

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 361**

51 Int. Cl.:

C08G 59/68

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2019** **PCT/EP2019/073919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2020** **WO20053114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2019** **E 19765474 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3850030**

54 Título: **Acelerador de amina reactivo, resina reactiva que lo contiene así como su uso**

30 Prioridad:

14.09.2018 EP 18194457

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

22.10.2024

73 Titular/es:

HILTI AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Feldkircherstr. 100
9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

GAEFKE, GERALD y
GNASS, BEATE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 983 361 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

Acelerador de amina reactivo, resina reactiva que lo contiene así como su uso

La presente invención se refiere a un acelerador de amina reactivo que se produce haciendo reaccionar una amina aromática primaria o secundaria con un epóxido y un ácido carboxílico α,β -insaturado, así como a su uso en una composición de resina reactiva. Se refiere además a una composición de resina reactiva, en particular a una composición de resina de epoxi(met)acrilato con un acelerador de amina de acuerdo con la invención. El acelerador de amina de acuerdo con la invención se incorpora covalentemente en la red polimérica durante el curado de la resina reactiva.

Antecedentes

El uso de elementos de fijación químicos a base de resinas endurecibles por radicales se conoce desde hace mucho tiempo. En el campo de la tecnología de fijación se ha establecido el uso de resinas como aglutinante orgánico para la tecnología de fijación química, por ejemplo como constituyente de una masa para tacos ("taco químico"). En el caso de tales masas para tacos se trata de masas compuestas que se fabrican como sistemas de múltiples componentes, habitualmente sistemas de dos componentes, en donde un componente (el componente de resina reactiva) contiene la resina curable por radicales libres y el otro componente (el componente de endurecedor) contiene un iniciador (para la formación de radicales). Otros constituyentes habituales, tal como, por ejemplo, aditivos, materiales de relleno, aceleradores, inhibidores, disolventes y diluyentes reactivos, pueden estar contenidos en el uno y/o el otro componente. Mediante el mezclado de los dos componentes, se inicia entonces la reacción de curado, es decir, la polimerización, mediante la formación de radicales y la resina se cura para dar un durómetro.

Como resinas curables por radicales libres, en componentes de resina reactiva convencionales se utilizan habitualmente, entre otras, resinas de epoxi(met)acrilato, que se pueden obtener mediante reacción de epóxido, por ejemplo, bisfenol A-diglicidil éter (BADGE), con ácido carboxílico α,β -insaturado, por ejemplo, ácido metacrílico, o resinas de uretano(met)acrilato, que se pueden obtener mediante reacción de diisocianato, por ejemplo isocianato de metilendifenilo (MDI), con (met)acrilato de hidroxialquilo, por ejemplo (met)acrilato de hidroxipropilo. Las resinas de epoxi(met)acrilato o uretano(met)acrilatos se curan habitualmente con radiación o por radicales. Como fuente de radicales para el curado por radicales libres se añaden normalmente peróxidos tal como peróxido de diacetilo, hidroperóxidos o peroxiésteres. Debido a su buena estabilidad de almacenamiento, se prefieren peróxidos estables que, sin embargo, sólo forman radicales mediante descomposición térmica a temperaturas elevadas. Para permitir un curado a temperatura ambiente, es necesario acelerar la descomposición de peróxido y la formación de radicales mediante aditivación, es decir, añadir un denominado acelerador.

Como aceleradores de este tipo se utilizan habitualmente sales o complejos de metales de transición (Cu, V, Co, Mn, Fe, etc.) o aminas aromáticas terciarias como aditivos en las resinas. Estos aceleradores tienen generalmente la desventaja de que no son inofensivos para la salud o no muestran el rendimiento ni la estabilidad de almacenamiento necesarios. Además, la disponibilidad comercial de aminas aromáticas terciarias adecuadas como aceleradores es limitada.

Algunas aminas aromáticas terciarias no se pueden utilizar como aceleradores para tacos químicos libres de etiquetado debido al riesgo para la salud que representan y el requisito de etiquetado asociado.

En el documento WO 2012/164020 A1 (DSM) se añade a la resina como acelerador una amina aromática terciaria, concretamente N,N-diisopropanol-toluidina, que está unida a restos de uretano a través de los átomos de oxígeno ("DiPpT unida a UMA") para mejorar el endurecimiento con acceso de aire.

Existe la necesidad de una resina reactiva que contenga un acelerador que contiene grupos amino, que sea menos perjudicial para la salud que las aminas aromáticas terciarias utilizadas hasta ahora y que aún confiera a la resina la estabilidad de almacenamiento y el rendimiento necesarios.

Descripción de la invención

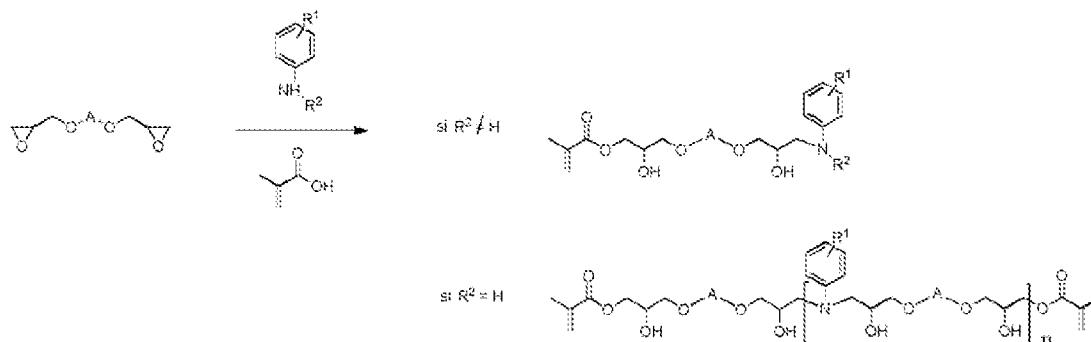
Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante las resinas de acuerdo con la reivindicación 12 y los aceleradores de amina reactivos usados en las mismas de acuerdo con la reivindicación 1. En particular, una resina reactiva de acuerdo con la invención que contiene el acelerador de amina de acuerdo con la invención así como el componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención, que contiene esta resina reactiva, y el sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención, que comprende este componente de resina reactiva como un componente se caracterizan por que el acelerador de amina de acuerdo con la invención, gracias a los grupos olefinicos, se incorpora casi por completo en la red polimérica durante el curado por radicales. De este modo se impide en gran medida o incluso por completo una difusión de los aceleradores de amina a la superficie de los materiales curados. Otro efecto positivo del uso de los aceleradores de amina reactivos descritos en este caso como constituyente de una resina reactiva puede ser una velocidad de sedimentación más lenta y, con ello, una estabilidad de almacenamiento mejorada en comparación con resinas reactivas convencionales.

A la resina reactiva se añade como aditivo un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, pero se incorpora covalentemente a la resina endurecida durante su curado. Esto se permite por que el acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención se sintetiza mediante reacción de una amina aromática primaria o secundaria con un epóxido y un ácido carboxílico α,β -insaturado. El acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención resultante de esta síntesis contiene o bien uno o dos ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturado terminales. Estos reaccionan entonces con los otros monómeros durante el endurecimiento de una resina reactiva y de este modo se incorpora el acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención en la estructura principal de resina. De este modo, el acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención es menos nocivo para la salud que las aminas terciarias utilizadas hasta ahora.

La mezcla de resinas de acuerdo con la invención producida de este modo (a continuación también denominada "resina reactiva") endurece a temperatura ambiente mediante mezclado con un iniciador de radicales tal como, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo con temperatura de reactividad máxima $T_{\text{máx.}}$, concretamente sin adición de aceleradores adicionales.

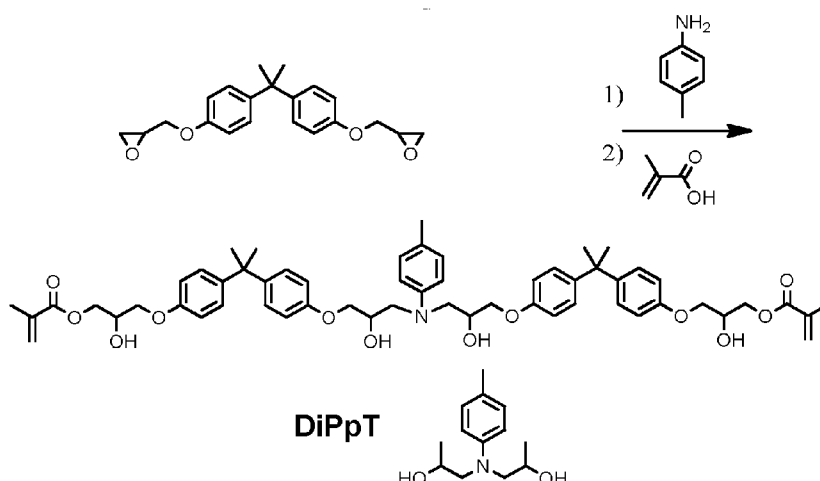
A diferencia del documento WO 2012/164020 A1, la estructura terciaria del acelerador de amina se forma en una resina de acuerdo con la invención durante la reacción de una amina aromática primaria o secundaria con un epóxido y un ácido carboxílico α,β -insaturado. De este modo son posibles, por ejemplo, estructuras asimétricas y estructuras sin extensión de cadena mediante aminas secundarias.

El acelerador de amina de acuerdo con la invención, denominado a continuación también "acelerador de amina reactivo" y también denominado "acelerador" en las reivindicaciones, se genera mediante reacción de una amina aromática primaria o secundaria con un diglicidil éter y un ácido carboxílico α,β -insaturado. En esta síntesis se hace reaccionar (1) una amina primaria o secundaria aromática con (2) un diglicidil éter de la fórmula representada en el siguiente esquema de reacción y (3) un ácido carboxílico α,β -insaturado. La reacción tiene lugar normalmente en presencia de (4) un catalizador. Opcionalmente, puede estar presente (5) un inhibidor en la mezcla de reacción. Una representación esquemática de la reacción es tal como sigue:



el anillo de fenilo actúa en este caso como marcador de posición para un resto aromático. En una forma de realización preferida, este resto aromático es un anillo de fenilo o un anillo de naftilo, más preferentemente un anillo de fenilo. El significado de los marcadores de posición A, R¹, R² y n se describe más adelante.

Una síntesis de acuerdo con la invención a modo de ejemplo con una amina aromática primaria (en este caso: *para*-toluidina) tiene lugar tal como sigue:



La di-*iso*-propanol-*p*-toluidina (DiPpT) representada igualmente en este caso para la comparación es una amina terciaria típica, tal como se utiliza como acelerador en el estado de la técnica y como se usa, por ejemplo, en el documento WO 12/164020 A1 como parte de la DiPpT unida a UMA descrita en el mismo.

Para la síntesis de acuerdo con la invención del acelerador de amina de acuerdo con la invención, los materiales de partida se seleccionan preferentemente de los siguientes grupos:

- 1) la amina primaria o secundaria aromática se selecciona del grupo de aminas primarias o secundarias aromáticas en las que el resto aromático o bien no está sustituido o bien está sustituido con uno o varios sustituyentes R^1 seleccionados del grupo que consiste en halógeno, pseudohalógeno, alquilo C_1-C_{20} , hidroxi-alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquinilo C_2-C_{20} y fenilo. R^1 se selecciona preferentemente del grupo que consiste en halógeno, hidroxi-alquilo C_1-C_{20} y alquilo C_1-C_{20} . De manera especialmente preferente R^1 se selecciona del grupo que consiste en halógeno y alquilo C_1-C_{20} . De manera muy especialmente preferente R^1 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C_1-C_6 , en particular del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C_1-C_4 .

El resto aromático de la amina primaria o secundaria aromática está sustituido con ninguno, uno o varios sustituyentes R^1 . Preferentemente el resto aromático de la amina primaria aromática está sustituido con uno, dos o tres sustituyentes R^1 , más preferentemente con uno o dos sustituyentes R^1 . Preferentemente el resto aromático de la amina secundaria aromática está sustituido con ninguno, uno, dos o tres sustituyentes R^1 , más preferentemente con ninguno, uno o dos sustituyentes R^1 , aún más preferentemente con ninguno o un sustituyente R^1 .

El resto aromático en la amina primaria o secundaria aromática es un resto fenilo o un resto naftilo, de manera especialmente preferente un resto fenilo.

En una forma de realización preferida, la amina primaria aromática es una alquilanilina, es decir, tiene un anillo de fenilo como resto aromático y este porta un R^1 , que es un grupo alquilo. Preferentemente este R^1 es un alquilo C_1-C_4 , aún más preferentemente es metilo y la alquilanilina, por lo tanto, toluidina. Además, pueden estar presentes otros R^1 adicionales seleccionados de los grupos indicados anteriormente para R^1 . En una forma de realización preferida, no está presente ningún R^1 adicional. En otra forma de realización preferida, están presentes uno o dos R^1 adicionales, aún más preferentemente está presente solo un R^1 adicional. El R^1 adicional, en una forma de realización preferida, se selecciona del grupo que consiste en halógeno y alquilo C_1-C_{20} . De manera muy especialmente preferente R^1 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C_1-C_6 , en particular del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C_1-C_4 , y muy especialmente del grupo que consiste en cloro y bromo. En una forma de realización preferida, la amina primaria aromática es una toluidina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes R^1 adicionales, o una toluidina halogenada en la parte aromática, que porta en la parte aromática un grupo alquilo C_1-C_4 adicional, preferentemente un grupo metilo adicional. Se prefiere especialmente una toluidina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes R^1 adicionales.

En una forma de realización preferida, la amina secundaria aromática es una anilina o una alquilanilina, es decir, tiene un anillo de fenilo como resto aromático y este porta o bien ningún R^1 o bien un R^1 que es un grupo alquilo. En una forma de realización, la amina secundaria aromática es una anilina. En otra forma de realización, la amina secundaria aromática es una alquilanilina, es decir, porta un R^1 que es un grupo alquilo. Preferentemente este R^1 es un alquilo C_1-C_4 , aún más preferentemente es metilo y la alquilanilina, por lo tanto, toluidina. Además, pueden estar presentes otros R^1 adicionales seleccionados de los grupos indicados anteriormente para R^1 . En una forma de realización preferida, no está presente ningún R^1 adicional. En otra forma de realización preferida, están presentes uno o dos R^1 adicionales, aún más preferentemente está presente solo un R^1 adicional. El R^1 adicional, en una forma de realización

preferida, se selecciona del grupo que consiste en halógeno y alquilo C₁-C₂₀. De manera muy especialmente preferente el R¹ adicional se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C₁-C₆, en particular del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C₁-C₄, y muy especialmente del grupo que consiste en cloro y bromo. En una forma de realización preferida, la amina secundaria aromática es una toluidina o anilina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes R¹ adicionales, o una toluidina o anilina halogenada en la parte aromática, que porta en la parte aromática un grupo alquilo C₁-C₄ adicional, preferentemente un grupo metilo adicional. Se prefiere especialmente una toluidina o anilina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes R¹ adicionales.

Si solo está presente un R¹, entonces se encuentra preferentemente en posición *meta* o *para* en relación con el grupo amino. Lo mismo se cumple en el caso de presencia de varios R¹. Si están presentes dos R¹, entonces preferentemente uno de ellos se encuentra en posición *meta* y el otro en posición *para*. Si están presentes tres R¹, entonces preferentemente al menos uno de ellos se encuentra en posición *meta* y uno en posición *para*.

En las aminas secundarias el sustituyente R² en el nitrógeno, que está presente junto a la parte aromática unida al nitrógeno, preferentemente se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, hidroxi-alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, hidroxi-alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, hidroxi-alquino C₂-C₂₀. R² se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidroxi-alquilo C₁-C₂₀ y alquilo C₁-C₂₀. De manera especialmente preferente R² se selecciona del grupo que consiste en hidroxi-alquilo C₁-C₁₂ y alquilo C₁-C₁₂. De manera muy especialmente preferente R² se selecciona del grupo que consiste en hidroxi-alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄.

2) El diglicidil éter se selecciona preferentemente del grupo que consiste en diglicidil éteres de dioles de hidrocarburos con 2 a 20 átomos de C, preferentemente con 4 a 15 átomos de C. Los hidrocarburos pueden estar ramificados o no ramificados. Los hidrocarburos pueden ser aromáticos o alifáticos o una combinación de los mismos. Los dioles se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en bisfenoles, en particular bisfenol A, bisfenol F y bisfenol S, neopentilglicol, etilenglicol, resina de fenol-novolaca, resina de cresol-novolaca y 1,4-butanodiol. Preferentemente, el diglicidil éter se selecciona del grupo que consiste en diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F y diglicidil éter de bisfenol S. Aún más preferentemente, el diglicidil éter es el diglicidil éter de bisfenol A. También es posible usar dioles oligoméricos o poliméricos.

En el caso del uso de aminas secundarias, en lugar de un glicidil éter también es posible usar un glicidil éter de un poliol, es decir, un compuesto con más de dos grupos hidroxilo, en particular un triol y un tetraol, es decir, un compuesto con tres o cuatro grupos hidroxilo, dado que con ello no se produce el riesgo de la formación de compuestos poliméricos altamente viscosos.

3) El ácido carboxílico α,β -insaturado se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ α,β -insaturados ramificados y no ramificados, más preferentemente del grupo que consiste en ácidos carboxílicos C₂-C₆ α,β -insaturados ramificados y no ramificados. De manera especialmente preferente se selecciona del grupo que consiste en ácido tíglico (ácido (E)-2,3-dimetilacrílico), ácido sórbico (ácido hexadienoico), ácido crotonico (ácido *trans*-butenoico), ácido metacrílico y ácido acrílico. Más preferentemente, el ácido carboxílico α,β -insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido metacrílico y ácido acrílico. Aún más preferentemente es ácido metacrílico.

4) El catalizador puede ser cualquier catalizador usado convencionalmente para la catálisis de la reacción de un epóxido con un ácido carboxílico α,β -insaturado para dar el éster de ácido carboxílico correspondiente. Preferentemente, el catalizador es un haluro de tetraalquilamonio, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en bromuro de tetraalquilamonio y cloruro de tetraalquilamonio. Más preferentemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en bromuro de tetraetilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetraetilamonio y cloruro de tetrabutilamonio. De manera especialmente preferente, el catalizador es un catalizador usado en los ejemplos.

5) El inhibidor usado opcionalmente y de manera preferente realmente puede ser cualquier inhibidor usado convencionalmente en la síntesis de resinas de epoxi(met)acrilato. Inhibidores adecuados se describen con más detalle a continuación.

El procedimiento de preparación de un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención y de una resina reactiva de acuerdo con la invención que lo contiene discurre normalmente tal como sigue:

1. Preparación de aceleradores de amina reactiva

Se hace reaccionar un diglicidil éter (2) con un ácido carboxílico α,β -insaturado, por ejemplo con ácido (met)acrílico (3) en presencia de un catalizador (4) y de una o varias amina(s) aromática(s) primaria(s) o secundaria(s) (1) (normalmente a una temperatura de 80 °C a 120 °C). Opcionalmente (y preferentemente) la mezcla de reacción contiene también uno o varios inhibidores (5). Preferentemente, la mezcla de reacción además no contiene ningún ingrediente adicional. En esta reacción se genera el acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención. En los ejemplos se describen reacciones a modo de ejemplo. Cuando se usa una amina secundaria, también se puede usar un glicidil éter superior.

Para reducir la viscosidad en el caso del uso de anilinas primarias tal como, por ejemplo, *para*-toluidina, el diglicidil éter se puede hacer reaccionar parcialmente con una parte del ácido carboxílico α,β -insaturado (por ejemplo ácido (met)acrílico) antes de la adición de la amina aromática. Para *para*-toluidina, esto se describe a modo de ejemplo en los ejemplos.

La relación de equivalentes de diglicidil éter : ácido carboxílico α,β -insaturado : amina aromática primaria está normalmente en el intervalo de 1 : 0,3 : 0,8 a 1 : 2,09 : 0,01, preferentemente de 1 : 0,6 : 0,7 a 1 : 2,05 : 0,05, de manera especialmente preferente aproximadamente 1 : 1,1 : 0,5.

La relación de equivalentes de diglicidil éter : ácido carboxílico α,β -insaturado : amina aromática secundaria está normalmente en el intervalo de 1 : 0,1 : 2 a 1 : 2,09 : 0,01, preferentemente de 1 : 0,5 : 1,6 a 1 : 2,05 : 0,05, de manera especialmente preferente aproximadamente 1 : 1,1 : 1.

Cuando se usa una mezcla de amina primaria y secundaria, el valor de equivalentes para la mezcla de amina aromática primaria y secundaria normalmente se encuentra en un intervalo entre el valor de equivalentes de la amina secundaria (límite inferior) y el valor de equivalentes de la amina primaria (límite superior). El valor de la mezcla resulta a este respecto de la relación molar entre amina primaria y secundaria.

La mezcla de reacción obtenida tras finalizar la reacción no se procesa adicionalmente, es decir, el acelerador de amina reactivo no se aísla. Opcionalmente, se añaden uno o varios inhibidores y/o uno o más diluyentes reactivos a la mezcla de reacción tras la finalización de la reacción para dar el acelerador de amina reactivo.

2. Preparación de resina de estructura principal/mezcla madre de resina reactiva

Se hacen reaccionar un diglicidil éter, por ejemplo bisfenol A-diglicidil éter, y un ácido carboxílico α,β -insaturado, por ejemplo ácido metacrílico, en presencia de un catalizador y de un inhibidor (que sirve para estabilizar la resina de estructura principal formada por la polimerización). En este sentido se genera la resina de estructura principal.

La mezcla de reacción obtenida tras finalizar la reacción se denomina mezcla madre de resina reactiva. Esta no se procesa adicionalmente, es decir, la resina de estructura principal no se aísla.

3. Preparación de resina reactiva

La mezcla de reacción procedente de la preparación del acelerador de amina reactivo se mezcla con una resina de estructura principal o mezcla madre de resina reactiva, por ejemplo la mezcla de reacción procedente de la Preparación de resina de estructura principal/mezcla madre de resina reactiva descrita en el punto 2., uno o varios diluyentes reactivos y uno o varios inhibidores.

Opcionalmente, se usan dos o más aceleradores de amina reactivos.

El orden en el que se mezclan entre sí los componentes individuales de la resina reactiva no es relevante. Normalmente, se dispone el acelerador de amina reactivo y entonces se añaden uno tras otro la mezcla madre de resina reactiva, el diluyente reactivo y el inhibidor.

Normalmente, el acelerador de amina reactivo y la resina de estructura principal o la mezcla madre de resina reactiva se preparan por separado entre sí y se mezclan entre sí para la preparación de la resina reactiva. Esto se cumple en particular para la preparación de resinas reactivas a base de uretano(met)acrilato. En otra forma de realización, sin embargo, la resina reactiva se prepara por que se preparan en primer lugar el acelerador de amina reactivo y entonces la resina de estructura principal uno tras otro en el mismo recipiente, es decir, se lleva a cabo una reacción de múltiples etapas en un solo recipiente. Esto se cumple en particular para la preparación de resinas reactivas a base de epoxi(met)acrilato. En otra forma de realización, la resina reactiva se prepara por que se prepara en primer lugar el acelerador de amina reactivo y una parte de la resina de estructura principal en una reacción de una sola etapa en un solo recipiente y entonces se prepara la parte adicional de la resina de estructura principal aguas abajo en el mismo recipiente. Esto se cumple asimismo para la preparación de resinas reactivas a base de epoxi(met)acrilato. En aún otra forma de realización, se añaden componentes individuales de la resina reactiva, en particular componentes térmicamente estables y no reactivos, a la mezcla de reacción para la producción del acelerador de amina reactivo antes del inicio de la reacción para dar el acelerador de amina reactivo.

Con ello se obtiene la resina reactiva de epoxi(met)acrilato o uretano(met)acrilato con el acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención.

Un primer objeto de la invención es un acelerador de amina reactivo, en particular un acelerador con la fórmula genérica (I) o (II), preparado mediante el procedimiento de preparación descrito en este caso, es decir, haciéndose reaccionar (1) una amina primaria o secundaria aromática, o una mezcla de dos o varios de las mismas, con (2) un diglicidil éter de un diol con 2 a 30 átomos de C, y (3) un ácido carboxílico α,β -insaturado, preferentemente un ácido

carboxílico α,β -insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido tíglico, ácido sórbico, ácido crotónico, ácido metacrílico y ácido acrílico. La reacción tiene lugar normalmente en presencia de (4) un catalizador. Opcionalmente, puede estar presente (5) un inhibidor en la mezcla de reacción. En este sentido, la apertura de los grupos epóxido presentes en el diglicidil éter conduce a la formación de puentes de glicerol entre la amina y el diol y entre el ácido carboxílico α,β -insaturado y el diol. Un acelerador de amina producido de esta manera también puede ser una mezcla de distintos compuestos que se generan durante esta reacción.

Un segundo objeto de la invención es una resina reactiva que contiene este acelerador de amina reactivo.

Un tercer objeto es un componente de resina reactiva (A) que contiene una resina reactiva de acuerdo con la invención.

Un cuarto objeto es un sistema de resina reactiva con un componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención y un componente de endurecedor (B) que contiene un iniciador (tal como, por ejemplo, un peróxido) para el curado de la resina de estructura principal contenida en la resina reactiva. Los componentes (A) y (B) están envasados espacialmente separados entre sí hasta el uso del sistema de resina reactiva, de modo que solo tiene lugar una reacción cuando los dos componentes se ponen en contacto entre sí.

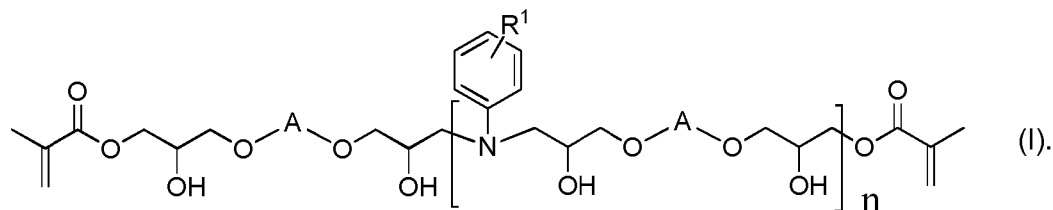
Un quinto objeto de la invención es un procedimiento para la preparación del acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención.

Un sexto objeto de la invención es el uso de un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, en particular de un compuesto con la fórmula genérica (I) o (II), como acelerador en una resina reactiva.

Un séptimo objeto de la invención es el uso de un sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención para la fijación química de medios de anclaje en perforaciones o para el pegado estructural.

Fórmulas genéricas de aceleradores de amina reactivos de acuerdo con la invención:

Un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, que se preparó con una amina aromática primaria que contiene un resto fenilo como resto aromático, tiene la siguiente fórmula genérica idealizada (I):



La fórmula (I) está idealizada, dado que con la apertura de epóxido no solo se generan alcoholes secundarios (normalmente el 80 % son secundarios) y dado que es posible una cierta distribución irregular de los monómeros en la fórmula.

R^1 es opcional en la fórmula (I), es decir, el resto fenilo en la fórmula (I) también puede estar sin sustituir. Como ya se ha descrito anteriormente, en el caso de una amina aromática primaria el resto aromático, en este caso el resto fenilo, está sustituido pero preferentemente con uno, dos o tres restos R^1 .

En la fórmula genérica (I) mostrada, el anillo de fenilo actúa como marcador de posición para un resto aromático.

En la fórmula (I) el sustituyente R^1 opcionalmente presente en el resto aromático se encuentra en posición orto, meta o para con respecto al nitrógeno N, concretamente en la misma posición que en la amina libre que se usó para la preparación. Se prefiere la posición meta y la posición para. R^1 es el mismo sustituyente en la amina unida que en la amina primaria libre que se usó para la preparación de la amina unida.

En la fórmula genérica (I) mostrada, n es un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 7. De manera especialmente preferente, n es un número entero de 1 a 5, de manera muy especialmente preferente de 1 a 3. Debido al modo de preparación para el acelerador de amina, está claro que el valor n en el acelerador de amina resultante de la síntesis de acuerdo con la invención (que puede ser una mezcla de moléculas con distintos valores n) es un valor promedio de los valores individuales para todas las moléculas y, por lo tanto, también puede ser un número no entero. Preferentemente, el valor promedio de n para el acelerador de amina es un valor de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 10, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7, y de manera especialmente preferente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5. De manera muy especialmente preferente, n es un valor de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, por ejemplo aproximadamente 2,7.

El valor de n se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG; columna (Polymer Standard Service; red de copolímero de estireno modificado-divinilbenceno): PSS 5 µm SDV 50 Å 100 Å 1000 Å; eluyente: THF; patrón de calibración: poliestireno) y la siguiente fórmula (M_w : peso molecular promedio en masa; M: peso molecular, calculado con $n = 1$):

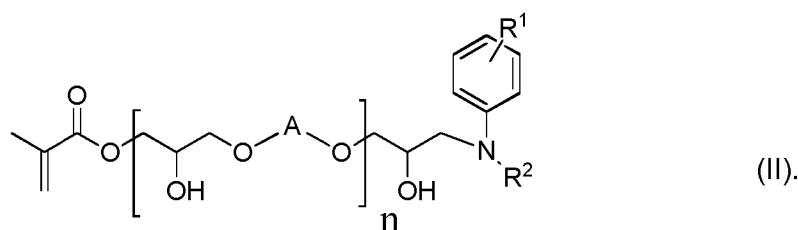
$$\langle n \rangle = \frac{M_w (CPG)}{M (\text{calculado con } n = 1)}$$

Por motivos de la técnica de procesos, son ventajosos pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares más altos, lo que también conlleva ventajas para el registro REACH.

En la fórmula genérica (I) mostrada, A significa el resto del diol que está contenido en el diglicidil éter. Los dioles que se usan de acuerdo con la invención están definidos anteriormente.

En la fórmula genérica (II) mostrada, R^1 tiene el significado indicado anteriormente.

Un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, que se preparó con una amina aromática secundaria que contiene un resto fenilo como resto aromático, tiene la siguiente fórmula genérica (II):



En la fórmula (II) el sustituyente R^1 opcionalmente presente en el resto aromático se encuentra en posición orto, meta o para con respecto al nitrógeno N, concretamente en la misma posición que en la amina libre que se usó para la preparación. Se prefiere la posición meta y la posición para. R^1 y R^2 son el mismo sustituyente en la amina unida que en la amina secundaria libre que se usó para la preparación de la amina unida.

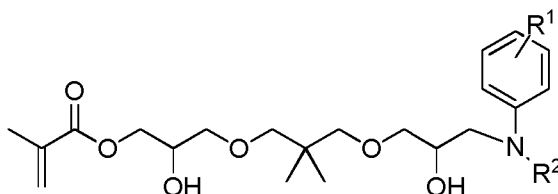
En la fórmula genérica (II) mostrada, n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 2. De manera especialmente preferente, n es un número entero de 1 a 5, de manera muy especialmente preferente de 1 a 2. Debido al modo de preparación para el glicidil éter, está claro que el valor n procedente de la síntesis del glicidil éter (que puede ser una mezcla de moléculas con distintos valores n) es un valor promedio de los valores individuales para todas las moléculas y, por lo tanto, también puede ser un número no entero. Preferentemente, el valor promedio de n para el acelerador de amina es un valor de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 10, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5, y de manera especialmente preferente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2. De manera muy especialmente preferente, n es un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5.

En la fórmula genérica (II) mostrada, A significa el resto del diol que está contenido en el diglicidil éter. Los dioles que se usan de acuerdo con la invención están definidos anteriormente.

En la fórmula genérica (II) mostrada, R^1 y R^2 tienen el significado indicado anteriormente.

En la fórmula genérica (II) mostrada, el anillo de fenilo actúa como marcador de posición para un resto aromático.

Un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, que se preparó con neopentilglicol y una amina aromática secundaria, tiene, por ejemplo, para $n = 1$ la siguiente fórmula:



Para el mejor entendimiento de la invención se consideran útiles las siguientes explicaciones de la terminología usada

en el presente documento.

En el sentido de la invención los términos usados significan:

- 5 - "*resina de estructura principal*" una resina polimerizable por radicales, habitualmente sólida o altamente viscosa, que se endurece mediante polimerización (por ejemplo, después de la adición de un iniciador en presencia de un acelerador, que de acuerdo con la invención es el acelerador de amina reactivo);
- 10 - "*mezcla madre de resina reactiva*" el producto de reacción de la reacción para la producción de la resina de estructura principal, es decir, una mezcla de resina de estructura principal, inhibidor y otros constituyentes (por ejemplo, catalizador) de la mezcla de reacción;
- 15 - "*resina reactiva*" una mezcla de mezcla madre de resina reactiva, uno o varios inhibidores, un diluyente reactivo y dado el caso aditivos adicionales; la resina reactiva es normalmente líquida o viscosa y puede procesarse adicionalmente entonces para dar un componente de resina reactiva; en el presente documento la resina reactiva se denomina también "*mezcla de resina*";
- 20 - "*inhibidor*" una sustancia que suprime una polimerización por radicales indeseada durante la síntesis o el almacenamiento de una resina o de una composición que contiene resina (estas sustancias también se denominan entre los expertos como "*Estabilizador*") o que retrasa en el tiempo una polimerización por radicales de una resina tras la adición de un iniciador (habitualmente en combinación con un acelerador) (estas sustancias se denominan entre los expertos también como "*inhibidor*" - el significado respectivo del término se desprende claramente del contexto);
- 25 - "*iniciador*" una sustancia que forma radicales iniciadores de reacciones (habitualmente en combinación con un acelerador);
- 30 - "*acelerador*" un reactivo que experimenta una reacción con el iniciador de modo que el iniciador genera mayores cantidades de radicales incluso a bajas temperaturas, o que cataliza la reacción de descomposición del iniciador;
- 35 - "*acelerador de amina*", un acelerador a base de una amina, en particular una amina aromática;
- 40 - "*acelerador de amina reactivo*" un acelerador de amina que contiene uno o dos grupos éster de ácido carboxílico α,β -insaturado;
- 45 - "*coacelerador*" un reactivo que interviene en la reacción de aceleración de manera o bien catalítica o bien estequiométrica, por ejemplo para reducir el acelerador, moderar la producción de radicales por unidad de tiempo, disminuir aún más la temperatura de aceleración o provocar una combinación de estos u otros efectos;
- 50 - "*diluyente reactivo*" monómeros y resinas de estructura principal líquidos o de baja viscosidad, que diluyen otras resinas de estructura principal o la mezcla madre de resina reactiva y con ello confieren la viscosidad necesaria para su aplicación, contienen grupos funcionales con capacidad de reacción con la resina de estructura principal y se convierten durante la polimerización (endurecimiento) en un constituyente predominante de la masa curada (por ejemplo, del mortero); Los diluyentes reactivos se denominan también monómero copolimerizable;
- 55 - "*tiempo de gelificación*", $t_{g25\text{ }^{\circ}\text{C}}$, el tiempo (t) de la fase de curado de una resina reactiva como se define en el presente documento ($t_{h925\text{ }^{\circ}\text{C}}$) o de un componente de resina reactiva como se define en el presente documento ($t_{mg25\text{ }^{\circ}\text{C}}$), en el que la temperatura aumenta desde una temperatura inicial de 25 °C durante una medición de tiempo de gelificación hasta, por ejemplo, 50 °C; en los ejemplos se describe un procedimiento para la determinación del tiempo de gelificación;
- 60 - "*temperatura de reactividad máxima $T_{m\acute{a}x.}$* " la temperatura a la que la curva de temperatura alcanza un máximo durante una medición de reactividad (por ejemplo, la medición del tiempo de gelificación descrita en los ejemplos);
- 65 - "*finalización de la reacción*" o "*fin de reacción*" o "*finalización de reacción*" el momento en el que ha transcurrido por completo una reacción; esto se puede apreciar en una reacción química tal como, por ejemplo, la reacción para la preparación de la resina de estructura principal, por regla general en que termina la exotermia asociada con la reacción;
- "*componente de resina reactiva*" una mezcla líquida o viscosa de resina reactiva y materiales de relleno y opcionalmente componentes adicionales, por ejemplo aditivos; normalmente el componente de resina reactiva es uno de los dos componentes de un sistema de resina reactiva de dos componentes para la fijación química;
- "*componente de endurecedor*" una composición que contiene un iniciador para la polimerización de una resina de estructura principal; el componente de endurecedor puede ser sólido o líquido y contener, además del iniciador, un disolvente así como materiales de relleno y/o aditivos; normalmente, el componente de endurecedor, además del

componente de resina reactiva, es el otro de los dos componentes de un sistema de resina reactiva de dos componentes para la fijación química;

- 5 - "*sistema de dos componentes*" o "*sistema de resina reactiva de dos componentes*" un sistema de resina reactiva que comprende dos componentes almacenados por separado entre sí, un componente de resina reactiva (A) y un componente de endurecedor (B), de modo que un curado de la resina de estructura principal contenida en el componente de resina reactiva solo tiene lugar después del mezclado de los dos componentes;
- 10 - "*sistema de múltiples componentes*" o "*sistema de resina reactiva de múltiples componentes*" un sistema de resina reactiva que comprende varios componentes almacenados por separado entre sí, entre otros un componente de resina reactiva (A) y un componente de endurecedor (B), de modo que un curado de la resina de estructura principal contenida en el componente de resina reactiva solo tiene lugar después del mezclado de todos los componentes;
- 15 - "*(Met)acril.(met)acril...*", significa que se refieren tanto a los compuestos de "*metacril.../...metacril...*" como a los compuestos de "*acril.../...acril...*"; en la presente invención, significan preferentemente compuestos de "*metacril.../...metacril...*";
- 20 - "*epoxi(met)acrilato*" una resina epoxídica que presenta grupos acrilato o metacrilato y está esencialmente libre de grupos epóxido;
- 25 - "*alquilo*" un resto hidrocarburo saturado que puede estar ramificado o no ramificado; preferentemente un alquilo C₁-C₂₀, de manera especialmente preferente un alquilo C₁-C₄, es decir, un alquilo seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y *terc*-butilo; se prefieren especialmente metilo, etilo y *terc*-butilo y se prefiere muy especialmente metilo;
- 30 - "*hidroxialquilo*" un alquilo que porta al menos un grupo hidroxilo como sustituyente; preferentemente un grupo hidroxilo;
- 35 - "*alquenilo*" significa un resto hidrocarburo insaturado con al menos uno y como máximo cinco dobles enlaces, preferentemente uno, que puede estar ramificado o no ramificado; preferentemente un alquenilo C₂-C₂₀, de manera especialmente preferente un alquenilo C₂-C₆, es decir un alquenilo seleccionado del grupo que consiste en etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo; se prefieren especialmente etenilo, propenilo y butenilo, y se prefiere muy especialmente etenilo;
- 40 - "*hidroxialquenilo*" un alquenilo que porta al menos un grupo hidroxilo como sustituyente, preferentemente un grupo hidroxilo;
- 45 - "*alquinilo*" significa un resto hidrocarburo insaturado con al menos uno y como máximo cinco triples enlaces, preferentemente uno, que puede estar ramificado o no ramificado; preferentemente un alquinilo C₂-C₂₀, de manera especialmente preferente un alquinilo C₁-C₆, es decir, un alquinilo seleccionado del grupo que consiste en etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo y hexinilo; se prefieren especialmente etinilo, propinilo y butinilo, y se prefiere muy especialmente etinilo;
- 50 - "*hidroxialquinilo*" un alquinilo que porta al menos un grupo hidroxilo como sustituyente; preferentemente un grupo hidroxilo;
- 55 - "*de curado en frío*" que una mezcla de resina o un sistema de resina reactiva puede endurecerse por completo a temperatura ambiente;
- 60 - "*un*", "*una*", "*uno*" como artículo antes de una clase de compuesto químico, por ejemplo, antes de la palabra "epoximetacrilato", que puede referirse a uno o varios compuestos que entran en esta clase de compuestos químicos, por ejemplo, distintos epoximetacrilatos. En una forma de realización preferida, este artículo se refiere solo a un único compuesto;
- 65 - "*al menos un*", "*al menos una*", "*al menos uno*" numéricamente "*uno o varios*". En una forma de realización preferida quiere decirse con este término numéricamente "*un*", "*una*", "*uno*";
- 60 - "*contener*", "*comprender*" e "*incluir*", que además de los constituyentes mencionados, pueden estar presentes otros. Estos términos quieren decir y abarcan por tanto también "*componerse de*". "*Componerse de*" quiere decir finalmente y significa que no pueden estar presentes constituyentes adicionales. En una forma de realización preferida los términos "*contener*", "*comprender*" e "*incluir*" significan la expresión "*componerse de*";
- 65 - "*más o menos*" o "*aproximadamente*" o "*aprox.*" antes de un valor numérico, un intervalo de $\pm 5\%$ de este valor, preferentemente $\pm 2\%$ de este valor, más preferentemente $\pm 1\%$ de este valor, de manera especialmente preferente $\pm 0\%$ de este valor (es decir, exactamente este valor);

- un intervalo limitado por números, por ejemplo "de 80 °C a 120 °C", que los dos valores de esquina y cualquier valor dentro de este intervalo se han divulgado individualmente.

Todas las normas mencionadas en este texto (por ejemplo, normas DIN) se usaron en la edición actual en la fecha de presentación de esta solicitud.

La producción del acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención tiene lugar como se describe anteriormente haciéndose reaccionar (1) una amina primaria o secundaria aromática con (2) un diglicidil éter y (3) un ácido carboxílico α,β -insaturado. La reacción tiene lugar normalmente en presencia de (4) un catalizador. Opcionalmente, puede estar presente (5) un inhibidor en la mezcla de reacción. Los compuestos de partida se mezclan y se hacen reaccionar entre sí. Normalmente todas las etapas de producción se realizan con agitación, pero también son concebibles otros tipos de mezclado. Tras finalizar la reacción para la producción del acelerador de amina reactivo, se añaden otros componentes, en particular la resina de estructura principal, para la posterior producción de la resina reactiva.

Como alternativa, pueden añadirse componentes individuales de la resina reactiva, en particular componentes térmicamente estables y no reactivos, a la mezcla de reacción para la producción del acelerador de amina reactivo antes del inicio de la reacción para dar el acelerador de amina reactivo. Sin embargo, se prefiere la adición de estos componentes adicionales tras finalizar la reacción al acelerador de amina reactivo.

Un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención es preferentemente un compuesto de fórmula (I) o (II), como se representa anteriormente. Cuando para la preparación del acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención se usaron amina aromática tanto primaria como secundaria, el acelerador de amina reactivo contiene de acuerdo con la invención tanto compuestos de fórmula (I) como de fórmula (II).

Una resina reactiva de acuerdo con la invención contiene al menos un acelerador de amina reactivo de acuerdo con la invención, al menos una resina de estructura principal, al menos un diluyente reactivo y al menos un inhibidor. Dado que el acelerador de amina reactivo y la resina de estructura principal se usan normalmente sin aislamiento para la producción de la resina reactiva después de su producción, por regla general en la resina reactiva de acuerdo con la invención están presentes constituyentes adicionales contenidos también junto al acelerador de amina reactivo en su mezcla de reacción y junto a la resina de estructura principal en la mezcla madre de resina reactiva en la resina reactiva de acuerdo con la invención.

En un objeto preferido de la invención, la resina reactiva de acuerdo con la invención contiene una mezcla de dos o más, preferentemente dos, aceleradores de amina reactivos de acuerdo con la invención.

Las combinaciones de acelerador descritas en los ejemplos caracterizan una forma de realización preferida de la invención.

Como resinas de estructura principal son adecuadas de acuerdo con la invención compuestos etilénicamente insaturados, compuestos con triples enlaces carbono-carbono y resinas de tiol-ino/eno, como son conocidas por el experto en la técnica.

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, vinil éteres, alil éteres, itaconatos, compuestos de dicitlopentadieno y grasas insaturadas, entre ellas en particular resinas de poliéster insaturadas y resinas de éster vinílico, y se describen por ejemplo en las solicitudes EP 1 935 860 A1, DE 195 31 649 A1 y WO 10/108939 A1. Las resinas de éster vinílico son las más preferidas a este respecto debido a su resistencia hidrolítica y excelentes propiedades mecánicas.

Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados que pueden usarse en la mezcla de resinas 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 y 3), páginas 139-165 (2000):

(1) Resinas orto: son a base de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 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) resinas iso: se preparan a partir de ácido isoftálico, anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener proporciones mayores de diluyentes reactivos que las resinas orto;

(3) fumaratos de bisfenol A: son a base de bisfenol A etoxilado y ácido fumárico;

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

Además de estas clases de resina, como resinas de poliéster insaturadas también se pueden diferenciar las denominadas resinas de dicitopentadieno (resinas de DCPD). La clase de 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, se obtienen alternativamente mediante una primera reacción de un diácido, por ejemplo ácido maleico, con dicitopentadieno, y a continuación mediante una segunda reacción, la producción habitual de una resina de poliéster insaturada, hablándose en el caso de esta 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 daltons, 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, las resinas de éster vinílico son oligómeros o polímeros con al menos un grupo terminal de (met)acrilato, las denominadas resinas funcionalizadas con (met)acrilato, entre las que también figuran resinas de uretano(met)acrilato y resinas de epoxi(met)acrilato, que se prefieren especialmente.

Las resinas de éster vinílico que solo presentan grupos insaturados en la posición final se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de oligómeros o polímeros de epóxido (por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol A, epóxidos del tipo fenol-novolaca u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A), con, por ejemplo, ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Resinas de éster vinílico preferidas son resinas funcionalizadas con (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. Se conocen ejemplos de tales compuestos por las solicitudes US 3297745 A, US 3772404 A, US 4618658 A, GB 2217722 A1, DE 3744390 A1 y DE 4131457 A1.

En este contexto, se remite a la solicitud US 2011071234 A1.

La resina de éster vinílico tiene preferentemente un peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 3000 daltons, más preferentemente de 500 a 1500 daltons (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).

Como resina de éster vinílico son especialmente adecuados di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado con un grado de etoxilación de 2 a 10, preferentemente de 2 a 4, oligómeros de uretano(met)acrilato difuncionales, trifuncionales o de mayor funcionalidad o mezclas de estos constituyentes curables.

Son especialmente adecuados los productos de reacción conocidos de di- o poliisocianatos y acrilatos de hidroxialquilmetilo, tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE 2 312 559 A1, aductos de (di)isocianatos y 2,2-propanobis-[3-(4-fenoxi)-1,2-hidroxipropano-1-metacrilato] según el documento US-PS 3.629.187 así como los aductos de isocianatos y metacrilatoil alquil éteres, -alcobibencenos o -alcocicloalcanos, tal como se describe en el documento EP 44352 A1. En este contexto se remite a los documentos DE 2312559 A1, DE 19902685 A1, EP 0684906 A1, DE 4111828 A1 y DE 19961342 A1. Naturalmente también se pueden usar mezclas de monómeros adecuados.

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

Además, la resina puede contener también otros grupos reactivos que pueden 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, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO 2010/108939 A1 (éster de ácido itacónico).

La proporción porcentual (en % en peso de la resina reactiva) de resina de estructura principal en la resina reactiva de acuerdo con la invención asciende ventajosamente a más de aproximadamente el 5 %, preferentemente más de aproximadamente el 15 % y de manera especialmente preferente más de aproximadamente el 20 %. La proporción porcentual (en % en peso de la resina reactiva) de resina de estructura principal en la resina reactiva asciende ventajosamente a de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 90 %, preferentemente de aproximadamente el 8 % a aproximadamente el 80 %, más preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 60 %, más preferentemente de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 55 %, aún más preferentemente de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 55 %, de manera especialmente preferente del 25 % a aproximadamente el 50 %, y de manera muy especialmente preferente de aproximadamente el 28 % a aproximadamente el 45 %.

La proporción (en mmol de amina por 100 g de resina reactiva) de acelerador de amina reactivo de acuerdo con la

invención en la resina reactiva de acuerdo con la invención asciende a de 0,5 a 50, preferentemente de 1 a 20, de manera especialmente preferente de 5 a 15 mmol de amina/100 g de resina reactiva. Si se usa una mezcla de varios aceleradores de amina reactivos de acuerdo con la invención en la resina reactiva de acuerdo con la invención, entonces la proporción se refiere a la mezcla.

5 Tanto para la estabilización de la resina reactiva o del componente de resina reactiva (A) que contiene la resina reactiva u otras composiciones que contienen la resina reactiva como para el ajuste de la reactividad de resina, están presentes uno o varios inhibidores en la resina reactiva de acuerdo con la invención.

10 Para ello son adecuados los inhibidores usados habitualmente para compuestos polimerizables por radicales, como se conocen por el experto en la técnica. Preferentemente estos inhibidores se seleccionan de entre inhibidores fenólicos e inhibidores no fenólicos, en particular fenotiazinas.

15 Como inhibidores fenólicos son adecuados 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-bis(3-metil-6-*terc*-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 6,6'-di-*terc*-butil-4,4'-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benceno, 2,2'-metilen-di-*p*-cresol, catecoles, tal como brenzcatequina, y derivados de catecol, tal como butilbrenzcatequinas, tal como 4-*terc*-butilbrenzcatequina y 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, naftoquinona o mezclas de dos o varios de los mismos. Estos inhibidores son con frecuencia un constituyente de componentes de resina reactiva de curado por radicales comerciales.

25 Como inhibidores no fenólicos se tienen en cuenta preferentemente fenotiazinas, tal como fenotiazina y/o derivados o combinaciones de las mismas, o radicales orgánicos estables, tal como por ejemplo radicales galvinoxilo y *N*-oxilo, en particular del tipo piperidinil-*N*-oxilo o tetrahidropirrol-*N*-oxilo, tal como aluminio-*N*-nitrosufenilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, oximas, tal como acetaldoxima, acetonaoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, acetona-O-(benciloxicarbonil)oxima, TEMPOL, TEMPO y similares.

30 Asimismo, como inhibidores pueden utilizarse compuestos de pirimidinol o de piridinol sustituidos en posición para con respecto al grupo hidroxilo, como se describe en el documento de patente DE 10 2011 077 248 B1.

35 Como radicales *N*-oxilo se pueden usar, por ejemplo, aquellos que se describen en el documento DE 199 56 509 A1 y el documento DE 195 31 649 A1. Los radicales nitroxilo estables de este tipo son del tipo piperidinil-*N*-oxilo o tetrahidropirrol-*N*-oxilo o una mezcla de los mismos.

40 Radicales nitroxilo estables preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (también denominado TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (también denominada TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (también denominada 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXYL) y mezclas de dos o varios de estos compuestos, prefiriéndose especialmente 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (TEMPOL).

45 Preferentemente, el inhibidor o los inhibidores se seleccionan del grupo que consiste en radicales *N*-oxilo, catecoles, derivados de catecol y fenotiazinas y una mezcla de dos o varios de los mismos. De manera especialmente preferente, el o los inhibidores se seleccionan del grupo que consiste en Tempol, catecoles y fenotiazinas. Se prefieren muy especialmente los inhibidores usados en los ejemplos, preferentemente por ejemplo en las cantidades indicadas en los ejemplos.

50 Los inhibidores se pueden usar o bien solos o bien como combinación de dos o varios de los mismos, dependiendo de las propiedades deseadas de la resina reactiva. Se prefiere la combinación de inhibidores fenólicos y no fenólicos.

55 El inhibidor o la mezcla de inhibidores se añade en cantidades habituales conocidas en la técnica, preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 0,0005 a aproximadamente el 2 % en peso (con respecto a la resina reactiva, producida en última instancia con la misma), más preferentemente de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 1 % en peso (con respecto a la resina reactiva), aún más preferentemente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 1 % en peso (con respecto a la resina reactiva).

60 La resina reactiva de acuerdo con la invención contiene al menos un diluyente reactivo.

Diluyentes reactivos adecuados son compuestos de baja viscosidad copolimerizables por radicales, preferentemente compuestos libres de etiquetado.

65 Diluyentes reactivos adecuados se describen en las solicitudes EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1. Preferentemente la resina reactiva contiene un éster de ácido (met)acrílico como diluyente reactivo, en donde de manera especialmente

preferente se seleccionan (met)acrilatos C₅-C₁₅ alifáticos o aromáticos. Ejemplos adecuados comprenden: (met)acrilato de 2-, 3-hidroxipropilo (HP(M)A), di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de fenetilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de etiltriglicol, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, di(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo y/o di(met)acrilato de triciclopentadienilo, (met)acrilato de bisfenol A, novolaca-epoxidi(met)acrilato, di-[(met)acrilatoil-maleoil]-triciclo-5.2.1.0.^{2.6}-decano, dicitropenteniloxietilcrotonato, 3-(met)acrilatoil-oximetil-triciclo-5.2.1.0.^{2.6}-decano, (met)acrilato de 3-(met)ciclopentadienilo y 2-(met)acrilato de decalilo; di(met)acrilato de PEG, tal como di(met)acrilato de PEG200, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, (met)acrilato de Solketal, (met)acrilato de ciclohexilo, di(met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de *terc*-butilo y (met)acrilato de norbornilo. Se prefieren los metacrilatos frente a los acrilatos. Se prefieren especialmente metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo (HPMA), dimetacrilato de 1,2-etanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de 1,3-butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de acetoacetoxietil, metacrilato de isobornilo, metacrilato de bisfenol A, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, dimetacrilato de PEG200 y metacrilato de norbornilo. Se prefieren muy especialmente dimetacrilato de 1,4-butanodiol y una mezcla de metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo (HPMA), o una mezcla de estos tres metacrilatos. Lo más preferido es una mezcla de metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo (HPMA). En principio, como diluyentes reactivos se pueden usar también otros compuestos polimerizables por radicales, solos o en mezcla con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, estirenos alquilados, tal como *terc*-butillestireno, divinilbenceno y compuestos vinílicos y alílicos, prefiriéndose los representantes de los mismos no sujetos a etiquetado. Ejemplos de compuestos vinílicos o alílicos de este tipo son hidroxibutylvinil éter, etilenglicoldivinil éter, 1,4-butanodioldivinil éter, trimetilolpropanodivinil éter, trimetilolpropanotrivinil éter, mono-, di-, tri-, tetra- y polialquilenglicolvinil éter, mono-, di-, tri-, tetra- y polialquilenglicolalil éter, éster divinílico de ácido adípico, trimetilolpropanodialil éter y trimetilolpropanotrialil éter.

Diluyentes reactivos preferidos son los diluyentes reactivos usados en los ejemplos, preferentemente en aproximadamente las cantidades indicadas en los ejemplos.

El o los diluyente(s) reactivo(s) está(n) presente(s) en la resina reactiva de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al aproximadamente 80 % en peso, de manera especialmente preferente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60 % en peso, aún más preferentemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 50 % en peso, con respecto a la resina reactiva.

Convenientemente, el curado de la resina reactiva se inicia con un peróxido como iniciador. Se pueden utilizar todos los peróxidos conocidos por el experto en la técnica que se usan para curar resinas de epoxi(met)acrilato. Los peróxidos de este tipo comprenden peróxidos orgánicos e inorgánicos, o bien líquidos o bien sólidos, pudiendo usarse también peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados son peroxicarbonatos (de fórmula -OC(O)OO-), peroxiésteres (de fórmula -C(O)OO-), peróxidos de diacilo (de fórmula -C(O)OOC(O)-), peróxidos de dialquilo (de fórmula -OO-), hidroperóxidos (de fórmula -OOH) y similares. Estos pueden estar presentes como oligómeros o polímeros. Una serie completa de ejemplos de peróxidos adecuados se describe, por ejemplo, en la solicitud US 2002/0091214 A1, párrafo [0018].

Preferentemente, los peróxidos se seleccionan del grupo de los peróxidos orgánicos. Peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciarios, tal como hidroperóxido de *terc*-butilo, y otros hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno, peroxiésteres o perácidos, tal como peréster de *terc*-butilo (por ejemplo peroxibenzoato de *terc*-butilo), peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de lauroílo, incluyendo (di)peroxiésteres, peréteres tal como peroxidietil éter, peretonas tal como peróxido de metiletilcetona. Los peróxidos orgánicos usados como endurecedores 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 -O-O-acilo o -OOH. Pero también se pueden usar de acuerdo con la invención mezclas de estos peróxidos con otros peróxidos. Los peróxidos pueden ser también peróxidos mixtos, es decir peróxidos que presentan dos unidades portadoras de peróxido distintas en una molécula. En una forma de realización preferida, se usa peróxido de benzoílo (BPO) o peroxibenzoato de *terc*-butilo para el curado.

El peróxido se puede usar en su forma pura o como constituyente de una mezcla. Normalmente se usa como constituyente de una mezcla, en particular como constituyente de un componente de endurecedor (B) de un sistema de resina reactiva. Se prefiere especialmente el componente de endurecedor usado en los ejemplos o un componente de endurecedor con los mismos constituyentes.

Es también objeto de la presente invención un sistema de resina reactiva que se compone de un componente de resina reactiva (A) y un componente de endurecedor (B). El componente de resina reactiva (A) solo es asimismo objeto de la presente invención. Dicho componente de resina reactiva (A) contiene la resina reactiva de acuerdo con la invención.

El componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención puede contener, además de la resina reactiva de

acuerdo con la invención, materiales de relleno y/o aditivos. Cabe señalar que algunas sustancias se pueden usar tanto como material de relleno y, dado el caso, en forma modificada, también como aditivo. Por ejemplo, ácido silícico pirógeno en su forma polar, sin tratar, sirve más bien como material de relleno y en su forma apolar, tratada posteriormente, más bien como aditivo. En los casos en los que se puede usar exactamente la misma sustancia como material de relleno o aditivo, su cantidad total ventajosamente no debería superar el límite superior para materiales de relleno establecido en el presente documento.

Para la preparación de un componente de resina reactiva para aplicaciones estructurales, en particular para la fijación química, se pueden añadir materiales de relleno habituales a la resina reactiva de acuerdo con la invención. Estos materiales de relleno son normalmente materiales de relleno inorgánicos, tal como se describe, por ejemplo, a continuación.

La proporción de la resina reactiva de acuerdo con la invención en el componente de resina reactiva asciende preferentemente a de aproximadamente 10 a aproximadamente el 70 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 % en peso, aún más preferentemente de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 50 % en peso, con respecto al componente de resina reactiva. Por consiguiente, la proporción de todos los materiales de relleno y aditivos asciende preferentemente a de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 40 % en peso, aún más preferentemente de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 50 % en peso, con respecto al componente de resina reactiva.

Como materiales de relleno se usan materiales de relleno habituales, preferentemente materiales de relleno minerales o de tipo mineral, tal como cuarzo, vidrio, arena, arena de cuarzo, harina de cuarzo, porcelana, corindón, cerámica, talco, ácido silícico (por ejemplo, ácido silícico pirógeno, en particular ácido silícico pirógeno polar, sin tratar), silicatos, óxidos de aluminio (por ejemplo, alúmina), arcilla, dióxido de titanio, creta, espato pesado, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, materiales de relleno poliméricos tal como duroplásticos, materiales de relleno endurecibles hidráulicamente tal como yeso, cal viva o cemento (por ejemplo, cemento de aluminato) (con frecuencia también denominado cemento de alúmina) o cemento Portland), metales tal como aluminio, negro de humo, asimismo madera, fibras minerales u orgánicas o similares, o mezclas de dos o más de los mismos. Los materiales de relleno pueden presentarse en cualquier forma, por ejemplo como polvo o harina, o como cuerpos moldeados, por ejemplo en forma cilíndrica, anular, esférica, de placa, de varilla, de silla de montar o de cristal, o asimismo en forma de fibras (materiales de relleno fibrilares), y las partículas base correspondientes tienen preferentemente un diámetro máximo de aproximadamente 10 mm y un diámetro mínimo de aproximadamente 1 nm. Es decir, el diámetro es de aproximadamente 10 mm o cualquier valor inferior a aproximadamente 10 mm pero superior a aproximadamente 1 nm. Preferentemente, el diámetro máximo es un diámetro de aproximadamente 5 mm, más preferentemente de aproximadamente 3 mm, aún más preferentemente de aproximadamente 0,7 mm. Se prefiere muy especialmente un diámetro máximo de aproximadamente 0,5 mm. El diámetro mínimo más preferido es aproximadamente 10 nm, aún más preferentemente aproximadamente 50 nm, de manera muy especialmente preferente 100 nm. Se prefieren especialmente intervalos de diámetro que resultan de una combinación de estos diámetros máximos y diámetros mínimos. Sin embargo, las sustancias (forma esférica) globulares, inertes, tienen un efecto preferido y claramente de refuerzo. Como materiales de relleno se pueden usar también partículas de núcleo y envuelta, preferentemente en forma esférica.

Los materiales de relleno preferidos se seleccionan del grupo que consiste en cemento, ácido silícico, cuarzo, arena de cuarzo, harina de cuarzo y mezclas de dos o más de los mismos. Para el componente de resina reactiva (A) se prefieren especialmente materiales de relleno seleccionados del grupo que consiste en cemento, ácido silícico pirógeno, en particular ácido silícico pirógeno polar sin tratar, arena de cuarzo, harina de cuarzo y mezclas de dos o más de los mismos. Se prefiere muy especialmente para el componente de resina reactiva (A) una mezcla de cemento (en particular cemento de aluminato (con frecuencia también denominado cemento de alúmina) o cemento Portland), ácido silícico pirógeno y arena de cuarzo. Para el componente de endurecedor (B), se prefiere ácido silícico pirógeno como único material de relleno o como uno de varios materiales de relleno; de manera especialmente preferente, además del ácido silícico pirógeno están presentes uno o varios materiales de relleno adicionales.

Como aditivos en el componente de resina reactiva (A) se usan aditivos habituales, es decir, agentes tixotrópicos, tal como, dado el caso, ácido silícico pirógeno tratado posteriormente de manera orgánica o inorgánica (en caso de que no se use ya como material de relleno), en particular ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar, bentonitas, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes tal como ácido ftálico o ésteres de ácido sebáico, agentes antiestáticos, espesantes, flexibilizantes, coadyuvantes de reología, humectantes, aditivos colorantes tal como colorantes o en particular pigmentos, por ejemplo para colorear de manera diferente los componentes para controlar mejor su entremezclado, o similares, o mezclas de dos o más de los mismos. También pueden estar contenidos diluyentes no reactivos (disolventes), preferentemente en una cantidad de hasta el 30 % en peso, con respecto a la cantidad total del componente de resina reactiva, tal como alquil inferior-cetonas, por ejemplo, acetona, alquil inferior-alcanoil inferior-amidas, di-alquil inferior-alcanoil inferior-amidas, tal como dimetilacetamida, alquil inferior-bencenos, tal como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico o parafinas, agua o glicoles. Asimismo, en el componente de resina reactiva pueden estar contenidos eliminadores de metales en forma de ácidos silícicos pirógenos de superficie modificada. Preferentemente, como aditivo está presente al menos un agente tixotrópico, de

manera especialmente preferente un ácido silícico pirógeno tratado posteriormente de manera orgánica o inorgánica, de manera muy especialmente preferente un ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar, por ejemplo ácido silícico pirógeno tratado posteriormente con polidimetilsiloxano (PDMS), en particular preferentemente el ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar usado en los ejemplos.

5 En este sentido se hace referencia a las solicitudes WO 2002/079341 A1 y WO 2002/079293 A1 así como WO 2011/128061 A1.

10 En una forma de realización, el componente de resina reactiva puede contener adicionalmente un agente adherente. Mediante el uso de un promotor de adherencia se mejora la reticulación de la pared de perforación con la masa para tacos, de modo que la adherencia aumenta en el estado endurecido. Esto es importante para el uso de una masa para tacos de dos componentes, por ejemplo en agujeros perforados con una broca de diamante, y aumenta la tensión de unión por rotura. Los agentes adherentes adecuados se seleccionan del grupo de los silanos, que están funcionalizados con grupos orgánicos reactivos adicionales y pueden integrarse en la red polimérica. Este grupo
15 comprende, por ejemplo, 3-(met)acrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-(met)acrililoiloximetiltrimetoxisilano, 3-(met)acrililoiloximetiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, tetraethoxisilano funcionalizado, tetrametoxisilano funcionalizado, tetrapropoxisilano funcionalizado, polisilicato de etilo o propilo funcionalizado, y mezclas de dos o más de los mismos. En este sentido se hace referencia a la solicitud DE 10 2009 059210 A1.

20 El agente adherente está contenido convenientemente en cantidades de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % en peso, con respecto al peso total del componente de resina reactiva (A).

25 La presente invención se refiere también a un sistema de resina reactiva. El sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención es un sistema de dos o varios componentes, preferentemente un sistema de dos componentes. Uno de los componentes es el componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención, el otro es un componente de endurecedor (B). Este último contiene un iniciador con el que se inicia la polimerización de la resina reactiva cuando se mezclan los componentes.

30 En una forma de realización preferida del sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención, el sistema de resina reactiva es un sistema de dos componentes y el componente de resina reactiva (A), además de la resina reactiva de acuerdo con la invención, contiene también un compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable, en particular cemento, y el componente de endurecedor (B), además del iniciador para la polimerización de la resina reactiva contiene también agua. Sistemas de mortero híbridos de este tipo se describen en detalle en el documento
35 DE 4231161 A1. A este respecto, el componente (A) contiene preferentemente cemento como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable, por ejemplo cemento Portland o cemento de alúmina, siendo especialmente preferidos cementos libres de óxido de metal de transición o pobres en metal de transición. Como compuesto inorgánico de fraguado hidráulico puede utilizarse también yeso como tal o en mezcla con el cemento. El componente (A) puede comprender como compuesto inorgánico policondensable también compuestos policondensables silicáticos,
40 en particular sustancias que contienen dióxido de silicio soluble, disuelto y/o amorfo, tal como, por ejemplo, ácido silícico pirógeno no tratado posteriormente polar.

Además, se prefiere que el componente (A) contenga también un agente tixotrópico, preferentemente ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar, de manera especialmente preferente ácido silícico pirógeno tratado posteriormente con polidimetilsiloxano (PDMS), de manera muy especialmente preferente el ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar usado en los ejemplos.

El componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención contiene:

- 50
- la resina reactiva de acuerdo con la invención como se define anteriormente, preferentemente una forma de realización preferida de la misma como se describe anteriormente;
 - al menos un compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable, preferentemente cemento;
 - al menos un material de relleno adicional, preferentemente arena de cuarzo; y
 - al menos un agente tixotrópico, preferentemente ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar.

55 En una forma de realización preferida, el componente de resina reactiva (A) contiene:

- 60
- el acelerador de amina reactiva de acuerdo con la invención;
 - al menos una resina de estructura principal tal como se define anteriormente, preferentemente uretano(met)acrilato;
 - al menos un diluyente reactivo, preferentemente HPMA y/o BDDMA;
 - al menos un inhibidor como se define anteriormente, preferentemente un inhibidor del tipo piperidinil-*N*-oxilo o tetrahidropirrol-*N*-oxilo, preferentemente TEMPOL;
 - al menos un compuesto inorgánico de fraguado hidráulico o policondensable, preferentemente cemento;
 - al menos un material de relleno adicional, preferentemente arena de cuarzo; y
 - al menos un agente tixotrópico, preferentemente ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar.
- 65

En una forma de realización aún más preferida, el componente de resina reactiva (A) contiene:

- 5 - el acelerador de amina reactiva de acuerdo con la invención;
- al menos un uretano(met)acrilato como se define anteriormente;
- HPMA y/o BDDMA;
- al menos un inhibidor del tipo piperidinil-A/-oxilo o tetrahidropirrol-ZV-oxilo como se define anteriormente, preferentemente TEMPOL;
- 10 - al menos un inhibidor adicional que se selecciona del grupo que consiste en catecoles y fenotiazinas;
- cemento; y
- al menos un agente tixotrópico, preferentemente ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar.

En una forma de realización aún más preferida, el componente de resina reactiva (A) contiene:

- 15 - el acelerador de amina reactiva de acuerdo con la invención;
- al menos un uretano(met)acrilato como se define anteriormente;
- HPMA y/o BDDMA;
- TEMPOL;
- al menos un inhibidor adicional que se selecciona del grupo que consiste en catecoles y fenotiazinas;
- 20 - cemento;
- ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar; y
- arena de cuarzo.

25 El componente de endurecedor (B) necesario para un sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención, además del componente de resina reactiva (A), normalmente contiene:

- al menos un iniciador para la iniciación de la polimerización de la resina reactiva; preferentemente peróxido de benzoílo (BPO) o peroxibenzoato de *terc*-butilo; y
- 30 - agua.

En una forma de realización preferida, el componente de endurecedor (B) contiene:

- al menos un iniciador para la iniciación de la polimerización de la resina reactiva; preferentemente peróxido de benzoílo (BPO) o peroxibenzoato de *terc*-butilo;
- 35 - al menos un material de relleno, preferentemente ácido silícico pirógeno; y
- agua.

En una forma de realización más preferida, el componente de endurecedor (B) contiene:

- 40 - peróxido de benzoílo (BPO) o peroxibenzoato de *terc*-butilo para la iniciación de la polimerización de la resina reactiva;
- ácido silícico pirógeno; y
- agua.

45 Los componentes de resina reactiva (A) y los componentes de endurecedor (B) en cada una de estas formas de realización se pueden combinar entre sí según se desee.

50 En una forma de realización especialmente preferida, los constituyentes de la resina reactiva de acuerdo con la invención o del componente de resina reactiva de acuerdo con la invención son uno o varios de los constituyentes que se mencionan en los ejemplos de acuerdo con la invención. Se prefieren muy especialmente resinas reactivas o componentes de resina reactiva que contienen los mismos constituyentes o se componen de los mismos constituyentes que los mencionados en los ejemplos individuales de acuerdo con la invención, en concreto preferentemente en aproximadamente las proporciones allí mencionadas.

55 La resina reactiva de acuerdo con la invención que contiene el acelerador de amina de acuerdo con la invención así como el componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la invención, que contiene esta resina reactiva, y el sistema de resina reactiva de acuerdo con la invención, que comprende este componente de resina reactiva como un componente se caracterizan por que el acelerador de amina de acuerdo con la invención, gracias a los grupos olefínicos, se incorpora casi por completo en la red polimérica durante el curado por radicales. De este modo se impide

60 en gran medida o incluso por completo una difusión de los aceleradores de amina a la superficie de los materiales curados.

65 Las resinas reactivas de acuerdo con la invención se pueden utilizar en muchos campos en los que se usan resinas de poliéster habitualmente insaturadas, resinas de éster vinílico o resinas de éster vinílico-uretano. Se pueden usar en particular para la producción de morteros de resina reactiva para aplicaciones de construcción, tal como la fijación química.

La resina reactiva de acuerdo con la invención se usa habitualmente como constituyente de resina en el componente de resina reactiva de un sistema de múltiples componentes, normalmente un sistema de dos componentes formado por un componente de resina reactiva (A) y un componente de endurecedor (B). Este sistema de múltiples componentes puede estar presente en forma de un sistema de carga, de sistema de cartuchos o sistema de bolsas de láminas. Cuando el sistema se utiliza según lo previsto, los componentes se extraen de las cargas, cartuchos o bolsas de lámina con la acción de fuerzas mecánicas o mediante presión de gas, se mezclan entre sí, preferentemente con ayuda de una mezcladora estática mediante la cual se hacen pasar los constituyentes, y se introducen en la perforación, después de lo cual los equipos que se van fijar, tal como varillas roscadas de anclaje y similares, se introducen en la perforación cargada con la resina reactiva endurecida y se ajustan correspondientemente.

Un sistema de resina reactiva de este tipo se usa principalmente en el sector de la construcción, por ejemplo para la reparación de hormigón, como hormigón polimérico, como masa de revestimiento a base de resina sintética o como señalización vial endurecible en frío. Es especialmente adecuado para la fijación química de medios de anclaje, tal como anclajes, hierro de refuerzo, tornillos y similares, en perforaciones, en particular en perforaciones en distintos sustratos, en particular sustratos minerales, tal como aquellos a base de hormigón, hormigón celular, mampostería, ladrillos silicocalcáreos, arenisca, piedra natural, vidrio y similares, y sustratos metálicos, tal como los de acero. En una forma de realización, el sustrato de la perforación es hormigón y el medio de anclaje se compone de acero o hierro. En una forma de realización adicional, el sustrato de la perforación es acero y el medio de anclaje se compone de acero o hierro.

Otro objeto de la invención es el uso de la resina reactiva de acuerdo con la invención como constituyente de un aglutinante endurecible o como aglutinante endurecible, en particular para la fijación de medios de anclaje en perforaciones de distintos sustratos y para el pegado estructural. En una forma de realización, el sustrato de la perforación es hormigón y el medio de anclaje se compone de acero o hierro. En una forma de realización adicional, el sustrato de la perforación es acero y el medio de anclaje se compone de acero o hierro. Preferentemente la perforación de acero tiene ranuras.

La invención se explica con más detalle a continuación por medio de una serie de ejemplos. Todos los ejemplos y figuras respaldan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se limita a las formas de realización específicas mostradas en los ejemplos y figuras.

Ejemplos

Todos los constituyentes de las composiciones enumerados en este caso están, a menos que se indique lo contrario, comercialmente disponibles y se utilizaron con la calidad comercial habitual.

Todas las indicaciones en % y ppm proporcionadas en los ejemplos se refieren al peso total de la composición descrita como base de cálculo, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo de preparación 1: Preparación del acelerador de amina reactivo

A partir de anilinas primarias y bisfenol A-diglicidil éter monomérico:

Se dispuso 1 eq. de bisfenol A-diglicidil éter (Epilox® A 19-03; peso equivalente de epoxi 183 g/mol; LEUNA-Harze GmbH) completamente en el matraz de fondo redondo con 0,5 eq. de una anilina primaria, se mezclaron 1,1 eq. de ácido metacrílico (BASF SE), un 0,4 % en peso de bromuro de tetraetilamonio (Merck KGaA), así como 230 ppm de Tempol (Evonik Industries AG) y 160 ppm de fenotiazina (Allessa GmbH) y se templaron a 100 °C. Se agitó hasta que después de aproximadamente 4 h se indicó a través de cromatografía de capa fina (fase estacionaria: placa de gel de sílice; eluyente: eter de petróleo:acetato de etilo 1:1) una conversión completa, es decir, ya no se pudo detectar amina libre.

Se diluyó con un 20 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA, Evonik Industries AG), se estabilizó posteriormente con 400 ppm de Tempol y se enfrió.

Para reducir la viscosidad, en el caso del uso de *para*-toluidina como anilina primaria antes de la adición de la anilina se hizo reaccionar el diglicidil éter con 0,5 eq. de ácido metacrílico a 80 °C durante una hora.

Anilina primaria utilizada	Proveedor	Abreviatura del acelerador de amina resultante
<i>meta</i> -Toluidina	Alfa Aesar	mT
<i>para</i> -Toluidina	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	PT
<i>para</i> -Bromanilina	TCI Deutschland GmbH	pBrA
<i>para</i> -Cloranilina	TCI Deutschland GmbH	pCIA
<i>meta</i> -Cloro- <i>para</i> -metilanilina	TCI Deutschland GmbH	3CI4MeA
<i>para-terc</i> -Butilanilina	TCI Deutschland GmbH	ptBuA

A partir de anilinas secundarias y bisfenol A-diglicidil éter monomérico:

Se dispuso 1 eq. de bisfenol A-diglicidil éter (Epilox® A 19-03; peso equivalente de epoxi 183 g/mol; LEUNA-Harze GmbH) completamente en el matraz de fondo redondo con 1 eq. de una anilina secundaria, se mezclaron 1,1 eq. de ácido metacrílico (BASF SE), un 0,4 % en peso de bromuro de tetraetilamonio (Merck KGaA), así como 230 ppm de Tempol (Evonik Industries AG) y 160 ppm de fenotiazina (Allessa GmbH) y se templaron a 100 °C. Se agitó hasta que después de aproximadamente 4 h se indicó a través de cromatografía de capa fina (fase estacionaria: placa de gel de sílice; eluyente: eter de petróleo:acetato de etilo 1:1) una conversión completa, es decir, ya no se pudo detectar amina libre.

Se diluyó con un 20 % en peso de HPMA (Evonik Industries AG), se estabilizó posteriormente con 400 ppm de Tempol y se enfrió.

A partir de anilinas secundarias y bisfenol A-diglicidil éter polimérico:

Se dispusieron 0,5 eq. de bisfenol A-diglicidil éter (Epilox® A 19-03; peso equivalente de epoxi 183 g/mol; LEUNA-Harze GmbH) y 0,4 eq. de bisfenol A-diglicidil éter (Epilox® A 50-02; peso equivalente de epoxi 485 g/mol; LEUNA-Harze GmbH) completamente en el matraz de fondo redondo con 0,9 eq. de una anilina secundaria, se mezcló 1 eq. de ácido metacrílico (BASF SE), un 0,4 % en peso de bromuro de tetraetilamonio (Merck KGaA), así como 230 ppm de Tempol (Evonik Industries AG) y 160 ppm de fenotiazina (Allessa GmbH) y se templaron a 100 °C. Se agitó hasta que se indicó la conversión completa mediante cromatografía en capa fina después de aproximadamente 4 h.

Se diluyó con un 20 % en peso de HPMA (Visiomer® HPMA 98, Evonik Industries AG), se estabilizó posteriormente con 400 ppm de Tempol y se enfrió.

Anilina secundaria utilizada	Proveedor	Abreviatura del acelerador de amina resultante ("poli" significa aceleradores que se prepararon con bisfenol A-diglicidil éter polimérico)
N-Metil-p-toluidina	TCI Deutschland GmbH	NMepT o poliNMepT
N-Etil-p-toluidina	TCI Deutschland GmbH	NEtpT o poliNEtpT
N-Etil-m-toluidina	TCI Deutschland GmbH	NEtmT o poliNEtmT
N-Etilanilina	TCI Deutschland GmbH	NEtA
N-(2-Hidroxietil)anilina	TCI Deutschland GmbH	NHOEtA
N-Dodecilanilina	TCI Deutschland GmbH	NdodecA
N-Etil- <i>para</i> -cloroanilina	TCI Deutschland GmbH	NEtpCIA

Ejemplo de preparación 2: Preparación de una resina reactiva

Se combinaron un acelerador de amina preparado de acuerdo con el ejemplo 1 o, como comparación, DiPpT en una cantidad correspondiente a 7,8 mmol de amina/100 g de mezcla de resina ($c_{\text{total}} = 7,8 \text{ mmol/100 g de resina}$) con 15,13 % en peso de HPMA (Visiomer® HPMA 98, Evonik Industries AG), 32,75 % en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol (Visiomer® 1,4-BDDMA, Evonik Industries AG), un 0,25 % en peso de TBC (*terc*-butilbrenzcatequina, Rhodia), un 0,015% en peso de Tempol (Evonik Industries AG) y hasta un 100 % (la cantidad se adaptó de modo que la suma de todas las proporciones de resina dio como resultado un 100 %) de mezcla maestra de resina reactiva de UMA/HPMA (producida de manera análoga al documento EP 0 713 015 A1, ejemplo A3, adaptándose las cantidades de modo que se obtuvo un 65 % en peso de resina de metacrilato de uretano en un 35 % en peso de HPMA).

Ejemplo de prueba 1: Tiempo de gelificación y temperatura de reactividad máxima

El tiempo de gelificación se determinó tal como sigue:

Se midió el tiempo de gelificación (para la resina reactiva designado con $t_{h925^{\circ}\text{C}}$) expresado como el periodo de tiempo medido desde el momento de la adición de un iniciador para iniciar el curado hasta el momento en el que la composición ha alcanzado una temperatura de 50 °C. La medición tuvo lugar tal como sigue:

El tiempo de gelificación tras la adición del iniciador (Perkadox® 20S (Akzo), relación en peso de iniciador de resina reactiva 100:30) con respecto a la resina reactiva producida de acuerdo con el ejemplo de preparación 2 se determinó con un aparato convencional (Geltimer, empresa WKS Informatik) a una temperatura inicial de 25 °C. Para ello, tras la adición del iniciador, se cargó la mezcla en un tubo de ensayo hasta una altura de 4 cm por debajo del borde, manteniéndose el tubo de ensayo a una temperatura de 25 °C (normas DIN 16945, DIN EN ISO 9396). Se movió una varilla de vidrio o huso hacia arriba y hacia abajo en la mezcla a 10 golpes por minuto. El tiempo de gelificación corresponde al periodo de tiempo tras la adición del iniciador, después del cual se midió una temperatura de 50 °C en la mezcla.

La **temperatura de reactividad máxima** $T_{\text{máx}}$ corresponde al máximo de la curva de temperatura en la medición del tiempo de gelificación. Para determinar este máximo, la medición del tiempo de gelificación se continuó después de que la temperatura alcanzara los 50 °C hasta que se superó el máximo de la curva de temperatura.

5 Los resultados se reproducen en la siguiente tabla:

Acelerador de amina	Tiempo de gelificación: t_{hg}, 25 °C	Temperatura de reactividad máxima: $T_{\text{máx}}$
NMepT	2,40 min	168 °C
NEtpT	3,70 min	162 °C
NEtmT	9 min	164 °C
mT	21 min	162 °C
pT	5,4 min	163 °C
NEtA	22 min	162 °C
NHOEtA	33 min	159 °C
pBrA	100 min	156 °C
ptBuA	11 min	157 °C
NdodecA	20 min	158 °C
pCIA	72 min	155 °C
3CI4MeA	36 min	155 °C
NEtpCl	42 min	158 °C
(1:1) NMepT+pBrA	7,25 min	165-167 °C
(2:1) NMepT+pBrA	4,15 min	165 °C
(1:1) NEtpT+pBrA	21 min	156 °C
(1:1:1) NMepT+NEtmT+pBrA	5,7 min	159-163 °C
(50 %, es decir, la mitad de la cantidad de acelerador) NMepT	6,8 min	167-168 °C
(1:1) NMepT+NEtA	6,0 min	163-165 °C
(1:1) NMepT+NEtmT	5,3 min	164 °C
(2:1) NMepT+NEtmT	3,92 min	160 °C
(3:2) NMepT+NEtmT	4,16 min	158 °C
NMepT+pBrA (3:2)	6,22 min	158 °C
poliNMepT	2,30 min	157 °C
poliNEtpT	3,60 min	161 °C
poliNEtmT	9 min	162 °C
poliNMepT+ NEtA(1:1)	5,08 min	159 °C
poliNMepT+NEtmT (3:2)	3,30 min	164 °C
Monómero DiPpT (Referencia)	4,9 min	160 °C
DiPpT unida a UMA (producida de acuerdo con el documento WO 12/164020)	29 min	154 °C

Conclusiones de estas pruebas:

Mediante el cambio estructural en el nitrógeno o el anillo aromático de la anilina o la toluidina, se puede cambiar significativamente el efecto acelerador de la anilina o la toluidina.

- 5 Independientemente del tiempo de gelificación, todos los aceleradores de amina reactivos mostraron temperaturas máximas altas (temperaturas de reactividad máximas), lo que indica un curado muy bueno.

Ejemplo de preparación 3: Componente de resina reactiva (A)

- 10 En un 39,3 % en peso de una resina reactiva producida de acuerdo con el ejemplo de preparación 2, se disolvió en un disolventador en vacío un 37,7 % en peso de arena de cuarzo F32 (Quarzwerte Frechen), un 20,5 % en peso de cemento de aluminato Secar® 80 (Kerneos) y un 2,5 % en peso de ácido silícico pirógeno tratado posteriormente apolar Cab-O-Sil® 720 (Cabot Rheinfelden). El tiempo de gelificación del componente de resina reactiva, $t_{mg,25^{\circ}C}$, se midió con el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo de prueba 1, en donde en lugar de la resina reactiva del ejemplo de preparación 2 se sometió a prueba el componente de resina reactiva descrito en este caso.

Denominación	Acelerador (relación molar) con $C_{total} = 7,8 \text{ mmol/100 g de resina}$	Tiempo de gelificación: $t_{mg,25^{\circ}C}$ [min]
Ejemplo comparativo	DiPpT	4,50
Ejemplo	NMepT/NEtmT (3/2)	4,10
Ejemplo	NMepT/pBrA (3/2)	6,60
Ejemplo	NMepT/pBrA (2/1)	4,20
Ejemplo	poliNMepT/NEtmT (3/2)	3,52

Ejemplo de prueba 2: Medición de la tensión de unión

- 20 Un sistema de resina reactiva formado por un componente de resina reactiva (A) producido de acuerdo con el ejemplo de preparación 3 y el componente de endurecedor comercial HY-110 B (Hilti) utilizado como componente de endurecedor (B) se cargó en un cartucho de plástico (empresa Ritter GmbH; relación en volumen A:B = 3:1) con diámetros interiores de 47 mm (componente (A)) o 28 mm (componente (B)) y se probó tal como sigue:
- 25 Para la determinación de la resistencia al corte conseguida con sistemas de resina reactiva de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 y de acuerdo con el ejemplo 1 al ejemplo 4 (sinónimo: tensión de unión), el sistema de resina reactiva mixta (es decir, la mezcla del componente de resina reactiva (A) y componente de endurecedor (B) en la relación en volumen A:B = 3:1) se introdujo en un manguito de acero con una geometría definida y una altura de llenado definida del mortero (profundidad de empotramiento). A continuación se colocó una varilla de anclaje en el centro del manguito de acero lleno con la mezcla utilizando un dispositivo de centrado. Después del curado a 25 °C y durante al menos 12 horas, la muestra se enroscó en una máquina de ensayo de tracción utilizando un adaptador de rosca (fabricante: Zwick Roell Z050, 50 kN). La muestra se cargó con fuerza de tracción a velocidad definida hasta que falló. Se registró continuamente la correspondiente dependencia fuerza-desplazamiento. Se llevaron a cabo en cada caso cinco mediciones individuales y se calculó el valor medio de la fuerza máxima en el fallo.

35 Para llevar a cabo las mediciones se utilizaron varillas de anclaje con rosca M8 y manguitos de acero con la siguiente geometría:

Profundidad de rebaje:	0,35±0,02 mm
Anchura de rebaje:	2 mm
profundidad de integración:	36 mm
Diámetro interno:	12 mm

- 40 La resistencia al corte determinada a partir de estas mediciones se define como el cociente entre la fuerza máxima en el fallo y la superficie de corte de la varilla de anclaje usada (varilla de anclaje M8: 904,3 mm²). Los resultados de las mediciones se reproducen en la siguiente tabla:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tensión de unión [N/mm ²]	16,5±1,3	14,2±2,2	15,2±2,0	12,5±1,0	14,3±1,3

45 Conclusión:

Los sistemas de resina reactiva curados con diferentes aceleradores de amina reactivos (ejemplo a ejemplo) mostraron una tensión de unión comparable a los sistemas de resina reactiva que contenían DiPpT como acelerador (ejemplo comparativo).

Ejemplo de prueba 3: Sedimentación

5 Se llevó a cabo una comparación de las propiedades de sedimentación con ayuda de una prueba acelerada. Para ello se utilizó el instrumento Lumifuge® de la empresa L.U.M. GmbH. Se usaron los siguientes parámetros para el método:

Factor de luz	0,5
Velocidad de rotación	2055 rpm
Cubeta de poliamida	10 mm
Temperatura	35 °C
8 canales (mediciones paralelas)	
Tiempo	255 mediciones cada 20 s
Modelo	1120-28
Cantidad de llenado de la cubeta	1,3 ml

Se sometieron a prueba los siguientes componentes de resina reactiva (A):

Ejemplo	Acelerador (relación molar) con C_{total} = 7,8 mmol/100 g de resina
Ejemplo comparativo	DiPpT
Ejemplos	NEtpT/NEtmT/pBrA (1/1/1)
Ejemplos	pBrA

10

Se consiguieron los siguientes resultados de medición (valores medios de 8 mediciones paralelas):

	Ejemplo comparativo	Beispiel5	Beispiel6
Velocidad de sedimentación [µm/s]	0,477±0,04	0,328±0,03	0,338±0,02

Conclusión:

15

El ejemplo 5 y el ejemplo 6 mostraron una velocidad de sedimentación más lenta en un factor de 1,4 y, por lo tanto, mejoraron la estabilidad durante el almacenamiento en comparación con el ejemplo comparativo 1.

REIVINDICACIONES

1. Acelerador para un sistema de resina reactiva, producido mediante reacción de los siguientes componentes:

(1) amina primaria o secundaria aromática, o una mezcla de las mismas;

(2) diglicidil éter de un diol o poliol con 2 a 20 átomos de C; y

(3) ácido carboxílico α,β -insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos α,β -insaturados C_2-C_{10} ramificados y no ramificados,

en donde la apertura de los grupos epóxido presentes en el diglicidil éter conduce a la formación de puentes de glicerol entre la amina y el diol y entre el ácido carboxílico α,β -insaturado y el diol, lo que da como resultado el acelerador acabado,

en donde la amina primaria o secundaria aromática se selecciona del grupo de aminas primarias o secundarias aromáticas en las que el resto aromático o bien no está sustituido o bien está sustituido con uno o varios sustituyentes R^1 seleccionados del grupo que consiste en halógeno, pseudohalógeno, alquilo C_1-C_{20} , hidroxi-alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquinilo C_2-C_{20} y fenilo.

2. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la amina primaria o secundaria aromática es una amina primaria que se selecciona del grupo que consiste en una toluidina no sustituida, una toluidina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes adicionales, y una toluidina halogenada en la parte aromática, que porta un grupo alquilo C_1-C_4 adicional en la parte aromática y en donde el diglicidil éter es un diglicidil éter de un diol.

3. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la amina primaria o secundaria aromática es una amina secundaria que se selecciona del grupo que consiste en una anilina o toluidina no sustituida, una toluidina o anilina halogenada en la parte aromática sin sustituyentes adicionales, y una toluidina o anilina halogenada en la parte aromática, que porta un grupo alquilo C_1-C_4 adicional en la parte aromática.

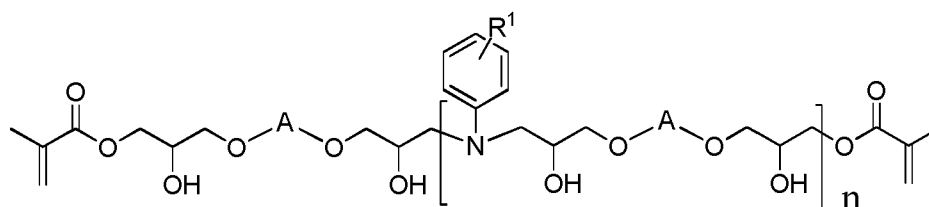
4. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el diol se selecciona del grupo que consiste en bisfenoles, neopentilglicol, etilenglicol, resina de fenol-novolaca, resina de cresol-novolaca y 1,4-butanodiol.

5. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el ácido carboxílico α,β -insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido tíglico, ácido sórbico, ácido crotonico, ácido metacrílico y ácido acrílico.

6. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la amina aromática es una amina aromática primaria y en donde la relación de equivalentes de diglicidil éter : ácido carboxílico α,β -insaturado : amina aromática primaria se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 : 0,3 : 0,8 a aproximadamente 1 : 2,09 : 0,01.

7. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la amina aromática es una amina aromática secundaria y en donde la relación de equivalentes de diglicidil éter : ácido carboxílico α,β -insaturado : amina aromática secundaria se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 : 0,1 : 2 a aproximadamente 1 : 2,09 : 0,01.

8. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con la fórmula (I):



(I),

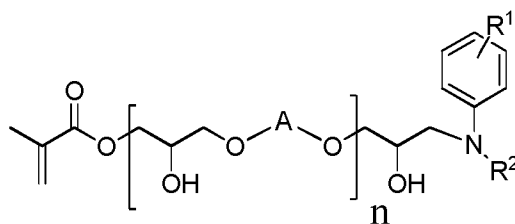
en donde

ninguno, uno o varios R^1 están presentes como sustituyentes en el anillo de fenilo;

R^1 se selecciona del grupo que consiste en halógeno, pseudohalógeno, alquilo C_1-C_{20} , hidroxi-alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquinilo C_2-C_{20} y fenilo;

n es un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 7, de manera especialmente preferente de 1 a 3; y

A es el resto del diol que está contenido en el diglicidil éter (2);



(II),

en donde

ninguno, uno o varios R^1 están presentes como sustituyentes en el anillo de fenilo;

R se selecciona del grupo que consiste en halógeno, pseudohalógeno, alquilo C_1-C_{20} , hidroxi-alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquinilo C_2-C_{20} y fenilo;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{20} , hidroxi-alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , hidroxi-alquinilo C_2-C_{20} y arilo;

n es un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1 a 1,5; y

A es el resto del diol que está contenido en el diglicidil éter (2).

9. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 8, en donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en halógeno, hidroxi-alquilo C_1-C_{20} y alquilo C_1-C_{20} .

10. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 9, en donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y alquilo C_1-C_6 .

11. Acelerador para un sistema de resina reactiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el diglicidil éter es un diglicidil éter de dioles seleccionados del grupo que consiste en bisfenoles, en particular bisfenol A, bisfenol F y bisfenol S, neopentilglicol, etilenglicol, resina de fenol-novolaca, resina de cresol-novolaca y 1,4-butanodiol.

12. Resina reactiva que contiene un acelerador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Componente de resina reactiva (A) para un sistema de resina reactiva que contiene una resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 12.

14. Sistema de resina reactiva con un componente de resina reactiva (A) de acuerdo con la reivindicación 13 y un componente de endurecedor (B) que contiene un iniciador.

15. Sistema de resina reactiva según la reivindicación 14, en donde al menos uno de los componentes (A) o (B) contiene un material de relleno inorgánico.

16. Sistema de resina reactiva según una de las reivindicaciones 14 o 15, en donde el componente de resina reactiva (A) contiene:

- al menos un acelerador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- al menos una resina de estructura principal;
- al menos un diluyente reactivo;
- al menos un inhibidor;
- al menos un compuesto inorgánico policondensable o de fraguado hidráulico; y
- al menos un agente tixotrópico, y el componente de endurecedor (B) contiene:
- al menos un iniciador para la iniciación de la polimerización de la resina reactiva;
- al menos un material de relleno; y
- agua.

17. Uso de un sistema de resina reactiva según una de las reivindicaciones 14 a 16 para la fijación química de medios de anclaje en perforaciones o para el pegado estructural.

18. Uso de un acelerador como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11 como acelerador en una resina reactiva.