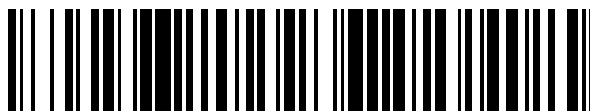


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 615**

51 Int. Cl.:

C04B 40/06 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 26/02 (2006.01)

C04B 26/06 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12167998 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2532636**

54 Título: **Inhibidor, mezcla de resina que contiene el mismo y su utilización**

30 Prioridad:

09.06.2011 DE 102011077248

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

19.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PFEIL, ARMIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 650 615 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

Inhibidor, mezcla de resina que contiene el mismo y su utilización

El objeto de la presente invención consiste en la utilización de un inhibidor, en particular de un derivado de 3-piridinol o 5-pirimidinol para regular la reactividad y el tiempo de gelificación de masas de mortero a base de resina artificial, en particular a base de compuestos polimerizables mediante radicales, en una mezcla de resina que contiene ese inhibidor, así como en un sistema de mortero de dos componentes con un mortero de resina reactiva (componente A) que contiene la mezcla de resina, y un endurecedor (componente B) que contiene un agente endurecedor para el compuesto polimerizable mediante radicales. La presente invención hace referencia además a la utilización de la mezcla de resina como aglomerante orgánico para la utilización en el área de la construcción.

La utilización de mezclas de resina a base de compuestos polimerizables mediante radicales se conoce desde hace tiempo en las áreas más diversas, entre otras, en el área de la construcción. En el área de la técnica de fijación se ha impuesto la utilización de mezclas de resina como aglomerante orgánico para hormigón de polímeros. Se trata en particular de su utilización como mortero de resina reactiva en sistemas de dos componentes para aplicaciones de clavijas, donde el mortero de resina reactiva (componente A) contiene la mezcla de resina a base de compuestos polimerizables mediante radicales, y el endurecedor (componente B) contiene el agente endurecedor. El resto de los componentes, como aditivos inorgánicos o colorantes, pueden estar contenidos en uno y/o en el otro componente. A través del mezclado de los dos componentes, a través de la formación de radicales, se inicia la reacción y el aglomerante orgánico se endurece formando durómeros.

Las mezclas de resina que contienen un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización, lo cual sirve para acelerar la formación del iniciador de radicales, los así llamados aceleradores, requieren la adición de compuestos capaces de inhibir la reacción de polimerización, los cuales se utilizan para evitar la reacción de polimerización y, con ello, una polimerización temprana no deseada del compuesto polimerizable mediante radicales durante el almacenamiento, a través de la captación de los radicales formados, los estabilizadores. Como estabilizadores se utilizan usualmente diferentes compuestos que se agregan a los compuestos que pueden endurecerse mediante radicales, en cantidades de 20 ppm a 1000 ppm. Algunos de esos estabilizadores pueden utilizarse también para regular el tiempo de gelificación, es decir, para un retardo selectivo del inicio de la polimerización después del mezclado de la mezcla que contiene el acelerador o del mortero de resina reactiva que lo contiene con el endurecedor. Sin embargo, para ello las cantidades de estabilizadores deben aumentarse marcadamente hasta en 5000 ppm y más, en función del tiempo de gelificación pretendido, en particular cuando se utilizan aceleradores. En este contexto, los compuestos se denominan como inhibidores, para diferenciarlos funcionalmente de los estabilizadores. Como inhibidores de esa clase se utilizan usualmente compuestos fenólicos, como hidroquinona, p-metoxifenol, 4-terc.-butilcatecol, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol o 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol, o radicales de nitroxilo estables, como 4-hidroxi- 2,2,6,6,-tetrametilpiperidin-1-oxil (Tempol).

Los compuestos fenólicos, ante todo aquellos que debido a su reactividad son particularmente adecuados como inhibidores para la polimerización temprana de las resinas reactivas mencionadas, como por ejemplo hidroquinona, catecol, y sus derivados alquil- sustituidos, como por ejemplo 4- terc.-butil catecol, metil hidroquinona y similares presentan sin embargo la desventaja de que los mismos se desactivan a través del oxígeno atmosférico, lo cual, durante el almacenamiento de un sistema inhibido de forma correspondiente, conduce a una lenta pérdida del efecto inhibidor. Dicha desactivación se acentúa en presencia de medios alcalinos, es decir, por ejemplo en presencia de agentes de carga que actúan de forma alcalina, como cemento, lo cual puede ser problemático en el caso de masas de mortero con agentes de carga inorgánicos o en el caso de morteros híbridos orgánicos - inorgánicos. La desactivación del inhibidor tiene como consecuencia el hecho de que el tiempo de gelificación se reduce a períodos inaceptablemente breves, de manera que la resina, así como las masas de mortero, muestran una desviación del tiempo de gelificación elevada durante el almacenamiento, antes del uso.

Para impedir una desviación del tiempo de gelificación de esa clase, en la solicitud DE 195 31 649 A1 se sugiere reemplazar el estabilizador excelentemente adecuado propiamente dicho, 4-terc.butil catecol, por radicales nitroxilo, como piperidinil-N-oxilo o tetrahidropirrol-N-oxilo. Éstos en cierto modo son estables en cuanto al tiempo de gelificación. No obstante, se ha comprobado que esos inhibidores conducen a una inhibición superproporcionalmente intensa de la reacción de polimerización en el caso de temperaturas muy bajas y que esas resinas reactivas que contienen inhibidores están sujetas a una intensa inhibición de la superficie a través de oxígeno atmosférico, lo cual conduce a una robustez insuficiente del endurecimiento. Se supone además que trazas de ácido, las cuales pueden estar contenidas por ejemplo en los precursores de los compuestos etilénicamente insaturados, los cuales pueden endurecerse mediante radicales, como diisocianato de metilendifenilo en el caso de resinas de (met)acrilato de uretano, conducen a una desproporción de los radicales nitroxilo y, con ello, a su inactivación.

Los fenoles estéricamente impedidos, como 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol y 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol, se comportan marcadamente más estables en cuanto a la desviación del tiempo de gelificación, y conducen también a

una inhibición adecuada de la polimerización a temperatura ambiente. Sin embargo, en el caso de temperaturas muy bajas, la calidad de la resina endurecida y, con ello, la resistencia a la extracción de una clavija fijada con la ayuda de una resina reactiva inhibida de esa clase, no es satisfactoria. Cabe señalar además que la mayoría de los compuestos utilizados para estabilizar las resinas no son para nada adecuados como medios para regular el tiempo de gelificación, es decir como inhibidor, ya que los mismos, en cantidades más elevadas como las requeridas para regular el tiempo de gelificación, actúan como retardadores, perjudicando en alto grado así la polimerización y, con ello, las propiedades mecánicas del polímero. Por lo tanto, los mismos se utilizan esencialmente para estabilizar la resina, es decir, para la estabilidad de almacenamiento.

Para solucionar el problema de la velocidad de endurecimiento insuficiente y del secado en profundidad a temperaturas muy bajas, en la solicitud EP 1 935 860 A1 se sugiere reemplazar el radical terc.- butilo que se activa en alto grado del 4-terc. butil catecol por radicales que se activan en un grado mucho menor, debido a lo cual puede alcanzarse una calidad suficiente del inhibidor, en el caso de una desviación del tiempo de gelificación significativamente reducida y un nivel de rendimiento elevado, así como una robustez elevada de la resina reactiva de dos componentes, también en el caso de temperaturas de endurecimiento muy bajas.

El catecol y sus derivados son inhibidores muy eficientes para regular el tiempo de gelificación, también en el caso de temperaturas muy bajas, pero tienden en alto grado a la auto-oxidación, lo cual se intensifica en el medio alcalino y, con ello, a su vez, tienden a la desviación del tiempo de gelificación.

Por consiguiente, ninguno de esos principios de solución conocidos hasta el momento conduce a una estabilidad satisfactoria del tiempo de gelificación del mortero de resina reactiva, ante todo en presencia de cemento o de otras sustancias que actúan de forma alcalina o ácida como agentes de carga o en el caso de índices de acidez residual aumentados de la resina reactiva, en el caso de un endurecimiento a baja temperatura satisfactorio.

El objeto que constituye la base de la presente invención consiste por tanto en proporcionar inhibidores para la polimerización libre mediante radicales del mortero de resina reactiva indicado en la introducción a base de resinas artificiales, en particular compuestos que pueden endurecerse mediante radicales, los cuales, entre otros, son cargados con cemento o con otros agentes de carga que actúan de forma alcalina o de forma ácida y/o compuestos con un índice de acidez residual elevado, los cuales son estables con respecto al ácido, aseguran la estabilidad del tiempo de gelificación durante el almacenamiento, asegurando la reactividad, la robustez y la calidad del endurecimiento de una masa de mortero, tal como puede alcanzarse por ejemplo con los inhibidores conocidos por la solicitud DE 195 31 649 A1 y EP 1 935 860 A1, también en el caso de temperaturas muy bajas.

Se ha comprobado que al cambiar los inhibidores utilizados hasta el momento por compuestos de pirimidinol o piridinol sustituidos en la posición - para con respecto al grupo hidroxilo puede alcanzarse una calidad satisfactoria del inhibidor en el caso de una desviación del tiempo de gelificación significativamente más reducida y que, de manera imprevista, también pueden alcanzarse un nivel de rendimiento elevado y una elevada robustez de las masas de mortero, también en el caso de temperaturas de endurecimiento muy bajas.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en la utilización de un inhibidor según la reivindicación 1. Otros objetos de la invención consisten en una mezcla de resina que contiene la mezcla de inhibidor, según la reivindicación 6, un mortero de resina reactiva que contiene la misma, según la reivindicación 12, un sistema de mortero de dos componentes según la reivindicación 13, así como su utilización para la fijación química según la reivindicación 17. Las reivindicaciones dependientes hacen referencia a formas de ejecución preferentes de los objetos de la invención mencionados.

En el sentido de la invención:

"Mezcla de resina" significa una mezcla a partir de la mezcla de reacción de la fabricación de resina, conteniendo el compuesto polimerizable mediante radicales, eventualmente un catalizador para producir el compuesto y diluyentes reactivos, aceleradores así como estabilizadores y eventualmente otros diluyentes reactivos; ese término se utilizará con el mismo significado que el término "aglomerante orgánico";

"Mortero de resina reactiva" significa una mezcla a partir de la mezcla de resina y aditivos inorgánicos; se utiliza para ello con el mismo significado el término "Componente A";

"Agentes endurecedores" significan sustancias que provocan la reacción de polimerización (el endurecimiento) de la resina base;

"Endurecedor" significa una mezcla de agente endurecedor y aditivos inorgánicos;

"Acelerador" significa un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización (endurecimiento), el cual se utiliza para acelerar la formación del iniciador de radicales;

"Estabilizador" significa un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (endurecimiento), el cual se utiliza para evitar la reacción de polimerización y, con ello, una polimerización temprana no deseada del compuesto polimerizable mediante radicales durante el almacenamiento; estos compuestos usualmente se emplean en cantidades tan reducidas que el tiempo de gelificación no resulta afectado;

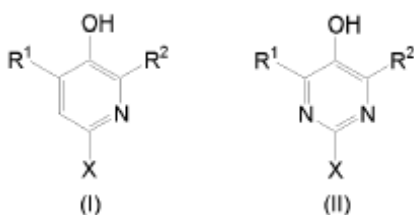
- 5 "Inhibidor" significa igualmente un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (endurecimiento), el cual se utiliza para retrasar la reacción de polimerización inmediatamente después de la adición del agente endurecedor; estos compuestos usualmente se emplean en cantidades tales que el tiempo de gelificación no resulta afectado;

- 10 "Diluyentes reactivos" significan compuestos polimerizables mediante radicales, líquidos o poco viscosos, los cuales diluyen la mezcla de resina, otorgando así la viscosidad necesaria para su aplicación, los cuales contienen grupos funcionales aptos para la reacción con la resina base, y los cuales durante la polimerización (endurecimiento) en su mayoría forman parte de la masa endurecida (mortero);

"Masa de mortero" representa la formulación que se obtiene a través de la mezcla del mortero de resina reactiva con el endurecedor que contiene el agente endurecedor, y que como tal puede ser usado directamente para la fijación química;

- 15 "Sistema de mortero de dos componentes" significa un sistema que comprende un componente A, el mortero de resina reactiva, y un componente B, el endurecedor, donde los dos componentes están almacenados de forma separada inhibiendo la reacción, de manera que un endurecimiento del mortero de resina reactiva tiene lugar sólo después de su mezclado.

El objeto de la presente invención consiste en la utilización de un inhibidor de la fórmula general (I) ó (II)

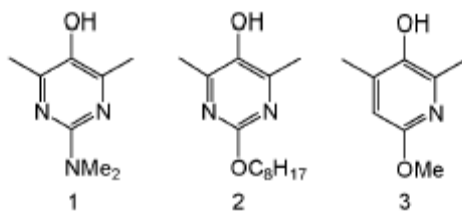


en donde R¹ y R², respectivamente de forma independiente uno de otro, son hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀ ramificado o no ramificado, y X es cualquier grupo donador de electrones, para regular la reactividad y el tiempo de gelificación de mezclas de resina y/o de morteros de resina reactiva a base de compuestos polimerizables que pueden endurecerse mediante radicales.

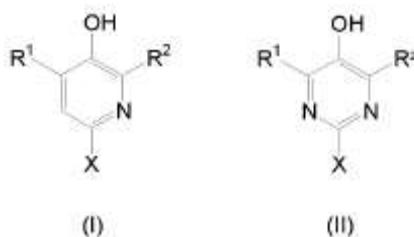
- 25 Los grupos x donadores de electrones pueden tratarse de cualquier grupo que, de forma directa o mediante conjugación o hiperconjugación, desplace densidad de electrones hacia el anillo aromático, de manera que puede activar el grupo OH para la transferencia de hidrógeno hacia radicales libres, preferentemente hacia radicales alquilo, tal como se presentan en la polimerización mediante radicales, contribuyendo al mismo tiempo a la solubilidad de los compuestos de 5-pirimidinol, así como de 3-piridinol, ya que éstos, debido a su elevada polaridad eventualmente no se disuelven lo suficiente en resinas de metacrilatos, las cuales presentan una polaridad media hasta una polaridad reducida, donde los grupos alcoxi, amino, N-alquilamino o N,N-dialquilamino se consideran preferentes. En particular X representa -OR³, -NH₂, -NHR³ o -NR₂³, donde R³ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀ no ramificado o ramificado o una cadena de óxido de polialquileno C₂-C₄, como óxido de polietileno u óxido de polipropileno, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈ no ramificado o ramificado, de forma especialmente preferente metilo o n-octilo.

Los radicales R¹ y R² en la fórmula (I) y (II), independientemente uno de otro, son hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈ ramificado o no ramificado, de forma preferente metilo, iso-propilo o terc. butilo.

De manera especialmente preferente, el compuesto de la fórmula (I) y (II) es un compuesto de las fórmulas 1, 2 ó 3:



Otro objeto de la invención consiste en una mezcla de resina que comprende al menos un compuesto polimerizable mediante radicales, eventualmente al menos un diluyente reactivo y un medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación, donde el medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación es un compuesto de la fórmula general (I) ó (II)



5

tal como éstos han sido descritos anteriormente. Con respecto al compuesto de las fórmulas (I) y (II) se remite a las ejecuciones anteriores.

- 10 El medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación, el inhibidor, de manera preferente se utiliza en una cantidad de 100 ppm a 2,0 % en peso, preferentemente de 500 ppm a 1,5 % en peso y de forma aún más preferente de 1000 ppm a 1 % en peso, referido al compuesto polimerizable mediante radicales.

Como compuestos polimerizables mediante radicales, de acuerdo con la invención, se consideran adecuados los compuestos etilénicamente insaturados, monómeros cíclicos, compuestos con enlaces triples carbono - carbono y resinas de tiol-yne/ene, tal como son conocidos por el experto.

- 15 De los compuestos mencionados se considera preferente el grupo de los compuestos etilénicamente insaturados, el cual comprende estireno y derivados del mismo (met)acrilatos, ésteres de vinilo, poliéster insaturado, éteres de vinilo, itaconatos, compuestos de dicitopentadieno y grasas insaturadas, donde en particular las resinas de poliéster insaturadas y las resinas de ésteres de vinilo se consideran adecuadas, 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 ésteres de vinilo, debido a su
20 resistencia hidrolítica y a sus excelentes propiedades mecánicas, se consideran aún más preferentes.

Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados que pueden utilizarse en la mezcla de resina de acuerdo con la invención se dividen en las siguientes categorías, tal como fueron clasificados por M. Malik y otros en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2 y 3), páginas139-165 (2000):

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

(2) Iso-resinas: las mismas son producidas a partir de ácido isoftálico, anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener mayores proporciones de diluyentes reactivos que las orto - resinas;

(3) Fumaratos de bisfenol A: éstos se basan en bisfenol A etoxilado y ácido fumárico;

- 30 (4) Resinas de ácido - HET (resinas del ácido hexacloro endometilen tetrahidro ftálico): son resinas que se obtienen a partir de anhídridos que contienen cloro/bromo o fenoles en la producción de resinas de poliéster insaturadas.

Junto con esas clases de resinas, las así llamadas resinas de dicitopentadieno (resinas DCPD) pueden diferenciarse como resinas de poliéster insaturadas. La clase de las resinas DCPD se obtiene a través de la modificación de uno de los tipos de resinas antes mencionados, a través de la reacción de Diels Alder con
35 ciclopentadieno, o de forma alternativa a través de una primera reacción de un diácido, por ejemplo ácido maleico, con dicitopentadieno, y a continuación una segunda reacción, de la producción habitual de una resina de poliéster insaturada, donde en el último caso se trata de una resina de maleato DCPD.

- 40 Las resinas de poliéster insaturadas poseen preferentemente un peso molecular Mn en el rango de 500 a 10.000 Dalton, de forma aún más preferente en el rango de 500 a 5000 y de modo aún más preferente en el rango de 750 a 4000 (según ISO 13885-1). La resina de poliéster insaturada posee un valor 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 ISO 2114-2000). Si una resina

DCPD se utiliza como resina de poliéster insaturada, entonces el valor de acidez se ubica preferentemente entre 0 y 50 mg KOH/g de resina.

En el sentido de la invención las resinas de ésteres de vinilo son oligómeros y polímeros con al menos un grupo terminal (met)acrilato, las así llamadas resinas funcionalizadas con (met)-acrilato, entre las que figuran también resinas de uretano(met)acrilato y epoxi(met)acrilatos.

Las resinas de ésteres de vinilo, las cuales presentan grupos insaturados sólo en la posición del extremo, se obtienen por ejemplo a través de la reacción de oligómeros de epóxido o polímeros (por ejemplo diglicidil éter de bisfenol A, epóxidos del tipo fenol-novolac u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A) por ejemplo con ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Las resinas de ésteres de vinilo consideradas como preferentes son resinas funcionalizadas con (met)acrilato, y resinas que se obtienen a través de la reacción de un oligómero de epóxido o polímeros con ácido metacrílico o metacrilamida, preferentemente con ácido metacrílico. Ejemplos de compuestos de esa clase se conocen por las solicitudes US 3297745 A, US 3772404 A, US 4618658 A, GB 2217722 A1, DE 3744390 A1 y DE 4131457 A1.

A este respecto se remite a la solicitud US2011071234, cuyo contenido se incluye en esta solicitud.

La resina de ésteres de vinilo posee preferentemente un peso molecular Mn en el rango de 500 a 3000 Dalton, de manera aún más preferente en el rango de 500 a 1500 Dalton (según ISO 13885-1). La resina de ésteres de vinilo posee un valor 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 ISO 2114-2000).

Como resina de ésteres de vinilo se considera especialmente preferente el bisfenol-A-di(met)acrilato etoxilado con un grado de etoxilación de 2 a 10, preferentemente de 2 a 4, oligómeros difuncionales, trifuncionales o altamente funcionales de uretano(met)acrilato o mezclas de esos componentes que pueden endurecerse.

Se consideran completamente adecuados los productos de reacción conocidos a base de di- o poliisocianatos e hidroxialquilmetacrilatos, tal como se describen por ejemplo en la solicitud DE 2 312 559 A1, aductos a partir de (di)isocianatos y 2,2- propano bis-[3-(4-fenoxi)-1,2-hidroxipropano-1-metacrilato] según la solicitud US-PS 3 629 187, así como los aductos a partir de isocianatos y éteres alquílicos de metacrilato, -alcoxibencenos, así como -alcoxicloalcanos, tal como se describen en la solicitud EP 44352 A1. A este respecto se remite a las solicitudes DE 2312559 A1, DE 19902685 A1, EP 0684906 A1, DE 4111828 A1 y DE 19961342 A1. Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de monómeros adecuados.

Todas estas resinas que pueden utilizarse de acuerdo con la invención pueden ser modificadas según métodos conocidos por el experto, por ejemplo para alcanzar índices de acidez, índices hidróxido o índices anhídrido más reducidos, o para volverlas más flexibles, por ejemplo a través de la introducción en la estructura base de unidades flexibles, y similares.

Además, la resina puede contener también otros grupos reactivos que pueden polimerizar con un iniciador de radicales, como peróxidos, por ejemplo grupos reactivos derivados del ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos, y similares, tal como se describen por ejemplo en la solicitud WO 2010/108939 A1 (éster del ácido itacónico).

La mezcla de resina contiene de 10 a 90 % en peso, preferentemente de 30 a 70 % en peso, referido a la mezcla de resina, de al menos un compuesto polimerizable mediante radicales.

La mezcla de resina, en tanto sea necesario, puede contener disolventes. Los disolventes pueden ser inertes con respecto al sistema de reacción o pueden participar en la polimerización durante el endurecimiento, los así llamados diluyentes reactivos.

En una forma de ejecución preferente de la invención, la mezcla de resina contiene otros compuestos polimerizables mediante radicales, de baja viscosidad, como diluyentes reactivos, para adaptar la viscosidad del compuesto polimerizable mediante radicales que actúan como resina, en caso de que sea necesario. Los diluyentes reactivos pueden agregarse en una cantidad de 90 a 10 % en peso, preferentemente de 70 a 30 % en peso, referido a la mezcla de resina.

Diluyentes reactivos adecuados se describen en las solicitudes EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1. De manera preferente, la mezcla de resina contiene como diluyente reactivo un éster del ácido (met)acrílico, donde de manera especialmente preferente los ésteres del ácido (met)acrílico se seleccionan del grupo compuesto por hidroxipropil(met)acrilato, propanodiol-1,3-di(met)acrilato, butanodiol-1,2-di(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, feniletil-(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, etiltriglicol(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, butanodiol-1,4-

di(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato, etanodiol-1,2- di(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, trimetilciclohexil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, diciclopenteniloxietil(met)acrilato y/o triciclopentadienildi(met)acrilato, bisfenol-A-(met)acrilato, novolac epoxi di(met)acrilato, di-[(met)acriloil-maleoil]-tríciclo- 5.2.1.0.^{2,6}-decano, 5
diciclopenteniloxietilcrotonato, 3-(met)acriloil-oximetil-tríciclo-5.2.1.0.^{2,6}-decano, 3-(met)ciclopentadienil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato y decalil-2-(met)acrilato.

En principio pueden utilizarse también otros compuestos usuales, polimerizables mediante radicales, solos o mezclados con los ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estiroles alquilados, como terc. butilestireno, divinilbenceno y compuestos alilo.

- 10 La nomenclatura utilizada para denominar los compuestos polimerizables mediante radicales "(met)acril.../(metil)acril..." significa que con esa denominación deben abarcarse tanto los compuestos "metacril.../metacrilo..." como también los compuestos "acril.../acril...".

- 15 De acuerdo con una forma de ejecución preferente de la invención, la mezcla de resina se encuentra presente en forma pre-acelerada, es decir que la misma contiene un acelerador para el agente endurecedor. Los aceleradores preferentes para el agente endurecedor son aminas aromáticas y/o sales de cobre, cobalto, manganeso, hierro, estaño, vanadio o cerio. Como aceleradores han resultado especialmente ventajosos N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-di-isopropanol-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
20 vanadio (V).

De acuerdo con la invención, el acelerador está contenido en una cantidad de 100 ppm a 5 % en peso, preferentemente de 1000 ppm a 2,5 % en peso, referido a la mezcla de resina.

Otro objeto de la invención consiste en un mortero de resina reactiva que, junto con la mezcla de resina ya mencionada, para el aglomerante orgánico, contiene aditivos inorgánicos, como agentes de carga y/u otros aditivos.

- 25 La parte de la mezcla de resina en el mortero de resina reactiva se ubica preferentemente entre 10 y 60 % en peso, de forma aún más preferente entre 20 y 30 % en peso, referido al mortero de resina reactiva.

- Como agentes de carga se utilizan agentes de carga habituales, preferentemente agentes de carga 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 pirogénico), silicatos, arcilla, dióxido de titanio, tiza, espato pesado, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, agentes de carga de polímeros, como duroplastos, agentes de carga que pueden endurecerse hidráulicamente, como yeso, cal viva o cemento (por ejemplo cemento aluminoso o cemento Portland), metales, como aluminio, negro de carbón, además madera, fibras minerales u orgánicas, o similares, o mezclas de dos o más de los mismos, los cuales pueden agregarse en forma de gránulos o en forma de cuerpos moldeados. Los agentes de carga pueden estar presentes en cualquier forma, por ejemplo
30 como polvo o harina o como cuerpos moldeados, por ejemplo en forma de cilindros, de anillos, de esferas, en forma de placas, de barras, de sillas o de cristal, o además en forma de fibras (agentes de carga fibrilares), y las partículas básicas poseen preferentemente un diámetro máximo de 10 mm. De manera preferente, los agentes de carga se encuentran presentes en el respectivo componente en una cantidad de hasta 90, en particular de 3 a 85, ante todo de 5 a 70 % en peso. Sin embargo, las sustancias inertes globulares (forma esférica) ejercen un efecto
35 marcadamente más intenso.

- Otros aditivos posibles son además los agentes tixotrópicos, como eventualmente ácido silícico pirogénico tratado posteriormente de forma orgánica, bentonita, alquil - y metilcelulosas, derivados del aceite de ricino o similares, plastificantes, como ésteres del ácido ftálico o del ácido sebáico. estabilizadores, agentes antiestáticos, espesantes, flexibilizantes, catalizadores de endurecimiento, adyuvantes de reología, humectantes, aditivos
40 colorantes, como colorantes o en particular pigmentos, por ejemplo para colorear de modo diferente los componentes para controlar mejor su mezclado. o similares, o mezclas de dos o más de las sustancias mencionadas. También diluyentes no reactivos (disolventes) pueden estar presentes, preferentemente en una cantidad de hasta 30 % en peso, referido al respectivo componente (mortero de resina reactiva, endurecedor), por ejemplo de 1 a 20 % en peso, como cetonas de alquilo inferior, por ejemplo acetona, alcanolamidas de alquilo inferior - de alquilo di-inferior, como dimetilacetamida, bencenos de alquilo inferior, como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafinas, o agua.

- Otro objeto de la presente invención consiste en un sistema de mortero de dos componentes que, como componente A, comprende el mortero de resina reactiva ya descrito y, como componente B, comprende un endurecedor, el cual se encuentra almacenado de forma separada del mortero de resina reactiva, en particular de modo espacialmente
55 separado, de manera que inhibe la reacción. De manera preferente, el endurecedor contiene un peróxido como

agente endurecedor. Pueden emplearse todos los peróxidos conocidos por el experto que se utilicen para endurecer resinas de poliéster insaturadas y resinas de ésteres de vinilo. Los peróxidos de esa clase comprenden peróxidos orgánicos e inorgánicos, líquidos o sólidos, donde también puede utilizarse peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son carbonatos de peróxidos de la fórmula $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$, ésteres de peróxido de la fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OO}-$, peróxidos de diacilo de la fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-$, peróxidos de dialquilo de la fórmula $-\text{OO}-$ y similares.

Los mismos pueden estar presentes como oligómeros o como polímeros. Una gran cantidad de ejemplos de peróxidos adecuados se describe por ejemplo en la solicitud US 2002/0091214-A1, párrafo [0018], WO 02051879 A1 y en la solicitud EP 1 221 449 A1.

De manera preferente, los peróxidos se seleccionan del grupo de los peróxidos orgánicos. Peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos terciarios de alquilo, como hidroperóxido terc. de butilo, y otros hidroperóxidos, como hidroperóxido de cumeno, ésteres de peróxido o ácidos peroxi, como perésteres terc. de butilo, peróxido de benzoilo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo ésteres de (di)peroxi, peréter, como éter dietílico de peroxi, percetona, como peróxido de metil etil cetona. Los peróxidos orgánicos utilizados como endurecedores son con frecuencia perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos de peróxido con átomos de carbono terciarios, los cuales están unidos directamente a un grupo $-\text{O}-\text{O}-\text{acilo}-$ o $-\text{OOH}$. No obstante, de acuerdo con la invención, pueden utilizarse también mezclas de esos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que presentan dos unidades diferentes que portan peróxidos en una molécula. De manera preferente, para endurecer se utiliza peróxido de benzoilo (BPO).

De manera conveniente, los agentes endurecedores son empobrecidos a través de agua, de diluyentes que actúan como licuantes, no reactivos, como por ejemplo ftalatos (solicitud WO 0205187 A1), o también agentes de carga inertes, donde las arenas de cuarzo y las arcillas se consideran preferentes.

Los peróxidos, de acuerdo con la invención, se utilizan en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 1 a 6 % en peso, referido a la mezcla de resina.

De manera preferente, el endurecedor del sistema de mortero de dos componentes contiene además aditivos inorgánicos, donde los aditivos son los mismos que pueden agregarse al mortero de resina reactiva.

En una forma de ejecución especialmente preferente del sistema de mortero de dos componentes el componente A, junto con el mortero de resina reactiva, contiene adicionalmente además un compuesto inorgánico que puede curarse de forma hidráulica o policondensable y el componente B, junto con el agente endurecedor, contiene adicionalmente agua. Las masas de mortero de esa clase se describen en detalle en la solicitud DE 42 31 161 A1. De este modo, el componente A, preferentemente como compuesto que puede curarse de forma hidráulica o como compuesto inorgánico policondensable, contiene cemento, por ejemplo cemento Portland o cemento de aluminato, donde los cementos libres de óxido de hierro o con poco óxido de hierro se consideran especialmente preferentes. Como compuesto inorgánico que puede curarse hidráulicamente puede utilizarse también yeso como tal, o mezclado con el cemento. Como compuesto inorgánico policondensable pueden utilizarse también compuestos de silicatos, policondensables, en particular sustancias que contienen dióxido de silicio en particular soluble, disuelto y/o amorfo.

De manera preferente, el sistema de mortero de dos componentes comprende el componente A y el componente B, inhibiendo la reacción, separados en contenedores diferentes, por ejemplo de un dispositivo de varias cámaras, como una carga y/o un cartucho de varias cámaras, donde desde dichos contenedores los dos componentes son presionados hacia el exterior a través del efecto de fuerzas de compresión mecánicas o bajo el efecto de una presión del gas, y son mezclados. Otra posibilidad consiste en confeccionar el sistema de mortero de dos componentes como cápsulas de dos componentes, las cuales son introducidas en la perforación y son destruidas a través de la fijación giratoria del elemento de fijación, mezclándose al mismo tiempo los dos componentes de la masa de mortero. De manera preferente se aplica un sistema de cargas o un sistema de inyección, en donde los dos componentes son presionados hacia el exterior desde los contenedores separados y son guiados a través de un agitador estático, mezclándose de forma homogénea y descargándose directamente en la perforación mediante una boquilla.

La mezcla de resina de acuerdo con la invención, el mortero de resina reactiva, así como el sistema de mortero de dos componentes, se utilizan ante todo en el área de la construcción, por ejemplo para reparar hormigón, como hormigón de polímeros, como masa de revestimiento a base de resina artificial o como marcas viales de endurecimiento en frío. Los mismos se consideran especialmente adecuados para la fijación química de elementos de anclaje, como anclajes, hierro para hormigón, tornillos y similares, en particular para la utilización en perforaciones en diferentes terrenos, en particular en terrenos minerales, como aquellos a base de hormigón, hormigón curado, obras de ladrillos, ladrillos sílico-calcáreos, arenisca, piedra natural y similares.

A diferencia de las mezclas de resina y de los morteros de resina reactiva que son inhibidos con inhibidores fenólicos, los sistemas de acuerdo con la invención presentan un tiempo de gelificación estable también después de

un almacenamiento más prolongado, es decir que el tiempo de gelificación no sufra una desviación a valores inaceptablemente reducidos en el caso de un uso posterior. En comparación con las mezclas de resina y los morteros de resina reactiva que son inhibidos con radicales nitroxilo estables, los sistemas de acuerdo con la invención presentan un buen secado en profundidad también en el caso de temperaturas muy bajas.

- 5 Los siguientes ejemplos se utilizan para explicar la invención.

EJEMPLOS DE EJECUCIÓN

Los tiempos de gel y los valores de carga de las masas de mortero producidas según los ejemplos y los ejemplos comparativos son comparados, así como es analizada la estabilidad de almacenamiento de morteros de resina reactiva de acuerdo con la invención.

10 Ejemplo 1

Componente A

- 15 Para producir el mortero de resina reactiva, en primer lugar, mediante calentamiento, 1,786 g de diisopropil-p-toluidina es disuelto en 160 g de resina de metacrilato. A continuación, a la solución se agregan 0,349 g de inhibidor, 2-(dimetilamino)-4,6-dimetilpirimidin-5-ol (1), y se agita hasta obtener una solución homogénea. Seguidamente, bajo vacío, 12,0 g de ácido silícico pirogénico (Aerosil® R202; de la empresa Evonik Degussa GmbH), 80 g de cemento de aluminato y 144,0 g de arena de cuarzo, con un tamaño medio de las partículas de 0,4 mm, son dispersados con un recipiente de disolución en la solución de resina, hasta que se produce una pasta homogénea.

Componente B

- 20 Como endurecedor para la resina de metacrilato, 10 % en peso de una dispersión al 40 % en peso de peróxido de benzoilo en agua se coloca en agua y 14 % en peso de agua desmineralizada y se dispersa en 53 % en peso de una arena de cuarzo con un tamaño medio de las partículas de 40 µm y 22 % en peso de una arcilla con un tamaño medio de las partículas de 0,8 µm, y se espesa con 1 % en peso de ácido silícico pirogénico.

Ejemplo 2

- 25 Un mortero de resina reactiva y un endurecedor se producen de forma análoga al ejemplo 1, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva, como inhibidor, se agregan 0,526 g de 4,6-dimetil-2-(octiloxi)pirimidin-5-ol (2).

Ejemplo 3

Un mortero de resina reactiva y un endurecedor se producen de forma análoga al ejemplo 1, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva, como inhibidor, se agregan 0,216 g de 6-(metoxi)-2,4-dimetilpiridin-3-ol (3).

Ejemplo comparativo 1

- 30 Como comparación, un mortero de resina reactiva y un endurecedor se producen de forma análoga a los ejemplos anteriores, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva, como inhibidor, se agregan 0,123 g de 4-terc.-butil catecol.

Ejemplo comparativo 2

- 35 Como comparación, además, un mortero de resina reactiva y un endurecedor se producen de forma análoga a los ejemplos anteriores, con la diferencia de que al mortero de resina reactiva, como inhibidor, se agregan 0,205 g de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT).

a) Determinación del tiempo de gelificación

- 40 La determinación del tiempo de gelificación de las masas de mortero producidas según los ejemplos y los ejemplos comparativos tiene lugar con un dispositivo usual en el comercio (GELNORM®-Gel Timer) a una temperatura de 25°C. Para ello, respectivamente los componentes A y B se mezclan en una relación en volumen de 3:1 e inmediatamente después del mezclado se templan en el baño de silicona hasta alcanzar 25°C y se mide la temperatura de la muestra. La muestra se encuentra en un vial para reacción que es colocado en una capa de aire sumergida en el baño de silicona, para el templado.

ES 2 650 615 T3

El desarrollo térmico de la muestra se marca con respecto al tiempo. La evaluación tiene lugar conforme a DIN16945, hoja 1 y conforme a DIN 16916. El tiempo de gelificación es el tiempo en el cual se alcanza un aumento de temperatura alrededor de 10K, en este caso de 25°C, después de 35°C.

Tabla 1: Resultados de la determinación del tiempo de gelificación

Inhibidor	Cantidad de inhibidor [% en peso] ^a	Tiempo de gelificación (25°C → 35°C) [min]
1	0,218	5,0
2	0,329	6,0
3	0,135	4,7
4- <i>terc.</i> -butil catecol	0,077	6,2
BHT	0,128	5,9
^a : referido al componente A		

5

En base a esto puede observarse claramente que los tiempos de gel de las masas de mortero de acuerdo con la invención, reguladas con los inhibidores 1, 2 y 3 a temperatura ambiente, se ubican en el rango de las masas de mortero reguladas con los inhibidores conocidos por el estado del arte.

b) Determinación de los valores de carga

- 10 Para determinar los valores de carga de la masa de mortero endurecida se utiliza un tirante roscado de anclaje M12 que es fijado en hormigón con una clavija, en una perforación en el hormigón, con un diámetro de 14 mm y una profundidad de la perforación de 72 mm, con la resina reactiva de dos componentes de acuerdo con la invención. La carga de falla media se determina a través de la extracción centrada del tirante roscado de anclaje con un soporte estrecho, utilizando tirantes roscados de anclaje de alta resistencia. Respectivamente 3 tirantes roscados de anclaje son fijados con una clavija y después de 24 horas de endurecimiento sus valores de carga son calculados. Los valores de carga determinados de ese modo se indican igualmente en la siguiente tabla 2 como valor medio.
- 15

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

Inhibidor	Referencia ¹ [N/mm ²]	F1b ² [N/mm ²]	-5°C ³ [N/mm ²]	-10°C ³ [N/mm ²]	+40°C ³ [N/mm ²]
1	24,2 ± 1,8	25,0 ± 1,0	23,2 ± 1,0	21,9 ± 0,8	21,9 ± 0,2
2	22,0 ± 1,0	22,9 ± 0,8	21,1 ± 0,2	17,1 ± 0,2	21,5 ± 1,5
3	24,4 ± 1,0	25,9 ± 0,4	22,6 ± 1,7	19,4 ± 0,7	23,0 ± 0,1
4- <i>terc.</i> -butil catecol	23,5 ± 0,9	24,3 ± 0,3	26,3 ± 0,6	24,8 ± 1,3	21,7 ± 0,6
BHT	25,6 ± 0,6	24,5 ± 0,2	22,0 ± 0,7	21,6 ± 0,8	23,8 ± 1,1
¹ : perforación limpia y seca, colocación y endurecimiento a temperatura ambiente ² : perforación semi-limpia en hormigón saturado de agua, colocación y endurecimiento a temperatura ambiente ³ : como en 1, pero colocación y endurecimiento a -5°C, -10°C y +40°C					

- 20 Tal como puede observarse en la tabla 2 anterior, las masas de mortero reguladas de acuerdo con la invención con los inhibidores 1, 2 y 3, a -10°C, -5°C y +40°C muestran valores de carga que se obtienen en el rango de las masas de mortero reguladas con los inhibidores conocidos, también en el caso de perforaciones semi-limpias y húmedas.

c) Medición de la estabilidad de almacenamiento del mortero de resina reactiva a +40°C mediante el tiempo de gelificación

5 El mortero de resina reactiva se almacena a +40°C en contacto con aire y, a intervalos de tiempo, se extrae una muestra para determinar el tiempo de gelificación. El tiempo de gelificación se determina respectivamente de forma análoga a a). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados del análisis de la estabilidad de almacenamiento del mortero de resina reactiva de acuerdo con la invención
Determinación del tiempo de gelificación:

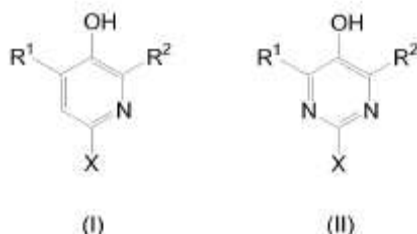
Inhibidor	Tiempo de gelificación (+25°C → +35°C) [min]			
	producido en el momento	después de 3 semanas	después de 11 semanas	después de 21 semanas
1	4,1	3,4	3,1	2,6
2	6,0	5,9 4	-	-
3	4,7	4,3	3,8	4,5
4: 10 días, almacenado a +40°C				

10 El tiempo de gelificación de los componentes A que fueron regulados con los inhibidores como 4- terc. butil catecol, después de 21 semanas a +40°C, se ubicarían marcadamente por debajo del 50% del tiempo de gelificación original.

15 Estos ejemplos comprueban el hecho sorprendente de que los morteros de resina reactiva de acuerdo con la invención presentan una estabilidad de almacenamiento marcadamente mejorada y, con ello, una desviación del tiempo de gelificación marcadamente reducida y, con respecto a los morteros de resina reactiva de comparación, presentan al menos un rendimiento (valores de carga) equivalente, incluso parcialmente mejorado.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un inhibidor de la fórmula general (I) ó (II)



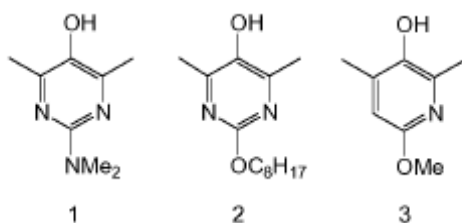
en donde R^1 y R^2 , respectivamente de forma independiente uno de otro, son hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} ramificado o no ramificado, X es cualquier grupo donador de electrones, para regular la reactividad y el tiempo de gelificación de mezclas de resina y/o de morteros de resina reactiva a base de compuestos que pueden endurecerse mediante radicales.

2. Utilización según la reivindicación 1, donde en la fórmula (I) el grupo X donador de electrones se selecciona del grupo compuesto por $-OR^3$, $-NH_2$, $-NHR^3$ y $-NR^3_2$, en donde R^3 , respectivamente de forma independiente, es un grupo alquilo C_1 - C_{20} ramificado o no ramificado o un grupo de óxido de polialquileno C_2 - C_4 .

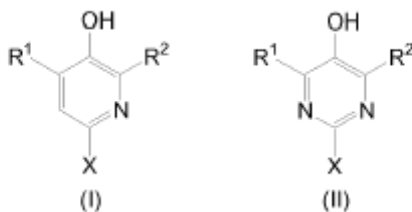
3. Utilización según la reivindicación 2, donde en la fórmula (I) R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, son hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 ramificado o no ramificado.

4. Utilización según la reivindicación 3, donde en la fórmula (I) R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, son metilo, iso-propilo o terc. butilo.

5. Utilización según la reivindicación 1, donde el compuesto de la fórmula (I) o (II) es un compuesto de las fórmulas 1, 2 ó 3:



6. Mezcla de resina que comprende al menos un compuesto polimerizable mediante radicales, eventualmente un diluyente reactivo y un medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación, caracterizada porque el medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación es un inhibidor de la fórmula general (I) ó (II)



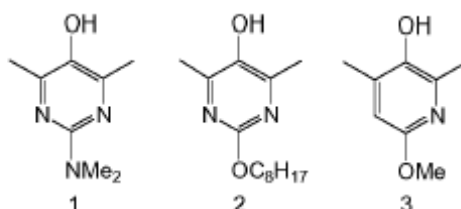
en donde R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, son hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{20} ramificado o no ramificado y X es cualquier grupo donador de electrones.

7. Mezcla de resina según la reivindicación 6, donde en la fórmula (I) el grupo X donador de electrones se selecciona de un grupo compuesto por $-OR^3$, $-NH_2$, $-NR^3$ y $-NR^3_2$, en donde R^3 , respectivamente de forma independiente, es un grupo alquilo C_1 - C_{20} ramificado o no ramificado o un grupo de óxido de polialquileno C_2 - C_4 .

8. Mezcla de resina según la reivindicación 7, donde en la fórmula (I) R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, son hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_8 ramificado o no ramificado.

9. Mezcla de resina según la reivindicación 8, donde en la fórmula (I) R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, son metilo, iso-propilo o terc. butilo.

5 10. Mezcla de resina según la reivindicación 6, donde el medio para regular la reactividad y el tiempo de gelificación es un compuesto de las fórmulas 1, 2 ó 3:



11. Mortero de resina reactiva, el cual comprende la mezcla de resina según una de las reivindicaciones 6 a 10 y aditivos inorgánicos.

10 12. Sistema de mortero de dos componentes, el cual, como componente A, comprende el mortero de resina reactiva según la reivindicación 11, y dispuesto de forma separada, de manera que inhibe la reacción, un endurecedor, como componente B.

13. Sistema de mortero de dos componentes según la reivindicación 12, donde el endurecedor contiene un peróxido inorgánico u orgánico como agente endurecedor.

15 14. Sistema de mortero de dos componentes según la reivindicación 12 ó 13, donde el endurecedor contiene además aditivos inorgánicos.

15. Sistema de mortero de dos componentes según una de las reivindicaciones 12 a 14, donde el componente A, junto con el mortero de resina reactiva, contiene adicionalmente además un compuesto inorgánico que puede curarse de forma hidráulica o policondensable y el componente B, junto con el agente endurecedor, contiene adicionalmente agua.

20

16. Utilización del sistema de mortero de dos componentes según una de las reivindicaciones 12 a 15 para la fijación química.

17. Cartucho, carga o bolsa de láminas que contiene un sistema de mortero de dos componentes según una de las reivindicaciones 12 a 15, los cuales comprenden dos o varias cámaras separadas unas de otras, en donde se encuentran dispuestos los morteros de resina reactiva o los endurecedores.

25