas sintéticas, particularmente compuestos endurecibles radicalmente, que estén rellenos, entre otros, con cemento u otros materiales de relleno de efecto alcalino o ácido y/o contengan compuestos con alto índice de acidez residual, que sean estables a los ácidos, que garanticen estabilidad del tiempo de gelificación durante el almacenamiento y que garantice la reactividad, robustez y calidad del endurecimiento de una masa de mortero, como puede obtenerse por ejemplo con los inhibidores conocidos gracias a la DE 195 31 649 A1 y EP 1 935 860 A1, también a bajas temperaturas.

Se ha demostrado que en caso de sustitución de los inhibidores usados hasta ahora por compuestos de pirimidinol sustituidos en posición para- respecto del grupo hidroxílico puede obtenerse una calidad satisfactoria del inhibidor con significativamente menor desviación del tiempo de gelificación y que inesperadamente también pueden obtenerse un alto nivel de potencia y una alta robustez de las correspondientes masas de mortero también a bajas temperaturas de endurecimiento. El nivel de potencia a bajas temperaturas (-5°C) podría elevarse otra vez fácilmente añadiendo fenoles estéricamente impedidos, donde la proporción de los caros compuestos de pirimidinol podría reducirse claramente, sin perder sus propiedades positivas.

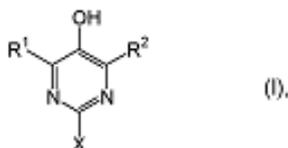
Objeto de la invención es, por tanto, el empleo de una mezcla de inhibidores conforme a la reivindicación 1. Otros objetos de la invención son una mezcla de resinas que contenga la mezcla de inhibidores conforme a la reivindicación 7, un mortero de resina reactiva que la contenga conforme a la reivindicación 14, un sistema de mortero bicomponente conforme a la reivindicación 15, así como su empleo para la fijación química conforme a la reivindicación 19. Las correspondientes subreivindicaciones hacen referencia a modos de operación preferidos de estos objetos de la invención.

Sin encasillarse en una teoría determinada, se asume que el compuesto fenólico, que por sí mismo no tiene ningún efecto positivo sobre el tiempo de gelificación y el nivel de potencia (valores de carga), regenera el compuesto de pirimidinol, por lo cual podría reducirse la proporción de compuesto de pirimidinol, sin que se reduzcan los efectos positivos, como baja desviación del tiempo de gelificación, altos valores de carga y alta robustez del sistema, que se atribuyen a la presencia del compuesto de pirimidinol. Además, el compuesto de pirimidinol es el inhibidor principal,

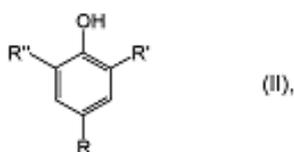
que determina la reactividad. El compuesto fenólico determina el tiempo de gelificación y se designa como co-inhibidor.

En el sentido de la invención significan:

- 5 "mezcla de resinas," una mezcla de la mezcla de reacción de la producción de resinas, que contiene el compuesto radicalmente polimerizable, eventualmente un catalizador para la producción del compuesto y diluyente reactivo, aceleradores, así como estabilizadores y dado el caso otros diluyentes reactivos; este término se utiliza de manera equivalente al término "ligante orgánico";
- "mortero de resina reactiva" una mezcla de mezcla de resinas y aditivos inorgánicos; para ello se usa de manera equivalente el término "componente A";
- 10 "agentes de endurecimiento" sustancias que origina la polimerización (el endurecimiento) de la resina de base;
- "endurecedor" una mezcla de agente de endurecimiento y aditivos inorgánicos;
- "acelerador" un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización (endurecimiento), que sirve para acelerar la formación del iniciador radical;
- 15 "estabilizador" un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (endurecimiento), que sirve para evitar la reacción de polimerización y con ello una polimerización anticipada no deseada del compuesto radicalmente polimerizable durante el almacenamiento; estos compuestos se utilizan habitualmente en concentraciones tan bajas, que no se influya en el tiempo de gelificación;
- "inhibidor" un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (endurecimiento), que sirve para retardar la reacción de polimerización directamente tras la adición del agente de endurecimiento; estos compuestos se utilizan habitualmente en concentraciones tales, que se influya en el tiempo de gelificación;
- 20 "diluyente reactivo" compuestos radicalmente polimerizables líquidos o poco viscosos, que diluyan la mezcla de resinas y de este modo le confieran la viscosidad necesaria para su aplicación, que contengan grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina de base y se vuelvan en la polimerización (endurecimiento) en su mayor parte componente de la masa endurecida (mortero);
- 25 "masa de mortero" designa la formulación obtenida mezclando el mortero de resina reactiva con el endurecedor, que contiene el agente de endurecimiento, y puede emplearse como tal para la fijación química;
- "sistema de mortero bicomponente" designa un sistema, que comprende un componente A, el mortero de resina reactiva, y un componente B, el endurecedor, donde ambos componentes se almacenan por separado inhibiendo la reacción, de forma que un endurecimiento del mortero de resina reactivas sólo se lleve a cabo tras mezclarlos.
- 30 Objeto de la invención es, por consiguiente, el empleo de una combinación de un compuesto de Fórmula general (I):



en el que R¹ y R² son, en cada caso independientemente unos de otros, hidrógeno, un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado y X es OR³ o NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado o un grupo óxido de C₂-C₄-polialquileno, con un compuesto de Fórmula general (II):



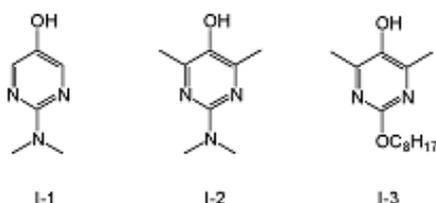
35

en el que R es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado o -OR³ ó -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, R' es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado y R'' es un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado, para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación de las masas de resina reactiva bicomponente a base de resinas de reacción radicalmente endurecibles.

El grupo X en la Fórmula (I) es un grupo donante de electrones, que mete o bien directamente o mediante conjugación o hiperconjugación densidad de electrones en el anillo aromático y con ello puede activar el grupo OH para la transferencia de hidrógeno a radicales libres, preferentemente a radicales alquílicos, como los que aparecen en la polimerización radical, y contribuye simultáneamente a la solubilidad de los compuestos de 5-pirimidinol, pues estos no se disuelven debido a su alta polaridad en ciertas circunstancias suficientemente en las resinas de metacrilato, que presentan una polaridad de media baja. Conforme a la invención, X representa -OR³ ó -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo C₁-C₈-alquílico no ramificado o ramificado, de manera especialmente preferente metilo o n-octilo.

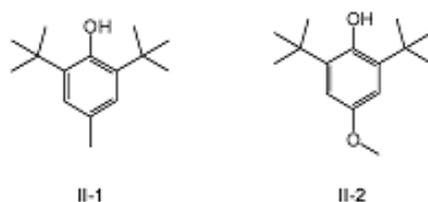
Los radicales R¹ y R² en la Fórmula (I) son preferentemente, independientemente unos de otros, hidrógeno, un grupo C₁-C₈-alquílico no ramificado o ramificado, de manera especialmente preferente hidrógeno o metilo.

De manera totalmente preferente, el compuesto de la Fórmula (I) es un compuesto de las Fórmulas I-1 (2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol), I-2 (2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol; Me₂N-PimOH) o I-3 (4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol; C₈O-PimOH):

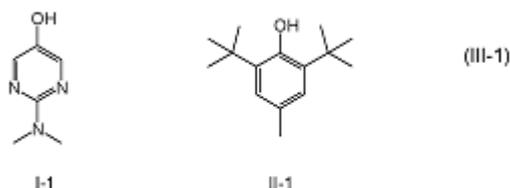


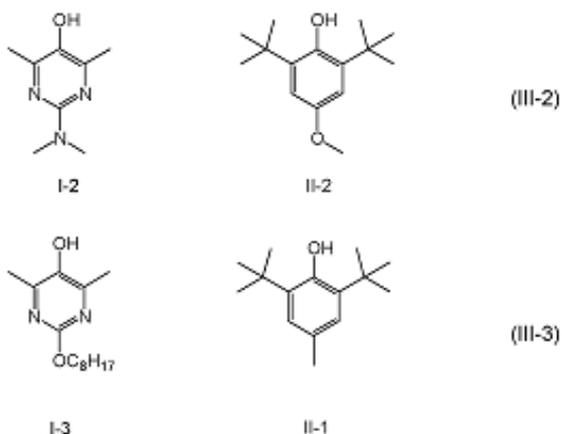
El radical R en la Fórmula (II) es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado ó -OR³ ó -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, R' es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado y R'' es un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado. R es preferentemente un grupo metilo o metoxi y R' y R'' un grupo metilo, iso-propilo o tert-butilo.

Se prefiere especialmente el compuesto de la Fórmula (II), un compuesto de las Fórmulas II-1 (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol; BHT) o II-2 (2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol; TBA):



Se prefieren de manera totalmente especial las siguientes tres combinaciones (III-1), (III-2) y (III-3) del compuesto (I-1) con el compuesto (II-1), compuesto (I-2) con (II-2) y compuesto (I-3) con compuesto (II-1), nominalmente una combinación (III-1) de 2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, una combinación (III-2) de 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol o una combinación (III-3) de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, donde se prefiere la combinación (III-3):

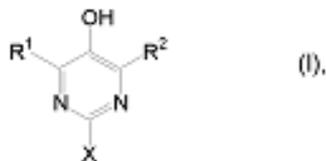




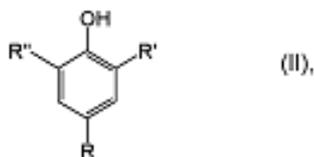
La razón molar de los inhibidores I : II asciende conforme a la invención a entre 1:1 y 1:10. En algunos casos, la razón puede alcanzar hasta 1:50. El experto puede averiguar de manera sencilla y sin coste, hasta qué punto puede "diluirse", es decir sustituirse el inhibidor principal I por el co-inhibidor II.

- 5 Con estas combinaciones pueden prolongarse el tiempo de gelificación y al mismo tiempo elevarse los valores de carga a bajas temperaturas (-5°C). Un efecto secundario positivo es que la proporción de caros pirimidinolos puede reducirse claramente.

- 10 Otro objeto de la invención es una mezcla de resinas comprendiendo por lo menos un compuesto radicalmente polimerizable, si procede por lo menos un diluyente reactivo y un agente para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación, donde el agente para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación es una combinación de un compuesto de Fórmula general (I):



con un compuesto de Fórmula general (II):



- 15 como se han descrito antes. Respecto a los compuestos de las Fórmulas (I) y (II) se remite a las anteriores ejecuciones.

El agente para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación se utiliza preferentemente en una proporción de 100 ppm al 2,0 % en peso, preferentemente de 500 ppm al 1,5 % en peso y más preferentemente de 1000 ppm al 1% en peso, relativo al compuesto radicalmente polimerizable.

- 20 Como compuestos radicalmente polimerizables son apropiados conforme a la invención los compuestos etilénicamente insaturados, monómeros cíclicos, compuestos con enlaces triples carbono-carbono y las resinas de tiol-ino/eno, como las conoce el experto.

- 25 De estos compuestos se prefiere el grupo de los compuestos etilénicamente insaturados, que comprende estireno y derivados del mismo, (met)acrilatos, ésteres vinílicos, poliésteres insaturados, éteres vinílicos, éteres alílicos, itaconatos, compuestos de dicitopentadieno y grasas insaturadas, de los que son particularmente apropiadas las

resinas de poliéster insaturado y las resinas de éster vinílico y se describen por ejemplo en las solicitudes EP 1 935 860 A1, DE 195 31 649 A1 y WO 10/108939 A1. Las resinas de éster vinílico son, además, debido a su estabilidad hidrolítica y sus notables propiedades mecánicas, las preferidas por excelencia.

5 Los ejemplos de poliésteres insaturados apropiados, que pueden emplearse en la mezcla de resinas conforme a la invención, se dividen en las siguientes categorías, como las clasificaron M. Malik et al. en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Fys., C40 (2 and 3), p.139-165 (2000):

(1) resinas orto: estas se basan en anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido 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: estas se producen a partir de ácido isoftálico, anhídrido del ácido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener un mayor porcentaje de diluyentes reactivos que las resinas orto;

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

(4) resinas de ácido HET (resinas del ácido hexacloro-endo-metilen-tetrahidroftálico): son resinas obtenidas a partir de anhídridos que contengan cloro/bromo o fenoles en la producción de resinas de poliéster insaturadas.

15 Además de estas clases de resinas pueden distinguirse aún las llamadas resinas de dicitopentadieno (resinas de DCPD) como resinas de poliéster insaturadas. La clase de las resinas de DCPD se obtiene bien mediante modificación de uno de los tipos de resina antes citados mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno o, alternativamente, a través de una primera reacción de un diácido, por ejemplo, ácido maleico, con dicitopentadienilo, y a continuación a través de una segunda reacción, la producción habitual de una resina de
20 poliéster insaturada, donde en este último caso se habla de una resina de maleato de DCPD.

La resina de poliéster insaturada tiene preferentemente un peso molecular M_n en el rango de 500 a 10.000 Dalton, más preferentemente en el rango de 500 a 5000 y aún más preferentemente en el rango de 750 a 4000 (según la ISO 13885-1). La resina de poliéster insaturada tiene un índice de acidez en el rango de 0 a 80 mg KOH/g de resina, preferentemente en el rango de 5 a 70 mg KOH/g de resina (según la ISO 2114-2000). Si se empleara una resina de
25 DCPD como resina de poliéster insaturada, el índice de acidez ascendería preferentemente a de 0 a 50 mg KOH/g de resina.

En el sentido de la invención son resinas de éster vinílico los oligómeros o polímeros con por lo menos un grupo terminal (met)acrilato, llamadas resinas con funcionalidad (met)acrilato, a las que pertenecen también las resinas de (met)acrilato de uretano y los (met)acrilatos epoxídicos.

30 Las resinas de éster vinílico, que sólo presentan grupos insaturados en posición terminal, se obtienen por ejemplo mediante reacción de oligómeros o polímeros epoxídicos (por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A, epóxidos del tipo fenol-Novolac u oligómeros epoxídicos a base de tetrabromobisfenol A) con por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Resinas de éster vinílico preferidas son las resinas con funcionalidad (met)acrilato y las resinas obtenidas mediante reacción de un oligómero o polímero epoxídico con ácido metacrílico o metacrilamida,
35 preferentemente con ácido metacrílico. Ejemplos de estos compuestos se conocen gracias a las solicitudes US 3297745 A, US 3772404 A, US 4618658 A, GB 2217722 A1, DE 3744390 A1 y DE 4131457 A1.

En este contexto se remite a la solicitud US 2011071234, cuyo contenido se incorpora por la presente en esta solicitud.

40 La resina de éster vinílico tiene preferentemente un peso molecular M_n en el rango de 500 a 3000 Dalton, más preferentemente de 500 a 1500 Dalton (según la ISO 13885-1). La resina de éster vinílico tiene un índice de acidez en el rango de 0 a 50 mg KOH/g de resina, preferentemente en el rango de 0 a 30 mg KOH/g de resina (según la ISO 2114-2000).

Como resina de éster vinílico son especialmente apropiados el di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado con un grado de etoxilación de 2 a 10, preferentemente de 2 a 4, los oligómeros bifuncionales, trifuncionales o de mayor
45 funcionalidad del (met)acrilato de uretano o mezclas de estos componentes endurecibles.

Muy especialmente apropiados son los productos de reacción conocidos de di- o poliisocianatos e hidroxi-alkil-metil-acrilatos, como los descritos por ejemplo en la DE 2 312 559 A1, aductos de (di)isocianatos y 2,2-propanobis-[3-(4-fenoxi)-1,2-hidroxipropano-1-metacrilato] según la US-PS 3 629 187, así como los aductos de isocianatos y metacrilalquileteres, -alcoxibencenos y/o -alcoxialcanos, como los descritos en la EP 44352 A1. En este

contexto se remite a la DE 2312559 A1, DE 19902685 A1, EP 0684906 A1, DE 4111828 A1 y DE 19961342 A1. Claramente pueden emplearse también mezclas de monómeros apropiados.

5 Todas estas resinas, que pueden usarse conforme a la invención, pueden modificarse por procedimientos conocidos por el experto, para por ejemplo lograr menores índices de acidez, números de hidróxidos o números de anhídridos, o hacerse más flexibles mediante el aporte de unidades flexibles en la estructura de base, y similares.

Por otra parte, la resina puede contener aún otros grupos reactivos, que pueden polimerizarse con un iniciador radical, como los peróxidos, por ejemplo, grupos reactivos derivados de los ácidos itacónico o citracónico y grupos alílicos y similares, como se describen por ejemplo en la WO 2010/108939 A1 (éster de ácido itacónico).

10 La mezcla de resinas contiene del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 70 % en peso, relativo a la mezcla de resinas, de por lo menos un compuesto radicalmente polimerizable.

La mezcla de resinas puede contener, si fuera necesario, disolventes. Los disolventes pueden ser inertes respecto del sistema de reacción o durante el endurecimiento participar en la polimerización, los llamados diluyentes reactivos.

15 En un modo de operación preferido de la invención, la mezcla de resinas contiene otros compuestos radicalmente polimerizables de baja viscosidad como diluyente reactivo, para ajustar, si fuera necesario, la viscosidad del compuesto radicalmente polimerizable que ejerce como resina. Los diluyentes reactivos pueden agregarse en una proporción del 90 al 10 % en peso, preferentemente del 70 al 30 % en peso, relativo a la mezcla de resinas.

20 Diluyentes reactivos apropiados se describen en las solicitudes EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1. La mezcla de resinas contiene preferentemente como diluyente reactivo un éster (met)acrílico, donde de manera especialmente preferente se seleccionan ésteres (met)acrílicos del grupo consistente en: (met)acrilato de hidroxipropilo, 1,2-di(met)acrilato de butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de etilglicol, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, 1,2-di(met)acrilato de etanodiol, (met)acrilato de isobornilo, di(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo y/o di(met)acrilato de triciclopentadienilo, (met)acrilato de bisfenol-A, di(met)acrilato de epoxi Novolac, di-[(met)acrilatoil-maleoil]-triciclo-5.2.1.0. 2.6 -decano, crotonato de dicitropenteniloxietilo, 3-(met)acrilatoil-oximetil-triciclo-5.2.1.0.2.6-decano, (met)acrilato de 3-(met)ciclopentadienilo, (met)acrilato de isobornilo y 2-(met)acrilato de decalilo.

30 Fundamentalmente pueden usarse también otros compuestos radicalmente polimerizables habituales, en solitario o mezclados con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, estirenos alquilados, como tert-butil-estireno, divinilbenceno y compuestos alílicos.

35 La nomenclatura utilizada para identificar los compuestos radicalmente polimerizables "(met)acril.../...(met)acril..." significa, que con esta denominación deberían estar comprendidos tanto los compuestos "metacril... /... metacril..." como también los "acril.../...acril...".

40 Según un modo de operación preferido de la invención, la mezcla de resinas se encuentra en forma previamente acelerada, es decir, contiene un acelerador para el agente de endurecimiento. Aceleradores preferidos para el agente de endurecimiento son las aminas aromáticas y/o sales de cobre, cobalto, manganeso, estaño, vanadio o cerio. Particularmente favorables han resultado como aceleradores: N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-diisopropanol-p-toluidina, N,N-diisopropiliden-p-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietilol-p-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).

El acelerador está contenido conforme a la invención en una proporción de 100 ppm al 5% en peso, preferentemente de 1000 ppm al 2, 5% en peso, relativo a la mezcla de resinas.

45 Otro objeto de la invención es un mortero de resina reactiva que, además de la mezcla de resinas antes descrita, el ligante orgánico, contenga aditivos inorgánicos, como materiales de relleno y/u otros aditivos habituales.

La proporción de la mezcla de resinas en el mortero de resina reactiva asciende preferentemente a del 10 al 60 % en peso, más preferentemente del 20 al 30 % en peso, relativo al mortero de resina reactiva.

50 Como materiales de relleno se emplean materiales de relleno habituales, preferentemente materiales de relleno minerales o similares a minerales, como cuarzo, vidrio, arena, arena de cuarzo, harina de cuarzo, porcelana,

corindón, cerámica, talco, ácido silícico (por ejemplo, ácido silícico pirógeno), silicatos, arcilla, dióxido de titanio, tiza, barita, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, materiales de relleno poliméricos, como duroplastos, materiales de relleno endurecibles hidráulicamente, como yeso, cal viva o cemento (por ejemplo, cemento de alúmina o cemento Portland), metales, como aluminio, hollín, además de madera, fibras minerales u orgánicas, o similares, o mezclas de dos o más de estos, que pueden añadirse como polvo, en forma granular o en forma de cuerpos moldeados. Los materiales de relleno pueden existir en cualquier forma, por ejemplo, como polvo o harina o como cuerpos moldeados, por ejemplo, en forma de cilindros, anillos, esferas, laminillas, bastoncillos, sillares o cristales, o también en forma de fibras (materiales de relleno fibrilares), y las correspondientes partículas básicas tienen preferentemente un diámetro máximo de 10 mm. Los materiales de relleno se encuentran en el respectivo componente preferentemente en una proporción de hasta un 90, particularmente del 3 al 85, especialmente del 5 al 70 % en peso. Preferentemente y de manera más claramente reforzante influyen sin embargo las sustancias inertes globulares (forma esférica).

Otros aditivos concebibles son asimismo los agentes tixotrópicos, como ácido silícico pirógeno dado el caso postratado orgánicamente, bentonitas, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes, como los ésteres de ácido ftálico o sebácico, estabilizadores, agentes antiestática, espesantes, flexibilizadores, catalizadores de endurecimiento, auxiliares de reología, reticulantes, aditivos colorantes, como tintes o particularmente pigmentos, por ejemplo para la diferente tinción de los componentes para el mejor control de su mezclado, o similares, o mezclas de dos o más de estos. También pueden encontrarse diluyentes (disolventes) no reactivos, preferentemente en una proporción hasta el 30 % en peso, relativa al respectivo componente (mortero de resina reactiva, endurecedor), por ejemplo, del 1 al 20% en peso, como alquicetona de alquilo menor, por ejemplo, acetona, dialquil-alcanolamida de alquilo y alcanos menores, como dimetilacetamida, alquilbencenos de alquilo menor, como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafinas, o agua.

Otro objeto de la invención es un sistema de mortero bicomponente comprendiendo como componente A el mortero de resina reactiva arriba descrito y como componente B un endurecedor, que se almacena por separado, particularmente espacialmente y con ello inhibiendo la reacción, del mortero de resina reactiva. El endurecedor contiene preferentemente como agente de endurecimiento un peróxido. Todos los peróxidos conocidos por el experto, que se emplean para el endurecimiento resinas de poliéster y de éster vinílico insaturadas, pueden utilizarse. Estos peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, líquidos o sólidos, donde también puede emplearse peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos apropiados son los peroxicarbonatos de la Fórmula -OC(O)O-, peroxiésteres de la Fórmula -C(O)OO-, peróxidos de diacilo de la Fórmula -C(O)OOC(O)-, peróxidos de dialquilo de la Fórmula -OO- y similares. Estos pueden existir como oligómero o polímero. Una amplia gama de ejemplos para peróxidos apropiados se describe por ejemplo en las solicitudes US 2002/0091214-A1, párrafo [0018], WO 02051879 A1 y EP 1 221 449 A1.

Se prefieren los peróxidos seleccionados del grupo de los peróxidos orgánicos. peróxidos orgánicos apropiados son: hidroperóxidos alquílicos terciarios, como hidroperóxido de tert-butilo, y otros hidroperóxidos, como hidroperóxido de cumeno, peroxiésteres o perácidos, como peréster de tert-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo (di)peroxiésteres, peréteres, como peroxidietiléter, peretonas, como peróxido de metiletilcetona. Los peróxidos usados como endurecedor son a menudo perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos peroxídicos con átomos de carbono terciarios, ligados directamente a un grupo -O-O-acilo ó -OOH. Sin embargo, conforme a la invención pueden utilizarse también mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir peróxidos, que tengan dos unidades portadoras de peróxido diferentes en una molécula. Para el endurecimiento se emplea preferentemente peróxido de benzoilo (BPO).

Los agentes de endurecimiento se flegmatizan convenientemente mediante agua, diluyentes licuantes no reactivos, como por ejemplo ftalatos (WO 0205187 A1), o también materiales de relleno inertes, donde se prefieren las arenas de cuarzo y tierras arcillosas.

Los peróxidos se utilizan conforme a la invención en concentraciones del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 1 al 6% en peso, relativo a la mezcla de resinas.

El componente B del sistema de mortero bicomponente contiene además preferentemente aditivos inorgánicos, donde los aditivos son los mismos que pueden agregarse al componente A.

En un modo de operación especialmente preferente del sistema de mortero bicomponente, el componente A contiene, además del mortero de resina reactiva, incluso un compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable y el componente B contiene, además del agente de endurecimiento, agua. Estas masas de mortero se describen detalladamente en la DE 42 31 161 A1. Además, el componente A contiene preferentemente como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable cemento, por ejemplo, cemento Portland o cemento de aluminato, donde se prefieren especialmente los cementos libres de o pobres en óxido de hierro. Como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico puede utilizarse también yeso como tal o mezclado con el cemento.

Como compuesto inorgánico policondensable pueden usarse también compuestos silíceos, policondensables, particularmente sustancias que contengan dióxido de silicio soluble, disuelto y/o amorfo.

5 El sistema de mortero bicomponente comprende preferentemente el componente A y el componente B inhibiendo la reacción por separado en diversos recipientes, por ejemplo, en un dispositivo multicámara, como un cartucho multicámara, de cuyos recipientes se exprimen ambos componentes por la acción de fuerzas de presión mecánicas o por la acción de una presión de gas y se mezclan. Otra posibilidad consiste en confeccionar el sistema de mortero bicomponente como cápsulas bicomponente, que se introducen en la perforación y se destrozán girando el elemento de fijación de manera giratoria en rotación, con mezcla simultánea de los dos componentes de la masa de mortero. Preferentemente se emplea un sistema de cartuchos o de inyección, en el que ambos componentes se exprimen de 10 los recipientes separados y se conducen a través de un mezclador estático, en el que se mezclan de manera homogénea y se reparten entonces a través de un difusor preferentemente en la perforación directamente.

15 La mezcla de resinas, el mortero de resina reactiva, así como el sistema de mortero bicomponente conformes a la invención, se emplean especialmente en el sector de la construcción, quizás para la reparación de hormigón, como hormigón polimérico, como masa de recubrimiento a base de resina sintética o como señalización vial de endurecimiento en frío. Especialmente sirven para la fijación química de elementos de anclaje, como anclas, barras de refuerzo, tornillos y similares, en perforaciones, particularmente en perforaciones en diferentes sustratos, particularmente minerales, como aquellos a base de hormigón, hormigón poroso, enladrillado, roca calcárea, arenisca, piedra natural y similares.

20 En comparación con las mezclas de resina y los morteros de resina reactiva, inhibidos con inhibidores fenólicos, los sistemas conformes a la invención tienen también tras un almacenamiento más largo un tiempo de gelificación estable, es decir que el tiempo de gelificación incluso en caso de uso posterior no deriva a valores inaceptablemente cortos. En comparación con las mezclas de resina y los morteros de resina reactiva, que se inhiben con radicales nitroxilo estables, los sistemas conformes a la invención tienen también a bajas temperaturas un buen endurecimiento total.

25 Los siguientes ejemplos sirven para la aclaración ulterior de la invención.

Ejemplos de ejecución

Los tiempos de gelificación y los valores de carga de las masas de mortero elaboradas conforme a los ejemplos y ejemplos comparativos se comparan a continuación:

a) Determinación del tiempo de gelificación

30 Ejemplo 1

Componente A

35 Para la producción del mortero de resina reactiva, a 976,1 g de resina de metacrilato se le agregan 4,06 g de 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol (TBA) y 2,89 g de 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol (Me₂N-PimOH), y se agita hasta obtener una disolución homogénea. Esto corresponde a una razón de inhibidores de aproximadamente 1:1. A continuación se dispersan al vacío 72,4 g de ácido silícico pirógeno (Aerosil® R202; Evonik Degussa GmbH), 482,68 g de cemento de aluminato y 868,82 g de arena de cuarzo F32 con un disolvente en la disolución de resina, hasta obtener una pasta homogénea.

Componente B

40 Como endurecedor para la resina de metacrilato se precargan un 10 % en peso de una dispersión al 40% de peróxido de benzoilo en agua y un 14 % en peso de agua desmineralizada y dentro un 53 % en peso de una arena de cuarzo con un tamaño medio de partícula de 40 mm y un 22 % en peso de una tierra arcillosa dispersa con un tamaño medio de partícula de 0,8 mm y engrosada con un 1 % en peso de ácido silícico pirógeno.

Ejemplo comparativo 1

45 Como comparación se producen un mortero de resina reactiva conforme al anterior ejemplo, con la diferencia de que en el mortero de resina reactiva se usan como inhibidor 4,06 g de 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol (TBA).

Ejemplo comparativo 2

Como comparación se producen además un mortero de resina reactiva y un endurecedor conforme al anterior ejemplo, con la diferencia de que en el mortero de resina reactiva se usan como inhibidor 0,33 g de 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol (Me2N-PimOH).

5 El tiempo de gelificación se determinó para las composiciones del Ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2, donde las concentraciones se ajustaron de forma que se obtuvieran las concentraciones de inhibidores obtenidas en la Tabla 1. Los resultados junto con las concentraciones de inhibidor utilizadas están representados en la Tabla 1.

10 La determinación del tiempo de gelificación de una mezcla de los componentes A y B de la composición de resina bicomponente se lleva a cabo con un dispositivo comercialmente habitual (Temporizador de gelificación GELNORM®) a una temperatura de 25°C. Para esto se mezclan los componentes A y B en la razón volumétrica 3:1 y se temperan, directamente tras la mezcla, en el baño de silicona a 25°C y se mide la temperatura de la muestra. La propia muestra está además en un tubo de ensayo, que se pone a temperar en una camisa de aire sumergida en el baño de silicona.

15 La generación de calor de la muestra se representa frente al tiempo. La evaluación se lleva a cabo según la DIN16945, pág. 1 y la DIN 16916. El tiempo de gelificación es el tiempo en que se obtiene un aumento de temperatura de unos 10K, aquí de 25°C a 35°C.

Tabla 1: Determinación del tiempo de gelificación de composiciones de resina bicomponente

Inhibidor	Tiempo de gelificación relleno (25°C →35°C) [min]	Cantidad [mol/g] ^a
Me2N-PymOH *	4,6 ±0,4	1,32*10 ⁻⁴
TBA **	4,8 ±0,3	1,32*10 ⁻⁴
Me2N-PymOH+TBA (1:1)	4,2 ±0,4	1,32*10 ⁻⁴
Me2N-PymOH	9,7 ±0,5	2,64*10 ⁻⁴
TBA	8,9 ±0,4	2,64*10 ⁻⁴
Me2N-PymOH+TBA (1:1)	15,7 ±1,9	2,64*10 ⁻⁴
^a : relativo al componente (A) *: 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol **: 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol		

20 De lo mencionado se obtiene, a temperatura ambiente, el tiempo de gelificación de las composiciones de resina conformes a la invención ajustadas con la combinación de inhibidores se encuentra en el rango de las composiciones de resina ajustadas con los inhibidores individuales. Al duplicar la cantidad de la combinación de inhibidores 1:1 se elevó el tiempo de gelificación cuatro veces, mientras que el tiempo de gelificación, al duplicar la cantidad de los inhibidores individuales, se retarda únicamente el doble. Esto muestra claramente, que para el ajuste del tiempo de gelificación existe un efecto sinérgico entre ambos inhibidores.

b) Determinación de los valores de carga

25 **Ejemplo 2**

De manera análoga al ejemplo 1, se producen un mortero de resina reactiva y un endurecedor, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva se le añaden como inhibidor 2,1 g de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) (9,76 mol/g) y 2,41 g de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol (C8O-PimOH) (9,74 mol/g). Esto corresponde a una razón molar de la combinación de inhibidores BHT: C8OPimOH de aproximadamente 1:1.

Ejemplo 3

De manera análoga al ejemplo 1, se producen un mortero de resina reactiva y un endurecedor, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva se le añaden como inhibidor 2,38 g de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) y 0,27 g de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol (C8O-PimOH). Esto corresponde a una razón molar de la combinación de inhibidores BHT: C8OPimOH de aproximadamente 10:1.

Ejemplo comparativo 3

Como comparación se producen un mortero de resina reactiva y un endurecedor conforme a los anteriores ejemplos, con la diferencia de que en el mortero de resina reactiva se usan como inhibidor 3,07 g de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT).

10 **Ejemplo comparativo 4**

Como comparación se producen un mortero de resina reactiva y un endurecedor conforme a los anteriores ejemplos, con la diferencia de que en el mortero de resina reactiva se usan como inhibidor 9,84 g de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol (C8O-PimOH).

15 Para la determinación de los valores de carga de la masa curada se utiliza una varilla roscada de anclaje M12, que se fija con tacos en una perforación en hormigón con un diámetro de 14 mm y una profundidad de perforación de 72 mm con la resina de reacción bicomponente conforme a la invención. Se determina la carga media de rotura por extracción céntrica de la varilla roscada de anclaje con apoyo más ajustado con empleo de varillas roscadas de anclaje de alta resistencia. En cada caso se fijan con tacos 3 varillas roscadas de anclaje y, tras 24 horas de endurecimiento, se determinan sus valores de carga. Los valores de carga determinados en este contexto se especifican asimismo como valor medio en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la determinación de los valores de carga

Inhibidor	Referencia ¹ [N/mm ²]	-5°C ² [N/mm ²]	+40°C ³ [N/mm ²]	en servicio +80°C ⁴ [N/mm ²]
BHT *	60,9	48,2	55,7	54,2
C8O **	53,3	42,8	49,7	39,1
BHT+C8O (1:1)	54,9	56,5	54,9	52,2
BHT+C8O (10:1)	62,1	53,0	55,1	47,3

¹: perforación limpia en seco, asentamiento y endurecimiento a temperatura ambiente

²: como 1, pero asentamiento y endurecimiento a -50°C

³: como 1, pero asentamiento y endurecimiento a +40°C

⁴: como 1 pero asentamiento y endurecimiento durante 24h a temperatura ambiente, entonces calentar en el plazo de 24 h a +80°C y, a +80°C, realizar prueba de extracción

*:2,6-di-tert-butil-4-metilfenol

**: 4,6-dimetil-2-(octiloxi) pirimidin-5-ol

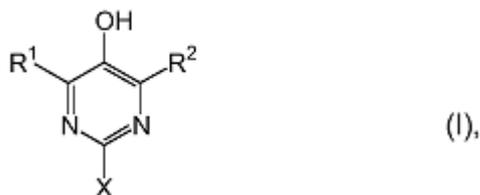
25 Tal y como se deduce de la Tabla 2 antes citada, las composiciones de resina bicomponente ajustadas conforme a la invención con las combinaciones de inhibidores 1:1 y 10:1 muestran a +40°C y +80°C valores de carga, que se obtienen en el rango de las composiciones de resina ajustadas con los inhibidores individuales. A temperaturas de -5°C, los valores de carga de las composiciones de resina bicomponente ajustadas con las combinaciones de inhibidores se encuentran por encima de los valores, que se obtienen con los inhibidores individuales. Queda también claro que una reducción de la concentración de C8O-PimOH con un aumento simultáneo de la concentración de BHT (razón molar 1:10) proporciona un valor de carga, que es sólo ligeramente mayor que para la razón molar de 1:1.

Estos ejemplos prueban el hecho sorprendente de que, en función del efecto deseado, mediante la correspondiente selección de la combinación de inhibidores podía obtenerse una prolongación del tiempo de gelificación o un aumento de los valores de carga. Además, podía demostrarse que la cantidad de los caros inhibidores podía reducirse claramente a favor del co-inhibidor más barato, sin tener que renunciar a los efectos positivos de la combinación de inhibidores.

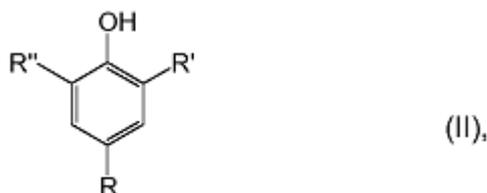
5

REIVINDICACIONES

1. Empleo de una combinación de inhibidores constituida por un compuesto de Fórmula general (I):



5 en la que R¹ y R² son, en cada caso independientemente unos de otros, hidrógeno o un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, X es -OR³ o -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado o un grupo óxido de C₂-C₄-polialquileno, y un compuesto de Fórmula general (II):



10 en la que R es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado o -OR³ o -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, R' es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado y R'' es un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado, para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación de mezclas de resina a base de compuestos radicalmente polimerizables.

2. Empleo según la reivindicación 1, donde en la Fórmula (I) R¹ y R² son, independientemente unos de otros, hidrógeno o un grupo C₁-C₈-alquílico no ramificado o ramificado.

15 3. Empleo según la reivindicación 2, donde en la Fórmula (I) R¹ y R² son, independientemente unos de otros, hidrógeno o metilo.

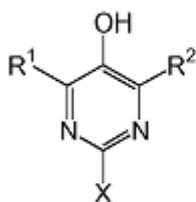
4. Empleo según la reivindicación 3, donde el compuesto de la Fórmula (I) es 2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol, 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol ó 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto de la Fórmula (II) es 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol ó 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol.

20 6. Empleo según la reivindicación 5, donde la combinación es una combinación (III-1) de 2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, una combinación (III-2) de 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol o una combinación (III-3) de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol.

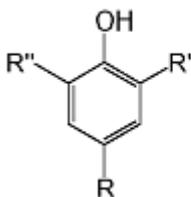
7. Empleo según una de las anteriores reivindicaciones, donde la razón molar del compuesto de la Fórmula (I) respecto del compuesto de la Fórmula (II) es de 1:1 a 1:10.

25 8. Mezcla de resinas comprendiendo por lo menos un compuesto radicalmente polimerizable, conteniendo opcionalmente un diluyente reactivo y un agente para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación, donde el agente para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación es una combinación de inhibidores de un compuesto de Fórmula general (I):



(I),

en la que R¹ y R² son, en cada caso independientemente unos de otros, hidrógeno o un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, X es -OR³ o -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado o un grupo óxido de C₂-C₄-polialquileno, y un compuesto de Fórmula general (II):



(II),

5

en la que R es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado o -OR³ o -NR³₂, donde R³ es un grupo C₁-C₂₀-alquílico no ramificado o ramificado, R' es hidrógeno, un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado y R'' es un grupo C₁-C₁₈-alquílico no ramificado o ramificado.

9. Mezcla de resinas según la reivindicación 8, donde en la Fórmula (I) R¹ y R² son, independientemente unos de otros, hidrógeno o un grupo C₁-C₈-alquílico no ramificado o ramificado.

10. Mezcla de resinas según la reivindicación 9, donde en la Fórmula (I) R¹ y R² son, independientemente unos de otros, hidrógeno o metilo.

11. Mezcla de resinas según la reivindicación 10, donde el agente (c) para el ajuste de la reactividad y del tiempo de gelificación es 2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol, 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol o 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol.

12. Mezcla de resinas según una de las reivindicaciones 8 a 11, donde el compuesto de la Fórmula (II) es 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol ó 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol.

13. Mezcla de resinas según la reivindicación 12, donde el agente para el ajuste del tiempo de gelificación y de la reactividad es una combinación (III-1) de 2-(dimetilamino)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, una combinación (III-2) de 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-hidroxianisol o una combinación (III-3) de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol.

14. Mezcla de resinas según una de las reivindicaciones 8 a 13, donde la razón molar del compuesto de la Fórmula (I) respecto del compuesto de la Fórmula (II) asciende a de 1:1 a 1:10.

15. Mortero de resina reactiva, comprendiendo la mezcla de resinas según una de las reivindicaciones 8 a 14 y aditivos inorgánicos.

16. Sistema de mortero bicomponente comprendiendo como componente A el mortero de resina reactiva según la reivindicación 15 y, por separado, inhibiendo la reacción, como componente B un endurecedor.

17. Sistema de mortero bicomponente según la reivindicación 16, donde el endurecedor contiene un peróxido inorgánico u orgánico como agente de endurecimiento.

18. Sistema de mortero bicomponente según la reivindicación 16 ó 17, donde el endurecedor contiene además agregados inorgánicos.

19. Sistema de mortero bicomponente según una de las reivindicaciones 16 a 18, donde el componente A contiene, además del mortero de resina reactiva, un compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable y el componente B contiene, además del agente de endurecimiento, agua.

20. Empleo del sistema de mortero bicomponente según una de las reivindicaciones 16 a 19 para la fijación química.

21. Cartucho, cartucho o bolsa de lámina, conteniendo un sistema de mortero bicomponente según una de las reivindicaciones 16 a 19, que incluyen dos o varios compartimentos separados, en los que se disponen el mortero de resina reactiva y/o el endurecedor.