

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 251**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30	(2006.01)
C04B 26/14	(2006.01)
C04B 14/06	(2006.01)
C04B 24/42	(2006.01)
C04B 26/18	(2006.01)
C04B 26/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2013 PCT/EP2013/069422**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044731**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2013 E 13765713 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2898022**

54 Título: **Uso de ácidos silícicos funcionalizados en superficie como aditivo para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de composiciones de resina de reacción**

30 Prioridad:

21.09.2012 DE 102012216972

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

08.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PFEIL, ARMIN y
KUMRU, MEMET-EMIN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 722 251 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

5 Uso de ácidos silícicos funcionalizados en superficie como aditivo para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de composiciones de resina de reacción

La invención se refiere al uso de ácidos silícicos funcionalizados en superficie como aditivo para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de los componentes de composiciones de resina de reacción cargadas de manera inorgánica de uno o múltiples componentes, que pueden usarse en particular para la preparación de morteros de resina de reacción.

10 Composiciones de resina de reacción cargadas de manera inorgánica se conocen para numerosas aplicaciones, en particular para aplicaciones técnicas de construcción, tal como adhesión, obturación, revestimiento y para la fijación de medios de anclaje y similares. Las composiciones de resina de reacción de este tipo se describen por ejemplo en el documento DE 39 40 309 A1, el documento DE 4 231161 A1, y el documento EP 2 357 162 A1.

15 El componente de resina contiene diluyentes reactivos habituales para el ajuste de la viscosidad así como de las propiedades de producto deseadas, es decir compuestos de baja viscosidad, tal como monómeros u oligómeros que pueden participar en la reacción de curado de la resina y se incorporan en la resina. El componente de agente endurecedor contiene dependiendo del sistema de curado un iniciador de radicales y eventualmente un agente flemador para ello como agente de curado para resinas que pueden curarse por radicales o aminas como agente de curado para por ejemplo resinas epoxídicas y con frecuencia también disolventes para el ajuste de la viscosidad de los componentes.

25 Entre otras cosas, para el ajuste de la relación de mezcla necesaria en sistemas de múltiples componentes y/o como cargas contienen las composiciones de resina de reacción aditivos inorgánicos, en particular cargas minerales o similares a mineral, tal 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, creta, sulfato de bario, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca. Además, las composiciones contienen con frecuencia aún aditivos de fraguado hidráulico, tal como yeso, cal calcinada o cemento, por ejemplo cemento aluminoso o cemento Portland, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 4 231 161 A1.

30 Es desventajoso en los sistemas conocidos que mediante los diluyentes reactivos, los disolventes (inertes) o las aminas puedan eliminarse por éstos compuestos de metal de transición, tal como por ejemplo compuestos de hierro, de aluminio, de cobre y de manganeso, en particular óxidos, que están contenidos como impurificaciones en las cargas inorgánicas. Esto se produce en particular en aquellos compuestos que pueden complejar compuestos de metal, tal como por ejemplo 2-metil-1,5-pentanodiamina o metacrilato de 2-(acetacetoxi)-etilo. Los compuestos de metal eliminados desestabilizan los peróxidos usados como agente endurecedor para sistemas de base radical, de modo que se altera la estabilidad en almacenamiento del componente que contiene peróxido. Sin embargo también la estabilidad en almacenamiento del componente de resina, independientemente de si se trata de sistemas que pueden curarse por radicales o sistemas a base de epóxido, puede alterarse o puede disminuir mediante los metales o compuestos de metal liberados.

40 De manera correspondiente a esto, hasta ahora debía prestarse atención a que las cargas y aditivos usados presentaran a ser posible bajas trazas de compuestos de metal, lo que hace necesario el uso de cargas o aditivos con alto grado de pureza para conseguir la estabilidad en almacenamiento deseada de los componentes.

45 Por tanto, el objetivo de la invención es la facilitación de componentes de resina y/o de agente endurecedor cargados de manera inorgánica, estables en almacenamiento, que sean estables en almacenamiento en particular también con el uso de cargas y aditivos que presentan un elevado contenido en trazas de metal, tal como aquéllos con grado de pureza técnico, y por tanto sean económicos en la preparación. En el sentido de la invención debe comprender la expresión "*compuesto(s) de metal de transición*" compuestos de metales de transición, es decir elementos químicos con los números atómicos de 21 a 30, de 39 a 48, de 57 a 80 y de 89 a 112, tal como complejos metálicos, sales metálicas, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y similares.

55 El objetivo se soluciona mediante el uso de un ácido silícico funcionalizado en superficie como aditivo para el componente de resina y/o de agente endurecedor de una composición de resina de reacción de múltiples componentes, donde el ácido silícico lleva en su superficie ligandos multidentados orgánicos, que pueden formar un complejo quelato con compuestos de metal. Un ácido silícico de este tipo se ha descrito en el documento DE 10 2006 048 509 A1, usándose como agente de modificación de superficie compuestos de silicio que contienen N. El ácido silícico se usa como aditivo para resinas tal como resinas epoxídicas, en particular para adhesivos.

60 Por "*aditivo*" en el sentido de la invención ha de entenderse sustancias o compuestos que se añaden a productos (en este caso: componente de resina y/o de agente endurecedor) en bajas cantidades, para conseguir o mejorar determinadas propiedades de los productos, en particular para conseguir un efecto positivo, tal como la estabilidad en almacenamiento, antes de la fase de uso. "*Funcionalizado en superficie*" en el sentido de la invención significa que la estructura química se ha modificado en la superficie de su estado original.

65 Los inventores han encontrado que la estabilidad en almacenamiento de un componente de agente endurecedor,

que contiene una diamina alifática y/o un peróxido, tal como aquella de un aglutinante híbrido con la diamina como agente de curado para un compuesto de epóxido y el peróxido como agente de curado para un compuesto que puede curarse por radicales, tal como se ha descrito en el documento EP 2 357162 A1, puede elevarse claramente cuando a la composición se añade un ácido silícico funcionalizado en superficie, cuya superficie se funcionaliza de modo que superficie lleva ligandos multidentados orgánicos que pueden formar con compuestos de metal un complejo quelato. Esto se observa incluso cuando se usan cargas y aditivos minerales con grado de pureza técnico. A este respecto es suficiente ya una baja cantidad de ácido silícico funcionalizado en superficie.

Este ácido silícico funcionalizado en superficie tiene la ventaja de que los metales o compuestos de metal eliminados mediante los diluyentes reactivos, los disolventes (inertes) o las aminas forman complejos estables con los ligandos colgados en el ácido silícico, de modo que se impide una desestabilización de las resinas o de los iniciadores por radicales. A este respecto, los complejos de quelato formados con los ligandos del ácido silícico funcionalizado en superficie deben ser más estables, en comparación con los compuestos o bien complejos que se forman con los diluyentes reactivos, disolventes (inertes) y/o las aminas usadas como agente endurecedor. Otra ventaja de la invención se encuentra en que los ácidos silícicos funcionalizados en superficie que corresponden a los ácidos silícicos pirogénicos usados con frecuencia son una carga inerte y por tanto no deben separarse. Éstos, además de su función como captadores de metal, sirven como cargas sin tener una influencia negativa sobre las propiedades de la composición de resina de reacción. Éstos contribuyen más bien al ajuste de las propiedades reológicas de los componentes.

Debido a ello pueden usarse cargas y/o aditivos minerales, que contienen compuestos de metales de transición, con grado de pureza más bajo que por ejemplo aquéllos con grado de pureza técnico, sin tener que modificar la formulación de la composición de resina de reacción, lo que hace que su preparación sea fácil y económica.

Los ácidos silícicos modificados en superficie adecuados como captadores de metal de transición llevan en su superficie restos orgánicos que actúan como ligandos multidentados y forman con los compuestos de metal un complejo de quelato estable. De manera más exacta, el ácido silícico funcionalizado en superficie es un compuesto de fórmula general (I)



donde X se selecciona entre NRR^2 , $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SR}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_f\text{U}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_j\text{R}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_l(\text{CH}_2)_s\text{Z}$, $\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NHR})\text{CO}_2\text{E}$, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{E})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{E}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_u\text{C}(\text{O})\text{W}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_i\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$ y $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^3$, donde U representa un anillo heteroaromático, Z representa $\text{SiO}_{3/2}$ o un anillo heteroaromático, E representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ o un ion metálico M y W representa OH, OR, OM o $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$.

Cuando c es mayor de 0, Y se selecciona entre NRR^2 , $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SR}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_f\text{U}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_j\text{R}$ o $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_l(\text{CH}_2)_s\text{Z}$.

R, R^1 , R^3 y R^4 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ y alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$. R^2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ o alquil($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)- $\text{Si}(\text{O})_{3/2}$.

Representan l, s, t y u independientemente entre sí números enteros de 1 a 100, i representa un número entero de 1 a 10.000; m y n independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 100 y e, f, j y p independientemente entre sí representan un número entero de 2 a 20.

V representa un grupo eventualmente sustituido, que se selecciona entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo, alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ que está sustituido con un sulfuro, sulfóxido, sulfona, amina, polialquilamina, fosfina u otros grupos que contienen fósforo o contiene estos grupos como parte de la cadena de hidrocarburo.

Las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal o ramificado, un grupo terminal $\text{R}^5\text{M}^1\text{O}_{1/2}$, un miembro de puente reticulante o una cadena de $\text{R}^5\text{M}^1(\text{OR}^6)_g\text{O}_{k/2}$ o $\text{Al}(\text{OR}^6)_{3-h}\text{O}_{h/2}$ o $\text{R}^5\text{Al}(\text{OR}^6)_{2-r}\text{O}_{r/2}$, donde M^1 representa Si o Ti, donde R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal o ramificado, grupo arilo y grupo alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$. k representa un número entero de 1 a 3, q representa 1 o 2 y g representa un número entero de 0 a 2, donde $g + k + q$ es 4, h representa un número entero de 1 a 3 y r representa 1 o 2. Las valencias libres pueden estar saturadas también por un sistema de enlace de oxometal, donde el metal es zirconio, boro, magnesio, hierro, níquel o un lantánido.

Representan a, b, c y d números enteros, de modo que la relación b:a se encuentra entre 0,00001 y 100.000 y a y b son siempre mayores de 0. Si c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100.000. Si d es mayor de cero, la relación d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100.000.

Si se usa un grupo terminal y/o grupo reticulante o una cadena de polímero, preferentemente la relación del grupo

terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a a+b+c+d se encuentra entre 0 y 999:1, preferentemente entre 0,001 y 999:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 99:1.

5 Los compuestos preferentes de fórmula general (I) son aquéllos en los que X se selecciona entre NRR^2 , $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SR}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_t\text{R}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_t(\text{CH}_2)_s\text{Z}$, $\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_u\text{C}(\text{O})\text{W}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_j\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$ y $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^3$ en los que Z representa $\text{SiO}_{3/2}$ o un anillo heteroaromático y W representa $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$.

10 En una forma de realización preferente, cuando c es mayor de 0, Y se selecciona entre NRR^2 , $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SR}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_t\text{R}$ o $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_t(\text{CH}_2)_s\text{Z}$, donde R y R^1 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ y alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$. R^2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ o alquil($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)- $\text{Si}(\text{O})_{3/2}$ y R^3 y R^4 representan hidrógeno. Representan s, t y u independientemente entre sí números enteros de 1 a 20, i representa un número entero de 1 a 10.000, m y n independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 10 y e, j y p independientemente entre sí representan un número entero de 2 a 20.

15 Preferentemente, V representa un grupo eventualmente sustituido que se selecciona entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, arilo, alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ que está sustituido con un sulfuro, sulfóxido, sulfona, amina o polialquilamina o contiene estos grupos como parte de la cadena de hidrocarburo.

20 Preferentemente, las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado y un grupo terminal $\text{R}^5\text{M}^1\text{O}_{1/2}$, un miembro de puente reticulante o una cadena de $\text{R}^5\text{M}^1(\text{OR}^6)_q\text{O}_{k/2}$ o $\text{Al}(\text{OR}^6)_{3-h}\text{O}_{h/2}$ o $\text{R}^5\text{Al}(\text{OR}^6)_{2-r}\text{O}_{r/2}$, donde M^1 representa Si o Ti, y donde R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado, grupo arilo y grupo alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Representa k un número entero de 1 a 3, q representa 1 o 2 y g representa un número entero de 0 a 2, donde $g + k + q$ es 4, h representa un número entero de 1 a 3 y r representa 1 o 2. Las valencias libres pueden estar saturadas también por un sistema de enlace de oxometal, donde el metal es zirconio, boro, magnesio, hierro, níquel o un lantánido.

25 Preferentemente, a, b, c y d representan números enteros, de modo que la relación b:a asciende a entre 0.00001 y 100 y a y b son siempre mayores de 0. Si c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100. Si d es mayor de cero, la relación de d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100.

30 En una forma de realización especialmente preferente, el ácido silícico funcionalizado en superficie contiene en combinación dos o varias de estas características preferentes.

35 Si se usa un grupo terminal y/o un agente de reticulación o una cadena de polímero, la relación del grupo terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a a+b+c+d se encuentra entre 0 y 999:1, preferentemente entre 0,001 y 999:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 99:1.

40 Los compuestos de fórmula general (I) especialmente preferentes comprenden aquéllos en los que X se selecciona entre NRR^2 , $\text{NH}[(\text{CH}_2)_p\text{NH}]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SH}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_t\text{H}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_t(\text{CH}_2)_s\text{Z}$, $\text{NHC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_u\text{C}(\text{O})\text{W}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_j\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$ y $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}[(\text{CH}_2)_p\text{NH}]_i$, en los que Z representa $\text{SiO}_{3/2}$ o un anillo heteroaromático y W representa $\text{NH}[(\text{CH}_2)_p\text{NH}]_i\text{H}$. Si c es mayor de 0, Y se selecciona entre NRR^2 , $\text{NH}[(\text{CH}_2)_p\text{NH}]_i\text{R}^2$, SR, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SH}$, $\text{S}[(\text{CH}_2)_i\text{S}]_t\text{H}$ o $\text{S}[(\text{CH}_2)_e\text{S}]_t(\text{CH}_2)_s\text{Z}$.

45 R y R^1 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ y alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$; R^2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o alquil(C_3)- $\text{Si}(\text{O})_{3/2}$ y R^3 y R^4 representan hidrógeno. Representan s, t y u independientemente entre sí números enteros de 1 a 10, i representa un número entero de 1 a 10.000, m y n independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 5 y e, j, s y p independientemente entre sí representan números enteros de 2 a 20.

50 V representa un grupo eventualmente sustituido que se selecciona entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, que está sustituido con una amina o contiene este grupo como parte de la cadena de hidrocarburo.

55 Las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado y un grupo terminal $\text{R}^5\text{SiO}_{1/2}$, un miembro de puente reticulante o una cadena de $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^6)_q\text{O}_{k/2}$ o $\text{Al}(\text{OR}^6)_{3-h}\text{O}_{h/2}$ o $\text{R}^5\text{Al}(\text{OR}^6)_{2-r}\text{O}_{r/2}$, donde R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado y un grupo arilo. Es k un número entero de 1 a 3, q es 1 o 2 y g es un número entero entre 0 y 2, de modo que $g+k+q$ es 4. Es h un número entero entre 1 y 3 y r es 1 o 2.

60 Representan a, b, c y d números enteros, de modo que la relación b:a asciende a entre 0,00001 a 10 y a y b son siempre mayores de 0. Si c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 10. Si d es mayor de cero, la relación d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 10.

Si se usa un grupo terminal y/o grupo reticulante o una cadena de polímero, la relación del grupo terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a $a+b+c+d$ se encuentra entre 0 y 999:1, preferentemente entre 0,001 y 999:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 99:1.

5 En una forma de realización muy especialmente preferente de la invención, los compuestos de fórmula general (I) son aquéllos en los que a y b representan números enteros, de modo que la relación $b:a$ asciende a entre 0,00001 a 10 y c y d son 0. X se selecciona entre $\text{NR}[(\text{CH}_2)_p\text{NR}^1]_i\text{H}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_e\text{SH}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_u\text{C}(\text{O})\text{W}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_i\text{NRC}(\text{S})\text{NR}^1\text{H}$, donde W representa $\text{NH}[(\text{CH}_2)_p\text{NH}]_j\text{H}$, donde R y R^1 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno o alquilo C_1 , R^3 y R^4 representan hidrógeno, u e i independientemente entre sí representan 1 o 2, e , j y p independientemente entre sí representan 2 o 3. Las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado y un grupo terminal $\text{R}^5_3\text{SiO}_{1/2}$, un miembro de puente reticulante o una cadena de $\text{R}^5_q\text{Si}(\text{OR}^6)_g\text{O}_{k/2}$ o $\text{Al}(\text{OR}^6)_{3-h}\text{O}_{h/2}$ o $\text{R}^5\text{Al}(\text{OR}^6)_{2-r}\text{O}_{r/2}$, donde R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, un grupo arilo y un grupo alquilarilo C_1 - C_{22} .

15 Se prefieren especialmente ácidos silícicos funcionalizados en superficie preparados de manera pirogénica (también ácidos silícicos pirogénicos funcionalizados en superficie o ácidos silícicos preparados de manera pirogénica, funcionalizados en superficie).

20 La preparación de los ácidos silícicos funcionalizados en superficie usados de acuerdo con la invención se ha descrito por ejemplo en el documento DE 10 2006 048 509 A1, el documento WO 2009/049911 A1 y el documento WO 2011/128061 A1. Éstos pueden obtenerse parcialmente de manera comercial.

25 Mediante el uso de los ácidos silícicos funcionalizados en superficie descritos anteriormente pueden prepararse de manera económica componentes de resina de reacción y de agente endurecedor estables en almacenamiento de composiciones de resina reacción de dos o de múltiples componentes.

30 Por tanto, un objeto de la invención es el uso de un ácido silícico funcionalizado en superficie, tal como se ha descrito éste anteriormente, como aditivo para un componente de resina a base de compuestos que pueden curarse por radicales y/o a base de epóxido.

De manera análoga, otro objeto de la invención es el uso de un ácido silícico funcionalizado en superficie, tal como se ha descrito éste anteriormente, como aditivo para un componente endurecedor a base de peróxido y/o de amina.

35 La nomenclatura usada a continuación para la designación de los compuestos que pueden polimerizarse por radicales "(met)acril.../...(met)acril..." significa que con esta designación debe estar comprendido tanto los compuestos de "metacril.../...metacril..." como también los compuestos de "acril.../... acril...".

40 Como compuestos que pueden curarse por radicales se tiene en consideración una pluralidad de compuestos que pueden obtenerse comercialmente y conocidos para ello por el experto. Son adecuados de acuerdo con la invención compuestos etilénicamente insaturados, compuestos con enlaces triple carbono-carbono y resinas de tiol-Yn/En.

45 De estos compuestos se prefiere el grupo de los compuestos etilénicamente insaturados, que comprende estireno y derivados de los mismos, (met)acrilatos, ésteres vinílicos, poliésteres insaturados, éteres vinílicos, éteres alílicos, itaconatos, compuestos de dicitlopentadieno y grasas insaturadas, se los cuales son adecuados en particular resinas de poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico y se han descrito por ejemplo en las solicitudes EP 1 935 860 A1, DE 195 31 649 A1, WO 02/051903 A1 y WO 10/108939 A1. Las resinas de éster vinílico son las más preferentes a este respecto debido a su estabilidad hidrolítica y propiedades mecánicas excelentes.

50 Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados, que pueden usarse en la mezcla de resina de acuerdo con la invención, se clasifican en las siguientes categorías, tal como se clasificaron por M. Malik *et al.* en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2 and 3), pág. 139-165 (2000):

55 (1) orto-resinas: éstas se basan en anhídrido ftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles, tal como 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol o bisfenol-A hidrogenado;

(2) iso-resinas: éstas se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones más altas de diluyentes reactivos que las orto-resinas;

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

(4) resinas de ácido HET (resinas de ácido hexacloro-endo-metilen-tetrahidroftálico): son resinas que se han obtenido a partir de anhídridos o fenoles que contienen cloro/bromo en la preparación de resinas de poliéster insaturadas.

Además de estas clases de resina pueden diferenciarse aún las denominadas resinas de dicitropentadieno (resinas de DCPD) como resinas de poliéster insaturadas. La clase de las resinas de DCPD se obtiene o bien mediante modificación de uno de los tipos de resina mencionados anteriormente mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o éstas se obtienen como alternativa mediante una primera reacción de un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido maleico, con dicitropentadieno, y a continuación mediante una segunda reacción de la preparación habitual de una resina de poliéster insaturada, hablándose en el caso de ésta última de una resina de maleato de DCPD.

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

En el sentido de la invención son las resinas de éster vinílico oligómeros, prepolímeros o polímeros con al menos un grupo terminal de (met)acrilato, las denominadas resinas con funcionalidad (met)acrilato, a las que pertenecen también resinas de (met)acrilato de uretano y (met)acrilatos de epoxi.

Las resinas de éster vinílico, que solo presentan grupos insaturados en posición terminal, se obtienen por ejemplo mediante reacción de oligómeros o polímeros epoxídicos (por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, epóxidos del tipo fenol-novolaca u oligómeros de epóxido a base de tetrabrombisfenol A) con por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Las resinas de éster vinílico preferentes son resinas con funcionalidad (met)acrilato y resinas que se obtienen mediante reacción de un oligómero o polímero de epóxido con ácido metacrílico o metacrilamida, preferentemente con ácido metacrílico. Ejemplos de tales compuestos se conocen por las solicitudes US 3 297 745 A, US 3 772 404 A, US 4 618 658 A, GB 2 217 722 A1, DE 37 44 390 A1 y DE 41 31 457 A1.

Como resina de éster vinílico son especialmente adecuadas y preferentes las resinas con funcionalidad (met)acrilato, que se obtienen por ejemplo mediante reacción de isocianatos difuncionalidad y/o de funcionalidad superior con compuestos de acrílo adecuados, eventualmente con acción conjunta de compuestos de hidroxilo que contienen al menos dos grupos hidroxilo, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE 3940309 A1.

Como isocianatos pueden usarse isocianatos alifáticos (cíclicos o lineales) y/o aromáticos difuncionales o de funcionalidad superior o bien prepolímeros de los mismos. El uso de tales compuestos sirve para el aumento de la capacidad de humectación y con ello para la mejora de las propiedades de adhesión. Se prefieren isocianatos aromáticos difuncionales o de funcionalidad superior o bien prepolímeros de los mismos, prefiriéndose especialmente prepolímeros aromáticos difuncionales o de funcionalidad superior. A modo de ejemplo pueden mencionarse toluilendiisocianato (TDI), diisocianatodifenilmetano (MDI) y diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI) para el aumento del refuerzo de la cadena y hexandiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI), que mejoran la flexibilidad, entre los cuales se prefiere muy especialmente diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI).

Como compuestos de acrílo son adecuados ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos en el resto hidrocarburo tal como ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico o bien metacrílico que contienen grupos hidroxilo con alcoholes polihidroxilados, triacrilato de pentaeritrol, diacrilato de glicerol, tal como diacrilato de trimetilolpropano, monoacrilato de neopentilglicol. Se prefieren acrilatos o bien metacrilatos de hidroxilalquilo, tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, poli((met)acrilato de oxietileno), poli((met)acrilato de oxipropileno), especialmente tales compuestos sirven para el impedimento estérico de la reacción de esterificación.

Como compuestos hidroxilo que pueden usarse eventualmente son adecuados alcoholes dihidroxilados o de hidroxilación superior, por ejemplo productos secundarios del óxido de etileno o bien óxido de propileno, tal como etanodiol, di- o bien trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, otros dioles, tal como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietanolamina, además bisfenol A o bien F o bien sus productos de oxetilación y/o hidrogenación o bien halogenación, alcoholes de hidroxilación superior, tal como glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol y pentaeritrol, poliéteres que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo oligómeros de oxiranos alifáticos o aromáticos y/o éteres cíclicos superiores, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno y furano, poliéteres que contienen unidades estructurales aromáticas en la cadena principal, tal como aquéllos del bisfenol A o bien F, poliéteres que contienen grupos hidroxilo a base de los alcoholes o bien poliéteres mencionados anteriormente y ácidos dicarboxílicos o bien sus anhídridos, tal como ácido adipico, ácido ftálico, ácido tetra- o bien hexahidroftálico, ácido HET, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sebáico y similares. Se prefieren especialmente compuestos hidroxilo con unidades estructurales aromáticas para el refuerzo de la cadena de la resina, compuestos hidroxilo que contienen unidades estructurales insaturadas, tal como ácido fumárico, para el aumento de la densidad de reticulación, compuestos hidroxilo ramificados o bien en forma de estrella, en particular alcoholes trihidroxilados o bien de hidroxilación superior y/o poliéteres o bien poliésteres que contienen sus unidades estructurales, (met)acrilatos de uretano ramificados o bien en forma de estrella para la obtención de viscosidad más baja de las resinas o bien sus soluciones en diluyentes reactivos y reactividad y densidad de reticulación más altas.

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

5 Todas estas resinas que pueden usarse de acuerdo con la invención, pueden modificarse de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto, para conseguir por ejemplo índices de acidez, índices de hidróxido o índices de anhídrido más bajos, o para hacerse más flexibles mediante la introducción de unidades flexibles en la estructura base, y similares.

10 Además, la resina puede contener aún otros grupos reactivos que puedan polimerizarse con un iniciador de radicales, tal como peróxidos, por ejemplo grupos reactivos que se derivan del ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos y similares.

15 Como epóxidos que pueden curarse se tiene en consideración una pluralidad de los compuestos que pueden obtenerse comercialmente y conocidos para ello por el experto, que contienen en promedio más de un grupo epóxido, preferentemente en promedio dos o más grupos epóxido, por molécula. Estos compuestos de epóxido (resinas epoxídicas) pueden ser a este respecto tanto saturados como también insaturados así como alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos y también presentan grupos hidroxilo. Éstos pueden contener además aquellos sustituyentes que en las condiciones de mezclado o reacción no originan reacciones secundarias perturbadoras, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, grupos éter y similares. En el contexto de la invención son adecuados también epóxidos triméricos y tetraméricos. Se han descrito compuestos de poliepóxido adecuados por ejemplo en Lee, Neville, Handbook of Epoxy Resins 1967. Preferentemente, en el caso de los epóxidos se trata de glicidiléteres, que se derivan de alcoholes polihidroxilados, en particular bisfenoles y novolacas. Las resinas epoxídicas tienen un peso equivalente de epoxi (EEW) de 120 a 2000 g/equivalente, preferentemente de 140 a 400 g/equivalente. Pueden usarse también mezclas de varias resinas epoxídicas. Se prefieren especialmente diglicidiléteres líquidos a base de bisfenol A y/o F con un peso equivalente de epoxi de 180 a 190 g/equivalente. Pueden usarse también mezclas de varias resinas epoxídicas.

30 Como fenoles polihidroxilados pueden mencionarse por ejemplo: resorcina, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), mezclas de isómeros del dihidroxifenilmetano (bisfenol F), tetrabromo-bisfenol A, novolacas, 4,4'-dihidroxifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxí-3,3'-dimetildifenilpropano y similares.

35 Preferentemente, el epóxido es un diglicidiléter de bisfenol A o de bisfenol F o una mezcla de los mismos.

De manera conveniente se inicia el curado del compuesto que puede curarse por radicales con un peróxido. Además del peróxido puede usarse adicionalmente un agente acelerador. Pueden usarse todos los peróxidos conocidos por el experto, que se usan para el curado de resinas de poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico. Los peróxidos de este tipo comprenden peróxidos orgánicos e inorgánicos, o bien líquidos o sólidos, pudiéndose usar también peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son peroxicarbonatos (de fórmula $-\text{OC}(\text{O})\text{OO}-$), peroxiéster (de fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OO}-$), diacilperóxidos (de fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})-$), dialquilperóxidos (de fórmula $-\text{OO}-$) y similares. Éstos pueden encontrarse como oligómero o polímero. Una serie extensa de ejemplos de peróxidos adecuados se describe por ejemplo en la solicitud US 2002/0091214-A1, párrafo [0018].

45 Preferentemente se seleccionan los peróxidos del grupo de los peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos adecuados son: alquilhidroperóxidos terciarios, tal como hidroperóxido de terc-butilo y otros hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno, peroxiésteres o perácidos, tal como peréster de terc-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de laurilo, incluyendo (di)_pperoxiésteres, peréteres, tal como peroxidietiléter, percetonas, tal como peróxido de metiltilcetona. Los peróxidos orgánicos usados como agente endurecedor son con frecuencia perésteres terciarios o hidroperóxidos terciarios, es decir compuestos de peróxido con átomos de carbono terciarios, que están unidos directamente a un grupo $-\text{O}-\text{O}-\text{acilo}$ o $-\text{OOH}$. Pueden usarse de acuerdo con la invención sin embargo también mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir peróxidos que presentan dos unidades distintas que llevan peróxido en una molécula. Preferentemente se usa para el curado peróxido de benzoílo (BPO) o peroxibenzoato de terc-butilo.

55 La al menos una amina usada para el curado del compuesto que puede reaccionar con una amina, es convenientemente una amina primaria y/o secundaria. La amina puede ser alifática, cicloalifática, aromática y/o aralifática y llevan uno o varios grupos amino (a continuación designados como poliamina). La poliamina lleva preferentemente al menos dos grupos amino alifáticos primarios. Además puede llevar la poliamina también grupos amino que tienen carácter primario, secundario o terciario. Son igualmente adecuadas también poliaminoamidas y poli(óxido de alquileo)-poliaminas o aductos de amina, tal como aductos de amina-resina epoxi o bases de Mannich. Como aralifática se definen aminas que contienen restos tanto aromáticos como también alifáticos.

65 Las aminas adecuadas, sin limitar el alcance de la invención, son por ejemplo: 1,2-diaminoetano (etilendiamina), 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-diaminobutano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina), dietilaminopropilamina (DEAPA), 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,3-diaminopentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-

5 diaminohexano y mezclas de los mismos (TMD), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, hexametildiamina (HMD), 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH), bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, dietilentriamina (DETA), 4-azaheptano-1,7-diamina, 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecano, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,5-diamino-metil-3-azapentano, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, bis(3-aminopropil)amina, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano, 4-aminometil-1,8-diaminooctano, 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1,3-bencenodimetanoamina (m-xililendiamina, mXDA), 1,4-bencenodimetanoamina (p-xililendiamina, pXDA), 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA, norbornodiamina),
 10 dimetildipropilentriamina, dimetilaminopropilaminopropilamina (DMAPAPA), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina (IPD)), diaminodiecilohexilmetano (PACM), aminas policíclicas mixtas (MPCA) (por ejemplo Ancamine® 2168), dimetildiaminodiecilohexilmetano (Laromin® C260), 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, (3(4),8(9))bis(aminometil)dieciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (mezcla de isómeros, aminas primarias tricíclicas; TCD-diamina).

15 Se prefieren de acuerdo con la invención poliaminas, tal como 2-metilpentanodiamina (DYTEK A®), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPD), 1,3-bencenodimetanoamina (m-xililendiamina, mXDA), 1,4-bencenodimetanoamina (p-xililendiamina, PXDA), 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano (TMD), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), N-etilaminopiperazina (N-EAP), 1,3-bisaminometilciclohexano (1,3-BAC), (3(4),8(9))bis(aminometil)dieciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (mezcla de isómeros, aminas primarias tricíclicas; TCD-diamina), 1,14-diamino-4,11-dioxatetradecano, dipropilentriamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, N,N'-diciclohexil-1,6-hexanodiamina, N,N'-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N'-diel-1,3-diaminopropano, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, polioxipropilendi- y triaminas secundarias, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, bis-(aminometil)tricyclopentadieno, 1,8-diamino-p-mentano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)metano,
 20 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), dipentilamina, N-2-(aminoetil)piperazina (N-AEP), N-3-(aminopropil)piperazina, piperazina.

En este contexto se hace referencia a la solicitud EP 1 674 495 A1.

30 La amina puede usarse o bien sola o como mezcla de dos o varias de las mismas.

En una forma de realización preferente contiene el componente de resina otros compuestos de baja viscosidad, que pueden polimerizarse por radicales o bien otros compuestos de epóxido de baja viscosidad como diluyentes reactivos para adaptar la viscosidad del componente de resina, en caso necesario.

35 Los diluyentes reactivos adecuados para resinas a base de compuestos que pueden curarse por radicales se han descrito en las solicitudes EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1. Preferentemente, la mezcla de resina contiene como diluyente reactivo un éster de ácido (met)acrílico, seleccionándose de manera especialmente preferente los ésteres de ácido (met)acrílico del grupo que está constituido por (met)acrilato de hidroxipropilo, di(met)acrilato de propanodiol-1,3, di(met)acrilato de butanodiol-1,2, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de etiltriglicol, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, di(met)acrilato de butanodiol-1,4, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, di(met)acrilato de etanodiol-1,2, (met)acrilato de isobornilo, di(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo,
 40 (met)acrilato de dicyclopenteniloxietilo y/o di(met)acrilato de tricyclopentadienilo, (met)acrilato de bisfenol-A, di(met)acrilato de novolaca-epoxi, di-[(met)acriloil-maleoil]-tricyclo-5.2.1.0^{2,6}-decano, crotonato de dicyclopenteniloxietilo, 3-(met)acriloil-oximetil-tricyclo-5.2.1.0^{2,6}-decano, (met)acrilato de 3-(met)ciclopentadienilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de decalilo-2.

50 Básicamente pueden usarse también otros compuestos que pueden polimerizarse por radicales habituales, solos o en mezcla con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estirenos alquilados, tal como terc-butilestireno, divinilbenceno y compuestos alílicos.

Como diluyentes reactivos para el componente de resina a base de epóxido se usan glicidiléteres de mono- o en particular polialcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tal como monoglicidiléteres, por ejemplo o-cresilglicidiléter, y/o en particular glicidiléter con una funcionalidad epóxido de al menos 2, tal como 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE), ciclohexanodimetanoldiglicidiléter, hexanodioldiglicidiléter y/o en particular triglicidiléteres o glicidiléteres superiores, por ejemplo glicerintriglicidiléter, pentaeritroltetraglicidiléter o trimetilolpropanotriglicidiléter (TMPTGE), o además mezclas de dos o más de estos diluyentes reactivos, preferentemente triglicidiléteres, de manera especialmente preferente como mezcla de 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE) y trimetilolpropanotriglicidiléter (TMPTGE).

Los peróxidos se inician preferentemente mediante un agente acelerador. Los agentes aceleradores adecuados, que los conoce el experto, son de manera conveniente aminas.

65 Como inhibidores tanto para la estabilidad en almacenamiento del compuesto que puede curarse por radicales y con

ello del componente de resina a base de compuestos que pueden curarse por radicales como también para el ajuste de su tiempo de gelificación son adecuados los inhibidores usados habitualmente para compuestos que pueden polimerizarse por radicales, tal como se conocen por el experto. Preferentemente, los inhibidores se seleccionan entre compuestos fenólicos y compuestos no fenólicos, tal como radicales estables y/o fenotiazinas.

5 Como inhibidores fenólicos, que son con frecuencia parte constituyente de resinas de reacción que curan por radicales comerciales, se tienen en cuenta fenoles, tal como 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 4,4'-tio-
10 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-metilen-di-p-cresol, brenzcatequina y butilbrenzcatequinas, tal como 4-terc-butilbrenzcatequina, 4,6-di-terc-butilbrenzcatequina, hidroquinonas, tal como hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, naptoquinona, o mezclas de dos o varios de los mismos.

15 Como inhibidores no fenólicos o anaeróbicos, es decir a diferencia de los inhibidores fenólicos también inhibidores eficaces sin oxígeno se tienen en cuenta preferentemente fenotiazinas, tal como fenotiazina y/o derivados o combinaciones de las mismas, o radicales orgánicos estables, tal como radicales de galvinoxilo y N-oxilo.

20 Como radicales N-oxilo pueden usarse por ejemplo aquéllos tal como se describen en el documento DE 199 56 509. Los radicales N-oxilo estables adecuados (radicales nitroxilo) pueden seleccionarse entre 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (designado igualmente como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (designada igualmente como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (designada igualmente como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-
25 carboxilpirrolidina (designada igualmente como 3-carboxi-PROXYL), aluminio-N-nitrosifenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina. Además, compuestos de N-oxilo adecuados son oximas, tal como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, acetona-O-(benciloxicarbonil)oxima, o compuestos de pirimidinol o piridinol sustituidos en posición para con respecto al grupo hidroxilo, tal como se describen en la solicitud de patente no publicada previamente DE 10 2011 077 248 B1, y similares.

30 Los inhibidores pueden usarse, dependiendo de las propiedades deseadas de las composiciones de resina, o bien solos o como combinación de dos o más de los mismos. La combinación de los inhibidores fenólicos y de los inhibidores no fenólicos permite a este respecto un efecto sinérgico, tal como también el ajuste de un tiempo de gelificación esencialmente libre de desviación de la formulación de resina de reacción.

35 El componente de resina y/o el componente de agente endurecedor puede contener además aditivos inorgánicos, tal como cargas y/u otros aditivos.

40 Como cargas se usan cargas habituales, preferentemente cargas minerales o similares a mineral, tal 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, creta, sulfato de bario, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, cargas poliméricas, tal como duroplásticos, cargas que pueden curarse de manera hidrúlica, tal como yeso, cal calcinada o cemento (por ejemplo cemento aluminoso o cemento Portland), metales, tal como aluminio, hollín, además madera, fibras minerales u orgánicas, o similares, o mezclas de dos o más de los
45 mismos, que pueden añadirse como polvo, en forma de grano o en forma de cuerpos moldeados. Las cargas pueden encontrarse en formas discretionales, por ejemplo como polvo o harina, o como cuerpos moldeados, por ejemplo en forma de cilindro, de anillo, de esfera, de plaquita, de varilla, de asiento o de cristal, o además en forma de fibra (cargas fibrilares), y las correspondientes partículas base tienen preferentemente un diámetro máximo de 10 mm. Preferentemente y de manera más claramente reforzada repercuten sin embargo las sustancias inertes, globulares (forma de esfera).

50 Otros aditivos concebibles son además agentes tixotrópicos, tal como ácido silícico pirogénico eventualmente tratado posteriormente de manera orgánica, bentonitas, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes, tal como éster de ácido ftálico o éster de ácido sebáico, estabilizadores, agentes antiestáticos, agentes espesantes, flexibilizadores, catalizadores de curado, coadyuvantes reológicos, agentes humectantes, aditivos colorantes, tal como colorantes o en particular pigmentos, por ejemplo para la distinta coloración de los componentes para un mejor control de su mezclado, o similares, o mezclas de dos o más de los mismos. Pueden encontrarse también agentes diluyentes no reactivos (disolventes), tal como alquilcetonas de bajo peso molecular, por ejemplo acetona, di(alquil de bajo peso molecular)-(alcanoil de bajo peso molecular)amidas, tal como dimetilacetamida, alquilbencenos de bajo peso molecular, tal como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafina, agua o glicoles.

A este respecto se hace referencia a las solicitudes WO 02/079341 A1 y WO 02/079293.

65 En una forma de realización especialmente preferente, el componente de resina a base de compuestos que pueden curarse por radicales contiene además del compuesto que puede curarse por radicales adicionalmente aún un

compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o que puede policondensarse, en particular cemento, y el componente (B) además del agente de curado para el compuesto que puede curarse por radicales contiene aún agua. Los sistemas de mortero híbrido de este tipo se han descrito de manera detallada en el documento DE 4231 161 A1. A este respecto, el componente (A) preferentemente como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o que puede policondensarse contiene cemento, por ejemplo cemento Portland o cemento de aluminato, prefiriéndose especialmente cemento libre de óxido de hierro o con bajo contenido en óxido de hierro. Como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico puede usarse también yeso como tal o en mezcla con el cemento. El compuesto inorgánico que puede policondensarse comprende también compuestos silicáticos, que pueden policondensarse, en particular sustancias que contienen dióxido de silicio soluble, disuelto y/o amorfo.

Los componentes de resina y/o de agente endurecedor se usan sobre todo para la fijación química de elementos de anclaje, tal como anclajes, acero reforzado, tornillos y similares, en orificios de perforación, en particular en orificios de perforación en distintos sustratos minerales, tal como aquéllos a base de hormigón, hormigón celular, ladrillo, roca de arena calcárea, arenisca, roca natural y similares.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

Ejemplos de realización

Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento del componente de agente endurecedor para un sistema de aglutinante híbrido, que comprende un componente de resina, que contiene compuestos de metacrilato y compuestos de epóxido que pueden curarse por radicales de acuerdo con el documento EP 2357162 A1, se preparó con los componentes descritos a continuación en cada caso una masa de mortero y se sometió a estudio su comportamiento de curado tras distintos tiempos de almacenamiento por medio de calorimetría diferencial calorimétrica (DSC).

Ejemplos 1 a 3

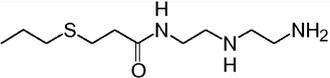
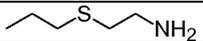
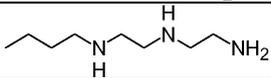
Componente de agente endurecedor

Para la preparación de los componentes de agente endurecedor se mezclan previamente 48 g (38,5 % en peso) de 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK® A, INVISTA (Alemania) GmbH), 8 g (6,4 % en peso) de peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox® C, Akzo Nobel Polymer Chemicals bv), 56 g de harina de cuarzo (Millisil® W12 (técnica), Quarzwerke GmbH; compuestos de metal contenidos: 0,3 % de Al₂O₃, 0,05 de Fe₂O₃, 0,1 % de CaO y MgO, 0,2 % de Na₂O y K₂O) y 11,2 g (9 % en peso) de un ácido silícico pirogénico hidrófobo y en cada caso 1,4 g (1,1 % en peso) de los ácidos silícicos funcionalizados en superficie evidentes a partir de la tabla 1 con una espátula de madera y a continuación se dispersan en un dispositivo agitador planetario de la empresa PC Laborsystem con 3500 r/min con 80 mbar durante 10 minutos, obteniéndose una masa homogénea.

Componente de resina

Como componente de resina se preparó un componente de resina de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 2357162 A1.

Tabla 1: ácidos silícicos funcionalizados en superficie usados

Ejemplo	Ligando
1 ^{a)}	
2 ^{b)}	
3 ^{c)}	

^{a)} STA3, PhosponicS Ltd
^{b)} SEA, PhosponicS Ltd
^{c)} PhosponicS Ltd

Ejemplo de comparación 1

5 Como comparación sirve un componente de agente endurecedor que se preparó de manera análoga a los ejemplos 1 a 3, con la diferencia de que no se añadió ningún ácido silícico funcionalizado en superficie como captador de metal. El componente de resina corresponde al de los ejemplos 1 a 3.

Determinación de la estabilidad en almacenamiento

10 Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento se almacenaron los componentes de agente endurecedor a +40 °C según el plan de tiempo evidente a partir de la tabla 2. Tras el almacenamiento se mezclaron los componentes de agente endurecedor en cada caso con un componente de resina recién preparado y almacenado durante un día a +40 °C en la relación de volumen (v/v) componente de resina:componente de agente endurecedor de aproximadamente 5:1 para dar una masa de mortero. La estabilidad en almacenamiento se evaluó por medio de las desarrollos de temperatura del curado.

15

Tabla 2: tiempos de almacenamiento de los componentes de resina y de agente endurecedor

Componente	Tiempo de almacenamiento [días]			
	Componente de resina	1	1	1
Componentes de agente endurecedor	1	70	91	154

Tabla 3: resultados de la calorimetría diferencial dinámica isotérmica a +40 °C

Ejemplo	Duración de almacenamiento del componente de agente endurecedor [días]	Temperatura pico (= tasa de curado máxima) [°C]	Tiempo hasta conseguir la tasa de curado máxima [min]
1	1	137	14
	70	132	8
	91	140	7
	154	63	-*)
2	1	142	13
	70	140	9
	91	131	7
	154	51	-*)
3	1	140	13
	70	144	8
	91	133	7
	154	113	9
Comparación	1	118	11
	14	140	10
	42	126	9
	91	48	-*)
	154	(48)	-*)

*) no se produce ninguna reticulación notable

20 A partir de la tabla 3 es evidente que todas las muestras en las que se almacenó el componente de agente endurecedor solo un día, muestran un curado comparable.

25 La composición de comparación ya no curó tras una duración de almacenamiento de 91 días (13 semanas). Esto puede deberse a que el agente endurecedor, en particular el peróxido, se inactiva mediante los compuestos de metal presentes en tanto que ya no se produce ninguna reacción al menos del compuesto que puede curarse por radicales.

30 En el caso de un almacenamiento durante el mismo espacio de tiempo, por el contrario en los componentes de agente endurecedor, a los que se añadió de acuerdo con la invención un captador de metal, no se observa o apenas se observa una inactivación del compuesto de peróxido. La temperatura pico es en todos los ejemplos comparable con la composición fresca (almacenamiento del componente de agente endurecedor: 1 día). Solo con un almacenamiento a +40 °C durante 154 días (22 semanas) ya no curan las masas de mortero con los componentes de agente endurecedor de los ejemplos 1 y 2, que corresponde a una inactivación del compuesto de peróxido. Sin embargo, la masa de mortero que se preparó con el componente de agente endurecedor del ejemplo 3 no muestra ninguna inactivación del compuesto de peróxido, lo que puede reconocerse en la temperatura de pico adicionalmente alta y el tiempo hasta conseguir la temperatura pico.

35

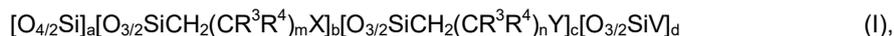
Con ello pudo mostrarse que mediante la adición de un ácido silícico funcionalizado en superficie, que lleva en su superficie ligandos multidentados orgánicos, que pueden formar con metales o compuestos de metal un complejo

quelato, a un componente de agente endurecedor que contiene cargas que contienen metal, como aditivo, pudo elevarse claramente la estabilidad en almacenamiento en comparación con un correspondiente componente de agente endurecedor sin este aditivo. Las correspondientes masas de mortero curaron completamente también aún tras un almacenamiento a +40 °C durante 13 semanas.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de un ácido silícico funcionalizado en superficie, donde el ácido silícico lleva en su superficie ligandos multidentados orgánicos, que pueden formar con metales o compuestos de metal un complejo quelato, como aditivo para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de componentes de resina y/o de agente endurecedor de una composición de resina de reacción de múltiples componentes, donde el componente de agente endurecedor se basa en peróxido y/o amida y el componente de resina se basa en compuestos de curado por radicales y/o se basa en epóxido.
2. Uso según la reivindicación 1, donde el ácido silícico funcionalizado en superficie es un compuesto de fórmula general (I)



donde

X se selecciona entre NRR^2 , $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$, SR, $S(CH_2)_eSR$, $S(CH_2)_fU$, $S[(CH_2)_jS]_iR$, $S[(CH_2)_eS]_i(CH_2)_sZ$, $NRC(S)NR^1H$, $SCH_2CH(NHR)CO_2E$, $SCH_2CH(CO_2E)CH_2CO_2E$, $S(CH_2)_lOR$, $S(CH_2)_uC(O)W$, $S(CH_2)_jNRC(S)NR^1H$ y $OCH_2CH(OH)CH_2NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^3$, donde U representa un anillo heteroaromático, Z representa $SiO_{3/2}$ o un anillo heteroaromático, E representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} o un ion metálico M y W representa OH, OR, OM o $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$;

Y se selecciona entre NRR^2 , $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$, SR, $S(CH_2)_eSR$, $S(CH_2)_fU$, $S[(CH_2)_jS]_iR$ o $S[(CH_2)_eS]_i(CH_2)_sZ$; R, R^1 , R^3 y R^4 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , arilo C_1-C_{22} y alquilarilo C_1-C_{22} ; R^2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} o alquil(C_2-C_{10})- $Si(O)_{3/2}$;

l, s, t y u independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 100;

i representa un número entero de 1 a 10.000;

m y n independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 100; y

e, f, j y p independientemente entre sí representan un número entero de 2 a 20;

V representa un grupo eventualmente sustituido que se selecciona entre alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} , alquino C_2-C_{22} , arilo, alquilarilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} que está sustituido con un sulfuro, sulfóxido, sulfona, amina, polialquilamina, fosfina u otros grupos que contienen fósforo o contiene estos grupos como parte de la cadena de hidrocarburo;

las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{22} lineal o ramificado, un grupo terminal $R^5_3M^1O_{1/2}$, un miembro de puente reticulante o una cadena de $R^5_qM^1(OR^6)_gO_{k/2}$ o $Al(OR^6)_{3-h}O_{h/2}$ o $R^5Al(OR^6)_{2-f}O_{f/2}$, donde M^1 representa Si o Ti; R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo C_1-C_{22} lineal o ramificado, grupo arilo y grupo alquilarilo C_1-C_{22} , k

representa un número entero de 1 a 3, q representa 1 o 2, y g representa un número entero de 0 a 2, donde es $g + k + q = 4$, h representa un número entero de 1 a 3 y r representa 1 o 2; o un sistema de enlace de oxometal, donde el metal es zirconio, boro, magnesio, hierro, níquel o un lantánido;

a, b, c y d representan números enteros, de modo que la relación b:a se encuentra entre 0,00001 y 100.000 y a y b son siempre mayores de 0, y cuando c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100.000, y cuando d es mayor de 0, la relación d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100.000; si se usa un grupo terminal y/o grupo reticulante o una cadena de polímero, preferentemente la relación del grupo terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a a+b+c+d se encuentra entre 0 y 999:1, preferentemente entre 0,001 y 999:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 99:1.

3. Uso según la reivindicación 2, donde el ácido silícico funcionalizado en superficie es un compuesto de fórmula general (I), donde

X se selecciona entre NRR^2 , $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$, SR, $S(CH_2)_eSR$, $S[(CH_2)_jS]_iR$, $S[(CH_2)_eS]_i(CH_2)_sZ$, $NRC(S)NR^1H$, $S(CH_2)_uC(O)W$, $S(CH_2)_jNRC(S)NR^1H$ y $OCH_2CH(OH)CH_2NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^3$, donde Z representa $SiO_{3/2}$ o un anillo heteroaromático, y W representa $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$;

y cuando c es mayor de 0, Y se selecciona entre NRR^2 , $NR[(CH_2)_pNR^1]_iR^2$, SR, $S(CH_2)_eSR$, $S[(CH_2)_jS]_iR$ o $S[(CH_2)_eS]_i(CH_2)_sZ$;

R y R^1 independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_1-C_{22} y alquilarilo C_1-C_{22} ; R^2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} o alquil(C_2-C_{10})- $Si(O)_{3/2}$; R^3 y R^4 representan hidrógeno; s, t y u independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 20;

i representa un número entero de 1 a 10.000;

m y n independientemente entre sí representan un número entero de 1 a 10; y

e, j y p independientemente entre sí representan un número entero de 2 a 20;

V representa un grupo eventualmente sustituido que se selecciona entre alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} , alquino C_2-C_{22} , arilo, alquilarilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} que está sustituido con un sulfuro, sulfóxido, sulfona, amina o polialquilamina o contiene estos grupos como parte de la cadena de hidrocarburo;

las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo

alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado y un grupo terminal R⁵₃SiO_{1/2}, un miembro de puente reticulante o una cadena de R⁵_qSi(OR⁶)_gO_{k/2} o Al(OR⁶)_{3-h}O_{h/2} o R⁵Al(OR⁶)_{2-r}O_{r/2}, donde R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, grupo arilo y grupo alquilarilo C₁-C₂₂;

a, b, c y d representan números enteros, de modo que la relación b:a asciende a entre 0,00001 y 100 y a y b son siempre mayores de 0, y cuando c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100 y cuando d es mayor de 0, la relación de d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 100; si se usa un grupo terminal y/o un agente de reticulación o una cadena de polímero, la relación del grupo terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a a+b+c+d se encuentra entre 0 y 999:1, preferentemente entre 0,001 y 999:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 99:1.

4. Uso según la reivindicación 3, donde el ácido silícico funcionalizado en superficie es un compuesto de fórmula general (I), donde

X se selecciona entre NRR², NH[(CH₂)_pNH]_iR², SR, S(CH₂)_eSH, S[(CH₂)_iS]_tH, S[(CH₂)_eS]_t(CH₂)_sZ, NHC(S)NR¹H, S(CH₂)_uC(O)W, S(CH₂)_iNRC(S)NR¹H y OCH₂CH(OH)CH₂NH[(CH₂)_pNH]_iH, donde Z representa SiO_{3/2} o un anillo heteroaromático y W representa NH[(CH₂)_pNH]_iH;

y cuando c es mayor de 0, Y se selecciona entre NRR¹, NH[(CH₂)_pNH]_iRH, SR, S(CH₂)_eSH, S[(CH₂)_iS]_tH o S[(CH₂)_eS]_t(CH₂)_sZ;

R y R¹ independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₁-C₂₂ y alquilarilo C₁-C₂₂; R² se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂ o alquilo(C₃)-Si(O)_{3/2}; R³ y R⁴ representan hidrógeno;

s, t y u independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 10;

i representa un número entero de 1 a 10.000;

m y n independientemente entre sí representan números enteros de 1 a 5; y

e, j, s y p independientemente entre sí representan números enteros de 2 a 10;

V representa un grupo eventualmente sustituido que se selecciona entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₂₂, alquino C₂-C₂₂, arilo, alquilo C₁-C₂₂ que está sustituido con un sulfuro o una amina o contiene estos grupos como parte de la cadena de hidrocarburo;

las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado y un grupo terminal R⁵₃SiO_{1/2}, un miembro de puente reticulante o una cadena de R⁵_qSi(OR⁶)_gO_{k/2} o Al(OR⁶)_{3-h}O_{h/2} o R⁵Al(OR⁶)_{2-r}O_{r/2}, donde R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, un grupo arilo y un grupo alquilarilo C₁-C₂₂;

a, b, c y d representan números enteros, de modo que la relación b:a asciende a entre 0,00001 a 10 y a y b son siempre mayores de 0, y cuando c es mayor de 0, la relación c:a+b se encuentra entre 0,00001 y 10, y cuando d es mayor de 0, la relación d:a+b se encuentra entre 0,00001 y 10; si se usa un grupo terminal y/o grupo reticulante o una cadena de polímero, la relación del grupo terminal, del agente de reticulación o de las cadenas de polímero con respecto a a+b+c+d se encuentra entre 0 y 99:1, preferentemente entre 0,001 y 99:1 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 9:1.

5. Uso según la reivindicación 4, donde el ácido silícico funcionalizado en superficie es un compuesto de fórmula general (I), donde

X se selecciona entre NR[(CH₂)_pNR¹]_iR², S(CH₂)_eSH, S(CH₂)_uC(O)W, S(CH₂)_iNRC(S)NR¹H, donde W representa NH[(CH₂)_pNH]_iH;

c y d son 0;

R y R¹ independientemente entre sí se seleccionan entre hidrógeno o alquilo C₁; R² representa hidrógeno; R³ y R⁴ representan hidrógeno;

u e i independientemente entre sí representan 1 o 2;

e, j y p independientemente entre sí representan 2 o 3;

las valencias libres de los átomos de oxígeno del silicato están saturadas por uno o varios grupos que se seleccionan entre un átomo de silicio de uno de los otros compuestos de fórmula general (I), hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado y un grupo terminal R⁵₃SiO_{1/2}, un miembro de puente reticulante o una cadena de R⁵_qSi(OR⁶)_gO_{k/2} o Al(OR⁶)_{3-h}O_{h/2} o R⁵Al(OR⁶)_{2-r}O_{r/2}, donde R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan entre un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, un grupo arilo y un grupo alquilarilo C₁-C₂₂;

a y b representan números enteros, de modo que la relación b:a se encuentra entre 0,00001 y 10.

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el ácido silícico funcionalizado en superficie es un ácido silícico funcionalizado en superficie, preparado de manera pirogénica.