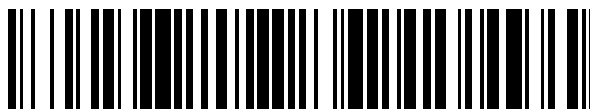


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 613**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2014 PCT/EP2014/064687**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2014 E 14739756 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3019573**

54 Título: **Composición de resina de reacción y su uso**

30 Prioridad:

09.07.2013 EP 13175674

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

04.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PFEIL, ARMIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 648 613 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de reacción y su uso

La presente invención se refiere a un sistema de dos o más componentes que comprende una composición de resina de reacción curable por radicales con un componente de resina y un sistema de iniciador, que comprende un iniciador y un sistema catalizador el cual está en capacidad de formar in-situ un complejo de metal de transición como catalizador, así como el uso del sistema de dos o más componentes para propósitos de construcción, en particular para el anclaje de elementos de anclaje en agujeros de perforación.

El uso de composiciones de resina de reacción a base de resinas de poliéster insaturadas, resinas de éster de vinilo o de resinas de epóxido como aglutinantes y adhesivos, es conocido desde hace tiempo. Al respecto, son sistemas de dos componentes, en los que un componente contiene la mezcla de resina y el otro componente el agente de curado. En el uno y/o el otro componente pueden estar presentes otros componentes corrientes como materiales de relleno, acelerantes, estabilizantes, solventes incluyendo solventes de reactivos (diluyentes de reactivos). Mediante la mezcla de los dos componentes se inicia entonces la reacción, con formación de un producto curado.

Las masas de mortero, que deberían encontrar aplicación en las técnicas de fijación química, son sistemas complejos a los cuales se imponen exigencias particulares, como por ejemplo la viscosidad de la masa de mortero, el curado y templado completo en un intervalo de temperatura relativamente amplio, comúnmente -10°C a +40°C, la estabilidad propia de la masa curada, adherencia sobre diferentes bases y condiciones ambientales, valor de carga, resistencia a la fluencia y similares.

Básicamente, en la técnica de fijación química se usan dos sistemas. Uno a base de compuestos con insaturación etilénica que puede formar polímeros por radicales, que por regla general cura con peróxidos, y uno a base de amina-epóxido.

Las composiciones orgánicas curables de dos componentes de resina de reacción a base de resinas de epóxido curables y curado de amina son usadas como aglutinantes, emplastes para rellenar grietas y entre otros para la fijación de elementos de construcción, como barras de anclaje, barras de hierro para concreto (barras de refuerzo), tornillos y similares, en agujeros de perforación. Por ejemplo a partir de los documentos EP 1 475 412 A2, DE 198 32 669 A1 y DE 10 2004 008 464 A1 se conocen tales masas de mortero.

Una desventaja de las masas de mortero a base de epóxido conocidas está en el uso de cantidades considerables de aminas cáusticas como curadores, como xililendiamina (XDA), en particular la m-xililendiamina (mXDA; 1,3-bencenodimetanamina), y/o de compuestos aromáticos de alcohol, como fenoles libres, por ejemplo bisfenol A, lo cual puede implicar un riesgo de salud para el usuario. Estos compuestos están presentes algunas veces en cantidades más bien considerables, es decir hasta 50% en los respectivos componentes de masas de mortero de varios componentes, de modo que existe muchas veces un requerimiento de etiquetado del empaque, que conduce a una menor aceptación del producto por parte del usuario. En los últimos años se introdujeron valores límite en algunos países, hasta los cuales se permite el contenido por ejemplo de mXDA o bisfenol A en los productos o tienen entonces que declararse o no se permite en absoluto su presencia en los productos.

Los sistemas curables por radicales, en particular sistemas curables a temperatura ambiente requieren los denominados iniciadores de radicales, también nombrados como iniciadores, con los que puede desencadenarse la polimerización por radicales. Debido a sus propiedades, en el ámbito de la técnica de fijación química se han establecido las composiciones de curado descritas en el documento DE 3226602 A1, que comprenden como iniciador por radicales peróxido de benzoilo y un compuesto de amina como acelerante, y la composición de curado descrita en el documento EP 1586569 A1, que comprende un peréster como curador y un compuesto metálico como acelerante. Estas composiciones de curado permiten también a temperaturas muy bajas de hasta -30°C, un curado rápido y más bien completo. Además, estos sistemas son robustos respecto a la relación de mezcla de resina y curador. Con ello, bajo las condiciones de sitios de construcción son adecuadas para el uso.

Sin embargo, en estas composiciones de curado es desventajoso que en ambos casos tienen que usarse peróxido como iniciadores de radicales. Estos son térmicamente sensibles y reaccionan con mucha sensibilidad ante las impurezas. Esto conduce a considerables limitaciones en la formulación de componentes pastosos de curado, sobre todo para mortero de inyección, respecto a la temperatura de almacenamiento, estabilidades en el almacenamiento y la elección de componentes adecuados. Para hacer posible el uso de peróxidos, como peróxido de benzoilo, perésteres y similares, para su estabilización se añaden agentes de flegmatización como ftalatos o agua. Estos actúan como plastificantes y perjudican con ello de manera significativa la fortaleza mecánica de las mezclas de resina.

Además, estas composiciones de curado conocidas son desventajosas en este sentido, porque tienen que estar

presentes considerables cantidades de peróxido, lo cual es problemático dado que los productos que contienen peróxido desde una concentración de 1 %, aproximadamente para peróxido de dibenzoilo, en algunos países tienen que ser etiquetados como sustancias que provocan sensibilidad. De modo similar es válido también para los acelerantes de amina, que así mismo algunas veces están sujetos a etiquetado.

Hasta ahora se habían hecho sólo pocos ensayos para desarrollar sistemas libres de peróxido a base de compuestos polimerizables por radicales. A partir del documento DE 10 2011 078 785 A1 se conoce una composición de curador libre de peróxido para compuestos que pueden formar polímeros por radicales, que contiene un compuesto de 1,3-dicarbonilo como curador y un compuesto de manganeso como acelerante, así como su aplicación para composiciones de resina de reacción a base de compuestos curables por radicales. Sin embargo, este sistema tiende, bajo determinadas condiciones a un insuficiente templado completo, lo cual puede conducir a una disminución en el desempeño de la masa curada, en particular para la aplicación como masas para clavijas, de modo que aquí en general es posible concretamente una aplicación para masas para clavijas, aunque no para aquellas aplicaciones en las cuales se requieran valores confiables de carga más bien altos.

Además, en los dos sistemas descritos es una desventaja que en cada caso tiene que satisfacerse una relación definida de componente de resina y componente de curador (en lo sucesivo denominada también brevemente como relación de mezcla), con ello el aglutinante puede alcanzar un curado completo y las masas curadas pueden alcanzar las propiedades requeridas. Muchos de los sistemas conocidos son poco robustos, en términos de relación de mezcla y reaccionan parcialmente de manera más bien sensible a las fluctuaciones de mezcla, lo cual se ve reflejado en las propiedades de las masas curadas.

El procedimiento de ATRP (= polimerización por radical por transferencia de átomo) usado frecuentemente en la química de síntesis macromolecular suministra otra posibilidad para iniciar una polimerización por radicales, sin el uso de peróxidos. Se asume que se trata de una polimerización por radicales "vivientes", sin que por la descripción del mecanismo debiera ocurrir una limitación. En este procedimiento reacciona un compuesto de metal de transición con un compuesto que exhibe un grupo de átomos que puede ser transferido. Para ello se transfiere al compuesto de metal de transición el grupo de átomos que puede ser transferido, mediante lo cual se oxida el metal. En esta reacción se forma un radical, el cual se adiciona a grupos con insaturación etilénica. La transferencia del grupo de átomos al compuesto de metal de transición es sin embargo reversible, de modo que el grupo de átomos es transferido de vuelta a la cadena de polímeros que está en crecimiento, mediante lo cual se forma un sistema controlado de polimerización. Por ejemplo, en J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995), von Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995) se describe esta conducción de la reacción. Además, los documentos WO 96/30421 A1, WO 97/47661 A1, WO 97/18247 A1, WO 98/40415 A1 y WO 99/10387 A1 divulgan variantes del ATRP explicado anteriormente.

La ATRP fue por mucho tiempo de interés científico y fue usada esencialmente para modular de manera focalizada las propiedades de los polímeros y ajustarlas a las aplicaciones deseadas. Entre ellas se cuentan el control del tamaño de partícula, la estructura, la longitud, el peso y la distribución de peso de los polímeros. De acuerdo con ello, puede controlarse la construcción del polímero, el peso molecular y la distribución de peso molecular. Por ello, la ATRP gana de manera creciente interés económico también. De este modo, el documento de EEUU Nr. 5,807,937 y 5,763,548 describe (co)polímeros, que fueron preparados por medio de ATRP y que son útiles para una multiplicidad de aplicaciones, como dispersantes y sustancias con actividad superficial.

Sin embargo, hasta ahora el procedimiento de ATRP no había sido usado para ejecutar localmente una polimerización, por ejemplo en el sitio de construcción bajo las condiciones allí prevalentes, como es requerido para aplicaciones de construcción, por ejemplo masas para mortero, aglutinantes y masas para clavijas. Los requerimientos que se imponen a las composiciones polimerizables para estas aplicaciones, es decir inicio de la polimerización en el intervalo de temperatura entre -10°C y +60°C, composiciones con relleno inorgánico, ajuste de un tiempo de formación de gel con subsiguiente polimerización más rápida y tan compleja como sea posible del componente de resina, la confección como sistemas de uno o varios componentes y los otros requerimientos conocidos para las masas curadas, no habían sido considerados hasta ahora en la abundante literatura de la ATRP.

Por ello, la invención basó su objetivo en suministrar una composición de resina de reacción para sistemas de mortero del tipo descrito inicialmente, que no exhiba las desventajas mencionadas de los sistemas conocidos, que en particular puede estar confeccionada como sistema de dos componentes, sea estable al almacenamiento por meses y cure de manera confiable a las temperaturas de aplicación corrientes para el mortero de resina de reacción, es decir entre -10°C y +60°C, es decir que se cure en frío.

Se ha hallado de manera sorprendente que el objetivo puede ser logrado usando como iniciador por radicales sistemas de iniciador ATRP, para las composiciones descritas anteriormente de resina de reacción a base de compuestos polimerizables por radicales.

Para la mejor comprensión de la invención, primero se estiman útiles las siguientes aclaraciones de la terminología

usada aquí. En el sentido de la invención, significan:

- 5 - "que cura en frío", significa que la polimerización, denominada aquí como sinónimo de "curado", de los dos compuestos curables puede ser iniciada a temperatura ambiente sin aporte adicional de energía, por ejemplo mediante suministro de calor, por los agentes de curado presentes en las composiciones de resina de reacción, dado el caso en presencia de acelerantes, y también muestran un suficiente templado completo para los propósitos de aplicación planteados;
- 10 - "separado para inhibir la reacción", significa que se alcanza una separación entre los compuestos o componentes de modo que puede ocurrir una reacción mutua solo hasta que los compuestos o componentes son puestos en contacto tal vez por mezcla mutua; también es imaginable una separación que inhibe la reacción, mediante una (micro)encapsulación de uno o varios componentes o compuestos;
- 15 - "agente de curado" sustancias que causan la polimerización (el curado) de la resina base;
- 20 - "compuesto alifático" un compuesto de hidrocarburo acíclico y cíclico, saturado o insaturado, que no es aromático (PAC, 1995, 67, 1307; Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995));
- 25 - "acelerante" es un compuesto capaz de acelerar la reacción de polimerización (curado), que sirve para acelerar la formación del iniciador por radicales;
- 30 - "inhibidor de polimerización", aquí denominado como sinónimo también de "inhibidor", es un compuesto capaz de inhibir la reacción de polimerización (curado), que sirve para evitar la reacción de polimerización y con ello una polimerización prematura indeseada del compuesto que puede formar polímeros por radicales, durante el almacenamiento (denominado frecuentemente como estabilizante), y que sirve para retardar el inicio de la reacción de polimerización inmediatamente después de la adición del agente de curado; para alcanzar el propósito de estabilidad al almacenamiento, el inhibidor es usado comúnmente en cantidades tan pequeñas que no se influye en el tiempo de formación de gel; para influir en el momento de inicio de la reacción de polimerización, el inhibidor es usado comúnmente en tales cantidades, que se influye en el tiempo de formación de gel;
- 35 - "diluyente de reactivos" son monómeros y resina base líquida o de baja viscosidad que diluyen otras resinas base, el componente de resina o la mezcla de resina y mediante ello confieren la viscosidad necesaria para su aplicación, contienen grupos funcionales capaces de reaccionar con la resina base y en la polimerización (curado) son en parte predominante, componente de la masa curada (mortero).
- 40 - "tiempo de formación de gel" para resinas de poliéster o de vinilo insaturadas, que corrientemente curan con peróxidos, corresponde al tiempo de formación de gel de la fase de curado de la resina, en el cual la temperatura de la resina aumenta de +25°C a +35°C; esto correspond e aproximadamente al espacio de tiempo en el cual la fluidez o viscosidad de la resina, se encuentran aún en un intervalo tal que la resina de reacción o bien la masa de resina de reacción puede ser aún trabajada o procesada fácilmente;
- 45 - "sistema de dos componentes" es un sistema el cual comprende dos componentes almacenados separadamente uno de otro, en general una resina y un componente de curado, de modo que ocurre un curado del componente de resina justo después de la mezcla de los dos componentes;
- 50 - "sistema de varios componentes" es un sistema que comprende tres o más componentes almacenados separadamente uno de otro, de modo que ocurre un curado del componente de resina justo después de la mezcla de todos los componentes;
- 55 - "(met)acril.../(met)acril...", significa que debería incluirse tanto los compuestos "Metacril.../...metacril..."- como también "Acril.../...acril...".

Se ha hallado que bajo las condiciones de reacción prevalentes para aplicaciones de construcción, los compuestos que pueden formar polímeros por radicales, forman polímeros con una combinación de determinados compuestos, como encuentran aplicación para el inicio de la ATRP. Con ello, es posible preparar una composición de resina de reacción que cure en frío, que satisfaga los requerimientos impuestos a composiciones de resina de reacción para la aplicación de masas para mortero, aglutinantes o masas para clavijas y que sea estable al almacenamiento, en particular confeccionada como sistema de dos o más componentes. Esta divulgación describe una composición de resina de reacción con un componente de resina que contiene un compuesto que puede formar polímeros por radicales, y un sistema iniciador que contiene un éster de ácido α -halogenocarboxílico y un sistema catalizador, que comprende una sal de cobre (I) y al menos un ligando que contiene nitrógeno.

Con ello pueden prepararse composiciones de resina de reacción, que están libres de peróxidos y compuestos críticos de amina y con ello ya no tienen que ser etiquetadas. Además, las composiciones ya no contienen en la

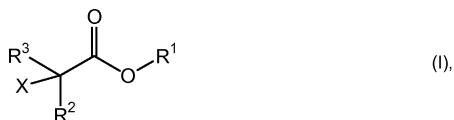
masa curada agentes de flegmatización que actúan como plastificantes. Otra ventaja de la invención radica en que la composición, cuando es confeccionada como sistema de dos componentes, admite cualquier relación mutua de los dos componentes, en la que el sistema iniciador está disuelto homogéneamente en los componentes, de modo que también es necesaria sólo una baja concentración del mismo.

- 5 El sistema iniciador comprende de acuerdo con la invención un iniciador y un sistema catalizador.

De manera conveniente el iniciador es un compuesto que dispone de un enlace halógeno-carbono, que mediante una escisión homolítica catalizada suministra radicales C, que pueden iniciar una polimerización por radicales. Con ello se garantiza un periodo de vida suficientemente largo del radical, si el iniciador tiene que disponer de sustituyentes que puedan estabilizar el radical, como por ejemplo sustituyentes carbonilo. El átomo de halógeno ejerce otra influencia en la iniciación.

El radical primario formado a partir del iniciador exhibe preferiblemente una estructura similar a la del centro del radical de la cadena de polímero que está en crecimiento. Por consiguiente cuando las composiciones de resina de reacción son resinas de metacrilato o resinas de acrilato, son particularmente adecuados los ésteres de ácido α -halogenocarboxílico del ácido isobutanoico o del ácido propanoico. Pero en el caso individual, la idoneidad particular debería determinarse siempre mediante ensayos.

Para la aplicación de la composición de resina de reacción como aglutinantes, masas de mortero o masas para clavijas para la construcción, en particular para bases minerales, ha probado ser particularmente adecuada una clase de compuestos. En consecuencia, de acuerdo con la invención el iniciador es un éster de ácido α -halogenocarboxílico de la fórmula general (I)



en la cual

X es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro o bromo, de modo particular preferiblemente bromo;

R^1 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ de cadena recta o ramificada, dado el caso sustituido, preferiblemente grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, o un grupo arilo; o

25 R^1 representa el radical de un alcohol trivalente, acilado, ramificado, representa el radical de un alcohol tetravalente completa o parcialmente acilado, lineal o ramificado, representa el radical de un alcohol lineal penta o hexavalente total o parcialmente acilado, representa el radical de una aldosa $\text{C}_4\text{-C}_6$ o cetosa $\text{C}_4\text{-C}_6$ total o parcialmente acilada, lineal o cíclica o representa el radical de un disacárido parcial o totalmente acilado, e isómeros de estos compuestos;

30 R^2 y R^3 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferiblemente grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y más preferiblemente grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, o un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, grupos alquenilo o alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, preferiblemente grupos alquenilo o alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_6$, grupos oxiranilo, grupos glicidilo, grupos arilo, grupos heterociclilo, grupos aralquilo, grupos aralquenilo (grupos alquenilo sustituidos con arilo).

35 Tales compuestos así como su preparación son conocidos por los expertos. A este respecto se hace referencia a las divulgaciones de los documentos WO 96/30421 A1 y WO 00/43344 A1, cuyo contenido es tomado en este documento.

Los iniciadores adecuados comprenden por ejemplo alquil $\text{C}_1\text{-C}_6$ ésteres de un ácido α -halocarboxílico $\text{C}_1\text{-C}_6$, como ácido α -cloropropiónico, α -bromopropiónico, α -cloro-iso-butanoico, α -bromo-iso-butanoico y similares.

40 Se prefieren los ésteres del ácido α -bromo-iso-butanoico. Son ejemplos de ésteres adecuados de ácido α -bromo-isobutanoico: bis[2-(2'-bromo-iso-butiloxi)etil]disulfuro, bis[2-(2-bromo-iso-butiloxi)undecil]disulfuro, α -bromo-iso-butilbromuro, 2-(2-bromo-iso-butiloxi)etilmecrilato, tert-butil- α -bromo-iso-butirato, 3-butil-2-bromo-iso-butirato, dipentaeritritolhexakis(2-bromo-iso-butirato), dodecil-2-bromo-iso-butirato, etil- α -bromo-iso-butirato, etilenbis(2-bromo-iso-butirato), 2-hidroxietil-2-bromo-iso-butirato, metil- α -bromo-iso-butirato, octadecil-2-bromo-iso-butirato, pentaeritritoltetrakis(2-bromo-iso-butirato), poli(etilenglicol)bis(2-bromo-iso-butirato), poli(etilenglicol)metileter-2-bromo-iso-butirato, 1,1,1-tris(2-bromo-iso-butiloximetil)etano, 10-undecenil 2-bromo-iso-butirato.

El sistema de catalizador consiste de acuerdo con la invención en una sal de cobre y por lo menos un ligando.

De manera conveniente, el cobre tiene que tomar parte en un proceso redox de un electrón, tener una elevada afinidad por un átomo de halógeno, en particular bromo, y debería estar en capacidad de aumentar de manera

reversible en uno su número de coordinación. Además debería presentar tendencia a la formación de complejos.

El ligando contribuye de manera conveniente a la solubilidad de la sal de cobre en el compuesto polimerizable por radicales que va a ser usado, en tanto la sal de cobre en sí misma no sea soluble y sea capaz de ajustar el potencial redox del cobre respecto a la reactividad y transferencia de halógeno.

- 5 Con ello pueden escindirse radicales del iniciador, los cuales inician la polimerización del compuesto que puede formar polímeros por radicales, es necesario un compuesto que haga posible o controle la escisión, en particular la acelere. Con un compuesto adecuado es posible preparar una mezcla de resina de reacción que cura a temperatura ambiente.

- 10 De modo conveniente este compuesto es un complejo adecuado de metal de transición, el cual es capaz de romper homolíticamente el enlace entre el átomo α de carbono y el átomo de halógeno unido allí, del iniciador. Además, el complejo de metal de transición tiene que ser capaz de participar con el iniciador en un ciclo redox reversible, un extremo latente de cadena de polímero, un extremo creciente de cadena de polímero o una mezcla de ellos.

- 15 De acuerdo con la invención, este compuesto es un complejo de cobre (I) de la fórmula general $\text{Cu(I)}\text{-X}\cdot\text{L}$, que está formado por una sal de cobre (I) y un ligando (L) adecuado. Sin embargo, los compuestos de cobre (I) son frecuentemente muy sensibles a la oxidación, en la que ya por el oxígeno atmosférico pueden ser convertidos en compuestos de cobre (II).

- 20 Si la mezcla de resina de reacción es preparada directamente, es decir sus componentes se mezclan antes de su uso, en general el uso de complejos de cobre (I) no es crítico. Sin embargo si debiera prepararse una mezcla de resina de reacción estable por un cierto periodo de tiempo, la estabilidad del complejo de cobre (I) depende fuertemente del oxígeno atmosférico u otros componentes dado el caso presentes en la mezcla de resina de reacción.

- 25 Por ello, para preparar una mezcla de resina de reacción estable al almacenamiento, es necesario usar la sal de cobre en forma más estable. Puede alcanzarse esto mediante el uso de una sal de cobre (I) estable a la oxidación, como por ejemplo el complejo de cloruro 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanocobre (I) (complejo de $\text{CuCl}\cdot\text{DABCO}$). En esta relación, "estable a la oxidación" significa que la sal de cobre (I) es suficientemente estable frente a al oxígeno atmosférico y no se oxida hasta dar compuestos de cobre con valores mayores. Frecuentemente es necesaria una activación de la sal de cobre (I) estable a la oxidación, para iniciar la reacción de curado. Esto puede ser alcanzado por ejemplo mediante la adición de ligandos adecuados, los cuales reemplazan los ligandos/iones contrarios del complejo de cobre (I). Preferiblemente, en particular respecto a la estabilidad al almacenamiento, el complejo de
30 cobre (I) es formado in-situ a partir de una sal de cobre (II) y un ligando adecuado. Para ello el sistema iniciador contiene además un agente reductor adecuado, en el que la sal de cobre (II) y el agente reductor están preferiblemente separados uno de otro para inhibir la reacción.

- 35 Son sales de cobre (II) adecuadas aquellas que son solubles en el compuesto usado que puede formar polímeros por radicales o en un solvente dado el caso añadido a la mezcla de resina, como tal vez un diluyente de reactivos. Tales sales de cobre (II) son por ejemplo $\text{Cu(II)(PF}_6)_2$, CuX_2 , con $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, en la que se prefiere CuX_2 y se prefieren más CuCl_2 o CuBr_2 , Cu(OTf)_2 ($\text{-OTf} = \text{trifluorometanosulfonato, CF}_3\text{SO}_3\text{-}$) o $\text{Cu(II)-carboxilatos}$. Se prefieren particularmente aquellas sales de cobre (II) que, dependiendo del compuesto usado que puede formar polímeros por radicales, ya sin adición de ligando son solubles en este.

- 40 Los ligandos adecuados, en particular ligandos neutros son conocidos a partir de la química de los complejos de los metales de transición. Ellos están coordinados con el centro de coordinación mediante formación de diferentes tipos de enlace, por ejemplo enlaces σ , π , μ , η . Mediante la elección del ligando se ajusta la reactividad del complejo de cobre (I) respecto al iniciador así como se mejora la solubilidad de la sal de cobre (I).

- 45 De acuerdo con la invención, el ligando es un ligando que contiene nitrógeno. De modo conveniente, el ligando es un ligando que contiene nitrógeno, que contiene uno, dos o más átomos de nitrógeno, como por ejemplo ligandos mono-, bi- o tridentados.

Son ligandos adecuados los compuestos de amino con grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, de donde se prefieren aquellos que tienen exclusivamente grupos amino terciarios, o compuestos amino con átomos heterocíclicos de nitrógeno, los cuales son preferidos de modo particular.

- 50 Son ejemplos de compuestos adecuados de amino: etilendiaminotetraacetato (EDTA), N,N-dimetil-N',N'-bis(2-dimetilaminoetil)etilendiamina (Me6TREN), N,N'-dimetil-1,2-fenildiamina, 2-(metilamino)fenol, 3-(metilamino)-2-butanol, N,N'-bis(1,1-dimetiletil)-1,2-etandiamina o N,N,N',N',N"-pentametildietilentriammina (PMDETA), y ligandos heterocíclicos mono-, bi- o tridentados donantes de electrones, como aquellos que se derivan de heteroarenos sustituidos o no sustituidos, como furano, tiofeno, pirrol, piridina, bipyridina, picolilimina, γ -pirano, γ -tiopirano, fenanotrolina, pirimidina, bis-pirimidina, pirazina, indol, cumarina, tionafteno, carbazoles, dibenzofurano,

dibenzotiofeno, pirazol, imidazol, bencimidazol, oxazol, tiazol, bis-tiazol, isoxazol, isotiazol, quinolina, biquinolona, isoquinolina, biisoquinolina, acridina, cromano, fenazinas, fenoxazinas, fenotiazinas, triazinas, tiantreno, purina, bismidazol y bisoxazol.

Entre ellos se prefieren 2,2'-bipiridina, N-butil-2-piridilmetanimine, 4,4'-di-tert-butil-2,2'-dipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridina, 4,4'-dinonil-2,2'-dipiridina, N-dodecil-N-(2-piridilmetil)amina, 1,1,4,7,10,10-hexametiltriethylentetramina, N-octadecil-N-(2-piridilmetil)amina, N-octil-2-piridilmetanimina, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriaminas, 1,4,8,11-tetraciclodecane, N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilendiamina, 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclodecane, tris[2-(dietilamino)etil]amina o tris(2-metilpiridil)amina, en los que se prefieren más N,N,N',N'',N'''-pentametildietiltriaina (PMDETA), 2,2'-bipiridina (bipy) o fenantrolina (phen).

Frente a las recomendaciones de la literatura científica, que por regla general para la cantidad que va a ser usada de ligandos que contienen nitrógeno describe como óptima una relación de Cu : ligando = 1 : 2, se ha hallado de manera sorprendente que la composición de resina de reacción muestra una reactividad claramente más fuerte, es decir cura más rápido y tiene un mejor templado completo, cuando el ligando que contiene nitrógeno es usado en exceso. Para ello "en exceso" significa que el ligando de amina es usado definitivamente en la relación Cu : ligando = 1 : 5, o incluso a 1 : 10. Por otro lado, es esencial que este exceso no tenga repercusiones negativas sobre la reacción y las propiedades finales.

Así mismo, contra las recomendaciones de la literatura científica se ha encontrado de manera sorprendente que la composición de resina de reacción, independientemente de la cantidad usada, muestra una reactividad claramente más fuerte, cuando el ligando es un compuesto que tiene nitrógeno con grupos amino primarios.

De acuerdo con ello, en una forma de realización fuertemente preferida, el ligando que contiene nitrógeno es una amina con por lo menos un grupo amino primario. Conveniente la amina es una amina primaria, que puede ser alifática, incluyendo cicloalifática, aromática y/o aralifática y puede portar uno o varios grupos amino (denominados en lo sucesivo como poliamina). La poliamina porta preferiblemente por lo menos dos grupos amino primarios alifáticos. Además, la poliamina puede portar también grupos amino, que tienen carácter secundario o terciario. También son así mismo adecuadas poliaminoamidas y poliaminas de óxido de polialqueno o productos de adición de amina, como productos de adición de resina amina-epoxi o bases de Mannich. Se definen como aralifáticas las aminas que contienen tanto radicales aromáticos como también alifáticos.

Son por ejemplo aminas adecuadas, sin limitar el alcance de la invención: 1,2-diaminoetano(etilendiamina), 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-diaminobutano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (neopentanodiamina), dietilaminopropilamina (DEAPA), 2-metil-1,5-diaminopentano, 1,3-diaminopentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano y mezclas de ellos (TMD), 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano, 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, hexametildiamina (HMD), 1,2- y 1,4-diaminociclohexano (1,2-DACH y 1,4-DACH), bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, dietilentriamina (DETA), 4-azaheptano-1,7-diamina, 1,11-diamino-3,6,9-trioxundecano, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,5-diamino-metil-3-azapentano, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, bis(3-aminopropil)amina, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano, 4-aminometil-1,8-diaminooctano, 2-butil-2-etil-1,5-diaminopentano, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), pentaetilenhexaamina (PEHA), bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1,3-bencenodimetanoamina (m-xililendiamina, mXDA), 1,4-bencenodimetanoamina (p-xililendiamina, pXDA), 5-(aminometil)biciclo[[2.2.1]hept-2-il]metilamina (NBDA, norbornanodiamina), dimetildipropilentriamina, dimetilaminopropilaminopropilamina (DMPAPA), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina (IPD)), diaminodidiciclohexilmetano (PACM), aminas policíclicas mixtas (MPCA) (por ejemplo Anocamine® 2168), dimetildiaminodidiciclohexilmetano (Laromin® C260), 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, (3(4),8(9))bis(aminometil)diclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (mezclas de isómeros, aminas tricíclicas primarias; TCD-diamina).

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

La amina puede ser usada sola o como mezcla de dos o más de ellas.

Para la formación del complejo de cobre (I) se usa, cuando se utiliza una sal de cobre (II), como se explicó

anteriormente, un agente reductor el cual tiene la capacidad de reducir in-situ el cobre (II) a un cobre (I).

Pueden usarse agentes reductores, que esencialmente hacen posible la reducción sin formación de radicales que por su lado pueden iniciar nuevas cadenas de polímero. Son agentes reductores adecuados por ejemplo ácido ascórbico y sus derivados, compuestos de estaño, azúcares reductores, por ejemplo fructosa, agentes antioxidantes, como, aquellos que encuentran aplicación para la conservación de alimentos, por ejemplo flavonoides (quercetina), β -carotenoides (vitamina A), α -tocoferol (vitamina E), agentes reductores fenólicos, como por ejemplo propil- u octilgallato (trifenol), butilhidroxianisol (BHA) o butilhidroxitolueno (BHT), otros agentes conservantes para alimentos, como nitritos, ácidos propiónicos, sales de ácido sórbico o sulfatos. Otros agentes reductores adecuados son SO_2 , sulfitos, bisulfitos, tiosulfatos, mercaptanos, hidroxilaminas e hidrazina y derivados de ellos, hidrazona y derivados de ella, aminas y derivados de ellas, fenoles y enoles. El agente reductor puede además ser un metal de transición M(0) en estado de oxidación cero. Además puede usarse una combinación de agentes reductores.

En esta relación se hace referencia al documento de EEUU Nr. 2,386,358, cuyo contenido es incorporado en este documento.

Preferiblemente el agente reductor es elegido de entre sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, como por ejemplo octanoato de estaño (II), en particular 2-etilhexanoato de estaño (II), agentes reductores fenólicos o derivados de ácido ascórbico, en los que se prefiere de modo particular octanoato de estaño (II), en especial 2-etilhexanoato de estaño (II).

Como compuestos que pueden formar polímeros por radicales son adecuados de acuerdo con la invención compuestos con insaturación etilénica, compuestos con enlaces triples carbono-carbono y resinas de tiol-ino/eno, como son conocidas por los expertos.

De estos compuestos se prefiere el grupo de los compuestos con insaturación etilénica, que comprende estireno y derivados de él, (met)acrilatos, vinilésteres, poliésteres insaturados, viniléteres, aliléteres, itaconatos, compuestos de dicitopentadieno y grasas insaturadas, de las que en particular son adecuadas resinas insaturadas de poliéster y de viniléster, y descritas por ejemplo en las divulgaciones EP 1 935 860 A1, DE 195 31 649 A1, WO 02/051903 A1 y WO 10/108939 A1. Al respecto, las resinas de viniléster son, debido a su estabilidad frente a la hidrólisis y sobresalientes propiedades mecánicas, preferidas al máximo.

Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados, que pueden ser usados en las mezclas de resina de acuerdo con la invención, se dividen en las siguientes categorías, como fueron clasificados por M. Malic et al. en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C40(2 y 3), p.139-165 (2000):

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

(2) resinas iso: estas son preparadas a partir de ácido isoftálico, anhídrido maleico o ácido fumárico y glicoles. Estas resinas pueden contener mayores cantidades de diluyentes de reactivos, que las resinas orto;

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

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

Aparte de estas clases de resinas, pueden diferenciarse aún las denominadas resinas de dicitopentadieno (resinas DCPD) como resinas insaturadas de poliéster. La clase de las resinas DCPD es obtenida por modificación de uno de los tipos de resina mencionados anteriormente, mediante reacción de Diels-Alder con ciclopentadieno, o son obtenidas de modo alternativo por una primera reacción de un ácido dicarboxílico, por ejemplo ácido maleico, con dicitopentadienilo, y a continuación mediante una segunda reacción, la preparación corriente de una resina insaturada de poliéster, en la que en esta última se habla de una resina DCPD-maleato.

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

En el sentido de la invención, son resinas de viniléster los oligómeros, prepolímeros o polímeros con por lo menos un grupo terminal (met)acrilato, denominadas resinas funcionalizadas con (met)acrilato, entre las que se cuentan

también resinas de uretano(met)acrilato y epoxi(met)acrilatos.

Las resinas de viniléster, que exhiben grupos insaturados sólo en la posición terminal, son obtenidas por ejemplo mediante reacción de oligómeros o polímeros de epóxido (por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, epóxidos del tipo fenol-novolaca u oligómeros de epóxido a base de tetrabromobisfenol A) con por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilamida. Son resinas de viniléster preferidas las resinas funcionalizadas con (met)acrilato y resinas que son obtenidas mediante reacción de un oligómero o polímero de epóxido con ácido metacrílico o metacrilamida, preferiblemente con ácido metacrílico. A partir de las divulgaciones US 3 297 745 A, US 3 772 404 A, US 4 618 658 A, GB 2 217 722 A1, DE 37 44 390 A1 y DE 41 31 457 A1 se conocen ejemplos de tales compuestos.

Como resinas de viniléster son particularmente adecuadas y preferidas las resinas funcionalizadas con (met)acrilato, que son obtenidas por ejemplo mediante reacción de isocianatos con dos y/o más grupos funcionales, con compuestos adecuados de acrílo, dado el caso con contribución de compuestos de hidroxilo, que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo, como se describen por ejemplo en el documento DE 3940309 A1.

Como isocianatos pueden usarse isocianatos alifáticos (cíclicos o lineales) y/o aromáticos con dos o más grupos funcionales, o prepolímeros de ellos. El uso de tales compuestos sirve para aumentar la capacidad de humectación y con ello el mejoramiento de las propiedades de adhesión. Se prefieren isocianatos aromáticos con dos o más grupos funcionales o prepolímeros de ellos, en los que se prefieren particularmente prepolímeros aromáticos con dos o más grupos funcionales. A modo de ejemplo pueden mencionarse tolulendiisocianato (TDI), diisocianatodifenilmetano (MDI) y diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI) para aumentar la rigidez de la cadena y hexanodiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI), el cual mejora la flexibilidad, entre los cuales se prefiere de modo muy particular el diisocianatodifenilmetano polimérico (pMDI).

Como compuestos de acrílo son adecuados ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos en el radical hidrocarburo, como ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico que tienen grupos hidroxilo con alcoholes polivalentes, pentaeritritoltri(met)acrilato, gliceroldi(met)acrilato, como trimetilolpropanodi(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato. Se prefieren hidroxialquilésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, como hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polioxietilen(met)acrilato, polioxipropilen(met)acrilato, en especial aquellos compuestos que sirven para el impedimento estérico de la reacción de saponificación.

Como compuestos con hidroxilo dado el caso utilizables son adecuados alcoholes divalentes o polivalentes, por ejemplo productos de reacción de óxido de etileno u óxido de propileno, como etanodiol, di- o trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, otros dioles, como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietanolamina, además bisfenol A o F o bien sus productos de etox-/propoxilación y/o hidrogenación o halogenación, alcoholes polivalentes, como glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol y pentaeritritol, poliéteres que tienen grupo hidroxilo, por ejemplo oxiranos alifáticos o aromáticos oligoméricos y/o éteres cíclicos superiores, como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno y furano, poliéteres, que en la cadena principal contienen unidades estructurales aromáticas, como las del bisfenol A o F, poliéteres que tienen grupos hidroxilo a base de los alcoholes mencionados anteriormente o poliéteres y ácidos dicarboxílicos o bien sus anhídridos, como ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetra- o hexahidroftálico, ácido hético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido sebácico y similares. De modo particular se prefieren los compuestos que tienen hidroxilo con unidades estructurales aromáticas, para dar rigidez a la cadena de la resina, compuestos que tienen hidroxilo que contienen unidades estructurales insaturadas, como ácido fumárico, para aumentar la densidad de entrecruzamiento, compuestos que tienen grupo hidroxilo ramificados o en forma de estrella, en particular alcoholes tri- o polivalentes y/o poliéteres o poliésteres que contienen sus unidades estructurales, uretano(met)acrilatos ramificados o en forma de estrella para alcanzar menor viscosidad de la resina o sus soluciones en diluyentes de reactivos y mayor reactividad y densidad de entrecruzamiento.

La resina de viniléster tiene preferiblemente un peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 3000 Dalton, más preferiblemente 500 a 1500 Dalton (según ISO 13885-1). La resina de viniléster tiene un valor ácido en el intervalo de 0 a 50 mg de KOH/g de resina, preferiblemente en el intervalo de 0 a 30 mg de KOH/g de resina (según ISO 2114-2000).

Todas estas resinas, que pueden ser usadas de acuerdo con la invención, pueden ser modificadas de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, para alcanzar por ejemplo menores números de ácido, número de hidroxilo o números de anhídrido, o mediante la incorporación de unidades flexibles en la columna vertebral darle más flexibilidad y similares.

Además la resina puede contener aún otros grupos reactivos, que pueden formar polímeros con el sistema iniciador de acuerdo con la invención, por ejemplo grupos reactivos que se derivan del ácido itacónico, ácido citracónico y grupos alílicos y similares.

En una forma preferida de realización de la invención, la composición de resina de reacción contiene otros

compuestos de baja viscosidad que pueden formar polímeros por radicales, como diluyentes de reactivos para los compuestos que pueden formar polímeros por radicales para, en caso de ser necesario, ajustar su viscosidad.

En las divulgaciones EP 1 935 860 A1 y DE 195 31 649 A1 se describen diluyentes adecuados de reactivos. Preferiblemente la mezcla de resina contiene como diluyente de reactivos un éster de ácido (met)acrílico, en el que de manera particularmente preferida se eligen ésteres de ácido (met)acrílico de entre el grupo consistente en hidroxipropil(met)acrilato, propanodiol-1,3-di(met)acrilato, butanodiol-1,2-di(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, feniletil(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, etiltriglicol(met)acrilato, N, N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, butanodiol-1,4-di(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato, etanodiol-1,2-di(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, trimetilciclohexil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, dicitropenteniloxietil(met)acrilato y/o triciclopentadienildi(met)acrilato, bisfenol-A-di(met)acrilato, novolacaepoxidi(met)acrilato, di-[(met)acrilol-maleoil]-triciclo-5.2.1.0.^{2,6}-decano, dicitropenteniloxietilcrotonato, 3-(met)acrilol-oximetil-triciclo-5.2.1.0.^{2,6}-decano, 3-(met)ciclopentadienil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato y decalil-2-(met)acrilato.

Básicamente pueden usarse también otros compuestos comunes que pueden formar polímeros por radicales, solos o en mezcla con los ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo estireno, α -metilestireno, estirenos alquilados, como tert-butilestireno, divinilbenceno y compuestos de alilo.

En otra forma de realización de la invención, la composición de resina de reacción contiene además un inhibidor.

Como inhibidores tanto para la estabilidad al almacenamiento del compuesto que puede formar polímeros por radicales y con ello también del componente de resina, como también para el ajuste del tiempo de formación de gel, son adecuados los radicales estables, como radicales N-oxilo, usados comúnmente como inhibidores para compuestos que pueden formar polímeros por radicales, como son conocidos por los expertos. Los inhibidores fenólicos, como encuentran aplicación de otro modo en composiciones curables por radicales, no pueden ser usados aquí, puesto que los inhibidores reaccionarían como agentes reductores con la sal de cobre (II), lo cual tendría un impacto es ventajoso la estabilidad al almacenamiento y el tiempo de formación de gel.

Como radicales N-oxilo pueden usarse por ejemplo aquellos como los descritos en el documento DE 199 56 509 A1. Los radicales N-oxilo adecuados (radicales nitroxilo) pueden ser elegidos de entre 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (denominado así mismo como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (denominada así mismo como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (denominado así mismo como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (denominada así mismo como 3-carboxiPROXIL), N-nitrosofenilhidroxilamina de aluminio, dietilhidroxilamina. Además, son compuestos de N-oxilo adecuados las oximas, como acetaldoxima, acetonoxima, metiletilcetoxima, saliciloxima, benzoxima, glioximas, dimetilglioxima, aceton-O-(benciloxycarbonil)oxima, o radicales indolin-nitróxido, como 2,3-dihidro-2,2-difenil-3-(fenilimino)-1H-indol-1-oxilnitróxido, o radicales nitróxido fosforilados en β , como 1-(dietoxifosfinil)-2,2-dimetilpropil-1,1-dimetilmetil-nitróxido, y similares.

La composición de resina de reacción puede contener además agregados inorgánicos, como materiales de relleno y/u otros aditivos.

Como materiales de relleno encuentran aplicación los materiales de relleno comunes, preferiblemente materiales de relleno minerales o similares a los minerales, como cuarzo, vidrio, arena, arena de cuarzo, harina de cuarzo, porcelana, corindón, cerámica, talco, ácido silícico (por ejemplo ácido silícico pirógeno), silicatos, arcilla, dióxido de titanio, tiza, barita, feldespato, basalto, hidróxido de aluminio, granito o arenisca, materiales de relleno poliméricos, como duroplastos, materiales de relleno curables por vía hidráulica, como yeso, cal anhidra o cemento (por ejemplo cemento de arcilla o cemento Portland), metales, como aluminio, hollín, además madera, fibras minerales u orgánicas o similares, o mezclas de dos o más de ellos, que pueden ser añadidos como polvo, en forma de grano o en forma de cuerpos moldeados. Los materiales de relleno pueden estar presentes en cualquier forma, por ejemplo como polvo o harina, o como cuerpos moldeados, por ejemplo forma de cilindros, anillos, esferas, plaquetas, barras, sillines o cristal, o además en forma de fibra (materiales de relleno fibrosos), y las correspondientes partículas básicas tienen preferiblemente un diámetro máximo de 10 mm. Sin embargo los materiales de relleno globulares (forma de esfera) inertes operan preferiblemente y con acción de refuerzo más clara.

Son aditivos imaginables los agentes de tixotropía, como dado el caso ácido silícico pirógeno con tratamiento orgánico posterior, bentonita, alquil- y metilcelulosas, derivados de aceite de ricino o similares, plastificantes, como ésteres de ácido ftálico o sebáico, estabilizantes, agentes antiestáticos, espesantes, agentes que dan flexibilidad, catalizadores de curado, agentes auxiliares de reología, humectantes, aditivos colorantes, como colorantes o en particular pigmentos, por ejemplo son posibles para colorear de modo diferenciado los componentes para el mejor control de su mezcla, o similares, o mezclas de dos o más de ellos. También pueden estar presentes diluyentes no reactivos (solventes), como alquilcetonas pequeñas, por ejemplo acetona, dialquilo pequeño-alcanoil pequeño

amidas, como dimetilacetamida, alquil pequeño bencenos, como xilenos o tolueno, ésteres de ácido ftálico, parafina, agua o glicoles. Además en la composición de resina de reacción pueden estar presentes captadores de metales en forma de ácidos silícicos pirógenos con modificación superficial.

5 Respecto a esto, se hace referencia a las divulgaciones WO 02/079341 A1 y WO 02/079293 A1 así como WO 2011/128061 A1, cuyo contenido se incorpora en este documento.

10 Para preparar un sistema estable al almacenamiento, se genera como ya se mencionó, el complejo de cobre (I) justo in-situ, es decir en la mezcla de los correspondientes reactivos, a partir de una sal adecuada de cobre (II), los ligandos que contienen nitrógeno y un agente reductor adecuado. En consecuencia, es necesario separar mutuamente la sal de cobre (II) y el agente reductor, de modo que se inhibe la reacción. Esto ocurre comúnmente almacenando la sal de cobre (II) en un primer componente y el agente reductor en un segundo componente separado del primer componente.

En consecuencia, es un primer objetivo de la invención un sistema de dos o más componentes, el cual contiene la composición de resina de reacción descrita.

15 En una forma de realización de la invención, los componentes de la composición de resina de reacción son dispuestos espacialmente de modo que la sal de cobre (II) y el agente reductor están separados uno de otro, es decir en un componente dispuesto separado uno de otro en cada caso. Con ello se impide el inicio ya en el almacenamiento de la formación de las especies reactivas, es decir el complejo reactivo de cobre (I) y con ello la polimerización del compuesto que puede formar polímeros por radicales.

20 Además, se prefiere también separar el iniciador de la sal de cobre (II), puesto que no puede excluirse que estén presentes pequeñas cantidades de sal de cobre (I), dado que la sal de cobre (II) puede estar en equilibrio con la correspondiente sal de cobre (I), la cual junto con el iniciador podría causar un inicio progresivo. Esto conduciría a una polimerización (formación de gel) por lo menos parcialmente prematura del compuesto que puede formar polímeros por radicales y con ello a una reducción en la estabilidad del almacenamiento. Además esto tendría una influencia negativa en el tiempo de formación de gel preestablecido de la composición, lo cual se expresaría en un desplazamiento del tiempo de formación de gel. Esto tiene como ventaja que puede renunciarse al uso de sales de cobre (II) de alta pureza y por eso muy costosas.

Al respecto, el iniciador puede ser almacenado junto con el agente reductor en un componente, como en un sistema de dos componentes, o como componente independiente, como en un sistema de tres componentes.

30 Se ha observado que para determinados ligandos que contienen nitrógeno, en particular en el uso de metacrilatos como compuestos que pueden formar polímeros por radicales, también ocurre una reacción intensa sin presencia de iniciador y agente reductor. Lo cual parece ocurrir entonces cuando es un ligando con grupos amino terciarios y el ligando contiene en el átomo de nitrógeno un radical alquilo con átomos α de H.

35 Dependiendo de la elección del ligando que contiene nitrógeno, el ligando y la sal de cobre (II) pueden estar presentes por un período prolongado de tiempo siendo estables al almacenamiento en un componente, en particular para las aminas preferidas con grupos amino primarios.

40 Una forma preferida de realización se refiere a un sistema de dos componentes, que contiene una composición de resina de reacción, que comprende un compuesto que puede formar polímeros por radicales, un éster de ácido α -halogenocarboxílico, una sal de cobre (II), un ligando que contiene nitrógeno, un agente reductor, un inhibidor, dado el caso por lo menos un diluyente de reactivos y dado el caso agregados inorgánicos. Al respecto, en un primer componente, el componente A, están presentes la sal de cobre (II) y el ligando que contiene nitrógeno y en un segundo componente, el componente B, el éster de ácido α -halogenocarboxílico y el agente reductor, en el que los dos componentes se almacenan separadamente uno de otro, para impedir una reacción mutua de los componentes, antes de su mezcla. El compuesto que puede formar polímeros por radicales, el inhibidor, el diluyente de reactivos así como los agregados inorgánicos están distribuidos en los componentes A y B.

45 La composición de resina de reacción puede estar contenida en un cartucho, un barril, una cápsula o una bolsa de lámina, que comprende dos o varias cámaras, que están separadas una de otra y en las cuales la sal de cobre (II) y el agente reductor o la sal de cobre (II) y el agente reductor así como el ligando están separados uno de otro para inhibir la reacción.

50 La composición de resina de reacción de acuerdo con la invención encuentra aplicación sobre todo en el campo de la construcción, por ejemplo en el mantenimiento de hormigón, como hormigón polimérico, como masas de recubrimiento sobre base de resina plástica o para marcación de calles con curado en frío. De modo particular son adecuadas para la fijación química de elementos de anclaje, como anclas, barras de refuerzo, tornillos y similares, en uso de agujeros de perforación, en particular en agujeros de perforación en diferentes bases, en particular bases minerales, como aquellos a base de hormigón, hormigón poroso, ladrillos, piedra caliza, piedra arenisca, piedra

natural y similares.

Otro objetivo de la invención es el uso de la composición de resina de reacción como aglutinante, en particular para la fijación de elementos de anclaje en agujeros de perforación sobre diferentes bases y para aglutinantes de la construcción.

- 5 La presente invención se refiere también al uso de la composición definida anteriormente de mortero de resina de reacción para propósitos de construcción, que comprende el curado de la composición mediante mezcla de la sal de cobre (II) con el agente reductor o la sal de cobre (II) con el agente reductor y el ligando.

- 10 Más preferiblemente se usa la composición de mortero de resina de reacción de acuerdo con la invención, para la fijación de varillas roscadas de anclaje, barras de refuerzo para concreto, conchas roscadas y tornillos en agujeros de perforación en diferentes bases, que comprende la mezcla de la sal de cobre (II) con el agente reductor o la sal de cobre (II) con el agente reductor y el ligando, la introducción de la mezcla en el agujero de perforación, la introducción de las varillas roscadas de anclaje, las barras de refuerzo para concreto, las conchas roscadas y los tornillos en la mezcla en el agujero de perforación y curado de la mezcla.

- 15 La invención es aclarada en más detalle mediante una serie de ejemplos y ejemplos de comparación. Todos los ejemplos soportan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no está limitada a las formas de realización específicas mostradas en los ejemplos.

Ejemplos de realización

Para la preparación de las siguientes formulaciones de ejemplo se usaron los siguientes componentes.

Abreviatura	Denominación
Prepolímero UMA	Un prepolímero preparado a partir de MDI y HPMA de acuerdo con DE4111828; diluido con BDDMA al 35 % en peso
MDI	Difenilmetanodiisocianato
BDDMA	1,4- butanodioldimetacrilato
HPMA	Hidroxipropilmetacrilato
THFMA	Tetrahidrofurfurilmetacrilato
BiBEE	Etiléster de ácido α -bromoisobutírico
BiEM	2-(2-bromo-isobutiriloxi)-etilmetacrilato
BiDipenta	Dipentaeritritol-hexakis(2-bromoisobutirato)
BiE	Etilen-bis(2-bromoisobutirato)
BiPenta	Pentaeritritol-tetrakis(2-bromoisobutirato)
Bipy	2,2'- bipyridina
PMDETA	N,N,N',N",N"- pentametildietilentriamina
phen	1,10- Fenantrolina
HMTETA	1,1,4,7,10,10- hexametiltrietilentetramina
Me6TREN	(Tris[2-(dimetilamino)etil]amina)
TPMA	(Tris(2-piridilmetil)amina)
DMbipy	6,6-dimetil-2,2-dipiridilo
Sn-octaat	Etilhexanoato de Sn(II)
VC6P	6-palmitato de ácido ascórbico
Abreviatura	Denominación

Fe 7/8	Octasoligen hierro 7/8
Tempol	4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo

Ejemplos 1 a 7

Para evaluar la capacidad de aplicación del sistema iniciador en metacrilatoéster que cura en frío y la posibilidad de ajuste del tiempo de formación de gel por medio de un inhibidor, se prepararon mezclas modelo a partir de un monómero primero sin polímero UMA.

Preparación de mezclas modelo

Se disuelven en el monómero, dado el caso mediante calentamiento, la sal de Cu y dado el caso el inhibidor en un vaso de precipitados de polipropileno. En la solución homogénea se disuelven a temperatura ambiente el ligando y el iniciador. Una vez la solución esté homogénea, se inicia la polimerización mediante adición del agente reductor (30 segundos de agitación fuerte). En la tabla 1 se listan las cantidades usadas en cada caso. La tabla 1 muestra también la observación después de la mezcla de todos los componentes.

Tabla 1: composición de las mezclas modelo de los Ejemplos 1 a 7 y observaciones

Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7
Monómero	BDDMA	25 g	25 g	25 g	12,33 g	12,33 g	12,33 g	12,33 g
	HPMA				12,33 g	12,33 g	12,33 g	12,33 g
	THFMA				12,33 g	12,33 g	12,33 g	12,33 g
Sal de Cu	Etil-hexanoato de Cu(II)	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Iniciador	BiBEE	0,35 g	0,35 g	0,056 g				
	BiEM				0,086 g			
	BiDipenta					0,086 g		
	BiE						0,055 g	
	BiPenta							0,056 g
Ligando	PMDETA	0,12 g	0,12 g	0,12 g				
	bipy				0,04 g	0,04 g	0,04 g	0,04 g
Agente reductor	Sn-octoato	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g
Inhibidor	Tempol	----	0,01 g	0,01 g	---	---	---	---
Observación ¹⁾	Polimerización después de	4 min ²⁾ 6 min ³⁾	15 min ⁴⁾ 16 min ⁵⁾	aproximadamente 50 min	3 minutos	3,5 min	2,5 min	2,5 min
	generación de calor			claramente	(168°C),	(167°C),	(169°C),	(168°C),
¹⁾ en todos los casos se forma un polímero duro vidrioso-quebradizo ²⁾ polimerización intensa ³⁾ terminada ⁴⁾ generación de calor y formación de gel ⁵⁾ polimerización intensa								

El Ejemplo 3 sirvió como base para la determinación del tiempo de formación de gel y la resistencia a la extracción. Para ello se preparó una mezcla modelo con el cuádruple de cantidad de los componentes indicados en la tabla 1 para el Ejemplo 3 y se determinó el tiempo de formación de gel así como la resistencia a la extracción, como se describe a continuación.

Determinación del tiempo de formación de gel

La determinación del tiempo de formación de gel de las mezclas modelo ocurre con un dispositivo común en el mercado (medidor de tiempo de formación de gel GELNORM ®) a una temperatura de 25°C. Para ello se mezcla n todos los componentes e inmediatamente después de la mezcla se atemperan en el baño de silicona a 25°C y se mide la temperatura de las muestras. La muestra en sí misma se encuentra al respecto en un tubo de ensayo, el cual es colocado para la atemperación en una chaqueta de aire inmersa en un baño de silicona.

Se realiza una gráfica de la generación de calor de la muestra contra el tiempo. La valoración ocurre de acuerdo con DINA16945. El tiempo de formación de gel es el tiempo en el cual se alcanza un aumento de temperatura de 10K, aquí de 25°C a 35°C.

- Tiempo a 35 °C: 22,5 minutos
- Tiempo a pico: 27 minutos
- Temperatura de pico: 183°C

Determinación de la resistencia a la extracción

Se coloca con la mezcla una varilla M8 roscada de acero en un cartucho de acero con diámetro interno y rosca interna de 10mm, profundidad de unión 40 mm, y después de 24 h a temperatura ambiente se extrae hasta que falle en la máquina de prueba de extracción con 3 mm/min y se indican los promedios de valores de 5 mediciones:

- Tensión máxima de unión: 18,9 +/- 0,90 N/mm²
- Desplazamiento por falla: 1,13 +/- 0,08 mm

Mediante los Ejemplos 1 a 3 es evidente que con las mezclas modelo se alcanza una polimerización fuerte y rápida de metacrilatos a temperatura ambiente, la cual puede ser retardada con un inhibidor y todavía aún después de un prolongado tiempo disponible de trabajo (tiempo de formación de gel aproximadamente 22 minutos) da como resultado una buena polimerización (temperatura de pico aproximadamente 180°C) y conduce a propiedades mecánicas notables (tensión de unión aproximadamente 19 N/mm² con sólo pequeño desplazamiento). Esto indica que es posible ajustar de manera focalizada el tiempo de formación de gel en las composiciones de acuerdo con la invención y adaptar a las respectivas necesidades de uso.

Los Ejemplos 1 y 4 a 7 muestran claramente que la polimerización se desencadena bien con diferentes inhibidores a temperatura ambiente.

Ejemplos 8 a 10

Se preparan las mezclas modelo de manera análoga a los Ejemplos 1 a 7, en lo cual se usó el inhibidor en diferentes concentraciones.

Mediante los siguientes Ejemplos se revela que es posible retardar el inicio de la polimerización mediante la adición de un inhibidor adecuado y con ello controlar el tiempo de formación de gel de una mezcla modelo, mediante la cantidad de inhibidor añadido.

Tabla 2: composición de las mezclas modelo de los Ejemplos 8 a 10

Ejemplo		8	9	10
Monómero	BDDMA	12,5 g	12,5 g	12,5 g
	HPMA	16,0 g	16,0 g	16,0 g
Sal de Cu	Etil-hexanoato de Cu(II)	0,10 g	0,10 g	0,10 g
Iniciador	BiBEE	0,06 g	0,06 g	0,06 g
Ligando	PMDTA	0,03 g	0,03 g	0,03 g
Agente reductor	Etil-hexanoato de Sn(II)	0,12 g	0,12 g	0,12 g
Inhibidor	Tempol	---	0,005 g	0,01 g

En el Ejemplo 8 se inició una fuerte polimerización después de 5 minutos y en el Ejemplo 9 después de 11 minutos, mientras la polimerización en el Ejemplo 10 se inhibió muy fuertemente y no se observó polimerización.

Con ello, los Ejemplos 8 a 10 muestran que el inicio de la polimerización puede ser modulado mediante la cantidad de inhibidor y llega a detenerse con mayor concentración de inhibidor.

Ejemplos 11 a 19

5 Se preparan mezclas modelo de manera análoga a los ejemplos 1 a 7, en las que se usaron otros agentes reductores (Ejemplos 11 y 12) o diferentes ligandos (Ejemplos 13 - 19). En la tabla 3 se ven las composiciones.

Tabla 3: composición de las mezclas modelo de los Ejemplos 11, 13 y 14 y las mezclas de resina de acuerdo con la invención de los Ejemplos 12 y 15 a 19

Ejemplo		11	12	13(1)	14	15	16	17	18	19
Monómero	BDDMA	25,0 g	5,3 g	25,0 g	12,5 g	5,25 g	5,25 g	5,25 g	5,25 g	5,25 g
	HPMA		11,4 g		16,0 g	11,4 g	11,4 g	11,4 g	11,4 g	11,4 g
	Prepolímero UMA		17,5 g			17,5 g	17,5 g	17,5 g	17,5 g	17,5 g
Sal de Cu	Etil-hexanoato de Cu(II)	0,10 g	0,1 g	0,10 g	0,10 g	0,10 g	0,10 g	0,10 g	0,10 g	0,10 g
Iniciador	BiBEE	0,06 g	0,06 g	0,35 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g
Ligando	PMDETA Bipy Phen HMTETA Me6TREN TPMA DMbipy	0,03 g	0,025 g	0,12 g	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,059 g	0,075 g	0,048 g
Agente reductor	Fe 7/8 VC6P Octoato de Sn	0,1 g	0,16 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g	0,12 g
Inhibidor	Tempol	---	---	---	---	----	---	---	---	---
Comentario ⁶⁾	Polimerización después de	45 seg	8 min	45 seg	11 min	10 min	7 min	16 min	6,5 min	aproximadamente 1,5 h
	Generación de calor	Fuerte	160°C	Fuerte	172°C	165°C	167°C	159°C	158°C	aproximadamente 130°C
⁶⁾ en todos los casos se forma un polímero duro quebradizo										

10 Los Ejemplos 11 a 19 muestran claramente que las diferentes aminas, como 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, son adecuadas como ligandos para la composición de acuerdo con la invención. Como muestra una comparación del Ejemplo 1 con los ejemplos 14 y 15, puede influirse en el inicio de la polimerización y con ello en el tiempo de formación de gel, también mediante la cantidad de ligando.

Ejemplos 20 a 22

Se fabrican sistemas de dos componentes con relleno inorgánico con las composiciones mostradas en la tabla 4 y se investigan diferentes propiedades de las masas obtenidas.

- 5 Primero se preparan por separado los dos componentes A y B, en lo cual se disuelven primero en la mezcla de monómeros los respectivos componentes del sistema iniciador que se ven en la tabla 4, se incorporan entonces el material de relleno y el aditivo, con lo que se obtienen componentes pastosos fluidos. Mediante buena mezcla de los dos componentes A y B inicia el curado.

Tabla 4: composición de las mezclas modelo de los Ejemplos 20 y 21 y del ejemplo 22 de acuerdo con la invención

Ejemplo			20	21	22
Componente A	Monómero	BDDMA	6,5 g	6,25 g	47 g
		HPMA	8,0 g	8,01 g	100 g
		Prepolímero			155 g
		UMA			
	Sal de Cu	Etilhexanoato de Cu(II)	0,1 g	0,10 g	1,11 g
	Iniciador	BiBEE		0,06 g	3,95 g
Componente B	Ligando	PMDETA		0,025 g	
		2,2'-bipy			0,44 g
	Material de relleno	Millisil W12 ⁷⁾	16,0 g	16,0 g	138 g
		Arena de cuarzo F32 ⁸⁾			288 g
Componente B	Aditivo	Cab-O-Sil TS-720 ⁹⁾	0,9 g	0,9 g	18,7 g
	Monómero	BDDMA	6,5 g	6,0 g	46 g
		HPMA	8,0 g	8,0 g	99,5 g
		Prepolímero			153 g
		UMA			
	Iniciador	BiBEE	0,06 g		
	Ligando	PMDETA	0,03 g		
	Agente reductor	Etilhexanoato de Sn(II)	0,12 g	0,12 g	8,2 g
Componente B	Inhibidor	Tempol			0,01 g
	Material de relleno	Millisil W12	16,0 g	16,0 g	136 g
		Arena de cuarzo F32			285 g
	Aditivo	Cab-O-Sil TS-720	0,9 g	0,9 g	18,5 g
⁷⁾ harina de cuarzo; promedio de tamaño de grano 16 µm ⁸⁾ arena de cuarzo; promedio de tamaño de grano 0,24 mm ⁹⁾ ácido silícico pirógeno amorfo					

- 10 La composición del Ejemplo 20 cura después de aproximadamente 9 minutos, con fuerte generación de calor hasta una masa gris, dura. La composición del Ejemplo 21 cura después de 5 minutos con fuerte generación de calor (144°C).

Para la determinación de diversas propiedades de una composición de resina de reacción de acuerdo con la invención con relleno inorgánico, se empaquetan los componentes del ejemplo 22 en un cartucho doble con la relación de volumen A:B = 3:1 y para las mediciones son aplicadas mediante un mezclador estático común en el mercado.

- 15 Se determinó el tiempo de formación de gel de las masas así obtenidas, de acuerdo con la descripción anterior:
- tiempo a 35 °C: 2,5 minutos

- tiempo al pico: 3,3 minutos

- temperatura de pico: 112°C

Resistencia a la extracción -cartucho de acero

- 5 Se coloca con la masa una varilla M8 roscada de acero en un cartucho de acero con diámetro interno y rosca interna de 10mm, profundidad de unión 40 mm, y después de 24 h a temperatura ambiente se extrae hasta que falle en la máquina de prueba de extracción con 3 mm/min:

- Tensión de unión: 26,3 N/mm²

- Desplazamiento: 0,97 mm

Ensayo de extracción de hormigón

- 10 Se colocan en cada caso 3 barras M12x72 de anclaje en hormigón, en agujeros de perforación secos y limpios con diámetro de 14 mm y después de 24 h de curado, se extraen hasta que fallen y se determinan las siguientes cargas de falla:

- temperatura ambiente : 28,9 +/- 3,2 kN

- -5°C: 10,4 +/- 2,3 kN

- 15 • +40°C: 34,4 +/- 5,8 kN

Ensayo de extracción con adherencia de hormigón

Sobre superficies secas, cortadas de hormigón se adhieren sellos metálicos con diámetro de 50 mm con un espesor de capa de 1 mm de la masa y después de 24 h a temperatura ambiente se determina el valor de extracción con adherencia (valor medio de 2 mediciones):

- 20 • fuerza de extracción con adherencia 1,8 N/mm²

Los Ejemplos 20 a 22 muestran que también en sistemas con relleno, ocurre una polimerización y con ello un curado de la masa a temperatura ambiente. De acuerdo con ello, la composición de resina de reacción de acuerdo con la invención es adecuada para la preparación de adhesivos, masas para clavijas, masas moldeadas y similares libres de peróxidos, que pueden curar por radicales.

25

REIVINDICACIONES

1. Sistema de dos o más componentes que comprende una composición de resina de reacción con un componente de resina, el cual contiene un compuesto que puede formar polímeros por radicales, y un sistema iniciador que contiene un éster de ácido α -halogenocarboxílico y un sistema catalizador el cual comprende una sal de cobre (I) y al menos un ligando que contiene nitrógeno.

2. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster de ácido α -halogenocarboxílico es elegido de entre compuestos de la fórmula general (I):



en la cual

X es cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro o bromo, de modo particular preferiblemente bromo;

R^1 representa un grupo alquilo C1-C20 de cadena recta o ramificada, dado el caso sustituido o un grupo arilo; o

representa el radical de un alcohol trivalente, acilado, ramificado, representa el radical de un alcohol tetravalente completa o parcialmente acilado, lineal o ramificado, representa el radical de un alcohol lineal penta o hexavalente total o parcialmente acilado, representa el radical de una aldosa C4-C6 o cetosa C4-C6 total o parcialmente acilada, lineal o cíclica o representa el radical de un disacárido parcial o totalmente acilado, e isómeros de estos compuestos;

R^2 y R^3 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo alquilo C1-C20, un grupo cicloalquilo C3-C8, grupos alqueno o alquino C2-C20, grupos oxirano, grupos glicidilo, grupos arilo, grupos heterocíclico, grupos aralquilo, grupos aralqueno.

3. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el éster de ácido α -halogenocarboxílico es un alquil C1-C6 éster de un ácido α -halo-C1-C6-carboxílico.

4. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el ácido α -halo-C1-C6-carboxílico es un ácido α -bromo-C1-C6-carboxílico.

5. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal de cobre (I) es formada in-situ a partir de una sal de cobre (II) y un agente reductor.

6. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la sal de cobre (II) y el agente reductor están separados uno de otro, para inhibir la reacción.

7. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal de cobre (II) es soluble en solventes orgánicos.

8. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal de cobre (II) es elegida de entre el grupo que consiste en $\text{Cu(II)(PF}_6)_2$, CuX_2 , con X = Cl, Br, I, Cu(OTf)_2 y $\text{Cu(II)-carboxilatos}$.

9. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente reductor es elegido de entre el grupo que consiste en ácido ascórbico y sus derivados, carboxilatos de estaño (II) así como agentes reductores fenólicos.

10. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el ligando que contiene nitrógeno tiene dos o más átomos de nitrógeno y puede formar un complejo de quelato con cobre (I).

11. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el ligando que contiene nitrógeno es elegido de entre compuestos de amino con por lo menos dos grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios o compuestos de amino con por lo menos dos átomos heterocíclicos de nitrógeno.

12. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, en el que el ligando que contiene nitrógeno está presente en exceso.

13. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto que puede formar polímeros por radicales es una resina insaturada de poliéster, una resina de viniléster y/o una resina de vinilésteruretano.

14. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto que puede formar polímeros por radicales es una resina funcionalizada con (met)acrilato y el éster de ácido α -halogenocarboxílico es un éster de ácido α -halogenocarboxílico del ácido isobutanoico o ácido propanoico.
- 5 15. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición contiene además un inhibidor no fenólico.
16. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el inhibidor no fenólico es un radical N-oxilo.
17. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente de resina comprende además por lo menos un diluyente de reactivos.
- 10 18. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición contiene además agregados inorgánicos.
19. Sistema de dos o más componentes de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el agregado inorgánico es un aditivo y/o un material de relleno.
- 15 20. Sistema de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que en un primer componente está presente la sal de cobre (II) y el ligando que contiene nitrógeno y en un segundo componente está presente el éster de ácido α -halogenocarboxílico y el agente reductor, el compuesto que puede formar polímeros por radicales y el inhibidor están distribuidos en los dos componentes y los dos componentes están separados uno de otro de modo que se inhibe la reacción.
- 20 21. Sistema de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la composición de resina de reacción comprende además por lo menos un diluyente de reactivos y/o agregado inorgánico, que están presentes en uno o en ambos componentes.
22. Uso de un sistema de dos o más componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, para propósitos de construcción.