

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 030**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2008 PCT/EP2008/067899**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2009 WO09077591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08863132 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2252560**

54 Título: **Composición multi-componente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas**

30 Prioridad:

18.12.2007 DE 102007061497

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

28.12.2018

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**BOULKERTOUS, NABIL;
KLOSTER, MAGNUS y
MEYER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 695 030 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

Composición multi-componente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a una composición multi-componente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas.

Estado de la técnica

- 10 Se conocen diversos materiales para rellenar y/o compactar grietas, zonas defectuosas y cavidades en edificios o formaciones de suelo y rocosas frente a la penetración de la humedad. En particular, se emplean selladores a base de poliuretanos, resinas epoxídicas, (met)acrilatos, así como a base de cemento. Estos selladores presentan en cada caso un espectro muy independiente de propiedades, por lo que se emplean para diferentes fines de relleno o compactación. Estas propiedades del material se dividen, de acuerdo con la norma europea EN 1504, Parte 5 "Inyección de piezas componentes de hormigón" en tres grupos. Un primer grupo lo forman los selladores no positivos, un segundo grupo lo forman los selladores expandibles y el tercer grupo lo forman los selladores hinchables.

- 15 Al primer grupo de los selladores no positivos pertenecen resinas epoxídicas y selladores cementosos. Al segundo grupo de los sellados expandibles pertenecen los poliuretanos y al tercer grupo de los selladores hinchables pertenecen los poli(met)acrilatos. Al tercer grupo pertenecen, por ejemplo, las pastas hinchables polimerizables descritas en el documento WO 2007/071636 A2, las cuales se preparan por mezcladura de un primer componente con contenido en monómeros con un segundo componente con contenido en iniciador de los radicales y subsiguiente polimerización. En el marco del documento WO 2007/071636 A2 se emplea como iniciador de los radicales, un iniciador de los radicales insoluble en agua o al menos malamente soluble en agua, con el fin de impedir su disolución/descomposición al contacto con el agua.

- 20 Los selladores cementosos del primer grupo se utilizan, en virtud de su elevada rentabilidad, a menudo para el relleno de cavidades grandes tales como, por ejemplo, inyecciones de cunbreras. Para rellenos de sellado, estos materiales cementosos son adecuados, sin embargo, solo bajo forma condicionada, dado que en el caso de zonas defectuosas que conducen agua serían separados por lavado antes del endurecimiento. Además, en virtud del relleno no positivo existe el riesgo de que las zonas defectuosas rellenadas se volvieran a agrietar en el caso de cargas de las piezas componentes.

- 30 A diferencia de los sellantes cementosos, los sellantes a base de materiales orgánicos tales como, por ejemplo, poliuretanos o poli(met)acrilatos, presentan un comportamiento de reacción muy amplio que puede ser ampliamente influenciado en función de la naturaleza química del sellante. Así, en particular, el tiempo de endurecimiento de la composición mediante sustancias acelerantes tales como, por ejemplo, catalizadores, puede ajustarse de manera muy variable en un intervalo de unos pocos segundos hasta de varias horas. Además, pueden producirse sellantes que, debido a sus propiedades flexibles, puedan absorber sin daño hasta una cierta medida movimientos dentro del cuerpo de relleno. Sin embargo, en el caso de los sellantes a base de materiales orgánicos resultan desventajosos los elevados costes de los materiales. En el caso de resinas epoxídicas habituales y poliuretanos, para la limpieza de los equipos necesarios en el tratamiento y en la aplicación resultan necesarios, además, disolventes orgánicos. De nuevo, esto es poco rentable y más bien se ha de evaluar como problemático desde un punto de vista técnico del medio ambiente, dado que los disolventes deben ser desechados después de su empleo para la limpieza. Sistemas basados en agua, tales como típicamente sistemas de poli(met)acrilato o poliuretanos hidrofílicos especiales (geles de poliuretano) se manifiestan menos problemáticos desde un punto de vista ecológico, pero en virtud de su comportamiento de hinchamiento en relación con un valor del pH más bien bajo se encuentran en debate en relación con un posible riesgo de corrosión para hierro armado en el caso de estructuras de hormigón armado.

- 45 Es también conocido mezclar materiales cementosos como sellantes en estado no fraguado con dispersiones de materiales sintéticos, con el fin de influir positivamente sobre las propiedades de flujo, consolidación y tratamiento del sellante todavía fluido. En el caso de elevadas concentraciones de dispersiones de materiales sintéticos de este tipo en un sellante no endurecido, la proporción de material sintético tiene, sin embargo, un efecto nada despreciable en estado endurecido, por ejemplo, sobre la dureza, la porosidad y sobre la densidad.

- 50 En el documento DE 197 23 474 A1 se describe un tratamiento de hormigón proyectado o mortero proyectado, en el que cemento, arena y eventualmente grava se mezclan con un copolímero de estireno/(met)acrilato y se endurece con agua. La unión de cemento con un polímero orgánico ha de conducir en este caso a propiedades de rebote mejoradas, resistencia a la corrosión y estanqueidad a la penetración con respecto al agua y a medios orgánicos.

Asimismo, se describieron combinaciones de materiales cementosos en estado no fraguado con monómeros endurecibles en los radicales, en los que el cemento y los monómeros se endurecen de manera simultánea. Así, por ejemplo, el documento DE 1 149 329 A1 describe, por ejemplo, composiciones a base de cemento Portland, poliésteres polimerizables insaturados y, eventualmente, otros monómeros que son endurecidos con ayuda de iniciadores en los radicales, tales como persulfato de amonio, bajo la adición de agua. Los productos de cemento producidos de este modo han de presentar una resistencia mecánica elevada con respecto a productos de cemento convencionales. El documento EP 1 371 671 A1 describe endurecedores para masas de mortero bi-componentes que, junto a formadores en los radicales y agua, han de contener un polialquilenglicol modificado con vinilo o alilo. Los endurecedores descritos pueden mezclarse y endurecerse con un componente de resina, por ejemplo, a base de un acrilato epoxídico y cemento. Los endurecedores han de garantizar una buena estabilidad del formador de radicales con respecto a la descomposición y cooperar en buenas propiedades de resistencia en las masas de mortero endurecidas.

Finalmente, se conocen combinaciones de materiales cementosos en estado no fraguado con poliisocianatos, en los que de manera similar a lo que antecede, tiene lugar un endurecimiento simultáneo de los poliisocianatos y del cemento. En el documento JP 2002-012463 se describen, por ejemplo, sistemas en los que la relación de los grupos hidroxilo a los grupos isocianato asciende a 1 : 3 hasta 1 : 4,5. Composiciones de este tipo han de presentar, después del endurecimiento en un revestimiento de suelos, una elevada resistencia térmica. El documento JP 08-172516 describe composiciones termoplásticas de cemento a base de resinas termoplásticas, cemento y un producto de reacción de un polioxialquilenpoliol con un poliisocianato y un agente de bloqueo para el poliisocianato. También los productos descritos en el documento JP 08-172516 han de distinguirse por una resistencia térmica y una resistencia mecánica mejoradas.

En el caso de la elección de los sellantes se está limitado a la combinación de las propiedades de los distintos componentes en estado no endurecido y en estado endurecido. Sería deseable que las propiedades de los sellantes arriba mencionados de los tres grupos diferentes según la norma EN 1504 pudieran combinarse libremente.

25 Descripción de la invención

Por lo tanto, es misión de la invención proporcionar un sellante para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas, que supere los inconvenientes del estado de la técnica y cuyas propiedades puedan ajustarse a lo largo de un amplio intervalo tanto en el estado de partida como en estado endurecido.

30 Sorprendentemente, se encontró que este problema lo resuelven composiciones multi-componente de acuerdo con la reivindicación 1.

Mediante el empleo, de modo alguno evidente para el experto en la materia, de una composición acuosa que comprende agua, un aglutinante cementoso, una dispersión acuosa de material sintético, así como al menos un monómero polimerizable en los radicales y un formador de radicales se pueda proporcionar un sellante que reúna las ventajas de sistemas cementosos, a saber, la larga vida, estabilidad y la elevada rentabilidad con las de sistemas basados en materiales sintéticos, a saber la elevada diversidad de las propiedades.

La mezcla de cemento como sellante del primer grupo con los sellantes de los otros grupos se realiza debido a que la composición de acuerdo con la invención presenta los componentes orgánicos en forma de monómeros, prepolímeros o como bloques de polímeros. Solo en el fraguado o bien en el endurecimiento de la composición de acuerdo con la invención se forman en ella componentes poliméricos orgánicos. Mediante la formación del polímero durante el fraguado junto al cemento inorgánico, se forma un sellante con propiedades, hasta ahora no conocidas. El cemento inorgánico se encuentra en este caso en una matriz a base de componentes orgánicos. Mezclas de este tipo ofrecen otro aspecto de propiedades que una pura mezcla de cemento, que fragua por sí sola, junto a una dispersión de material sintético. En esta última, se forman fases de cemento que con el material sintético configuran cavidades rellenas. Estas fases son ciertamente más ligeras que las fases de cemento puras, pero estos cementos porosos no muestran expansibilidad alguna y tampoco capacidad de hinchamiento alguna.

Mediante la mezcla de acuerdo con la invención de aglutinante cementoso no fraguado y monómeros polimerizables en los radicales, durante el endurecimiento se forman fases mixtas a base de polímero orgánico y cemento inorgánico, formando el polímero orgánico redes dentro de las cuales se configuran fases de cemento con dominios muy pequeños. Como resultado, se obtiene un sellante cementoso que presenta una capacidad de hinchamiento y una expansibilidad en una medida considerable.

Otra ventaja de la composición de acuerdo con la invención es la buena capacidad de ajuste del tiempo de fraguado o bien de endurecimiento. Este es dominado por el comportamiento en el endurecimiento del material orgánico y oscila desde unos pocos segundos hasta varias horas. Si en la composición de acuerdo con la invención la porción orgánica se endurece ampliamente, el aglutinante cementoso dispone de un tiempo para el endurecimiento

posterior. Por lo tanto, la composición se puede controlar bien en su comportamiento de fraguado. Composiciones o bien sellantes que se basan en cemento puro están limitadas al tiempo de fraguado del cemento. El cemento no se puede ajustar mediante aditivos con mucho tan ampliamente en su comportamiento de fraguado como las composiciones de acuerdo con la invención.

- 5 Mediante la capacidad de hinchamiento y/o expansibilidad, la composición de acuerdo con la invención está también en condiciones, una vez que haya penetrado en pequeñas juntas y/o grietas, de sellar a éstas de manera fiable. También en el caso de juntas y/o grietas que se expanden, la modificación que resulta con ello de la cavidad a rellenar puede ser compensada mediante las propiedades de la composición de acuerdo con la invención, lo cual no es posible con los materiales de compactación puramente basados en cemento.
- 10 Junto a las propiedades mecánico-físicas ventajosas, la composición de acuerdo con la invención tiene también propiedades químicas ventajosas. Mientras que los sellantes basados en poli(met)acrilatos muestran, en virtud de la propiedad ácida de los monómeros, un valor de pH bajo, la composición de acuerdo con la invención presenta, después del fraguado, propiedades alcalinas. El valor del pH más elevado es incorporado mediante el aglutinante cementoso y ayuda a proteger al hierro armado mediante pasivación química. Las propiedades de carácter ácido hasta como máximo de carácter débilmente básico del poli(met)acritato puro conducen, por el contrario, a una corrosión prematura del hierro armado en sus puntos de contacto con el sellante.

Además, suspensiones de cemento puras muestran durante el fraguado a menudo un efecto de contracción que resulta por la cristalización de los componentes inorgánicos en el cemento. La propiedad de hinchamiento de las composiciones de acuerdo con la invención compensa este efecto de contracción. De este modo, no se forman fisuras filiformes o capilares dentro del sellante a través de las cuales pudiera introducirse humedad en la cavidad.

Frente a espumas de poliuretano, la composición de acuerdo con la invención presenta también ventajas ecológicas.

Otros aspectos de la invención son objeto de reivindicaciones independientes adicionales. Formas de realización particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Modos para la realización de la invención

- 25 Objeto de la presente invención es una composición multi-componente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas, que comprende
- i) agua;
 - ii) al menos un aglutinante cementoso, ascendiendo la proporción del aglutinante cementoso en la composición multi-componente global a 10 hasta 70% en peso;
 - 30 iii) una dispersión acuosa de material sintético; así como
 - iv) al menos un monómero polimerizable en los radicales, ascendiendo la proporción de monómero polimerizable en los radicales a 5 hasta 50% en peso; así como
 - v) al menos un formador de radicales, ascendiendo la proporción de formador de radicales a 0,01 hasta 5% en peso, caracterizada porque
- 35 la dispersión de material sintético se elige del grupo consistente en una dispersión acuosa de poli(met)acrilatos; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos y estireno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios y acetato de vinilo; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de estireno y butadieno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y éster del ácido (met)acrílico; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y etileno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y éster vinílico; y en una dispersión acuosa de poliuretano.

45 Nombres de sustancias que comienzan con "poli" tales como, por ejemplo, poliisocianato, poliuretano, poliéster o poliol designan en el presente documento sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que se presentan con su nombre por molécula.

El término "polímero" comprende en el presente documento, por un lado, un colectivo de macromoléculas químicamente unitarias, pero que se diferencian en relación con el grado de polimerización, la masa molar y la longitud de la cadena, el cual se preparó mediante una poli-reacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende, por otra parte, también derivados de un colectivo de este tipo de macromoléculas de poli-reacciones, es decir, compuestos que se obtuvieron mediante reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser químicamente unitarios

o químicamente no unitarios. El término comprende, además, también los denominados prepolímeros, es decir, pre-
aductos oligoméricos reactivos, cuyos grupos funcionales participan en la constitución de macromoléculas.

5 La expresión “poliol polimérico” comprende en el presente documento un polímero arbitrario de acuerdo con la
definición precedente, que presenta más de un grupo hidroxilo. De manera correspondiente, la expresión “diol
polimérico” comprende un polímero arbitrario que presenta exactamente dos grupos hidroxilo.

La expresión “polímero de poliuretano” comprende todos los polímeros que se preparan según el denominado
procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o totalmente
exentos de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos,
poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

10 Por la expresión “vida útil” se entiende el tiempo de procesabilidad de composiciones reactivas después de su
aplicación. En la mayoría de los casos, el final de la vida útil está ligado con un aumento de la viscosidad de este
tipo de la composición, de modo que ya no es posible procesamiento conveniente alguno de la composición.

Por “peso molecular” se entiende en el presente documento siempre la media numérica del peso molecular M_n .

15 La composición multi-componente de acuerdo con la invención comprende al menos una dispersión acuosa de
material sintético del tipo precedentemente indicado. La dispersión acuosa de material sintético se elige, por
consecuente, del grupo consistente en una dispersión acuosa de poli(met)acrilatos; en una dispersión acuosa de
copolímeros a base de (met)acrilatos y estireno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos y
ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos,
20 ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios y acetato de vinilo; en una dispersión acuosa de copolímeros a
base de estireno y butadieno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y éster del ácido
(met)acrílico; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y etileno; en una dispersión
acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y éster vinílico; y en una dispersión acuosa de
poliuretano.

25 Por ácidos carboxílicos terciarios se entienden en este caso ácidos carboxílicos saturados, fuertemente ramificados,
con cadenas laterales largas tales como son conocidas por el experto en la materia, también bajo la expresión
ácidos Versatic[®]. Ésteres vinílicos adecuados de ácidos carboxílicos terciarios son conocidos por el experto en la
materia también como VeoVa[®].

30 En particular, la dispersión acuosa de material sintético se elige del grupo consistente en una dispersión acuosa de
polímeros de (met)acrilato; de copolímeros a base de (met)acrilato y estireno; de copolímeros a base de estireno y
butadieno; y de copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y éster vinílico.

35 Por dispersión acuosa de material sintético se entienden en el presente documento tanto dispersiones de material
sintético, cuyos componentes de material sintético sólidos ya se presentan dispersados en agua antes de la
preparación de la composición multi-componente, como porciones de dispersión de material sintético sólidas, en
particular en forma de polvo, que entran en contacto con el agua contenida en las mismas solo en el caso de utilizar
la composición multi-componente y son dispersables en ella. En función de la forma de realización de la composición
multi-componente, la dispersión acuosa de material sintético se emplea en forma de un sólido dispersable o en
forma de un sólido ya dispersado.

Además, la composición multi-componente de acuerdo con la invención comprende al menos un monómero
polimerizable en los radicales.

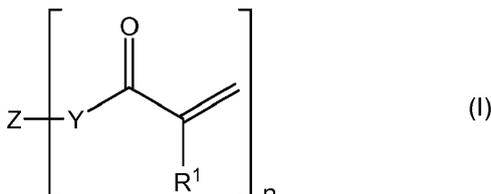
40 La proporción de monómero polimerizable en los radicales asciende a 5 hasta 50% en peso, en particular a 5 hasta
40% en peso, preferiblemente a 10 hasta 20% en peso de la composición total.

El monómero polimerizable en los radicales se elige particularmente del grupo consistente en éster vinílico, ácido
(met)acrílico, una sal de ácido (met)acrílico, éster (met)acrílico, acrilamida y estireno.

45 Por ejemplo, monómeros polimerizables en los radicales adecuados se eligen del grupo consistente en acetato de
vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n- e i-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato
de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3-tetrahidrofuilo, (met)acrilato
de isobornilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de
hidroxialquilo, tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo o (met)acrilato de
hidroxibutilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de butildiglicol,
50 (met)acrilato de isotridecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de fenoxietilo,
(met)acrilato de dicitropentadienilo, (met)acrilato de dihidrodicitropentadienilo, (met)acrilato de nonilfenol etoxilado,
(met)acrilatos de alcóxipolialquilenglicol, tales como metacrilato de metoxipolietilenglicol, ascendiendo el peso

molecular M_n del polietilenglicol a 300 hasta 1000 g/mol, preferiblemente a 350 g/mol, 500 g/mol, 750 g/mol o 1000 g/mol, (met)acrilatos de aminoalquilo, tales como (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo o 3-dimetilaminopropilmetacrilamida, (met)acrilato cloruro de 2-trimetilamonio, cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida, N-(2-metacrililoxi)etil)etilenurea y similares.

- 5 Además, como monómeros polimerizables en los radicales se adecuan monómeros reticulantes, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, o (met)acrilatos difuncionales reticulantes, tales como, por ejemplo, compuestos oligoméricos o poliméricos de la fórmula (I),



- 10 El radical R^1 representa en este caso un átomo de hidrógeno o representa un grupo metilo. El índice n representa un valor de 2 a 5. Además, Z representa un poliol después de la separación de n grupos hidroxilo e Y representa O o representa NR' , en donde R' representa un radical hidrocarbonado o representa un átomo de hidrógeno, preferiblemente representa un átomo de hidrógeno.

- 15 El compuesto de la fórmula (I) se elige particularmente del grupo consistente en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y propoxilado, tri(met)acrilato de glicerilo propoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol modificado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol propoxilado y etoxilado, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano y penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

- 20 En particular, n en el compuesto de la fórmula (I) representa un valor de 2 y Z representa un poliol polimérico después de la separación de dos grupos OH . Este poliol polimérico es en este caso, en particular, un polialquilenpoliol, un polioxiálquilenpoliol o un poliuretano poliol; un copolímero de etileno-propileno-dieno, de etileno-butileno-dieno o de etileno-propileno-dieno polihidroxifuncional; un copolímero polihidroxifuncional a base de dienos tales como 1,3-butanodieno, o mezclas de dienos y monómeros vinílicos, tales como estireno, acrilonitrilo o isobutileno; un polibutadienopoliol polihidroxifuncional; un copolímero de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncional; o un polisiloxanopoliol.

- 25 Por ejemplo, (met)acrilatos difuncionales de este tipo se eligen del grupo consistente en di(met)acrilato de polietilenglicol tal como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, tal como di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol; y tri(met)acrilato de tris-(2-hidroxietil)-isocianurato.

- 30 De manera adicionalmente adecuada, Z es un difenol, en particular un difenol alcoxilado, después de la separación de dos grupos OH , preferiblemente bisfenol A etoxilado. Por ejemplo, un (met)acrilato difuncional de este tipo se puede obtener en el comercio bajo el nombre comercial Sartomer[®] SR 348 de la razón social Sartomer Company, Inc., EE.UU.

- 35 Adicionalmente adecuados como monómeros polimerizables en los radicales son también (met)acrilatos difuncionales tales como epoxi(met)acrilatos, en particular epoxi(met)acrilatos que se pueden obtener a partir de la reacción de bisfenol-A-diglicidiléter con ácido (met)acrílico. Por ejemplo, un (met)acrilato difuncional de este tipo se puede obtener comercialmente bajo el nombre comercial Sartomer[®] CN 104 de la razón social Sartomer Company, Inc., EE.UU.

- 40 Copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en polihidroxilo adecuados se preparan típicamente a partir de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo que se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre Hypro[®] (antes Hycar[®]) CTBN de Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU., y epóxidos o aminoalcoholes.

- 45 Monómeros de la fórmula (I) polimerizables en los radicales adecuados de este tipo se pueden obtener también en el comercio, por ejemplo, de la razón social Kraton Polymers, EE.UU., o bajo los nombres comerciales Hypro[®] VTB e Hypro[®] VTBX de la razón social Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU.

De manera adicionalmente adecuada, en el caso del monómero de la fórmula (I) se trata de un (met)acrilato de poliuretano. Compuestos de este tipo se pueden preparar, típicamente, de una manera conocida por el experto en la materia, a partir de la reacción de al menos un poliisocianato, en particular un diisocianato, y un ácido (met)acrílico,

una (met)acrilamida o un éster del ácido (met)acrílico que presenta un grupo hidroxilo. Preferiblemente, el diisocianato se puede hacer reaccionar, antes de la reacción, con ácido (met)acrílico, una (met)acrilamida o un éster del ácido (met)acrílico que presenta un grupo hidroxilo, con al menos un poliol **P**, en particular un diol, en un procedimiento conocido por el experto en la materia para dar un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato.

Para la reacción con los grupos isocianato del poliisocianato se adecuan, en particular, (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), acrilato de hidroxibtilo (HBA) o metacrilato de hidroxibutilo (HBMA), preferiblemente acrilato de hidroxietilo (HEA) o metacrilato de hidroxietilo (HEMA), o un monohidroxipoli(met)acrilato de un poliol, preferiblemente de glicerol o trimetilolpropano.

(Met)acrilatos de poliuretano pueden prepararse asimismo mediante esterificación de un polímero de poliuretano que presenta grupos hidroxilo con ácido (met)acrílico.

Además, (met)acrilatos de poliuretano pueden prepararse mediante la reacción de un éster del ácido (met)acrílico que presenta al menos un grupo isocianato con un polímero de poliuretano que presenta grupos hidroxilo o con un poliol tal como se describe, por ejemplo, en el presente documento. Como éster del ácido (met)acrílico, que presenta al menos un grupo isocianato, se adecua, por ejemplo, metacrilato de 2-isocianatoetilo.

Como diisocianatos se adecuan básicamente todos los diisocianatos. A modo de ejemplo, se mencionan 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,6-diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametileno (TMDI), 1,12-diisocianato de dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), perhidro-2,4'-diisocianato de difenilmetano y perhidro-4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m y p-XDI), 1,3-diisocianato de m- y p-tetrametil-xilileno, 1,4-diisocianato de m- y p-tetrametil-xilileno, bis-(1-isocianato-1-metil)-naftaleno, 2,4- y 2,6-diisocianato de toluileno (TDI), 4,4', 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI); oligómeros y polímeros de los isocianatos antes mencionados, así como mezclas arbitrarias de los isocianatos antes mencionados.

Poliolos **P** preferidos son polioxialquilenpoliololes, también denominados polieterpoliololes, poliesterpoliololes, policarbonatopoliololes y sus mezclas. Los poliololes más preferidos son dioles, en particular, polioxietilendioles, polioxipropilendioles o polioxibutilendioles.

Como polieterpoliololes, también denominados polioxialquilenpoliololes u oligoheteroles, son adecuados particularmente aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpoliololes que presentan un grado de insaturación bajo (medido según la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados, por ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejos de doble cianuro metálico (catalizadores DMC), como polioxialquilenpoliololes con un grado de insaturación elevado, preparados, por ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos de metales alcalinos.

Particularmente adecuados son polioxietilendioles y polioxipropilendioles, en particular, polioxietilendioles, polioxipropilendioles, polioxietilentrioles y polioxipropilentrioles.

Particularmente adecuados son polioxialquilenpoliololes y polioxialquilentrioles con un grado de insaturación más bajo que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como polioxietilendioles, polioxietilentrioles, polioxipropilendioles y polioxipropilentrioles con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol.

Asimismo, particularmente adecuados son los denominados polioxipropilendioles terminados en óxido de etileno ("EO-endcapped"), ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxipropilendioles polioxietilendioles especiales que se obtienen, por ejemplo, debido a que polioxipropilendioles puros, en particular polioxipropilendioles y polioxipropilentrioles, después de finalizada la reacción de poliproxilación con óxido de etileno, se continúan alcoxilando y, con ello, presentan grupos hidroxilo primarios. En este caso se prefieren polioxipropilendioles polioxietilendioles y polioxipropilendioles polioxietilentrioles.

Además, adecuados son polieterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo, tal como se pueden obtener en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lupranol® de la razón social Elastogran GmbH, Alemania.

5 Como poliesterpolioles son adecuados particularmente poliésteres que portan al menos dos grupos hidroxilo y que se preparan según procedimientos conocidos, en particular la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bivalentes o polivalentes.

10 Particularmente adecuados son poliesterpolioles que se preparan a partir de alcoholes bivalentes a trivalentes, tales como, por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes antes mencionados con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos antes mencionados, así como poliesterpolioles a base de lactonas, tal como, por ejemplo ε-caprolactona.

15 Particularmente adecuados son poliesterdioles, en particular aquellos que se preparan a partir de ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácido dicarboxílico, y a partir de lactonas, tal como, por ejemplo, ε-caprolactona, y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graso dimérico y 1,4-ciclohexanodimetanol como alcohol divalente.

20 Como policarbonatopolioles son particularmente adecuados aquellos a los que se puede acceder mediante reacción, por ejemplo, de los alcoholes arriba mencionados, empleados para la constitución de los poliesterpolioles, con carbonatos de dialquilo tal como carbonato de dimetilo, carbonatos de diario, tal como carbonato de difenilo o fosgeno. Particularmente adecuados son policarbonatodioles, en particular policarbonatodioles amorfos.

Otros polioles adecuados son poli(met)acrilatopolioles.

25 Son además adecuados grasas y aceites pohidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, en particular aceite de ricino, o los denominados polioles oleoquímicos obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales, los epoxipoliésteres o bien epoxipoliéteres obtenidos, por ejemplo, mediante epoxidación de aceites insaturados y subsiguiente apertura del anillo con ácidos carboxílicos o bien alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidrofornilación e hidrogenación de aceites insaturados. Además, estos son polioles que se obtienen a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación tales como alcoholisis u ozonolisis y subsiguiente enlace químico, por ejemplo, mediante transesterificación o dimerización de los productos de degradación o derivados obtenidos de esta manera. Productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son, en particular, ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos (FAME) que se pueden derivatizar, por ejemplo, mediante hidrofornilación e hidrogenación para dar ésteres de ácidos hidroxigrasos.

30

35

40 Asimismo adecuados son, además, polioles polihidrocarbonados, también denominados oligohidrocarbonoles, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno polihidroxifuncionales tal como se preparan, por ejemplo, por la razón social Kraton Polymers, EE.UU., o copolímeros polihidroxifuncionales a base de dienos tales como 1,3-butadieno o mezclas de dienos y monómeros vinílicos tales como estireno, acrilonitrilo o isobutileno o polibutadienopolioles polihidroxifuncionales, por ejemplo aquellos que se preparan mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico o mediante oxidación de polibutadieno, y también pueden estar hidrogenados.

45 Son adecuados, además, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales tal como se pueden preparar, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (adquiribles en el comercio bajo el nombre Hypro® CTBN de la razón social Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU.

Estos polioles mencionaos presentan preferiblemente un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, en particular de 1.000 a 30.000 g/mol, y una funcionalidad OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

50 Polioles particularmente adecuados son poliesterpolioles y polieterpolioles, en particular, polioxietileno, polioxipropileno y polioxipropileno polioxietileno, preferiblemente polioxietilendiolo, polioxipropilendiolo, polioxietilentriolo, polioxipropilentriolo, polioxipropileno polioxietilendiolo y polioxipropileno polioxietilentriolo.

Adicionalmente a estos polioles mencionados pueden utilizarse conjuntamente pequeñas cantidades de alcoholes bivalentes o polivalentes de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol,

neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricos, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, pentaeritrita, alcoholes de azúcares, tales como xilita, sorbita o manita, azúcares, tales como sacarosa, otros alcoholes de elevada valencia, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes bivalentes y polivalentes antes mencionados, así como mezclas de los alcoholes antes mencionados en la preparación del polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato.

Por ejemplo, polioles **P** adecuados se describen en los párrafos [0029] a [0039] del documento US 2006/0122352 A1.

En particular, el monómero polimerizable en los radicales de la fórmula (I) es líquido a temperatura ambiente, lo cual incluye también compuestos líquidos viscosos y altamente viscosos. Lo más preferiblemente, el monómero de la fórmula (I) polimerizable en los radicales es, sin embargo, líquido a poco viscoso a temperatura ambiente.

En particular, en el caso del monómero polimerizable en los radicales se trata de un monómero de (met)acrilato hidrofílico. Monómeros de (met)acrilato hidrofílicos preferidos se eligen del grupo consistente en ácido (met)acrílico, una sal del ácido (met)acrílico, un (met)acrilato de hidroxialquilo, tal como acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), acrilato de hidroxibutilo (HBA), metacrilato de hidroxibutilo (HBMA), un monohidroxipoli(met)acrilato de un poliol, tal como glicerol o trimetilolpropano, y un (met)acrilato de alcoxipolialquilenglicol, tal como metacrilato de metoxipolietilenglicol, ascendiendo el peso molecular M_n del polietilenglicol a 300 hasta 1000 g/mol, preferiblemente a 350 g/mol, 500 g/mol, 750 g/mol o 1000 g/mol.

Si en el caso del monómero polimerizable en los radicales se trata de un monómero de la fórmula (I), entonces éste está también constituido preferiblemente de modo que resulta un monómero hidrofílico. Así, durante la constitución de monómeros de este tipo se han de emplear en la medida de lo posible sustancias de partida hidrofílicas o eventualmente sustancias de partida con en la medida de lo posible pocas porciones hidrofóbicas.

De los monómeros de la fórmula (I) son adecuados, en particular, di(met)acrilatos de polietilenglicol o (met)acrilatos de poliuretano hidrofílicos.

Monómeros de (met)acrilato hidrofílicos más preferidos son HPA, HPMA, HBA, HBMA, HEA o HEMA.

Naturalmente, es posible, e incluso puede ser ventajoso emplear mezclas de los monómeros polimerizables en los radicales precedentemente descritos. Es asimismo posible el empleo de poli(met)acrilatos de los monómeros polimerizables en los radicales precedentemente descritos, presentando estos poli(met)acrilatos, en particular, un peso molecular M_n de ≤ 5.000 g/mol.

La composición que presenta un monómero polimerizable en los radicales puede comprender, además, al menos un (met)acrilato de metal. (Met)acrilatos de metales tienen la propiedad de aumentar la resistencia mecánica, la adherencia y la estabilidad frente a la temperatura de composiciones endurecidas a base de monómeros polimerizables en los radicales, sin perjudicar con ello la flexibilidad y el alargamiento de rotura.

Como (met)acrilatos de metales se adecuan (met)acrilatos de metales de calcio, magnesio o zinc. (Met)acrilatos de metales preferidos son di(met)acrilato de zinc, di(met)acrilato de calcio, (met)acrilato de $Zn(OH)$ y di(met)acrilato de magnesio, lo más preferiblemente di(met)acrilato de magnesio.

La proporción de (met)acrilato de metal en la composición global asciende preferiblemente a 0,1 hasta 20% en peso, en particular a 1 hasta 15% en peso, preferiblemente a 1 hasta 10% en peso.

Además, la composición multi-componente de acuerdo con la invención que presenta un monómero polimerizable en los radicales, comprende al menos un formador de radicales.

El formador de radicales se elige particularmente del grupo consistente en azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), un compuesto de peróxido inorgánico, en particular un compuesto de peróxido a base de peroxodisulfato de potasio y/o amonio, preferiblemente persulfato de sodio, y un compuesto de peróxido orgánico, en particular peróxido de dibenzoilo.

El formador de radicales se emplea en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, en particular de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,1% en peso, referido a la composición total.

Típicamente, una composición de este tipo presenta, junto al formador de radicales, además, al menos un catalizador para la formación de radicales que a menudo se designa también acelerador. Este catalizador es

- particularmente una amina terciaria, una sal de un metal de transición o un complejo de metales de transición. Por ejemplo, aminas terciarias adecuadas de este tipo se eligen particularmente del grupo consistente en di- o tri-alcanolaminas, preferiblemente di- o tri-etanolamina o su mezcla, di- o trietanolamina o su mezcla, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-bis(hidroxiálquil)anilinas, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina, N,N-alquilhidroxialquilanilinas, tales como N-etil-N-hidroxietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N-metil-N-hidroxietil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina, así como N,N-bis(hidroxietil)-p-toluidinas alcoxiladas, p-toluidina N-etoxilada, N,N-bis(2-hidroxietil)-xilidins, N-alquilmorfolina y mezclas de las mismas. Sales de metales de transición y complejos de metales de transición son, por ejemplo, sales y complejos de cobalto, níquel, cobre, manganeso o vanadio.
- 5
- 10 Otros catalizadores preferidos para la formación de radicales se describen, por ejemplo, en los párrafos [0041] – [0054] del documento US 2002/0007027 A1.
- El catalizador para la formación de radicales es, en particular, una di- o tri-alcanolamina, preferiblemente di- o tri-etanolamina o su mezcla.
- 15 El catalizador para la formación de radicales se emplea habitualmente en una cantidad de 0,01 a 3% en peso, en particular de 0,1 a 2% en peso, referido a la composición total.
- Como formador de radicales pueden emplearse, por ejemplo, también moléculas que, bajo la influencia de calor o de radiación electromagnética, forman radicales que luego conducen a la polimerización de la composición. Típicamente, estos son formadores de radicales térmicamente activables y fotoiniciadores.
- 20 Como formadores de radicales térmicamente activables se adecuan aquellos que son todavía lo suficientemente estables a la temperatura ambiente, pero que a una temperatura ligeramente elevada forman ya radicales.
- Como fotoiniciador se designan formadores de radicales que forman radicales bajo la influencia de radiación electromagnética. Particularmente adecuado es un fotoiniciador, el cual forma radicales en el caso de una irradiación con una radiación electromagnética de una longitud de onda de 230 nm a 400 nm y es líquida a temperatura ambiente. Por ejemplo, fotoiniciadores de este tipo se eligen del grupo consistente en α -hidroxicetonas, fenilglioxilatos, monoacilfosfinas, diacilfosfinas, óxidos de fosfina y mezclas de los mismos.
- 25
- Además, la composición multi-componente de acuerdo con la invención comprende al menos un aglutinante cementoso. Como aglutinantes cementosos se adecuan, en particular, cementos sencillos, cementos compuestos, cementos Portland o mezclas de cemento Portland con escoria granulada de alto horno. Preferiblemente, el aglutinante cementoso es un cemento fino y/o un cemento ultra-fino, en particular un cemento con una finura de 2.000 a 16.000 cm²/g según Blaine.
- 30
- El aglutinante cementoso que se emplea en la composición multi-componente de acuerdo con la invención puede contener, además, aditivos conocidos por el experto en la materia tal como se emplean habitualmente en cementos. A modo de ejemplo, aditivos de este tipo son disolventes que influyen sobre la consistencia del aglutinante cementoso a favor de una procesabilidad mejorada.
- 35 Disolventes adecuados se pueden adquirir en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre comercial Sika Viscocrete[®] de Sika Schweiz AG.
- La proporción del aglutinante cementoso en la composición multi-componente global asciende a 10 hasta 70% en peso, en particular a 20 hasta 60% en peso, preferiblemente a 25 hasta 50% en peso.
- 40 La composición de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente otros componentes. Componentes adicionales de este tipo son, en particular, colorantes, pigmentos, inhibidores, estabilizadores UV y del calor, antiestáticos, ignífugos, biocidas, plastificantes, estabilizadores, ceras, agentes de igualación, emulsionantes, inductores de la adherencia, agentes tixotrópicos, mejoradores de la tenacidad y otras materias primas y aditivos habituales, conocidos por el experto en la materia.
- 45 En el caso de la composición de acuerdo con la invención se trata de una composición multi-componente, estando configurados de manera distinta los diferentes componentes en función de la forma de realización de la composición. Típicamente, en el caso de la composición de acuerdo con la invención se trata de una composición bi-componente, almacenándose separados uno de otros los dos componentes **K1** y **K2** hasta la aplicación.
- 50 En una forma de realización, se trata de una composición multi-componente que presenta un monómero polimerizable en los radicales. Típicamente, el primer componente **K1** contiene, en particular, aquellas sustancias constitutivas de la composición descrita que presentan grupos polimerizables en los radicales. El segundo componente **K2** contiene, en particular, los formadores de radicales. Además, en una composición bi-componente

pueden almacenarse por separado también otros componentes, en particular aquellos que mediante reacción entre sí pudieran perjudicar la estabilidad al almacenamiento de la composición.

5 En una variante particularmente preferida de esta forma de realización, la composición multi-componente se presenta de modo que, por un lado, los componentes líquidos y los componentes sólidos e, independientemente de ellos, el formador de radicales y el catalizador para la formación de radicales se presentan en cada caso separados entre sí. Los componentes líquidos son en este caso, en particular, el agua y los monómeros polimerizables en los radicales y, eventualmente, otros componentes polimerizables en los radicales. Los componentes sólidos son, ante todo, el aglutinante cementoso. La dispersión de materiales sintéticos puede presentarse en forma dispersada junto con los componentes líquidos o en forma sólida con los componentes sólidos. En una primera etapa, se mezclan entonces entre sí los componentes líquidos y sólidos, no produciéndose, en virtud del formador de radicales todavía no añadido por mezclado y del catalizador para la formación de radicales, reacción de polimerización alguna de los monómeros polimerizables en los radicales. Esta mezcla se divide entonces típicamente en dos mitades, añadiéndose a una mitad de la mezcla el formador de radicales y añadiéndose a la otra mitad el catalizador para la formación de radicales. Con ello se obtienen los dos componentes **K1** y **K2** que luego se mezclan entre sí antes o durante la aplicación de la composición.

La composición multi-componente de acuerdo con la invención se adecua para una pluralidad de aplicaciones, en particular para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas.

20 Junto al relleno con mangueras de inyección, este material puede emplearse en el caso de las más diversas condiciones límites para la inyección de grietas. Incluso en el caso de agua fluente en el cuerpo de relleno, este material puede ser empleado debido a la posibilidad de una reacción muy rápida de los componentes orgánicos. Además, también inyecciones de relleno o inyecciones de cortina en la zona del suelo pueden realizarse de manera extremadamente rentable con las composiciones de acuerdo con la invención, dado que las propiedades de los componentes orgánicos costosos se unifican con las propiedades del aglutinante cementoso más económico.

25 Por consiguiente, la invención se refiere, además, al uso de una composición multi-componente tal como se describió precedentemente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas.

En particular, la composición de acuerdo con la invención se utiliza como material de inyección y se aplica, por consiguiente, a través de mangueras de relleno y/o inyección.

30 Para la aplicación de la composición multi-componente, ésta se inyecta bajo presión con ayuda de una bomba mono- o bi-componente a través de mangueras de relleno e inyección (empaquetadores de inyección) en una pieza componente, una formación del suelo o rocosa, o se aplica con ayuda de una pistola sin aire sobre superficies para el sellado de zonas defectuosas superficiales y fugas.

35 Para ello, los componentes líquidos y los componentes sólidos de los que se compone la composición multi-componente en su estado de partida, se mezclan entre sí preferiblemente solo en el lugar, por ejemplo, en la obra, inmediatamente antes del uso de la composición, con ayuda de una máquina mezcladora de elevado número de revoluciones. Los componentes orgánicos reactivos todavía no se mezclan entre sí típicamente en esta fase.

40 En la mezclado de toda la composición multi-componente, es decir, también de los componentes reactivos entre sí, puede procederse de manera diferente en función de la forma de realización. Si el tiempo de reacción o bien el tiempo de endurecimiento de los componentes orgánicos se ajusta, por ejemplo, de modo que el endurecimiento no tenga lugar en un espacio de tiempo corto que, por lo tanto, la denominada vida útil permita un tratamiento razonable de la composición después de la mezclado de los componentes reactivos, todos los componentes de la composición multi-componente pueden mezclarse entre sí inmediatamente antes de la aplicación y, a continuación, inyectarse en una manguera de inyección, por ejemplo mediante una bomba mono-componente, o aplicarse sobre un sustrato. Por el contrario, si la composición multi-componente está constituida de modo que la reacción de los componentes orgánicos haya de tener lugar ya dentro de un breve espacio de tiempo después de la mezclado, la composición se aplica con ayuda de una bomba bi-componente, mezclándose entre sí los dos componentes reactivos solo durante la aplicación.

50 El endurecimiento de la composición multi-componente de acuerdo con la invención tiene lugar, por una parte, por la hidratación del cemento contenido y, por otra, por la polimerización de los componentes polimerizables.

En el caso de la composición que presenta monómeros polimerizables en los radicales, el endurecimiento tiene lugar mediante polimerización en los radicales de los monómeros polimerizables en los radicales y, eventualmente, de otros componentes polimerizables en los radicales en la composición.

En el caso del empleo de monómeros polimerizables en los radicales, el transcurso, en particular la velocidad de las reacciones que conducen al endurecimiento de la composición, puede ajustarse mediante la elección de los componentes empleados.

5 Así, en el caso del sellado o relleno con agua fluente en el cuerpo de relleno, las condiciones o bien los componentes de la composición multi-componente se eligen de manera que el endurecimiento de la composición discurra lo más rápidamente posible y la composición adquiera ya en un estadio temprano, una elevada resistencia inicial. A diferencia de ello, composiciones que endurecen lentamente pueden emplearse, por ejemplo, cuando la
10 composición haya de ser introducida a través de una manguera de inyección en grietas y zonas defectuosas secas, y tenga que aclararse la misma manguera de inyección y con ello limpiarse con el fin de poder ser utilizada de nuevo para inyecciones posteriores. Composiciones que endurecen de forma demasiado rápida obstruirían en este caso a la manguera de inyección.

15 Otro objeto de la presente invención es también un procedimiento para la aplicación de la composición multi-componente tal como se describió precedentemente, inyectándose la composición multi-componente con una bomba mono- o bi-componente a través de mangueras de relleno e inyección en una pieza componente, una formación del suelo o rocosa, en una junta de trabajo o en una zona defectuosa lineal.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de la composición multi-componente tal como se describió precedentemente, en donde la composición multi-componente se aplica con una pistola sin aire sobre superficies para el sellado de zonas defectuosas superficiales y fugas.

20 La presente invención se refiere, además, a una composición endurecida tal como se puede obtener a partir de una composición multi-componente precedentemente descrita.

Ejemplos

En lo que sigue se recogen ejemplos de realización que han de explicar con mayor detalle la invención descrita. Naturalmente, la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

25 En la Tabla 1 se indica una receta a modo de ejemplo con datos cuantitativos de los componentes, definidos por nombres de marca tal como es habitual en el momento de la solicitud.

Tabla 1 Composición multi-componente en partes en peso;

Marca / Componente	Descripción	Partes en peso
Multigel® 850 ^a	Resina de inyección estándar de base acrílica, consistente en diferentes monómeros de acrilato hidrofílicos	12,1 partes en peso
VINNAPAS® 7031H ^b	Polvo en dispersión	18 partes en peso
Catalizador	Solución acuosa de trietanolamina	0,3 partes en peso
Formador de radicales	Solución acuosa de persulfato de sodio (al 4,4 % en peso)	1,5 partes en peso
Agua		36,3 partes en peso
Mikrodur®-RU ^c	Cemento ultra-fino	30,3 partes en peso
MSH ^d	Disolvente	1,5 partes en peso
^a adquirible de Tricosal Bauabdichtungs-GmbH, Alemania; ^b adquirible de Wacker Chemie AG, Alemania; ^c adquirible de Dyckerhoff AG, Alemania; ^d sal sódica del sulfonato de naftaleno.		

Mediante la combinación de cemento con un material de acrilato y una dispersión de material sintético según la Tabla 1, resulta un material prensado que presenta el siguiente espectro de propiedades:

Tiempos de reacción

El tiempo de reacción puede ajustarse entre unos pocos segundos y varias horas con ayuda del catalizador para la formación de radicales. El tiempo abierto máximo se ve afectado de manera determinante también por la calidad del cemento utilizado y su alcalinidad.

- 5 La receta según la Tabla 1 presenta a 20°C una vida útil de aproximadamente 70 minutos y, por consiguiente, se adecúa tanto para la inyección de grietas como para la compactación con mangueras de inyección.

Para recetas adicionales, en las siguientes Tablas 2 y 3 se representa la influencia del catalizador para la formación de radicales:

Tabla 2 Composición multi-componente en partes en peso;

Marca / Componente	Descripción	Partes en peso
Metacrilato de hidroxietilo	Monómero	30 partes en peso
Acronal® DS 3511 ^e	Dispersión de material sintético	8 partes en peso
Solución de trietanolamina (al 50 % en peso en agua)	Catalizador	Varía para la presentación de la influencia
Solución de persulfato de sodio (al 4,4 % en peso en agua)	Formador de radicales	4 partes en peso
	Agua	18 partes en peso
Tricodur® ^f	Cemento ultra-fino	40 partes en peso

^aadquirible de BTC Speciality Chemica Distribution SAS;
^fadquirible de Tricosal Bauabdichtungs-GmbH, Alemania

10

Tabla 3 Resultados de la variación de la cantidad de catalizador.

Partes en peso del catalizador	Tiempo de reacción en min
1 parte en peso	72 minutos
2 partes en peso	40 minutos
3 partes en peso	23 minutos

Propiedades de los materiales

- 15 El producto final puede ser blando y flexible en el caso de una elevada proporción de poli(met)acrilato. Con una proporción decreciente de poli(met)acrilato, el producto de reacción se consolida con un tiempo creciente y, al cabo de algunos días, dominan las propiedades del material del aglutinante cementoso. Mediante el empleo de un componente de material sintético adicional adecuado en forma de una porción de dispersión de material sintético sólida o en forma de una dispersión de material sintético líquida puede alcanzarse una elasticidad duradera del material de compactación.

- 20 Muestras de la composición endurecida por completo según la receta en la Tabla 1 siguen presentando también después de 15 meses todavía un comportamiento blando elástico.

La dureza de la composición endurecida depende de sus componentes. La influencia de los monómeros polimerizables sobre la dureza del material compactado se representa en las siguientes Tablas 4, 5 y 6.

Tabla 4 Composición multi-componente con composición de monómeros variable

Marca / Componente	Descripción	Partes en peso	
Metacrilato de hidroxietilo	Monómero 1	Varía para la presentación de la influencia	30 partes en peso

Marca / Componente	Descripción	Partes en peso
Metacrilato de metoxipolietilenglicol	Monómero 2	Varía para la presentación de la influencia
Dimetacrilato de polietilenglicol, M_n (polietilenglicol) = 600 g/mol	Monómero 3	Varía para la presentación de la influencia
Acronal® DS 3511	Dispersión de material sintético	8 partes en peso
Solución de trietanolamina (al 50 % en peso en agua)	Catalizador	1 parte en peso
Solución de persulfato de sodio (al 4,4 % en peso en agua)	Iniciador de radicales	4 partes en peso
Agua		17 partes en peso
Tricodur®	Cemento ultra-fino	40 partes en peso

Tabla 5 Composición de monómeros

Ensayo	Partes en peso Monómero 1	Partes en peso Monómero 2	Partes en peso Monómero 3
Ensayo 1	100%		
Ensayo 2	85%	15%	
Ensayo 3	70%	30%	
Ensayo 4	98%		2%
Ensayo 5	68%	30%	2%

5 Tabla 6 Shore A de las composiciones multi-componente con composición de monómeros variable determinada según la norma DIN 53505.

Ensayo	Dureza en Shore-A
Ensayo 1	90
Ensayo 2	62
Ensayo 3	55
Ensayo 4	77
Ensayo 5	28

Hinchamiento

10 En el caso de una elevada proporción de poli(met)acrilatos se puede medir un claro efecto de hinchamiento. El hinchamiento ofrece una seguridad adicional para el sellado y compensa, además, posibles efectos de contracción que pudieran aparecer en el caso de cementos con un elevado grado de finura.

Para la determinación del hinchamiento de composiciones de acuerdo con la invención se utiliza la receta del Ensayo 5 de las Tablas 4 y 5, variándose el aglutinante cementoso para la presentación de la influencia.

15 La determinación del hinchamiento tiene lugar basándose en la norma DIN 53495. El hinchamiento tiene lugar en este caso en 400 ml ($\pm 10\%$) de agua desmineralizada (agua VE) con un pH de 4,9 y a temperatura ambiente (23°C). Como recipiente de almacenamiento sirve una copa de polietileno de 860 ml que permanece cerrada durante todo el almacenamiento. No tiene lugar un cambio del agua. El hinchamiento de las muestras se determina mediante la medición de la absorción de agua secando las muestras con un papel de filtro después de la retirada del baño de agua. Una primera medición tiene lugar después de un almacenamiento de 54 días ("54 d"), una segunda medición, después del almacenamiento de 180 días ("180 d"). El hinchamiento se indica como aumento del peso de la muestra

durante el almacenamiento de agua frente a la muestra antes del almacenamiento en agua en porcentaje. Los resultados se representan en la Tabla 7.

Tabla 7 Ensayos de hinchamiento

	pH ^g	Hinchamiento (54d) [% en peso]	Hinchamiento (180d) [% en peso]
Receta con Mikrodur®-RU	11,94	51,6	54,8
Receta con Mikrodur®-PU ^h	12,58	23,2	21,5
Receta con Tricodur®	12,05	43,9	44,6
Receta con Rheocem® 650	12,62	19,1	17,9
^g pH del agua VE con muestra; ^h adquirible de Dyckerhoff AG, Alemania.			

5 Valor del pH

Todos los productos de reacción, en particular productos a base de cemento Portland, presentan una elevada alcalinidad y sustentan, por consiguiente, la pasivación del acero armado. A diferencia de muchas resinas de acrilato clásicas, el elevado valor del pH procura una protección activa frente a la corrosión.

Muestras de material compactado fraguado según la receta en la Tabla 1 presentan un valor del pH de 11,6.

- 10 Los valores del pH del agua VE procedentes de los ensayos de hinchamiento con la muestra contenida en ella están representados en la Tabla 7.

REIVINDICACIONES

1. Composición multi-componente para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas, que comprende
 - i) agua;
 - 5 ii) al menos un aglutinante cementoso, ascendiendo la proporción del aglutinante cementoso en la composición multi-componente global a 10 hasta 70% en peso;
 - iii) una dispersión acuosa de material sintético;
 - iv) al menos un monómero polimerizable en los radicales, ascendiendo la proporción de monómero polimerizable en los radicales a 5 hasta 50% en peso; así como
 - 10 v) al menos un formador de radicales, ascendiendo la proporción de formador de radicales a 0,01 hasta 5% en peso,

caracterizada por que la dispersión de material sintético se elige del grupo consistente en una dispersión acuosa de poli(met)acrilatos; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos y estireno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de (met)acrilatos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios y acetato de vinilo; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de estireno y butadieno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y éster del ácido (met)acrílico; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo y etileno; en una dispersión acuosa de copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y éster vinílico; y en una dispersión acuosa de poliuretano.
- 20 2. Composición multi-componente según la reivindicación 1, caracterizada por que la dispersión acuosa de material sintético se elige del grupo consistente en una dispersión acuosa de polímeros de (met)acrilato; de copolímeros de (met)acrilatos y estireno; de copolímeros de estireno y butadieno; y de copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y éster vinílico.
- 25 3. Composición multi-componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el monómero polimerizable en los radicales es un monómero de (met)acrilato hidrofílico, en particular un monómero elegido del grupo consistente en ácido (met)acrílico; una sal del ácido (met)acrílico; un (met)acrilato de hidroxialquilo, tal como acrilato de hidroxietilo (HEA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), acrilato de hidroxibutilo (HBA) o metacrilato de hidroxibutilo (HBMA); un monohidroxipoli(met)acrilato de un poliol, tal como glicerol o trimetilolpropano; un (met)acrilato de alcoxipolialquilenglicol, tal como metacrilato de metoxipolietilenglicol, ascendiendo el peso molecular M_n del polietilenglicol a 300 hasta 1000 g/mol: un di(met)acrilato de polietilenglicol y un (met)acrilato de poliuretano hidrofílico.
- 30 4. Composición multi-componente según la reivindicación 3, caracterizada por que el formador de radicales se elige del grupo consistente en azo-bis-isobutironitrilo, un compuesto de peróxido inorgánico, en particular un compuesto de peróxido a base de peroxodisulfato de potasio y/o amonio, y un compuesto de peróxido orgánico.
- 35 5. Composición multi-componente según la reivindicación 4, caracterizada por que la composición presenta adicionalmente al menos un catalizador para la formación de radicales.
6. Composición multi-componente según la reivindicación 5, caracterizada por que el catalizador para la formación de radicales es una di- o una tri-alcanolamina, o su mezcla.
- 40 7. Composición multi-componente según la reivindicación 1, caracterizada por que el aglutinante cementoso es un cemento con una finura de 2.000 a 16.000 cm^2/g según Blaine.
8. Composición multi-componente según la reivindicación 7, caracterizada por que el aglutinante cementoso es un cemento compuesto, un cemento Portland o una mezcla de cemento Portland y escoria granulada de alto horno.
- 45 9. Uso de una composición multi-componente según una de las reivindicaciones 1 a 8, para el relleno y/o la compactación de grietas, zonas defectuosas y cavidades en estructuras o formaciones de suelo y rocosas.
10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que la composición multi-componente se aplica a través de mangueras de relleno y/o inyección.
11. Procedimiento para la aplicación de la composición multi-componente según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición multi-componente se inyecta con una bomba mono- o bi-componente a través

de mangueras de relleno e inyección en una pieza componente, una formación del suelo o rocosa, en una junta de trabajo o en una zona defectuosa lineal.

- 5 12. Procedimiento para la aplicación de la composición multi-componente según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición multi-componente se aplica con una pistola sin aire sobre superficies para el sellado de zonas defectuosas superficiales y fugas.