



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 300 553**

⑤1 Int. Cl.:
C09J 163/10 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C04B 26/18 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **03292799 .8**
⑧6 Fecha de presentación : **07.11.2003**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1424379**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2004**

⑤4 Título: **Composiciones adhesivas de éster vinílico.**

③0 Prioridad: **08.11.2002 US 425091 P**
06.10.2003 US 679871

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

⑦3 Titular/es: **ILLINOIS TOOL WORKS Inc.**
3600 West Lake Avenue
Glenview, Illinois 60025, US

⑦2 Inventor/es: **Chabut, Barbara y**
Liu, Wen-Feng

⑦4 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 300 553 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

Composiciones adhesivas de éster vinílico.

5 Solicitudes relacionadas

El documento EP 1424378 también está pendiente ante la Oficina Europea de Patentes y se refiere a un tema similar.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas especialmente bien adaptadas para su uso en el anclaje de materiales en o a hormigón o productos de albañilería, y a métodos de anclaje. Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones adhesivas que comprenden composiciones de éster vinílico polimerizable, a métodos para unir con tales composiciones y a las estructuras unidas producidas usando tales composiciones o métodos.

Antecedentes de la invención

Muchas aplicaciones requieren que se ancle un material en o a hormigón o productos de albañilería. Por ejemplo, se emplean pernos de anclaje en diversos campos de ingeniería y construcción como elementos de resistencia o refuerzo en formaciones de roca, o en hormigón o cuerpos estructurales de albañilería. Los pernos, que normalmente son metálicos, se insertan en agujeros en las formaciones de roca, o en hormigón o cuerpos estructurales de albañilería, y se fijan o anclan en los mismos por medio de una composición de anclaje. Objetos que se han fijado a hormigón o productos de albañilería usando pernos de anclaje incluyen conducciones eléctricas, paneles, tuberías y secciones de pared. Se prefieren anclajes adhesivos con respecto a anclajes mecánicos para anclar en hormigón o productos de albañilería blandos debido, entre otros motivos, a que los anclajes adhesivos someten a menos tensión al hormigón o productos de albañilería. Tal como se usa en el presente documento, el término "productos de albañilería" incluirá piedra, ladrillo, baldosa de cerámica, baldosa de cemento, bloque hueco de hormigón y bloque macizo de hormigón.

Se conoce el uso de resinas sintéticas curables como adhesivo primario para la sujeción segura de pernos, varillas de anclaje y dispositivos similares en roca maciza, productos de albañilería, hormigón y similares. Normalmente, pero no exclusivamente, algunos de los componentes de partida de la composición adhesiva se mantienen separados entre sí y entonces se combinan en el, o cerca del, punto de sujeción. En tales sistemas denominados en dos partes, los componentes que se mantienen separados hasta el momento de su uso se combinan en el sitio y entonces se introducen en el perno de anclaje, el orificio o agujero preparado para recibir el perno, o ambos. Por tanto, la formación del cuerpo adhesivo curado que une el elemento de sujeción a la estructura de base se inicia aproximadamente en el momento en el que se coloca el elemento de sujeción en su posición final.

Se han reconocido resinas de éster vinílico como útiles como componente activo en una amplia gama de aplicaciones adhesivas, incluyendo pernos, varillas de anclaje y dispositivos similares en hormigón. Por ejemplo, la patente estadounidense número 4.944.819 da a conocer el uso de resinas de poliéster insaturadas con diluyentes reactivos, tales como estireno. Esta patente menciona específicamente el uso de ésteres vinílicos, especialmente los productos de reacción de bisfenoles y novolaca con ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico. Esta patente enseña la formulación de tales adhesivos mediante el uso de estireno, o acrilatos, como diluyente reactivo para los compuestos de éster vinílico del adhesivo.

Sin embargo, los presentes inventores han llegado a apreciar que las formulaciones adhesivas del tipo dado a conocer generalmente en la patente 819 son menos que deseables en diversos aspectos. Por ejemplo, el requisito para el estireno en la composición adhesiva crea un posible problema de salud y seguridad lo que es al menos comercialmente perjudicial. Además, aunque los adhesivos del tipo dado a conocer en la patente 819 pueden emplearse adecuadamente en ciertas aplicaciones, no se sugiere formular un adhesivo que proporcione un rendimiento superior en entornos de temperatura relativamente elevada. Tal como se apreciará, los adhesivos que proporcionan fuertes uniones adhesivas incluso en condiciones de temperatura elevada son sumamente ventajosos para su uso en muchos proyectos de construcción o ingeniería en los que la unión tiene el potencial de exponerse a condiciones de temperatura elevada.

55 Sumario

Los solicitantes han descubierto una composición formada a partir de una combinación de componentes que, juntos, pueden proporcionar características de unión excelentes, incluyendo fuerza de unión, incluso a temperaturas relativamente elevadas e incluso sin el uso de estireno como diluyente reactivo en la composición.

Los solicitantes han descubierto que pueden lograrse resultados excepcionales de acuerdo con la presente invención mediante composiciones formadas a partir de una clase seleccionada de compuestos de éster vinílico polimerizable, preferiblemente en combinación con un diluyente reactivo seleccionado para los compuestos de éster vinílico polimerizable. Además, los solicitantes han descubierto que es posible un rendimiento inesperadamente superior cuando los compuestos de éster vinílico polimerizable están presentes en las composiciones adhesivas en cantidades de desde el 10% en peso hasta el 30% en peso, e incluso más preferiblemente de desde el 10% en peso hasta el 25% en peso, particularmente cuando tales cantidades se usan en combinación con un diluyente reactivo sustancialmente libre de

ES 2 300 553 T3

estireno, preferiblemente viniltolueno, a una razón en peso éster vinílico:diluyente reactivo de desde 0,8 hasta 3, e incluso más preferiblemente de desde 0,8 hasta 1,5. Además, los solicitantes han encontrado que generalmente se logran resultados inesperadamente superiores cuando los compuestos de éster vinílico polimerizable están presentes en las composiciones adhesivas en cantidades de desde 70 partes en peso basándose en los componentes activos (pbwa) hasta 95 pbwa, e incluso más preferiblemente de 85 pbwa a 95 pbwa, en el que el término “pbwa” significa partes en peso basándose en los componentes activos, tal como se define más particularmente a continuación en el presente documento.

El presente caso se refiere a una composición según la reivindicación 1.

Los documentos DE-C-4121833 y EP-A-0199671 se refieren a composiciones adhesivas similares para su uso en el anclaje de materiales, pero la composición del presente caso se distingue de las enseñanzas de esas referencias por el hecho de que incluye éster vinílico, o polímero, y monómero etilénicamente insaturado.

Generalmente, las composiciones de la presente invención también incluyen un monómero etilénicamente insaturado reactivo con el éster vinílico polimerizable. A veces es práctica común referirse a una combinación de este tipo de polímero polimerizable y diluyente reactivo como una “resina”, y tal terminología se usará algunas veces en el presente documento para referirse a tales combinaciones. En ciertos aspectos sumamente preferidos de la presente invención, el diluyente reactivo comprende viniltolueno, e incluso más preferiblemente no contiene ninguna parte sustancial de estireno.

Un aspecto importante de la presente invención es el proporcionar composiciones adhesivas que producen una fuerza de unión excelente, particularmente a temperaturas relativamente elevadas. En realizaciones preferidas, las presentes composiciones adhesivas logran un rendimiento de extracción en una hora a una temperatura de 23°C de al menos 60 KN, y a 24 horas a una temperatura de 23°C de al menos 70 KN, y tras 24 horas a 80°C tiene una fuerza de extracción medida a una temperatura de 80°C de al menos 45 KN, midiéndose la fuerza de extracción tal como en los ejemplos del presente documento.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

La presente invención proporciona composiciones adhesivas, y más particularmente composiciones y métodos para anclar materiales en o a hormigón o productos de albañilería. Los materiales que van a anclarse en o a hormigón o productos de albañilería incluyen, pero no se limitan a, objetos metálicos, tales como pernos de acero, cerámica, otros objetos de hormigón o albañilería, plásticos, vidrios y maderas.

Las presentes composiciones comprenden componentes activos y opcional pero preferiblemente ciertos componentes inactivos. Tal como se usa en el presente documento, el término “componentes activos” se refiere a aquellos componentes que participan en el curado de la composición, ya sea directamente como reactivo o indirectamente como catalizador o inhibidor.

En cuanto a los componentes activos, las presentes composiciones comprenden al menos un compuesto de éster vinílico polimerizable y opcional pero preferiblemente un diluyente reactivo para el compuesto de éster vinílico polimerizable. Otros componentes activos que se incluyen en ciertas realizaciones preferidas incluyen, pero no se limitan a, catalizador (preferiblemente un catalizador de radicales libres), agente de transferencia de cadena, inhibidor (preferiblemente un inhibidor de radicales libres), activador, promotor, modificador del impacto, agente de reticulación y agente de acoplamiento. En cuanto a los componentes inactivos, en ciertas realizaciones es deseable incluir en la composición una carga, un diluyente no reactivo, un agente tixotrópico, una fragancia, agentes antiespumantes, agentes humectantes y fungicidas.

Se contempla que las proporciones relativas de los componentes incluidos en las presentes composiciones pueden variar ampliamente dependiendo de numerosos factores, tales como por ejemplo el entorno de uso contemplado, la resistencia deseada de la unión que va a formarse, los materiales particulares que van a unirse, y otros factores. No obstante, los aspectos preferidos de las presentes composiciones adhesivas comprenden desde el 5 por ciento en peso (% en peso) hasta el 50% en peso de compuesto de éster vinílico polimerizable, más preferiblemente desde aproximadamente el 10% en peso hasta el 40% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 30% en peso. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 20 pbwa hasta 65 pbwa de compuesto de éster vinílico polimerizable, más preferiblemente desde 25 pbwa hasta 60 pbwa, e incluso más preferiblemente desde 30 pbwa hasta 60 pbwa. Tal como se usa en el presente documento, la designación “pbwa” significa las partes en peso basándose en los componentes activos totales en la composición adhesiva. Además, a menos que se indique específicamente de otro modo, los porcentajes en peso y pbwa de los componentes en las presentes composiciones adhesivas tal como se especifica en el presente documento se refieren a la composición después de haberse formulado para su uso en la unión. Por tanto, para composiciones en dos partes del tipo descrito anteriormente, los valores de porcentajes pbwa se refieren a la composición adhesiva basándose en la combinación de las partes A y B de tales composiciones.

Tal como se describió anteriormente, las presentes composiciones contienen preferiblemente compuesto de éster vinílico polimerizable en forma de resina de éster vinílico que incluye diluyente reactivo. Aunque las cantidades relativas de diluyente reactivo de éster vinílico pueden variar ampliamente dentro del alcance del presente documento,

ES 2 300 553 T3

generalmente se prefiere que la resina de éster vinílico comprenda desde el 35% en peso hasta el 65% en peso, basándose en el peso total de la resina, del diluyente reactivo, consistiendo preferiblemente el resto esencialmente en compuesto de éster vinílico polimerizable. En tales realizaciones, se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde el 20 por ciento en peso (% en peso) hasta el 70% en peso de resina de éster vinílico, más preferiblemente desde el 30% en peso hasta el 50% en peso, e incluso más preferiblemente desde 35% en peso hasta el 45% en peso de dicha resina. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 70 pbwa hasta 98 pbwa de dichas resinas, más preferiblemente desde 75 pbwa hasta 95 pbwa, e incluso más preferiblemente desde 85 pbwa hasta 95 pbwa de tales resinas.

La composición puede dispensarse usando diversos métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición puede dispensarse usando un dispositivo de cartucho dual similar a una pistola selladora, o la composición puede dispensarse usando una cápsula recubierta o de vidrio. La composición también puede dispensarse a granel a partir de recipientes a granel usando equipo de Meter-Mix, que se conoce por los expertos en la técnica. Las patentes estadounidenses números 4.651.875, 4.706.806 y 4.729.696 se refieren al uso de cápsulas de vidrio para dispensar la composición en forma de un sistema en dos partes. Se reconoce que las cantidades de los diversos componentes de la composición de anclaje pueden variar dependiendo de muchos factores, incluyendo el tipo de sistema de dispensación usado.

En métodos de dispensación preferidos, la composición de anclaje se forma mezclando una primera composición (algunas veces denominada en el presente documento como parte "A") que contiene la resina, y que puede contener un inhibidor para evitar la polimerización prematura, pero que no incluye ninguna cantidad sustancial de catalizador de curado y una segunda composición (algunas veces denominada en el presente documento como parte "B") que contiene el catalizador y que permanece separada de la parte A hasta el momento de su uso. Normalmente, el mezclado de la parte A y la parte B se produce inmediatamente antes de usar la composición de anclaje. Por ejemplo, cuando se dispensa la composición de anclaje usando una pistola de dispensación, la primera composición y la segunda composición, que están contenidas en cartuchos separados de la pistola de dispensación, pueden mezclarse a medida que se expulsan de los cartuchos y se aplican o bien al hormigón o productos de albañilería, o bien al material que va a anclarse al hormigón o productos de albañilería, o bien a ambos. De manera similar, cuando la composición de anclaje se dispensa usando una cápsula de vidrio, normalmente la capa está compuesta por dos cámaras que contienen la primera composición y la segunda composición, respectivamente. Cuando se aplasta la cápsula de vidrio, se aplastan las dos cámaras y se permite que se mezclen los contenidos, formando la composición de anclaje. Para realizaciones en las que la composición de anclaje se dispersa a granel, la parte A y la parte B pueden estar almacenadas en recipientes a granel separados y combinarse mediante el bombeo con mezclado a la razón apropiada para preparar la composición de anclaje.

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente en forma de una composición en dos partes, se contempla que es posible formular adhesivos según la presente invención como un adhesivo en una parte, y tales formulaciones están dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, puede ser posible formular los presentes adhesivos como en forma de un adhesivo anaerobio de un único componente, y tal formulación está dentro del alcance del presente documento.

También se contempla generalmente que la cantidad de catalizador usado en las presentes composiciones puede variar ampliamente dependiendo de numerosos factores, las presentes composiciones adhesivas comprenden preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 10% en peso de catalizador, más preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 8% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 2% en peso hasta el 6% en peso de catalizador. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 0,5 pbwa hasta 25 pbwa de catalizador, más preferiblemente desde 5 pbwa hasta 20 pbwa, e incluso más preferiblemente desde 5 pbwa hasta 15 pbwa de catalizador.

Los iniciadores y activadores, si se incluyen en composiciones adhesivas de la presente invención, tal como se prefiere, están preferiblemente presentes en cantidades hasta del 0,05% en peso al 1% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 0,1% en peso hasta el 0,5% en peso. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 0,1 pbwa hasta 5 pbwa de iniciador e incluso más preferiblemente desde 0,1 pbwa hasta 1 pbwa.

Habitualmente se usan promotores en cantidades de hasta el 0,5% en peso de la composición, y de manera preferible de aproximadamente 1 parte por millón al 0,5% en peso de la composición entera.

Los aspectos preferidos de los componentes indicados anteriormente, junto con el tipo y cantidades de otros aditivos de las presentes composiciones, se describen en detalle a continuación.

El compuesto de éster vinílico polimerizable

Se contempla que métodos conocidos para la formación de compuestos y resinas de éster vinílico polimerizable pueden estar adaptados en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento para formar compuestos y resinas según la presente invención, y se considera que todos de tales materiales están dentro del alcance del presente documento. En realizaciones preferidas, el éster vinílico polimerizable de la presente invención se forma mediante la reacción de un compuesto epoxídico con un ácido carboxílico, anhídrido o alcohol etilénicamente insaturado, habitualmente con el uso de un inhibidor de la polimerización para evitar que la resina de éster vinílico gelifique. En

ES 2 300 553 T3

vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento, se cree que la resina de éster vinílico según la presente invención puede prepararse mediante cualquiera de los métodos dados a conocer en cualquiera de las siguientes patentes: patentes estadounidenses número 3.256.226 concedida a Fekete *et al.*, y número 3.317.465 concedida a Doyle *et al.*, ambas cedidas a H. H. Robertson Co.; número 3.345.401 concedida a May; número 3.373.221 concedida a May; 5 número 3.377.406 concedida a Newey; y número 3.432.478 concedida a May, todas cedidas a Shell Oil Co.; número 3.548.030 concedida a Jernigan; y número 3.564.074 concedida a Swisher *et al.*, ambas cedidas a Dow Chemical Co.; número 3.634.542 concedida a Dowd *et al.*; y número 3.637.618 concedida a May, ambas cedidas a Shell Oil Co.

Preferiblemente, el éster epoxivinílico se prepara haciendo reaccionar el poliepóxido y el ácido o derivado del mismo en cantidades apropiadas, generalmente con calentamiento y en presencia de un catalizador, tal como una sal de cromo trivalente, tal como por ejemplo CrCl_3 ; o una fosfina; sal de álcali, onio; o una amina terciaria, por ejemplo, tris(N,N-dimetilaminometilfenol). Opcionalmente, la resina de éster epoxivinílico puede formarse en presencia de un monómero vinílico, no resinoso, preferiblemente que no incluye estireno y preferiblemente que incluye viniltolueno. El producto resultante que es una combinación del éster vinílico polimerizable y diluyente reactivo constituirá en tal 15 caso lo que se denomina en el presente documento “resina de éster vinílico” y más específicamente una “resina de éster epoxivinílico”.

Ejemplos de compuestos epoxídicos que pueden usarse en tales reacciones de formación incluyen los que se encuentran en resinas epoxídicas de tipo bisfenólico, resinas de tipo epoxi-novolaca, resinas epoxídicas de tipo amina, 20 resinas epoxídicas copolimerizadas y resinas epoxídicas multifuncionales. Preferiblemente el epoxi usado para formar el presente éster vinílico polimerizable tiene de 2 a 3 de un número promedio de grupos epoxi en la molécula.

Los compuestos de resina epoxídica de tipo bisfenólico que pueden usarse incluyen los encontrados en resinas epoxídicas de tipo bisfenol A, F y S, teniendo preferiblemente cada uno de tales compuestos 2 grupos glicidilo en su 25 molécula. Ejemplos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol A que tiene 2 grupos glicidilo en la molécula incluyen los disponibles de Reichhold con la denominación comercial EPOTUF® 37-140. Ejemplos comercialmente disponibles de resina epoxídica de tipo bisfenol F que tiene 2 grupos glicidilo en la molécula incluyen los disponibles de Reichhold con la denominación comercial EPOTUF® 37-138. En ciertas realizaciones también puede usarse la resina epoxídica de tipo bisfenol S que tiene 2 grupos glicidilo en la molécula, y resinas epoxídicas de 30 tipo bisfenol A bromadas, que preferiblemente también tienen 2 grupos glicidilo en la molécula.

También pueden usarse compuestos de resina epoxi-novolaca, y tales resinas se muestran a modo de ejemplo por la novolaca fenólica, novolaca cresólica, resinas epoxídicas alifática, alicíclica y monocíclica.

35 También pueden usarse compuestos de resina epoxídica de tipo alifático, y tales resinas incluyen, entre otras cosas, resina epoxídica de tipo bisfenol A hidrogenado, que tiene 2 grupos glicidilo en su molécula. Tales resinas están comercialmente disponibles de Reichhold con la denominación comercial EPOTUF® 37-051.

También pueden usarse compuestos de resina epoxídica de tipo alicíclico, y tales compuestos de resina incluyen, 40 entre otros, diepoxiacetal alicíclico, dióxido de dicitlopentadieno y dióxido de vinilciclohexano, que tienen 2 grupos epoxi en la molécula. Tales compuestos de resina epoxídica que tienen un grupo epoxi en la molécula incluyen monóxido de vinilhexeno y metacrilato de glicidilo.

También pueden usarse compuestos de resina epoxídica de tipo monocíclico, y tales compuestos de resina incluyen, 45 entre otros, diglicidil éter de resorcinol y tereftalato de diglicidilo.

También pueden usarse compuestos de resina epoxídica de tipo amina, y tales compuestos de resina incluyen, entre otros, compuestos que tienen 4 grupos glicidilo en la molécula.

50 Estos compuestos de tipo de resinas epoxídicas pueden usarse solos o en combinación. El número promedio de grupos glicidilo en la molécula de la resina epoxídica es preferiblemente de desde 1 hasta 6, más preferiblemente de desde 2 hasta 4, e incluso más preferiblemente de desde 2 hasta 3.

Ejemplos de ácidos vinilcarboxílicos y compuestos relacionados que pueden usarse en la formación de los pre- 55 sentes ésteres vinílicos polimerizables incluyen, pero no se limitan a, ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido cinnámico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico y similares, (met)acrilatos insaturados tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dodecilo y similares, nitrilos tales como (met)acrilonitrilo, amidas tales como (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, diacetona(met)acrilamida y dietilaminoetil(met)acrilamida. Para ciertas realizaciones, 60 se prefiere el ácido metacrílico. Ejemplos de alcoholes que tienen un grupo insaturado incluyen, entre otros, semiésteres derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados y/o alcoholes insaturados tales como acrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, tri(met)acrilato de pentaeritritol y di(met)acrilato de glicerina. Preferiblemente, el ácido o compuesto insaturado relacionado es uno en el que el grupo vinilo reactivo es un grupo terminal.

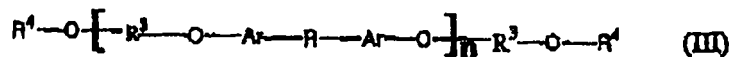
Con respecto a la reactividad, rendimiento de flujo y miscibilidad de la resina de éster vinílico polimerizable, generalmente se prefiere que las resinas de éster vinílico de la presente invención tengan un índice de éster de desde 0

ES 2 300 553 T3

hasta 25 mg de KOH/g de resina y que, cuando está disponible en forma de una disolución del 50 al 70% de monómero diluyente reactivo, tiene una viscosidad de desde 50 hasta 2000 mPa s a 23°C.

Generalmente, el éster vinílico polimerizable está presente en la composición de anclaje en el intervalo de desde el 20% hasta el 90% en peso de la composición adhesiva entera, e incluso más preferiblemente en una cantidad en el intervalo del 20% al 70%.

En realizaciones preferidas, el éster vinílico corresponde a la fórmula III siguiente:



en la que

Ar es un radical aromático sustituido o no sustituido con una valencia de al menos dos,

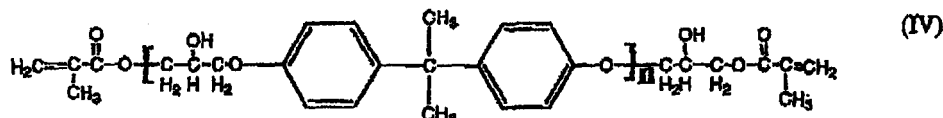
R es independientemente un radical divalente sustituido o no sustituido derivado de alquilo o arilalquilo,

R³ es un radical divalente sustituido con hidroxilo derivado de un radical alquilo,

R⁴ es independientemente un radical vinilcarboxilo o un radical epoxi, siempre que la razón de n con respecto al número de grupos R⁴ vinilcarboxilo sea, en promedio para la composición, de desde aproximadamente 0,4 hasta 2,0, y

n es desde 1 hasta 5.

En realizaciones sumamente preferidas, el éster vinílico polimerizable corresponde a la fórmula (IV) siguiente:



en la que n es desde 1 hasta 5 y en la que la razón de n con respecto a las unidades vinilo terminales es, en promedio para la composición, de desde 0,4 hasta 2,0. Una composición de éster vinílico correspondiente a la fórmula (IV) está disponible de Reichhold con la denominación comercial Norpol Dion Ver 9165 en una disolución al 65% en peso con viniltolueno.

El diluyente reactivo

En general, se contempla que las enseñanzas de la presente invención pueden usarse con gran ventaja en relación con uno cualquiera del gran número de diluyentes reactivos conocidos, particularmente monómeros reactivos. Ejemplos de diluyentes reactivos que pueden usarse en relación con las amplias enseñanzas del presente documento incluyen, entre otros, compuestos de vinilo alifáticos tales como cloruro de vinilo, de propeno y de buteno, compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno, viniltolueno, divinilbenceno, p-t-butilestireno etcétera, compuestos de dieno tales como butadieno, isopreno, cloropreno, pentadieno y similares. Tales diluyentes reactivos pueden usarse solos o en combinación. No obstante, los aspectos preferidos de la presente invención contemplan evitar estireno en la composición, y por este motivo las composiciones preferidas no contienen una cantidad sustancial de estireno. En realizaciones sumamente preferidas, el diluyente reactivo comprende viniltolueno, y preferiblemente comprende al menos el 50% en peso de viniltolueno, e incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso de viniltolueno, estando el resto de los componentes que constituyen el diluyente reactivo, si los hay, libre de cualquier cantidad sustancial de estireno.

Aunque se contempla que la cantidad de diluyente reactivo con respecto a la cantidad de éster vinílico polimerizable en la composición puede variar ampliamente dependiendo de numerosos factores particulares para cada aplicación y uso contemplado, generalmente se prefiere que la razón en peso de éster vinílico:diluyente reactivo sea de desde 0,8 hasta 3, más preferiblemente de desde 0,8 hasta 1,5, e incluso más preferiblemente de desde 0,8 hasta 1,3. Opcional pero preferiblemente el éster vinílico polimerizable es soluble en el diluyente reactivo.

Inhibidor

Los expertos en la técnica conocen inhibidores, y particularmente inhibidores de radicales libres. Un inhibidor de radicales libres preferido es hidroquinona. Otros inhibidores de radicales libres adecuados incluyen trimetilhidro-

ES 2 300 553 T3

quinona, monometil éter de hidroquinona, t-butilcatecol y naftaquinona. También se contempla que puede emplearse más de un inhibidor de radicales libres en la composición de anclaje. El inhibidor de la polimerización comprende preferiblemente, más preferiblemente comprende en mayor proporción, e incluso más preferiblemente consiste esencialmente en hidroquinona. Por supuesto puede usarse otro inhibidor solo o en combinación con hidroquinona, tal como por ejemplo, parabenzoquinona, metilhidroquinona, catecol y similares que se emplean convencionalmente como inhibidores de la polimerización.

Aunque se contempla que la cantidad de inhibidor en la composición puede variar ampliamente dependiendo de numerosos factores particulares para cada aplicación y uso contemplado, generalmente se prefiere que el inhibidor esté presente en cantidades de desde el 0,005% en peso hasta el 5% en peso, e incluso más preferiblemente de desde el 0,01% en peso hasta el 0,1% en peso. Opcional pero preferiblemente el éster vinílico polimerizable es soluble en diluyente reactivo.

Iniciador

La composición de resina de éster vinílico de esta invención puede curarse fácilmente añadiendo un iniciador, un catalizador de curado o ambos. Iniciadores representativos incluyen producto de condensación de aldehído-amina, cloruros sulfonilo orgánicos, aminas terciarias o mezclas de los mismos. Por ejemplo, puede prepararse un producto de condensación de este tipo a partir de butiraldehído y una amina primaria, tal como una amina que es, por ejemplo, anilina o butilamina. También son adecuados como activadores las aminas terciarias, tales como N,N-dimetil-anilina, N,N-dimetil-toluidina, N,N-dietil-anilina, N,N-dietil-toluidina, N,N-di-(2-hidroxi-etil)-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina; N,N-bis(hidroxipropil)-p-toluidina y similares. Un activador preferido es N,N-di-(2-hidroxietil)-p-toluidina. Los catalizadores de curado incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxidos de metiletilcetona, peroxibenzoatos de t-butilo, peróxidos de benzoílo y peróxidos de dicumilo.

Aunque se contempla que la cantidad de inhibidor en la composición puede variar ampliamente dependiendo de numerosos factores particulares para cada aplicación y uso contemplado, generalmente se prefiere que el inhibidor esté presente en cantidades de desde aproximadamente el 0,005% en peso hasta el 5% en peso, e incluso más preferiblemente de desde el 0,01% en peso hasta el 0,1% en peso. Opcional pero preferiblemente el éster vinílico polimerizable es soluble en diluyente reactivo.

Agentes tixotrópicos

La presente composición de anclaje también puede comprender un agente tixotrópico. El agente tixotrópico preferido de la presente invención hace que la composición se vuelva más fluida, es decir, menos viscosa, cuando se agita, remueve o mezcla o se somete de otro modo a tales fuerzas de cizallamiento. Resulta útil incluir un agente tixotrópico en la composición de anclaje para garantizar que la composición tiene la viscosidad deseada durante la aplicación y después de aplicar la composición. Además, puede añadirse un agente tixotrópico a una composición de anclaje para evitar la sedimentación de otros componentes sólidos de la composición y aumentar la viscosidad de la composición. El agente tixotrópico también facilita dispensar la composición dado que cuando se aplica una fuerza de cizallamiento, por ejemplo, expulsión de la composición de una pistola de dispensación, el agente tixotrópico hace que la composición resultante sea menos viscosa, y por tanto más fácil de expulsar de los cartuchos de la pistola de dispensación. El agente tixotrópico puede encontrarse en la composición de anclaje en una cantidad en el intervalo de desde el 0.5% en peso hasta el 10% en peso, y más preferiblemente de desde el 1% en peso hasta el 5% en peso. Normalmente no se necesita el uso de agente tixotrópico cuando se dispensa la composición de anclaje usando una cápsula de vidrio. Un ejemplo de agente tixotrópico preferido adecuado es sílice pirogénica. También se contemplan las diversas sílices preparadas mediante los diversos métodos conocidos en la técnica, incluyendo la pirolisis de tetracloruro de silicio y la precipitación. Otros agentes tixotrópicos adecuados incluyen las diversas organoarcillas y diversas fibras. En algunas composiciones de anclaje, el agente tixotrópico también puede considerarse una carga. Un agente tixotrópico de sílice adecuado es Aerosil, RTM, R202, que puede obtenerse de Degussa Corporation de Ridgfield Park, N.J. También se contempla que puede usarse más de un agente tixotrópico en la composición de anclaje.

Cargas

La composición de anclaje de la presente invención también comprende preferiblemente una o más cargas. Normalmente se añaden cargas a composiciones por diversos motivos, incluyendo reducir el encogimiento de la composición que puede producirse durante la polimerización y reducir el coste de la composición, ya que las cargas sustituyen una parte de componentes más caros de la composición de anclaje. La carga también puede proporcionar fuerza de unión a la composición de anclaje cuando se polimeriza y ayudar a evitar la sedimentación de otros materiales particulados en la composición. Generalmente, la carga es un compuesto particulado inerte, inorgánico, sólido. Por inerte se entiende que la carga no interacciona de manera perjudicial con ningún otro componente de la composición. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen vidrio triturado, perlas de vidrio, cuarzo, sílice, caliza, alúmina, diversas arcillas, tierra de diatomeas y otros materiales tales como mica, sílex en polvo, criolita, alúmina trihidratada, talco, arena, pirofilita, blanco fijo, polímeros granulados tales como polietileno, vidrio hueco y perlas de polímero, óxido de zinc, novaculita, sulfato de calcio y mezclas de los mismos. Cargas preferidas son cuarzo, vidrio y sílice. Las cargas pueden tratarse con agentes de acoplamiento para mejorar la unión a la matriz de polímero. Ejemplos de agentes de acoplamiento que pueden usarse para tratar las cargas son silanos, titanatos y zirconatos.

ES 2 300 553 T3

Preferiblemente, las presentes composiciones contienen cargas en una cantidad de desde el aproximadamente 10% hasta el 80% en peso de la composición, más preferiblemente de desde el 20% en peso hasta el 70% en peso, e incluso más preferiblemente de desde el 30% en peso hasta el 60% en peso.

5 El tamaño de partícula exacto de la carga dependerá de la consistencia deseada de la composición y del método de dispensación de la composición de anclaje. Por ejemplo, cargas que tienen un tamaño de partícula promedio grande (de 300 μm (micrómetros) y más) pueden taponar las mezcladoras estáticas que se usan en sistemas de dispensación tales como pistolas de dispensación. Por otra parte, pueden usarse cargas que tienen un tamaño de partícula grande en cápsulas de vidrio. Tamaños de partícula preferidos son de aproximadamente 50 μm (micrómetros) o más. Sin embar-
10 go, en casos en los que se usa la carga para evitar la sedimentación de otra materia particulada en una composición, puede desearse un tamaño de partícula inferior a 50 μm (micrómetros). También se reconoce que puede usarse una carga que tiene un tamaño de partícula inferior a 50 μm (micrómetros) en combinación con otras cargas, teniendo algunas tamaños de partícula superiores a 50 μm (micrómetros).

15 *Otros aditivos*

La composición de anclaje también puede contener una fragancia. Se usa una fragancia en una composición de anclaje para enmascarar cualquier olor de la composición que se piensa que es indeseable o desagradable. Una fragancia preferida es Atlanta Fragrance 16332. De manera similar, puede emplearse un pigmento para colorear la composición
20 de anclaje. Los expertos en la técnica conocen pigmentos adecuados.

Adhesivos en dos componentes, preferidos

En una realización de la presente invención, la composición de anclaje se forma mezclando una primera compo-
25 sición y una segunda composición. La primera composición contiene el compuesto de éster vinílico polimerizable y preferiblemente también al menos una cantidad sustancial, y de manera preferible sustancialmente todo el diluyente reactivo si está presente. La primera composición también contiene preferiblemente un inhibidor para inhibir el cura-
do del adhesivo hasta que se desee, y la segunda composición contiene un catalizador de radicales libres. Cuando se combinan la primera composición y la segunda composición, se produce la polimerización.

30 En una realización preferida, la primera composición comprende éster vinílico y carga. La primera composición también puede comprender un agente tixotrópico, un agente de transferencia de cadena, un inhibidor de radicales libres, una fragancia, un activador, un promotor y/o un pigmento. La segunda composición también puede incluir una carga, un agente tixotrópico, una fragancia y/o un pigmento. También se contempla que tanto la primera composición
35 como la segunda composición pueden contener algunos componentes iguales.

La razón en peso de la primera composición con respecto a la segunda composición puede estar en el intervalo de 1 con respecto a 1 a 40 con respecto a 1. Preferiblemente, la razón en peso de la primera composición (parte A) con
40 respecto a la segunda composición (parte B) es de 10 con respecto a 1.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar realizaciones particulares de la invención.

45 *Protocolos experimentales*

Preparación de composiciones de anclaje en dos partes

Se preparan las cantidades apropiadas de resina de éster vinílico polimerizable. A la resina se le añade la cantidad
50 apropiada de inhibidor, activador, fragancia y otros componentes. Se mezcla la composición, usando preferiblemente un dispensador. A continuación, se añade el agente tixotrópico con mezclado con cizalladura seguido por la adición de la carga. Si va a incluirse más de una carga en la composición de anclaje, es preferible añadir la primera carga, después mezclar, después añadir la segunda carga y así hasta que se ha añadido el número deseado de cargas a la
55 composición hasta que la parte A de la composición está completa. Se usa el mismo procedimiento general que se describió anteriormente para preparar la parte B que consiste en agente tixotrópico catalizador, carga, pigmento y otros componentes.

Se usa el procedimiento de preparación anterior para los ejemplos, excepto para el ejemplo comparativo, caso en
60 el que el adhesivo se preparó según las instrucciones proporcionadas.

Rendimiento de extracción

Se usa un bloque de hormigón de peso medio de aproximadamente 0,1 X 0,2 X 0,4 m (4" X 8" X 16") sustan-
65 cialmente libre de humedad superficial. Normalmente, se realizan cinco pruebas de extracción repetidas para cada composición adhesiva sometida a prueba. En primer lugar, se perforan tres agujeros a igual distancia entre sí de 110 mm de profundidad y aproximadamente 14 mm de ancho en el lado de 0,2 X 0,4 m (8" X 16") del bloque de hormigón. Después, se limpian los agujeros con un cepillo, con aire comprimido y a vacío. Se inyecta una composición adhesiva en los agujeros perforados y se inserta una varilla de acero inoxidable de tipo 304 de 8 roscas de 2,5 mm por cm X

ES 2 300 553 T3

1,2 cm (20 roscas de 1/4" por pulgada X 12 mm) en el agujero que contiene adhesivo con un movimiento de giro. El tiempo hasta la prueba de extracción (también denominado tiempo de curado) está en el intervalo de 0,5 horas a 72 horas, según se indica. Entonces se conectó la varilla de acero inoxidable a una máquina universal de ensayos Instron, modelo TTC, Instron Corporation, Canton, Mass., y se extrajeron las varillas a 5 mm (0,2") por minuto hasta el fallo. Entonces se registró la carga máxima y el tipo de fallo. Preferiblemente, en una composición de anclaje aceptable, el rendimiento de extracción a una hora a una temperatura de 23°C es de al menos 55 KN, a 24 horas a una temperatura de 23°C es de al menos 65 KN y tras 24 horas a 80°C se mide a una temperatura de 80°C de al menos 45. Lo más preferiblemente, el material que se ha anclado al hormigón o productos de albañilería, o el propio hormigón o productos de albañilería, falla antes que la composición adhesiva.

Ejemplo comparativo

Se prepara un adhesivo de anclaje comercialmente disponible destacado vendido con la denominación comercial HY-150 por Hilti Aktiengesellschaft de Schaan, Liechtenstein, y se usa según las instrucciones proporcionadas para medir diversos parámetros de rendimiento según se expone en los protocolos anteriores. Se observan los siguientes resultados:

Adhesivo - HY-150

Extracción, 1 h (KN) - 53

Extracción, 24 h (KN) - 61,8

Extracción, 80°C (KN) - 41,6

Tiempo de gelificación, min. (Trombomat) - 9

Bombeabilidad – buena.

Ejemplo 1

Se prepara una composición adhesiva en dos partes que tienen una razón en peso de parte A:parte B de 10:1 y las siguientes formulaciones para la parte A y la parte B, y se usa según los protocolos anteriores:

PARTE A

COMPONENTE	% en peso en la parte A	% en peso en A + B	pbwa
Resina de éster vinílico*	42,88	38,99	88,88
Inhibidor (hidroquinona)	0,03	0,03	0,06
Iniciador (Pergaquick A-150)	0,34	0,31	0,70
Agente tixotrópico (Aerosil R202)	3,19	2,90	0
Carga (arena)	53,53	48,67	0
Pigmento (negro)	0,02	0,02	0

* La resina de éster vinílico comprende aproximadamente el 35% en peso de compuesto(s) de éster vinílico polimerizable según la presente invención y aproximadamente el 65% en peso de monómero reactivo que consiste en viniltolueno.

PARTE B

COMPONENTE	% en peso en la parte B	% en peso en A + B	pbwa
Catalizador (Cadox 40 E)	49,93	4,54	10,35
Agente tixotrópico (Tixogel VZ)	1,90	0,17	0
Carga (arena)	47,18	4,29	0
Pigmento (TiO ₂)	0,99	0,09	0

ES 2 300 553 T3

Para la composición adhesiva se miden los diversos parámetros de rendimiento de medida tal como se expone en los protocolos anteriores, y se observan los siguientes resultados:

Extracción, 1 h (KN) - 70

5

Extracción, 24 h (KN) - 75

Extracción, 80°C (KN) - 55

10 Tiempo de gelificación, min. (Trombomat) - 7

Bombeabilidad – buena.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

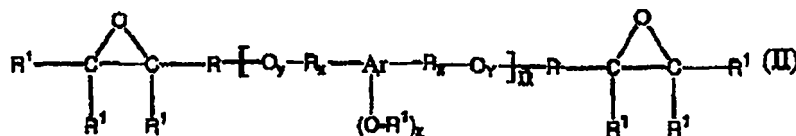
60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva curable para anclar materiales en o a hormigón o productos de albañilería, que comprende:

a. un éster vinílico polimerizable que comprende el producto de reacción de un compuesto epoxídico y un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado, correspondiendo dicho compuesto epoxídico a la fórmula (II),



en la que

Ar es arilo sustituido o no sustituido,

R es un radical divalente sustituido o no sustituido derivado de alquilo; oxialquilo, arilalquilo, u oxialquilarilo, alquilo o arilalquilo,

R¹ es independientemente H o R,

para cada R_x, x es independientemente 0 ó 1,

para cada O_y, y es independientemente 0 ó 1,

para cada (O-R³)_z, z es independientemente de 0 a 4,

x, y y z son cada uno independientemente de 0 a 5 siempre que x e y no pueden ser ambos cero, y

n es desde 1 hasta 5;

b. un monómero etilénicamente insaturado, libre de estireno, reactivo con dicho éster vinílico polimerizable;

c. catalizador de curado; y

d. activador.

2. Composición adhesiva curable según la reivindicación 1, en la que dicho éster vinílico polimerizable está presente en la composición en cantidades de desde el 10% en peso hasta el 30% en peso de la composición.

3. Composición adhesiva según la reivindicación 2, en la que dicho éster vinílico polimerizable está presente en la composición en cantidades de desde el 10% en peso hasta el 25% en peso de la composición.

4. Composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que dicho éster vinílico polimerizable está presente en la composición adhesiva en cantidades de desde 70 partes en peso basándose en los componentes activos (pbwa) hasta 95 partes en peso basándose en los componentes activos (pbwa).

5. Composición adhesiva según la reivindicación 4, en la que dicho éster vinílico polimerizable está presente en la composición adhesiva en cantidades de desde 85 partes en peso basándose en los componentes activos (pbwa) hasta 95 partes en peso basándose en los componentes activos (pbwa).

6. Composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que dicho monómero etilénicamente insaturado comprende viniltolueno.

7. Composición adhesiva según la reivindicación 6, en la que dicho monómero etilénicamente insaturado consiste esencialmente en viniltolueno.

8. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 6 y 7, en la que dicha razón en peso de éster vinílico con respecto a dicho monómero etilénicamente insaturado es de desde 0,8 hasta 3.

9. Composición adhesiva según la reivindicación 8, en la que dicha razón en peso de éster vinílico con respecto a dicho monómero etilénicamente insaturado es de 0,8 a 1,5.

ES 2 300 553 T3

10. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene un rendimiento de extracción a una hora a una temperatura de 23°C de al menos 60 KN.

5 11. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene un rendimiento de extracción a 24 horas a una temperatura de 23°C de al menos 70 KN.

12. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 11, que tiene un rendimiento de extracción tras 24 horas a una temperatura de 80°C de al menos 45 KN.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65