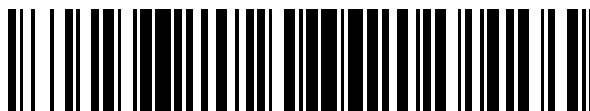


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 992**

51 Int. Cl.:

C08G 59/17 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/EP2013/074227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13798609 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2922890**

54 Título: **Mezcla de resinas a base de resina de epoxi(met)acrilato y su uso**

30 Prioridad:

23.11.2012 DE 102012221446

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

16.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 649 992 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

Mezcla de resinas a base de resina de epoxi(met)acrilato y su uso

La invención se refiere a un mortero de resina reactiva que contiene una mezcla de resinas con una resina modificada de epoxi(met)acrilato como resina base y a su uso para fijación química.

5 El uso de morteros de resina reactiva a base de compuestos curables por radicales libres como aglutinante es conocido desde hace tiempo. En el sector de la tecnología de fijación, se ha impuesto el uso de mezclas de resinas como aglutinante orgánico para la tecnología de fijación química, por ejemplo como composición de cola para tacos. Se trata de composiciones composite que se fabrican como sistemas multicomponentes en los cuales el componente A contiene la mezcla de resina y el otro componente, el componente B, contiene el agente de curado. Otros componentes habituales como los aditivos inorgánicos, por ejemplo materiales de carga, acelerantes, inhibidores, estabilizantes, agentes tixotrópicos, agentes de des-sensibilización, espesantes y disolventes, incluidos disolventes reactivos (diluyentes reactivos) y colorantes, pueden estar contenidos en uno y/o en el otro componente. Mezclando ambos componentes se da inicio luego a la reacción de curado por formación de radicales, es decir a la polimerización, y la resina se endurece para obtener un durómetro.

15 Como compuestos curables por radicales libres, para la tecnología de fijación química con frecuencia se emplean resinas de ésteres de vinilo y resinas de poliésteres insaturados. Estos contienen determinados diluyentes reactivos para ajustar la viscosidad. Además, por la publicación DE 10 2004 035 567 A1 se conoce que seleccionando de manera correspondiente los diluyentes reactivos, pueden optimizarse los morteros de resina reactiva sobre un sustrato determinado. De esta publicación puede deducirse que la capacidad de carga de la unión en hormigón se incrementa ostensiblemente al usar (met)acrilatos de hidroxialquilo como diluyentes reactivos. Por consiguiente, las composiciones de colas para tacos que son bi-componentes y de curado rápido se basan en mezclas de resinas que contienen fracciones significativas, por ejemplo de metacrilato de hidroxipropilo (en lo sucesivo abreviado como HPMA). El HPMA, pero también otros (met)acrilatos de hidroxialquilo, como metacrilato de hidroxietilo (HEMA), han sido etiquetados como irritantes (Xi); como resultado, debido a las cantidades considerables en las cuales estos compuestos están contenidos en las mezclas de resinas, el componente de resina de estos productos también puede clasificarse como irritante (Xi). La omisión de estos monómeros polares causa con frecuencia rendimientos ostensiblemente peores en la composición de taco para uniones.

20 Por lo tanto, los usuarios de morteros composite actualmente tienen que decidir entre sistemas en el mercado con desempeño moderado con respecto a la capacidad de carga de la unión pero sin libertad de etiquetado y sistemas con un rendimiento más alto con respecto a la capacidad de carga de la unión pero con etiquetado.

25 Es objeto de la invención proporcionar un mortero de resina reactiva con el cual puede lograrse una alta capacidad de carga sin el uso del (met)acrilato de hidroxialquilo que está sujeto a la obligación de etiquetado; dicha capacidad de carga es superior a la de los morteros de resina reactiva libres de etiquetado que se encuentran actualmente en el mercado.

30 De acuerdo con la invención, esto se logra usando resinas de epoxi(met)acrilato cuyos grupos hidroxilo han sido modificados en pequeñas fracciones con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado de C₃-C₅.

Para una mejor comprensión de la invención se consideran prácticas las siguientes explicaciones de la terminología empleada en la presente. En el contexto de la invención

35 - "resina de base" significa el compuesto puro, curado o curable, que cura por sí mismo o con reactantes tales como agentes de curado, acelerantes y similares (que no están contenidos en la resina de base) mediante polimerización; los compuestos curables pueden ser monómeros, dímeros, oligómeros y prepolímeros;

- "mezcla maestra de resina" significa el producto de la preparación de la resina de base después de la síntesis (sin aislar la resina de base) que puede contener diluyente reactivo, estabilizantes y catalizadores;

40 - "mezcla de resina" significa una mezcla de la mezcla maestra de resina y los acelerantes, así como estabilizantes y opcionalmente otros diluyentes reactivos; este término se usa de manera equivalente con el término "aglutinante orgánico";

- "mortero de resina reactiva" significa una mezcla de la mezcla de resinas y aditivos inorgánicos; para esto se usa de manera equivalente el término "componente A";

- "endurecedor" significa sustancias que provocan la polimerización (el curado) de la resina de base;

50 - "agente de curado" significa una mezcla de endurecedores y aditivos orgánicos y/o inorgánicos;

- "acelerantes" significa un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización (curado), el cual sirve para acelerar la formación del iniciador de radicales libres;
- 5 - "inhibidor de polimerización" significa un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (curado), el cual una vez sirve para impedir la reacción de polimerización y, por lo tanto, una polimerización prematura no deseada del compuesto polimerizable por radicales libres durante el almacenamiento, en cuyo caso estos compuestos habitualmente se emplean en cantidades tan pequeñas que el tiempo de gelificación no se ve afectado; por otra parte, el inhibidor de polimerización sirve para retardar la reacción de polimerización inmediatamente después de adicionar el endurecedor, en cuyo caso los compuestos habitualmente se emplean en tales cantidades que el tiempo de gelificación se ve afectado;
- 10 - "diluyente reactivo" significa resinas de base líquidas o de baja viscosidad las cuales contienen otras resinas de base que diluyen la mezcla maestra de resina o la mezcla de resinas y de esta manera confieren la viscosidad necesaria para su aplicación, grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina de base y durante la polimerización (curado) su mayor parte se vuelve componente de la composición curada (morteros); también se llama monómero co-polimerizable;
- 15 - "tiempo de gelificación" para resinas insaturadas de poliéster o de vinilo que habitualmente curan con peróxidos, el tiempo de la fase de curado de la resina corresponde al tiempo de gelificación en el cual la temperatura de la resina se incrementa de +25°C a +35°C. Esto corresponde aproximadamente al período en el cual la fluidez o la viscosidad de la resina todavía se encuentra en un intervalo tal que la resina reactiva o la composición de resina reactiva puede procesarse y/o terminarse fácilmente;
- 20 - "deriva de tiempo de gelificación" (para un período de tiempo seleccionado determinado, por ejemplo de 30 o 60 días), designa el fenómeno de que si el curado [tiene lugar] en un determinado momento diferente del momento de referencia estándar del curado, por ejemplo 24 horas después de la preparación de la resina reactiva o de la composición de resina reactiva, el tiempo de gelificación observado se desvía del tiempo de referencia;
- 25 - "composición de mortero" significa una formulación que además de la composición de resina reactiva contiene otros materiales de carga orgánicos o inorgánicos y que puede usarse como tal directamente para la fijación química;
- "sistema bicomponente de mortero" se denomina un sistema que comprende un componente A, el mortero de resina reactiva y un componente B, el agente de curado, en cuyo caso los dos componentes se almacenan por separado de modo que se inhiba la reacción y que se efectúe un curado del mortero de resina reactiva sólo después de su mezcla.
- 30 - "(Met)acrilato.../(met)acrilato...", que debe comprender tanto los compuestos "metacrilato.../...metacrilato...", como también los compuestos "acrilato.../...acrilato...";
- "Epoxi(met)acrilatos" significan derivados de resinas epóxicas que presentan grupos de acrilato o de metacrilato, esencialmente libre de grupos epoxi;
- 35 - "masa equivalente de epóxido" significa aquella cantidad de resina epoxídica en [g], que posee un equivalente [Val] de funciones epoxídicas y se calcula a partir de la masa molar M en [g/Mol] dividida por la funcionalidad f en [Val/Mol]; (EEW [g/Val]);
- "masa equivalente carboxílica" significa aquella cantidad de compuesto carboxílico en [g], que posee un equivalente [Val] de función carboxílica y se calcula de la masa molar M en [g/Mol] dividida por la funcionalidad f en [Val/mol]; (COOHEW [g/Val]);
- 40 - "curado en frío" significa que las mezclas de resina y el mortero de resina reactiva pueden curar completamente a temperatura ambiente.

Los morteros de resina reactiva por lo regular se preparan cargando los compuestos iniciales necesarios para la preparación de la resina de base, opcionalmente junto con catalizadores solventes, principalmente diluyentes reactivos, en un reactor y haciendo que reaccionen entre sí. Después del fin de la reacción y opcionalmente ya al inicio de la reacción, a la mezcla de reacción se adicionan inhibidores de polimerización para impedir la polimerización prematura, por lo cual se obtiene la llamada mezcla maestra de resina. A la mezcla maestra de resina con frecuencia se adicionan acelerantes para el curado de la resina de base, opcionalmente inhibidores adicionales que pueden ser iguales o no iguales al estabilizante para la estabilidad durante el almacenamiento, para ajustar el tiempo de gelificación, y opcionalmente otros disolventes, principalmente diluyente reactivo, por lo cual se obtiene la mezcla de resina. Para ajustar diferentes propiedades como la reología y la concentración de la resina de base, esta mezcla de resina se mezcla con aditivos inorgánicos por lo cual se obtiene el mortero de resina reactiva.

Una mezcla preferida de resinas contiene por consiguiente al menos una resina de base, al menos un diluyente reactivo, al menos un acelerante y unos inhibidores de polimerización. Un mortero de resina reactiva contiene

preferiblemente, además de la mezcla de resinas ya descrita, aditivos orgánicos y/o inorgánicos, en cuyo caso particularmente se prefieren aditivos inorgánicos tal como se describen más detalladamente más adelante.

5 Un primer objeto de la invención se refiere a mortero de resina reactiva que contiene una mezcla de resinas con una resina modificada de epoxi(met)acrilato como resina de base, en cuyo caso la resina modificada de epoxi(met)acrilato puede obtenerse mediante (i) reacción de compuestos orgánicos que contienen grupos epóxido con un promedio en número de la masa molecular M_n en el intervalo de 129 a 2.400 g/Mol con ácido(met)acrílico y (ii) esterificación parcial subsiguiente de los grupos β -hidroxilo formados durante la reacción con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturado de C_3 - C_5 .

10 De manera sorprendente, los morteros de resina reactiva a base de tales mezclas de resina presentan una capacidad de carga de unión comparable a parcialmente más alta que los epoxi(met)acrilatos no modificados. Pero también frente a morteros de resinas reactivas a base de epoxi(met)acrilatos cuyos grupos hidroxilo habían sido modificados parcialmente con ácidos dicarboxílicos insaturados, como anhídrido maleico, pudo lograrse parcialmente una capacidad más alta de carga de unión, aunque la densidad del doble enlace por molécula de resina se incrementa gracias al ácido maleico. Según la publicación DE 19956779 A1, los sistemas de resina con densidad más alta del enlace doble por molécula deben tener resistencia térmica y química más grande, y por lo tanto fuerza, que sistemas comparables con densidad más baja de enlace doble por molécula. Por consiguiente fue sorprendente que con morteros de resina reactiva a base de la mezcla de resina según la invención fue posible obtener rendimientos mejores, principalmente con respecto a la capacidad de carga de unión en el sector de la tecnología de fijación química.

20 Además, pueden formularse morteros de resina reactiva que prescinden del uso de (met)acrilatos de hidroxialquilo, principalmente el metacrilato de hidroxipropilo que se usa frecuentemente como disolvente reactivo, sin que esto tenga un efecto negativo en la capacidad de carga de una unión.

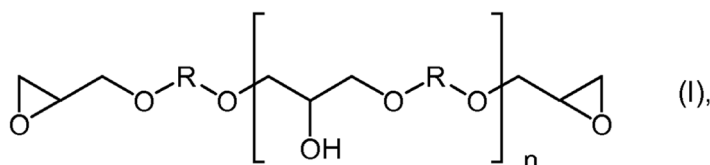
25 Las resinas de epoxi(met)acrilato se obtienen mediante reacción de un compuesto orgánico que tiene grupos epóxido con ácido acrílico o ácido metacrílico, de modo tal que las resinas tienen necesariamente grupos acriloxi o metacriloxi en los extremos de la molécula y grupos hidroxilo en posición 2 en relación con el grupo acriloxi o metacriloxi (en lo sucesivo también denominados grupos β -hidroxilo) en la cadena principal de la molécula. De manera conveniente, por equivalente de epóxido se emplean 0,7 a 1,2 equivalentes carboxílicos de ácido (met)acrílico. Los compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido y el ácido (met)acrílico se emplean preferiblemente en este caso en proporciones aproximadamente estequiométricas, es decir por equivalente de epóxido del compuesto orgánico se emplea aproximadamente un equivalente de ácido (met)acrílico. La reacción se efectúa en presencia de catalizadores adecuados, conocidos para este propósito por el experto en la materia, tales como sales de amonio cuaternario.

30 De manera conveniente, en calidad de compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido se emplean aquellos con un peso molecular que corresponde a un promedio de número de la masa molecular M_n en el intervalo de 129 a 2.400 g/Mol y que contienen en promedio al menos uno, preferiblemente 1,5 a 2 grupos epóxido por molécula. Particularmente se prefieren los grupos epóxido del tipo éter de glicidilo o éster de glicidilo, los cuales se obtienen mediante reacción de una epihalohidrina, principalmente epiclorhidrina, con compuestos de hidroxilo, alifáticos o aromáticos, mono- o multifuncionales, compuesto de tiol o ácidos carboxílicos o una mezcla de los mismos. El compuesto orgánico obtenido que presenta grupos epóxido presenta una masa equivalente de epóxido (EEW) preferiblemente en el intervalo de 87 a 1.600 g/Val, más preferiblemente en el intervalo de 160 a 800 g/Val y de la manera más preferida en el intervalo de 300 a 600 g/Val.

35 Ejemplos de compuestos adecuados que presentan grupos epóxido son éteres de poliglicidilo o fenoles polihídricos tales como, por ejemplo, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)propano (bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S), 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, tris-(4-hidroxifenil)-metano, novolacas (es decir de productos de reacción de fenoles mono- o polihídricos con aldehídos, principalmente formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos), como resina de fenol-novolaca, resina de cresol-novolaca.

40 Además, pueden mencionarse a manera de ejemplo, pero no de manera restrictiva, los siguientes: éter de glicidilo de monoalcoholes como, por ejemplo, n-butanol o 2-etilhexanol; o éteres de diglicidilo de alcoholes polihídricos como, por ejemplo, de 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina, alcohol bencílico, neopentilglicol, etilenglicol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, pentaeritritol y polietilenglicoles, isocianurato de triglicidilo; tioéter de poliglicidilo, tioles polifuncionales como bismercaptometilbenceno; o ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos, como ácido versático; o ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos polibásicos, aromáticos y alifáticos, por ejemplo éster de diglicidilo de ácido ftálico, éster de diglicidilo de ácido isoftálico, éster de diglicidilo de ácido tereftálico, éster de diglicidilo de ácido tetrahidroftálico, éster de diglicidilo de ácido adipico y éster de diglicidilo de ácido hexahidroftálico.

55 Como compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido particularmente se prefieren éteres de diglicidilo de compuestos de hidroxilo dibásicos de la fórmula general (I)



en la cual R es un grupo alifático o aromático, no sustituido o sustituido, preferiblemente un grupo aromático, más preferiblemente un grupo aromático con 6 a 24 átomos de carbono y el valor medio de n es igual a 0 a 3. De modo particularmente preferido R es un grupo de tipo bisfenol A, bisfenol F o bisfenol S o de tipo novolaca, en cuyo caso muy particularmente se prefiere un grupo del tipo bisfenol. El valor medio de n es preferiblemente alrededor de 0,1, aproximadamente 1 o aproximadamente 2. En el contexto de la presente invención, se consideran monómeros compuestos en los cuales $n \sim 0,1$, y se consideran polímeros los compuestos en los cuales $n \sim 1$ o 2.

Los compuestos poliméricos tienen la ventaja sobre los compuestos monoméricos de que el contenido de resina de base en la mezcla de resinas puede reducirse ostensiblemente, lo cual hace la mezcla de resinas más económica de preparar ya que de esta manera pueden reducirse los costes de fabricación.

La preparación de un compuesto orgánico que tiene grupos epóxido puede efectuarse en sustancia o en disolventes adecuados, en cuyo caso como disolvente preferiblemente se usa un diluyente reactivo que se explica más detalladamente en lo sucesivo.

Las resinas modificadas de epoxi(met)acrilato se obtienen según la invención sólo mediante esterificación parcial de los grupos β -hidroxilo de una resina de epoxi(met)acrilato con el anhídrido de unos ácidos dicarboxílicos saturados de C_3 - C_5 . El ácido dicarboxílico saturado de C_3 - C_5 se selecciona entre ácido propanodioico (también: ácido malónico), ácido butanodioico (también: ácido succínico) y ácido pentanodioico (también: ácido glutárico) el anhídrido de ácido succínico se prefiere de manera particular según la invención.

La esterificación de una pequeña fracción de los grupos β -hidroxilo en este caso ya tiene un efecto positivo en la capacidad de carga de la unión en condiciones estándar (+20°C) y a temperaturas elevadas (+40°C). Para lograr una alta capacidad de carga de la unión a temperaturas más bajas, en el intervalo de -10°C, se requiere un grado más alto de modificación, al menos al usar el epoxi(met)acrilato.

De manera conveniente, para la esterificación de los grupos β -hidroxilo de la resina de epoxi(met)acrilato se emplea 1 a 50 % molar, preferiblemente 2 a 30 % molar y más preferiblemente 3 a 15 % molar del anhídrido del ácido dicarboxílico saturado de C_3 - C_5 por grupo β -hidroxilo de la resina de epoxi(met)acrilato.

Como resina de base puede usarse una resina modificada de epoxi(met)acrilato o una mezcla de resinas de epoxi(met)acrilato y la mezcla puede componerse de una resina de epoxi(met)acrilato pero con grados de modificación diferente o de diferentes resinas de epoxi(met)acrilato con grado de modificación igual o diferente.

Como resina de base, es decir la resina modificada de epoxi(met)acrilato se emplea en una cantidad de 20 a 100 % en peso, preferentemente 20 a 60 % en peso, con respecto a la mezcla de resinas, y la cantidad depende entre otras de si se trata de una resina de base monomérica o polimérica, según la definición anterior.

En una forma preferida de realización de la invención, la mezcla de resinas contiene otros componentes de baja viscosidad, co-polimerizables por radicales libres, preferiblemente compuestos no sujetos a obligación de etiquetado, en calidad de diluyentes reactivos, para adaptar la viscosidad de los epoxi(met)acrilatos modificados o de los precursores durante su preparación, si se requiere. Los diluyentes reactivos pueden adicionarse en una cantidad de 0 a 80 % en peso, preferentemente de 40 a 80 % en peso, respecto de la mezcla de resinas. Una parte del mismo puede provenir ya de la mezcla maestra de resina.

Diluyentes reactivos adecuados se describen en las solicitudes de patentes EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1. Preferentemente, la mezcla de resinas contiene un (met)acrilato en calidad de diluyente reactivo, en cuyo caso de manera particularmente preferida se seleccionan (met)acrilatos de C_5 - C_{15} , alifáticos o aromáticos. Ejemplos adecuados comprenden (met)acrilato de hidroxipropilo, di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propandiol, di(met)acrilato de 1,3-butandiol, di(met)acrilato de 1,4-butandiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de etiltriglicol, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, di(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo y/o di(met)acrilato de triciclopentadienilo, (met)acrilato de bisfenol-A, novolaca-epoxidi(met)acrilato, di-[(met)acrilatoil-maleoil]-tricyclo-[5.2.1.0.2.6]-decano, crotonato de dicitropenteniloxietilo, 3-(met)acrilatoil-oximetil-tricyclo-[5.2.1.0.2.6]-decano, (met)acrilato de 3-(met)ciclopentadienilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de decalilo-2; (met)acrilatos de PEG, tales como di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, (met)acrilato de solketal, (met)acrilato de ciclohexilo, di(met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de

tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de ter-butilo y (met)acrilato de norbornilo. Básicamente también pueden emplearse otros compuestos polimerizables por radicales libres habituales, solos o en mezcla con los (met)acrilatos, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estirenos alquilados, tales como ter-butilestireno, divinilbenceno y compuestos de alilo, en cuyo caso se prefieren los representantes de los mismos que no se someten a obligación de etiquetado.

- 5 Para estabilizarse frente a una polimerización prematura, la mezcla de resinas contiene un inhibidor de polimerización. El inhibidor de polimerización está contenido preferiblemente en una cantidad de 0,0005 a 2 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1 % en peso, con respecto a la mezcla de resinas.

10 La mezcla de resinas puede contener, además, para ajustar el tiempo de gelificación y le reactividad adicionalmente 0,005 a 3 % en peso, preferentemente 0,05 a 1 % en peso, respecto de la mezcla de resinas, de un inhibidor de polimerización.

Como inhibidores de polimerización según la invención son adecuados los inhibidores de polimerización usados habitualmente para compuestos polimerizables por radicales libres tal como los conoce el experto en la materia.

15 Para estabilizarse frente a una polimerización prematura, las mezclas de resinas y los morteros de resinas reactivas contienen habitualmente inhibidores de polimerización tales como hidroquinona, hidroquinona sustituidas, por ejemplo 4-metoxifenol, fenotiazina, benzoquinona o ter-butilpirocatecol, tal como se describen, por ejemplo, en la publicación EP 1935860 A1 o en la publicación EP 0965619 A1, radicales estables de nitroxilo, también llamados radicales N-oxilo, tales como piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo, tal como se describen por ejemplo en la publicación DE 19531649 A1. Particularmente se usa preferiblemente 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo (en lo sucesivo designado tempol) para la estabilización, lo cual tiene la ventaja de que con esto también puede ajustarse el tiempo

20 de gelificación.

Preferiblemente se seleccionan los inhibidores de polimerización entre compuestos fenólicos y compuestos no fenólicos, tales como radicales estables y/o fenotiazinas.

25 Como inhibidores fenólicos de polimerización que son con frecuencia componente de resinas reactivas comerciales que curan por radicales libres se toman en consideración fenoles tales como 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2,4-di-ter-butilfenol, 2,6-di-ter-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 4,4'-tiobis(3-metil-6-ter-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 6,6'-di-ter-butil-4,4'-bis(2,6-di-ter-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzil)benzeno, 2,2'-metilen-di-p-cresol, pirocatecol y butilpirocatecoles tales como 4-ter-butilpirocatecol, 4,6-di-ter-butilpirocatecol, hidroquinona es tales como hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-butilhidroquinona, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naftoquinona, o mezclas de dos o más de los mismos.

30

Se toman en consideración preferentemente fenotiazinas, tales como fenotiazina y/o derivados o combinaciones de las mismas, por radicales orgánicos estables como radicales de galvinoxilo y N-oxilo.

35 Radicales N-oxilo adecuados, estables (radicales de nitroxilo) pueden seleccionarse entre 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (también denominada TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (igualmente denominada 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (igualmente denominada 3-carboxi-PROXIL), aluminio-N-nitrosofenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, tal como se describen en la publicación DE199 56 509. Además, compuestos adecuados de N-oxilo son oximas tales como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, acetona-O-(benziloxicarbonil)oxima y similares. Además, en la posición *para* en relación con el grupo hidroxilo pueden usarse compuestos sustituidos de pirimidinol o piridinol, tal como se describen en el documento patente no publicado DE 10 2011 077 248 B1, en calidad de inhibidores de polimerización.

40

45 Los inhibidores de polimerización pueden usarse independientemente de las propiedades deseadas y del uso de la mezcla de resinas, ya sea solos o en combinación de dos o varios de los mismos. La combinación de los inhibidores de polimerización fenólicos y no fenólicos permite en este caso un efecto sinérgico, tal como muestra el ajuste de un ajuste sustancialmente libre de deriva del tiempo de gelificación de la formulación de resina reactiva.

50 El curado del componente de resina es iniciado con un iniciador de radicales libres, por ejemplo un peróxido. Además del iniciador de radicales libres, puede usarse adicionalmente un acelerante. De esta manera se obtienen morteros de resina reactiva de curado rápido que curan en frío. Acelerantes adecuados que se adicionan habitualmente a la mezcla de resina son conocidos por el experto en la materia. Estos son, por ejemplo, aminas, preferiblemente aminas terciarias y/o sales de metal.

55 Aminas adecuadas son seleccionadas entre los siguientes compuestos que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense US 2011071234 A1: dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, tri-n-propilamina, isopropilamina, diisopropilamina, triisopropilamina, n-butilamina,

isobutilamina, ter-butilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, tri-isobutilamina, pentilamina, isopentilamina, diisopentilamina, hexilamina, octilamina, dodecilamina, laurilamina, estearilamina, aminoetanol, dietanolamina, trietanolamina, aminohexanol, etoxiaminoetano, dimetil-(2-cloroetil)amina, 2-etilhexilamina, bis-(2-cloroetil)amina, 2-etilhexilamina, bis-(2-etilhexil)amina, N-metilestearilamina, dialquilaminas, etilendiamina, N,N'-dimetiletiletilendiamina, tetrametiletiletilendiamina, dietilentriamina, permetildietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diaminopropano, di-propilentriamina, tripropilentetramina, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 4-amino-1-dietilaminopentano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, trimetilhexametiletilendiamina, N,N-dimetilaminoetanol, 2-(2-dietilaminoetoxi)etanol, bis-(2-hidroxi)etil-oleilamina, tris-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etil]amina, 3-amino-1-propanol, metil-(3-aminopropil)éter, etil-(3-aminopropil)éter, 1,4-butandiol-bis(3-aminopropiléter), 3-dimetilamino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 1-dietilamino-2-propanol, diisopropanolamina, metil-bis-(2-hidroxi)propil-amina, tris-(2-hidroxi)propil)amina, 4-amino-2-butanol, 2-amino-2-metilpropanol, 2-amino-2-metil-propandiol, 2-amino-2-hidroxi)metilpropandiol, 5-dietilamino-2-pentanona, nitrilo de ácido 3-metilaminopropiónico, ácido 6-aminohexanoico, ácido 11-aminoundecanoico, éster etílico de ácido 6-aminohexanoico, éster isopropílico de ácido 11-aminohexanoico, ciclohexilamina, N-metilciclohexilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, diciticlohexilamina, N-etilciclohexilamina, N-(2-hidroxi)etil)-ciclohexilamina, N,N-bis-(2-hidroxi)etil)-ciclohexilamina, N-(3-aminopropil)-ciclohexilamina, aminometilciclohexano, hexahidrotoluidina, hexahidrobencilamina, anilina, N-metil-anilina, N,N-dimetil-anilina, N,N-dietil-anilina, N,N-di-propil-anilina, iso-butil-anilina, toluidina, difenilamina, hidroxietil-anilina, bis-(hidroxietil)-anilina, cloroanilina, aminofenoles, ácidos aminobenzoicos y sus ésteres, bencilamina, dibencilamina, tribencilamina, metildibencilamina, α -feniletilamina, xilidina, diisopropil-anilina, dodecil-anilina, aminonaftalina, N-metilaminonaftalina, N,N-dimetilaminonaftalina, N,N-dibencil-naftalina, diaminociclohexano, 4,4'-diamino-diciticlohexilmetano, diaminodimetil-diciticlohexilmetano, fenilendiamina, xililendiamina, diaminobifenilo, naftalindiaminas, toluidinas, bencidinas, 2,2-bis-(aminofenil)-propano, aminoanisoles, amino-tiofenoles, aminodifeniléter, aminocresoles, morfolina, N-metilmorfolina, N-fenilmorfolina, hidroxietilmorfolina, N-metilpirrolidina, pirrolidina, piperidina, hidroxietilpiperidina, pirroles, piridinas, quinolinas, indoles, indoleninas, carbazoles, pirazoles, imidazoles, tiazoles, pirimidinas, quinoxalinas, aminomorfolina, dimorfolinetano, [2,2,2]-diazabicyclooctano y N,N-dimetil-p-toluidina.

Aminas preferidas son derivados de anilina y N,N-bisalquil-arilaminas, tales como N,N-dimetil-anilina, N,N-dietil-anilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(hidroxi)alquil-arilaminas, N,N-bis(2-hidroxi)etil-anilinas, N,N-bis(2-hidroxi)etil-toluidina, N,N-bis(2-hidroxi)propil-anilina, N,N-bis(2-hidroxi)propil-toluidina, N,N-bis(3-metacriloil-2-hidroxi)propil-p-toluidina, N,N-dibutoxi)hidroxipropil-p-toluidina y 4,4'-bis(dimetilamino)difenilmetano.

Aminas poliméricas como aquellas que se obtienen por la policondensación de N,N-bis(hidroxi)alquil-anilina con ácidos dicarboxílicos o por poliadición de óxido de etileno y estas aminas son igualmente adecuadas como acelerantes.

Sales de metal adecuadas, por ejemplo octoato de cobalto o nafteonato de cobalto así como carboxilatos de vanadio, potasio, calcio, cobre, manganeso o zirconio.

Si se usa un acelerante, este se emplea en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 5 % en peso, con respecto a la mezcla de resinas.

Según la invención, el mortero de resina reactiva contiene además de la mezcla de resinas recién descrita, del aglutinante orgánico, unos complementos inorgánicos y/u orgánicos como los materiales de carga y/u otros aditivos.

El contenido de la mezcla de resinas en el mortero de resina reactiva es preferiblemente de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso, con respecto al mortero de resina reactiva.

Por consiguiente, el contenido de los complementos es preferiblemente de 90 a 30 % en peso, más preferiblemente de 70 a 50 % en peso, con respecto al mortero de resina reactiva.

Como materiales de carga se usan materiales de carga habituales, preferentemente materiales de carga minerales o similares a los minerales como el 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, creta, barita, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, materiales de carga poliméricos como duroplastos, materiales de carga curables hidráulicamente como yeso, cal viva o segmento (por ejemplo, cemento de tierra arcillosa o de Portland), metales como aluminio, negro de humo, además madera, fibras minerales u orgánicas o similares, o mezclas de dos o más de los mismos que pueden adicionarse en forma de polvo, en forma de granos o en forma de cuerpos moldeados. Los materiales de carga pueden presentarse en formas cualesquiera, por ejemplo como polvo o harina o en forma de cuerpos moldeados, por ejemplo en forma de cilindro, anillo, de esferas, escamas, barritas, sillines, forma de cristales o también en forma de fibras (materiales de carga fibrilares) y las partículas básicas correspondientes tienen preferiblemente un diámetro máximo de 10 mm. Los materiales de carga se presentan en el componente respectivo preferiblemente en una cantidad de hasta 90, principalmente 3 a 85, ante todo 5 a 70% en peso.

Otros aditivos posibles son, además, agentes tixotrópicos tales como ácido silícico pirógeno que ha sido tratado posteriormente, dado el caso, de modo orgánico, bentonita, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes tales como ésteres de ácido ftálico o de ácido sebáico, estabilizantes, agentes antiestáticos,

- espesantes, flexibilizantes, catalizadores de curado, adyuvantes de reología, humectantes, aditivos colorantes tales como tintes o principalmente pigmentos, por ejemplo para el tinturado diferente de los componentes para un mejor control de su mezcla, o similares, o mezclas de dos o más de los mismos. También pueden estar presentes diluyentes (disolventes) no reactivos, preferentemente en una cantidad hasta de 30% en peso con base en el componente respectivo (mortero de resina reactiva, agente de curado), por ejemplo de 1 a 20 % en peso, como cetonas de alquilo inferior, por ejemplo acetona, alcanolaminas de dialquilo inferior, tal como dimetilacetamida, alquil(inferior)benzenos como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafinas, o agua.
- 5 En una forma preferida de realización de la invención, el mortero de resina reactiva según la invención se prepara como un sistema bicomponente o multicomponente, principalmente un sistema bicomponente, en el cual el componente de resina y el componente agente de curado se disponen por separado para inhibir la reacción. Por consiguiente, un primer componente, el componente I (también denominado componente A), contiene el mortero de resina reactiva y un segundo componente, el componente II (también denominado componente B), contiene el agente de curado. De esta manera se logra que los compuestos curables y el endurecedor se mezclen entre sí inmediatamente antes de la aplicación y provoquen la reacción de curado.
- 10 El agente de curado contiene el endurecedor para iniciar la polimerización (curado) del componente de resina. Este es, como ya se ha mencionado, un iniciador de radicales libres, preferiblemente un peróxido.
- 15 Según la invención, para el curado de las resinas de epoxi(met)acrilato pueden emplearse todos los peróxidos conocidos por el experto en la materia que se usen para el curado de resinas poliéstericas insaturadas y resinas de éster de vinilo. Los peróxidos de este tipo comprenden peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean fluidos o sólidos, en cuyo caso también puede usarse peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son peroxicarbonatos (de la fórmula $-OC(O)OO-$), peroxiésteres (de la fórmula $-C(O)OO-$), diacilperóxidos (de la fórmula $-C(O)OOC(O)-$), dialquilperóxidos (de la fórmula $-OO-$) y similares. Estos también pueden presentarse como un oligómero o un polímero. Una serie comprensiva de ejemplos de peróxidos adecuados se describe, a manera de ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense US 2002/0091214-A1, párrafo [0018].
- 20 Se prefieren los peróxidos del grupo de peróxidos orgánicos. Peróxidos orgánicos adecuados son: alquilhidroperóxidos terciarios, tal como hidroperóxido de ter-butilo, y otros hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno, peroxiésteres o perácidos, tales como peréster de ter-butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, finalmente (di)peroxiésteres, peréteres, tal como éter peroxidietílico, peretonas, como peróxidos de metiletilcetona. Los peróxidos orgánicos usados como agentes de curado con frecuencia son perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos de peróxido con átomos de carbono terciarios que se enlazan directamente a un grupo $-O-O-$ acilo- o un grupo $-OOH$. Pero según la invención también pueden emplearse mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos también pueden ser peróxidos mezclados, es decir peróxidos que tienen dos unidades diferentes que portan un peróxido en una molécula. Para el curado se usa preferiblemente peróxido de benzoilo (BPO).
- 25 Los peróxidos se emplean en este caso en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso y muy preferiblemente por debajo de 1 % en peso, con respecto al mortero de resina reactiva.
- 30 El agente de curado del sistema de mortero bicomponente contiene preferiblemente, además, sustancias inorgánicas complementarias y en este caso las sustancias complementarias son las mismas que pueden adicionarse al mortero de resina reactiva, así como también agua u otros adyuvantes líquidos.
- 35 Las sustancias complementarias se emplean en este caso en cantidades de 20 a 90 % en peso, preferiblemente de 50 a 80 % en peso, respecto del componente de agente de curado.
- 40 En una forma de realización particularmente preferida del sistema de mortero bicomponente, el componente A contiene, además del mortero de resina reactiva, adicionalmente un compuesto de fraguado hidráulico o policondensable y el componente B contiene también agua, además del endurecedor. Composiciones de mortero de este tipo se describen detalladamente en la publicación DE 42 31 161 A1. En este caso, como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable, el componente A contiene preferentemente cemento, por ejemplo cemento Portland o cemento de aluminato, en cuyo caso particularmente se prefieren cementos libres de óxido de hierro o pobres en óxido de hierro. Como un compuesto orgánico de fraguado hidráulico también puede emplearse yeso solamente o en mezcla con el cemento. Como compuesto inorgánico policondensable también pueden usarse
- 45 compuestos silíceos policondensables, principalmente materiales que contienen dióxido de silicio soluble, disuelto y/o amorfo.
- 50 El sistema de mortero bicomponente comprende preferiblemente el componente A y el componente B separados en diferentes contenedores para inhibir la reacción, por ejemplo en un dispositivo de varias cámaras tal como un cartucho de cámaras múltiples; los dos componentes pueden presionarse hacia fuera desde dichos contenedores por la acción de fuerzas mecánicas de compresión o la aplicación de presión de gas, y luego mezclarse. Otra posibilidad consiste en fabricar el sistema de mortero bicomponente como cápsulas bicomponentes las cuales se introducen en una perforación y se destruyen instalando mediante rotación con percusión del elemento de fijación, lo que da lugar a
- 55

mezclado simultáneo de los dos componentes de la composición de mortero. Preferentemente se aplica un sistema de cartuchos o un sistema de inyección en los cuales ambos componentes se presionan hacia fuera de los contenedores separados y se conducen a través de un mezclador estático en el cual se mezclan de manera homogénea y luego se descargan a través de una boquilla, preferentemente de manera directa a la perforación.

- 5 El mortero de resina reactiva según la invención, así como el sistema de mortero bicomponente, se usan ante todo en el sector de la construcción, por ejemplo para el saneamiento de hormigón, como hormigón polimérico, como composición de recubrimiento a base de resina sintética o como marcación de calles de curado frío. Particularmente son adecuados para la fijación química de elementos de anclaje, tales como anclas, hierros de armadura, tornillos y similares, uso en perforaciones, principalmente en perforaciones en diferentes sustratos, principalmente sustratos minerales como aquellos sobre la base de hormigón, hormigón poroso, obra de ladrillos, piedra caliza, piedra arenisca, piedra natural y similares.

Los siguientes ejemplos sirven para seguir explicando la invención.

Ejemplos de realización

I) Mezclas maestras de resina

- 15 A1) Síntesis de bisfenol-A-dimetacrilato de diglicidilo (BisGMA) monomérico ($n \sim 0,1$)

220 g de bisfenol-A-éter de diglicidilo (EEW (DIN 16945) 182-192 g/Val; Epilox® A 19-03; IEUNA-Harze gmbH), se cargan completamente al inicio en el reactor, se mezclan con 110 g de ácido metacrílico, 0,1 g de fenotiazina así como 2 g de bromuro de tetraetilamonio y se calienta a aproximadamente 80 °C.

- 20 La conversión de los grupos epóxido se determina continuamente durante la reacción por medio de titulación de los grupos epóxido según DIN 16945. Tan pronto se logre una conversión de al menos 97%, puede terminarse la reacción.

A2) Síntesis de bisfenol-A-dimetacrilato de diglicidilo (BisGMA) polimérico ($n \sim 1$)

493 g de bisfenol-A-éter de diglicidilo (EEW (DIN 16945) 300-340 g/Val; Epilox® A 32-02), se cargan completamente al inicio en el reactor, se mezclan con 143 g de ácido metacrílico, 0,2 g de fenotiazina, 159 g de polietilenglicol-200-dimetacrilato (PEG200DMA) así como 5 g de bromuro de tetraetilamonio y se calienta a aproximadamente 80 °C.

- 25 La conversión de los grupos epóxido se determina continuamente durante la reacción mediante titulación de los grupos epóxido según la DIN 16945. Tan pronto se logra una conversión de al menos 97% puede determinarse la reacción.

A3) Síntesis de bisfenol-A-dimetacrilato de diglicidilo (BisGMA) polimérico ($n \sim 2$)

- 30 346 g de bisfenol-A-éter de diglicidilo (EEW (DIN 16945) 450-500 g/Val; Epilox® A 50-02; IEUNA-Harze gmbH), se cargan al inicio completamente en el reactor, se mezclan con 68 g de ácido metacrílico, 0,1 g de fenotiazina, 104 g de polietilenglicol 200 dimetacrilato así como 3,2 g de bromuro de tetraetilamonio y se calienta a aproximadamente 80 °C.

La conversión de los grupos epóxido se determina continuamente durante la reacción por medio de titulación de los grupos epóxido según la DIN 16945. Tan pronto se logra una conversión de al menos 97%, la reacción puede determinarse.

- 35 Las mezclas maestras de resina A1 a A3 sirven por una parte como resinas no modificadas, como comparación, y por otra como productos iniciales para la modificación que se efectúa según la invención con anhídrido de ácido succínico (B1 a b3) y comparativamente con anhídrido de ácido maleico (C1 y C3).

B1.1) y B1.2) Síntesis de resinas de Bis-GMA monomérico modificadas con anhídrido de ácido succínico ($n \sim 0,1$)

- 40 El producto de reacción de A1) es mezclado respectivamente con las cantidades de anhídridos de ácido succínico indicadas en la tabla 1, se agita a 80°C y después de un tiempo de reacción de 6 horas se enfría a temperatura ambiente.

Tabla 1: cantidades usadas de anhídridos de ácido succínico

Mezcla maestra de resinas	B1.1	B1.2
% molar de anhídrido de ácido succínico por BisGMA ($n \sim 0,1$)	8	40
% molar de anhídrido de ácido succínico por grupo β -OH	4	20

B2.1) y B2.2) Síntesis de resinas bisGMA polimérico modificadas con anhídrido de ácido succínico (n~1)

El producto de reacción de A2) se mezcla respectivamente con las cantidades de anhídrido de ácido succínico indicadas en la tabla 2, se agita a 80 °C y después de un tiempo de reacción de 6 horas se enfría a temperatura ambiente.

5 Tabla 2: cantidades usadas de anhídrido de ácido succínico

Mezcla maestra de resinas	B2.2	B2.2
% molar de anhídrido de ácido succínico por BisGMA (n~1)	7	30
% molar de anhídrido de ácido succínico por grupo β-OH	2	10

B3.1) y B3.2) Síntesis de resinas de Bis-GMA polimérico modificadas con anhídrido de ácido succínico (n~2)

10 El producto de reacción de A3) se mezcla respectivamente con las cantidades de anhídridos de ácido succínico indicadas en la tabla 3, se agitan a 80 °C y se enfrían a temperatura ambiente después de un tiempo de reacción de 6 horas.

Tabla 3: cantidades usadas de anhídridos de ácido succínico

Mezcla maestra de resinas	B3.1	B3.2
% molar de anhídrido de ácido succínico por BisGMA (n~2)	7	40
% molar de anhídrido de ácido succínico por grupo β-OH	2	10

C1.1) y C1.2) Síntesis de resinas de BisGMA monomérico modificadas con anhídrido de ácido maleico (n ~ 0,1)

15 El producto de reacción de A1) se mezcla respectivamente con las cantidades de anhídrido de ácido maleico indicadas en la tabla 4, se agita a 80 °C y después de un tiempo de reacción de 6 horas se enfría a temperatura ambiente.

Tabla 4: cantidades usadas de anhídridos de ácido maleico

Mezcla maestra de resinas	C1.1	C1.2
% molar de anhídrido de ácido maleico por BisGMA (n~0,1)	20	40
% molar de anhídrido de ácido maleico por grupo β-OH	10	20

C3.1) Síntesis de resinas de Bis-GMA polimérico, modificado con anhídrido de ácido maleico (n ~ 2)

20 El producto de reacción de A3) se mezcla con las cantidades de anhídrido de ácido maleico indicadas en la tabla 5, se agita a 80 °C y después de un tiempo de reacción de 6 horas se enfría a temperatura ambiente.

Tabla 5: cantidades usadas de anhídrido de ácido maleico

Mezcla maestra de resinas	C3.1
% molar de anhídrido de ácido maleico por BisGMA (n~2)	7
% molar de anhídrido de ácido maleico por grupo β-OH	2

II) Mezclas de resina

25 Para la preparación de las mezclas de resina, las mezclas maestras de resina, A a C, preparadas tal como se ha indicado antes, se mezclan respectivamente con PEG200DMA, dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA), terbutilpirocatecol (tBBK) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (Tempol). Las cantidades usadas se listan en la tabla 6 siguiente. A continuación, el tiempo de gelificación de la mezcla de resinas resultante se ajusta con una amina aromática a aproximadamente 6 minutos.

Tabla 6: cantidades de los componentes para la preparación de mezclas de resina

Componente	A1/B1/C1 (respectivamente n ~ 0,1)	A2/B2 (respectivamente n ~ 1)	A3 / B3 / C3 (respectivamente n ~ 2)
	Cantidad [% en peso]		
Mezcla maestra de resinas	39,2	42,54	36,14

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

5 La determinación del tiempo de gelificación se efectúa con un dispositivo habitual en el comercio (GELNORM®-Gel timer) a una temperatura de 25°C. Para este propósito el componente A y el componente B respectivamente se mezclan en una proporción de volumen de 3:1 y se calientan de modo estable inmediatamente después de mezclarse en el baño de silicona a 25 °C y se mide la temperatura de la muestra. La muestra misma se encuentra en este caso en un tubo de ensayo que se coloca en una camisa de aire sumergida en el baño de silicona para el control de temperatura.

10 El desarrollo de calor de la muestra es graficado contra el tiempo. La evaluación se efectúa según la DIN16945, hoja 1 y la DIN 16916. El tiempo de gelificación es el tiempo en el cual se logra un incremento de temperatura en 10 K, en este caso de 25 °C a 35 °C.

C) Mortero de resina reactiva

Para la preparación de los morteros híbridos, las mezclas de resina se mezclan con 30-45 partes en peso de arena de cuarzo, 15-25 partes en peso de cemento y 1-5 partes en peso de ácido silícico pirógeno en un disolvedor para obtener una masa de mortero homogénea.

15 D) Componente de agente de curado

Para la preparación del componente de agente de curado se mezclan 13 g de peróxido de dibenzoilo, 23 g de agua, 1 g de ácido silícico pirógeno, 19 g de óxido de aluminio y 46 g de harina de cuarzo con una distribución adecuada de tamaños de grano en el disolvedor hasta obtener una masa homogénea.

20 Los morteros de resina reactiva respectivos, así como los componentes de agente de curado se mezclan entre sí en una proporción de volumen de 3:1 y se mide su carga de soporte de unión.

Determinación de la tensión en la unión al fallar (τ)

25 Para determinar la tensión en la unión al fallar que tiene la composición curada, se usan barras roscadas de ancla M12 que se insertan formando tacos en las perforaciones en el hormigón con un diámetro de 14 mm y una profundidad de la perforación de 72 mm con las composiciones de mortero de resina reactiva de los ejemplos y los ejemplos comparativos. Se determinan las cargas medias de fallo quitando por el centro las barras roscadas de ancla. Se introducen formando tacos respectivamente tres barras roscadas de ancla y después de 24 horas de curado se determinan sus valores de carga. Las cargas de soporte de unión τ determinadas de esta manera (N/mm²) se listan como valores medios en las siguientes tablas 7 a 9.

A continuación se listan las diferentes condiciones de las perforaciones y/o las condiciones de curado.

Condición de ensayo	Observación
Referencia	Perforación bien adecuada, hecha con martillo de percusión, curado a temperatura ambiente (+20°C)
-10°C	Perforación de referencia, colocación y curado a una temperatura de sustrato de -10°C
+40°C	Perforación de referencia, colocación y curado a una temperatura de sustrato de +40°C

30

Tabla 7: cargas de soporte de unión τ de resinas de BisGMA monomérico(n~0,1)

n ~ 0,1	Ejemplo		Ejemplo comparativo			
	B1.1	B1.2	A1	C1.1	C1.2	
Cargas de soporte de unión τ [N/mm ²]	Ref.	20,8±1,6	21,5±0,5	19,3±2,2	21,9±0,2	21,1±2,1
	-10°C	15±0,7	18,0±1,6	16,7±1,4	14,4±2,6	13,5±3,1
	+40°C	18,4±3,0	21,4±1,2	21,1±0,5	21,6±1,7	21,9±1,4

Tabla 8: cargas de soporte de unión τ de resinas de BisGMA polimérico (n~1)

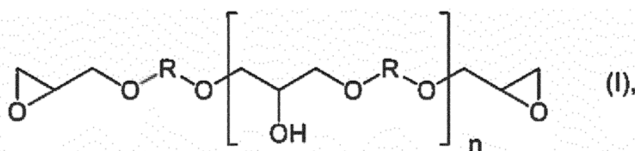
n~1		Ejemplo		Ejemplo comparativo
		B2.1	B2.2	A2
Cargas de soporte de unión τ [N/mm ²]	Ref.	18,2 ± 1,1	20,0 ± 1,6	17,7 ± 1,3
	-10°C	16,8 ± 0,8	16,8 ± 1,3	16,5 ± 0,8
	+40°C	23,1 ± 1,1	20,7 ± 1,6	21,7 ± 0,9

Tabla 9: cargas de soporte de unión τ de resinas de BisGMA polimérico (n~2)

n~2		Ejemplo		Ejemplo comparativo	
		B3.1	B3.2	A3	C3.1
Cargas de soporte de unión τ [N/mm ²]	Ref.	20,8 ± 0,9	18,0 ± 2,0	17,0 ± 1,3	22,0 ± 0,7
	-10°C	14,3 ± 1,2	13,6 ± 1,2	16,6 ± 0,9	11,5 ± 3,5
	+40°C	23,3 ± 0,7	19,7 ± 0,9	21,6 ± 0,8	22,9 ± 1,5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mortero de resina reactiva que contiene una mezcla de resinas con una resina modificada de epoxi(met)acrilato como resina de base, donde la resina modificada de epoxi(met)acrilato puede obtenerse mediante (i) reacción de compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido con un promedio de número de la masa molecular M_n en el intervalo de 129 a 2.400 g/Mol con ácido (met)acrílico y (ii) esterificación parcial subsiguiente de los grupos β -hidroxilo formados durante la reacción con el anhídrido de un ácido dicarboxílico saturados de C_3 - C_5 , y sustancias complementarias inorgánicas y/u orgánicas.
- 10 2. Mortero de resina reactiva según la reivindicación 1, en el cual los compuestos orgánicos que contienen grupos epóxido tienen en promedio dos grupos epóxido por molécula.
3. Mortero de resina reactiva según la reivindicación 1 o 2, en el cual los grupos epóxido son del tipo de éter de glicidilo o ésteres de glicidilo.
4. Mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones anteriores en el cual los compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido tienen una masa equivalente de epóxido EEW en el intervalo de 87 a 1.600 g/Val.
- 15 5. Mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones anteriores en el cual los compuestos orgánicos que tienen grupos epóxido son éteres de diglicidilo de compuestos de hidroxilo divalentes de la fórmula general (I)



en la cual R es un grupo alifático o aromático, no sustituido o sustituido el promedio de n es igual a 0 a 3.

6. Mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se emplean por equivalente de epóxido 0,7 a 1,2 equivalentes de carboxilo de ácido (met)acrílico.
- 20 7. Mortero de resina reactiva según al menos una de las reivindicaciones anteriores en el cual para esterificar grupos β -hidroxilo se emplean 1 a 50 % molar de anhídrido de un ácido dicarboxílico saturados de C_3 - C_5 por grupo β -hidroxilo de la resina de epoxi(met)acrilato.
8. Mortero de resina reactiva según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que contiene además al menos un componente adicional seleccionado entre diluyentes reactivos, inhibidor de polimerización y/o acelerantes.
- 25 9. Mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual las sustancias complementarias se seleccionan entre materiales de carga y aditivos.
10. Mortero de resina reactiva según la reivindicación 9 en el cual la mezcla de resinas está contenida en una cantidad de 10 a 70 % en peso y las sustancias complementarias están contenidas en una cantidad de 90 a 30 % en peso.
- 30 11. Sistema de mortero de resina reactiva bicomponente que comprende un mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones 1 a 10 y un agente de curado.
12. Sistema de mortero de resina activa bicomponente según la reivindicación 11, en el cual el agente de curado contiene un iniciador de radicales libres como endurecedor y opcionalmente sustancias complementarias inorgánicas y/u orgánicas.
13. Uso de un mortero de resina reactiva según una de las reivindicaciones 1 a 10 para fijación química.