



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 769**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03292798 .0**
86 Fecha de presentación : **07.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1424378**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2004**

54 Título: **Composiciones adhesivas curables que contienen acrilato multifuncional reactivo.**

30 Prioridad: **08.11.2002 US 425099 P**
08.11.2002 US 425091 P
06.10.2003 US 679806

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Illinois Tool Works, Inc.**
3600 West Lake Avenue
Glenview, Cook County, Illinois 60025, US

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

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

ES 2 301 769 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones adhesivas curables que contienen acrilato multifuncional reactivo.

5 **Solicitudes relacionadas**

El documento EP 1 424 379 está pendiente ante la Oficina Europea de Patentes y se refiere a un contenido similar.

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a composiciones adhesivas especialmente bien adaptadas para su uso en el anclaje de materiales en o a hormigón o productos de albañilería, y a métodos de anclaje. Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones adhesivas curables que comprenden compuesto(s) que contiene(n) vinilo polimerizable y compuesto(s) de acrilato multifuncional reactivo, a métodos para unir usando tales composiciones y a las estructuras unidas producidas usando tales composiciones o métodos.

Antecedentes de la invención

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

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

40 Muchas de las composiciones adhesivas curables usadas actualmente en la industria, y en particular en el campo del anclaje en o a hormigón, roca y materiales similares, se basan en compuestos que se polimerizan o se curan mediante polimerización por adición de monómeros, oligómeros, prepolímeros y compuestos similares que tienen al menos una insaturación etilénica en la molécula y por tanto experimentan curado por polimerización por adición de vinilo. Por ejemplo, muchas composiciones adhesivas basadas en resina epoxídica y material acrílico se curan mediante este mecanismo de esta manera.

Aunque las composiciones adhesivas curables que se han usado hasta ahora como composiciones de anclaje han actuado con un cierto grado de éxito, los solicitantes han llegado a apreciar que una mejora inesperada y espectacular en el rendimiento no sólo es deseable sino posible.

50 **Sumario**

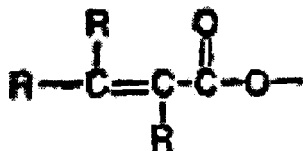
La presente invención se refiere a

55 una composición adhesiva curable para el anclaje de materiales en o a hormigón o productos de albañilería, que comprende:

- a. un compuesto de éster vinílico polimerizable;
- 60 b. un monómero etilénicamente insaturado reactivo con dicho éster vinílico polimerizable,
- c. desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso de acrilato multifuncional reactivo;
- 65 d. catalizador de curado; y
- e. activador.

ES 2 301 769 T3

Tal como se usa en el presente documento la expresión “acrilato multifuncional reactivo” se refiere a “compuestos que tienen al menos dos funcionalidades acrilato que son reactivas”, en las condiciones usadas para curar el adhesivo, con al menos uno de los compuestos implicados en la reacción de curado o formados mediante la reacción de curado. Tal como se usa en el presente documento, la expresión “funcionalidad acrilato” se refiere a un grupo funcional que



en la que R puede ser cualquier grupo que no interfiere sustancialmente con o impide la reacción del compuesto de acrilato multifuncional con la resina polimerizable. En realizaciones preferidas, R es independientemente H o un alquilo, arilo, oxialquilo, arilalquilo u oxialquilarilo sustituido o no sustituido. En realizaciones sumamente preferidas, cada R es H.

La composición del caso presente se distingue con respecto a las enseñanzas del documento US 2002/010 282 que corresponde al documento US-A-2003181571, por el hecho de que incluye, como polímero, éster vinílico, mientras que el documento US' 282 hace uso de acrilato.

Más generalmente, la resina del documento US'282 es copolímero + monómero de éster de acrilato de alquilo o monómeros de ácido metacrílico y éster de acrilato de alquilo, mientras que la resina del caso presente es compuesto de éster vinílico polimerizable + monómero etilénicamente insaturado + acrilato multifuncional.

Gracias a eso, la composición de la presente invención muestra extracción elevada a temperatura elevada.

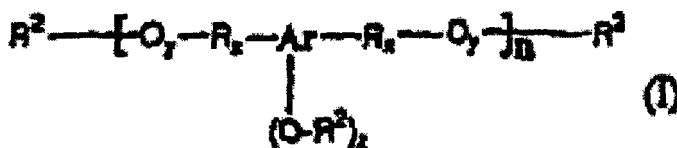
También debe señalarse que una composición muy similar a la del caso presente ha sido el objeto de la solicitud paralela EP 03 292 799.0 (documento EP-A-1 424 379) que reivindica las prioridades de los mismos días.

En particular, la presente invención realiza las reivindicaciones 2-7.

Los solicitantes han encontrado que pueden lograrse resultados excepcionales según la presente invención mediante el uso del presente acrilato multifuncional reactivo con resinas polimerizables que comprenden, y preferiblemente que consisten esencialmente en, compuestos de éster vinílico polimerizable seleccionados en combinación con un diluyente reactivo seleccionado para los compuestos de éster vinílico polimerizable. Además, los solicitantes han descubierto que es posible un rendimiento inesperadamente superior cuando los compuestos de éster vinílico polimerizable están presentes en las composiciones adhesivas en cantidades de desde el 10% en peso hasta el 30% en peso, e incluso más preferiblemente de desde el 10% en peso hasta el 25% en peso, particularmente cuando tales cantidades se usan en combinación con un diluyente reactivo sustancialmente libre de estireno, preferiblemente viniltolueno, en una razón en peso de éster vinílico:diluyente reactivo de desde 0,8 hasta 3, e incluso más preferiblemente de desde 0,8 hasta 1,5. Además, los solicitantes han encontrado que generalmente se logran resultados inesperadamente superiores cuando los compuestos de éster vinílico polimerizable están presentes en las composiciones adhesivas en cantidades de desde 70 pbwa hasta 95 pbwa, e incluso más preferiblemente de 85 pbwa a 95 pbwa, en las que el término “pbwa” significa partes en peso basadas en los componentes activos, tal como se define más particularmente a continuación en el presente documento.

Un aspecto de la presente invención proporciona una composición adhesiva que comprende éster vinílico polimerizable que comprende una o más unidades de repetición y al menos un carboxilato de vinilo terminal, preferiblemente un carboxilato de vinilo C₃-C₆, donde la razón del número de unidades de repetición con respecto al número de unidades de carboxilato de vinilo terminal es, en promedio en la composición, de desde 0,4 hasta 2,0.

Otro aspecto de la presente invención proporciona composiciones adhesivas que están especialmente bien adaptadas para el anclaje de materiales en o a hormigón o productos de albañilería, que comprende, en combinación con acrilato multifuncional reactivo, un éster vinílico polimerizable correspondiente a la fórmula (I) siguiente,



en la que

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

ES 2 301 769 T3

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

R^2 es independientemente H, radical carboxilato de vinilo sustituido o no sustituido, radical éster epoxídico sustituido o no sustituido, o R,

para cada R_x , x es independientemente 0 ó 1,

para cada O_y , y es independientemente 0 ó 1,

para cada $(O-R^2)_z$, z es independientemente de 0 a 4, siempre que al menos un y no debe ser cero si z es cero, y n es desde 1 hasta 5.

Un importante aspecto de ciertas realizaciones de este aspecto de la presente invención reside en la formulación del adhesivo para incluir los compuestos de éster vinílico polimerizable de fórmula 1 tales que la razón de 0 con respecto al número de grupos R^2 de carboxilato de vinilo es, en promedio para la composición, de desde 0,4 hasta 2,0, más preferiblemente de desde 0,4 hasta 0,7 e incluso más preferiblemente de desde 0,4 hasta 0,5.

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

En otro aspecto de la presente invención, la presente composición comprende éster vinílico polimerizable que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de desde 80°C hasta 130°C, y más preferiblemente de desde 90°C hasta 110°C. Las composiciones preferidas tienen también una temperatura de difracción térmica (HDT) de desde 90°C hasta 130°C y más preferiblemente de desde 100°C hasta 120°C. En ciertas realizaciones preferidas, el éster vinílico tiene una temperatura de transición vítrea de 130°C y una temperatura de difracción térmica (HDT) de aproximadamente 130°C.

Opcional pero preferiblemente las presentes composiciones también incluyen un catalizador de curado, activador y carga.

Un aspecto importante de la presente invención es la provisión de composiciones adhesivas que producen excelente fuerza de unión, particularmente a temperaturas relativamente elevadas. En realizaciones preferidas, las presentes composiciones adhesivas alcanzan un rendimiento de extracción en una hora a una temperatura de 23°C de al menos 70 KN, y a 24 horas a una temperatura de 23°C de al menos aproximadamente 80 KN, y después de 24 horas a 80°C tiene una fuerza de extracción medida a una temperatura de 80°C de al menos 50, midiéndose la fuerza de extracción tal como en los ejemplos del presente documento.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención proporciona composiciones adhesivas, y más particularmente composiciones y métodos para el anclaje de materiales en o a hormigón o productos de albañilería. Los materiales que van a anclarse en o a hormigón o productos de albañilería incluyen objetos metálicos, tales como pernos de acero, cerámica, otros objetos de hormigón o productos de albañilería, plásticos, vidrios y maderas.

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

Tal como se mencionó anteriormente, uno de los componentes activos importantes de la presente invención es el acrilato multifuncional reactivo. Se contempla que numerosos compuestos pueden adaptarse para su uso como el acrilato multifuncional reactivo de la presente invención, y todos los compuestos de este tipo son útiles dentro del amplio alcance de la presente invención. En realizaciones sumamente preferidas, el acrilato multifuncional reactivo es al menos trifuncional, y en ciertas realizaciones al menos tetrafuncional, y en otras ciertas realizaciones al menos pentafuncional. Por supuesto, el acrilato multifuncional reactivo de la presente invención puede comprender una combinación de dos o más compuestos de acrilato multifuncional, teniendo cada uno independientemente los mismos o diferentes niveles de funcionalidad. Un acrilato trifuncional preferido es trimetilolpropano, que se vende con la denominación comercial SR-351 por Sartomer Company de Exton, PA, EE.UU. Un acrilato pentafuncional preferido es tetraacrilato de dipentaeritritol, que se vende con la denominación comercial SR-399 por Sartomer Company de Exton, PA, EE.UU.

ES 2 301 769 T3

Aunque los solicitantes no pretenden limitarse por ni a ninguna teoría de funcionamiento particular, se cree que los acrilatos multifuncionales reactivos de la presente invención actúan para proporcionar sitios de reticulación numerosos y eficaces para la composición adhesiva mientras se cura, mejorando así la densidad y otras propiedades físicas del adhesivo curado, tales como fuerza de extracción y resistencia al fuego.

5 La cantidad relativa de acrilato multifuncional reactivo incluida en las presentes composiciones puede variar ampliamente dependiendo de numerosos factores, tales como por ejemplo la funcionalidad del compuesto, y los otros componentes de la composición. No obstante, las realizaciones preferidas de las presentes composiciones adhesivas comprenden desde el 1 por ciento en peso (% en peso) hasta el 40% en peso de acrilato multifuncional reactivo, más preferiblemente desde el 3% en peso hasta el 30% en peso, e incluso más preferiblemente desde el 5% en peso hasta el 10% en peso. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 5 pbwa hasta 30 pbwa de acrilato multifuncional reactivo, más preferiblemente desde 10 pbwa hasta 30 pbwa, e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 10 pbwa hasta 25 pbwa. Tal como se usa en el presente documento, la denominación “pbwa” significa partes en peso basadas en los componentes activos totales en la composición adhesiva. Además, a menos que se indique específicamente de otro modo lo contrario, los porcentajes en peso y pbwa de los componentes en las presentes composiciones adhesivas tal como se especifica en el presente documento se refieren a la composición después de haberse formulado para su uso en unión. Por tanto, para composiciones de dos partes del tipo descrito a continuación en el presente documento, los valores de pbwa y porcentajes se refieren a la composición adhesiva basándose en la combinación de las partes A y B de tales composiciones.

20 Además en cuanto a componentes activos, las presentes composiciones comprenden al menos un compuesto polimerizable, preferiblemente en forma de una resina. Aunque el resto de esta memoria descriptiva se referirá a composiciones basadas en resinas de éster vinílico, se apreciará por los expertos en la técnica que las descripciones contenidas en el presente documento con respecto a las resinas de éster vinílico pueden adaptarse para su uso en relación con otros tipos de resinas.

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

35 Se contempla que las proporciones relativas de los componentes incluidos en las presentes composiciones pueden variar ampliamente dependiendo de numerosos factores, tales como por ejemplo el entorno de uso contemplado, la resistencia deseada de la unión que va a formarse, los materiales particulares que van a unirse y otros factores. No obstante, los aspectos preferidos de las presentes composiciones adhesivas comprenden desde el 5 por ciento en peso (% en peso) hasta el 50% en peso de compuesto de éster vinílico polimerizable, más preferiblemente desde aproximadamente el 10% en peso hasta el 40% en peso e incluso más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 30% en peso. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 20 pbwa hasta 65 pbwa de compuesto de éster vinílico polimerizable, más preferiblemente desde 25 pbwa hasta 60 pbwa e incluso más preferiblemente desde 30 pbwa hasta 60 pbwa.

45 Tal como se describió anteriormente, las presentes composiciones contienen preferiblemente compuesto de éster vinílico polimerizable en forma de resina de éster vinílico que incluye diluyente reactivo. Aunque las cantidades relativas de diluyente reactivo de éster vinílico pueden variar ampliamente dentro del alcance del presente documento, generalmente se prefiere que la resina de éster vinílico comprenda desde el 35% en peso hasta el 65% en peso, basándose en el peso total de la resina, del diluyente reactivo, consistiendo preferiblemente el resto esencialmente en compuesto de éster vinílico polimerizable. En tales realizaciones, se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde el 20 por ciento en peso (% en peso) hasta el 70% en peso de resina de éster vinílico, más preferiblemente desde aproximadamente el 30% en peso hasta el 50% en peso e incluso más preferiblemente desde el 35% en peso hasta el 45% en peso de dicha resina. También se prefiere que las presentes composiciones adhesivas comprendan desde 70 pbwa hasta 98 pbwa de dichas resinas, más preferiblemente desde 75 pbwa hasta 95 pbwa e incluso más preferiblemente desde 85 pbwa hasta 95 pbwa de tales resinas.

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

65 En métodos de dispensación preferidos, la composición de anclaje se forma mezclando una primera composición (a veces denominada en el presente documento como parte “A”) que contiene la resina, y que puede contener un inhibidor para evitar la polimerización prematura, pero que no incluye ninguna cantidad sustancial de catalizador de

ES 2 301 769 T3

curado y una segunda composición (a veces denominada en el presente documento como parte "B") que contiene el catalizador y que permanece separada de la parte A hasta el momento de su uso. Normalmente, el mezclado de la parte A y la parte B se produce inmediatamente antes de usar la composición de anclaje. Por ejemplo, cuando se dispensa la composición de anclaje usando una pistola de dispensación, la primera composición y la segunda composición, que
5 están contenidas en cartuchos separados de la pistola de dispensación, pueden mezclarse a medida que se expulsan de los cartuchos y se aplican o bien al hormigón o productos de albañilería, o bien al material que va a anclarse al hormigón o productos de albañilería, o bien a ambos. De manera similar, cuando la composición de anclaje se dispensa usando una cápsula de vidrio, normalmente la cápsula está compuesta por dos cámaras que contienen la primera composición y la segunda composición, respectivamente. Cuando se aplasta la cápsula de vidrio, se aplastan
10 las dos cámaras y se permite que se mezclen los contenidos, formando la composición de anclaje. Para realizaciones en las que la composición de anclaje se dispersa a granel, la parte A y la parte B pueden estar almacenadas en recipientes a granel separados y combinarse mediante el bombeo con mezclado a la razón apropiada para preparar la composición de anclaje.

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

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

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

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

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

40 *El compuesto de éster vinílico polimerizable*

Se contempla que los métodos conocidos para la formación de compuestos y resinas de éster vinílico polimerizable pueden adaptarse en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento para formar compuestos y resinas según la presente invención, y se considera que todos los materiales de este tipo están dentro del alcance del presente
45 documento. En realizaciones preferidas, el éster vinílico polimerizable de la presente invención se forma mediante la reacción de un compuesto epoxídico con un ácido carboxílico, anhídrido o alcohol etilénicamente insaturado, habitualmente con el uso de un inhibidor de la polimerización para evitar que la resina de éster vinílico gelifique. En vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento, se cree que la resina de éster vinílico según la presente invención puede prepararse mediante cualquiera de los métodos dados a conocer en cualquiera de las siguientes patentes: patentes estadounidenses número 3.256.226 concedida a Fekete y *Cols.* y número 3.317.465 concedida a Doyle y *Cols.*, ambas cedidas a H. H. Robertson Co.; número 3.345.401 concedida a May; número 3.373.221 concedida a May; número 3.377.406 concedida a Newey; y número 3.432.478 concedida a May, todas cedidas a Shell Oil Co.; número 3.548.030 concedida a Jernigan; y número 3.564.074 concedida a Swisher y *Cols.*, ambas cedidas a Dow Chemical Co.; número 3.634.542 concedida a Dowd y *Cols.*; y número 3.637.618 concedida a May, ambas cedidas a Shell Oil
50 Co.

Preferiblemente, el éster epoxivinílico se prepara haciendo reaccionar el poliepóxido y el ácido o derivado del mismo en cantidades apropiadas, generalmente con calentamiento y en presencia de un catalizador, tal como una sal de cromo trivalente, tal como por ejemplo CrCl_3 ; o una fosfina; sal de álcali, onio; o una amina terciaria, por ejemplo, tris(N,N-dimetilaminometilfenol). Opcionalmente, la resina de éster epoxivinílico puede formarse en presencia de un monómero vinílico, no resinoso, preferiblemente que no incluye estireno y preferiblemente que incluye viniltolueno. El producto resultante que es una combinación del éster vinílico polimerizable y diluyente reactivo constituirá, en tal caso, lo que se denomina en el presente documento "resina de éster vinílico" y más específicamente una "resina de éster epoxivinílico".
55

Ejemplos de compuestos epoxídicos que pueden usarse en tales reacciones de formación incluyen, pero no se limitan a, aquellos que se encuentran en resinas epoxídicas de tipo bisfenólico, resinas de tipo epoxi-novolaca, resinas epoxídicas de tipo amina, resinas epoxídicas copolimerizadas, resinas epoxídicas multifuncionales y similares. Prefe-

ES 2 301 769 T3

riblemente, la resina epoxídica usada para formar el presente éster vinílico polimerizable tiene aproximadamente de 2 a aproximadamente 3 de un número promedio de grupos epoxi en la molécula.

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

También pueden usarse compuestos de resina de tipo epoxi-novolaca, y tales resinas se muestran a modo de ejemplo por la novolaca fenólica, novolaca cresólica, resinas epoxídicas alifáticas, alicíclicas y monocíclicas.

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

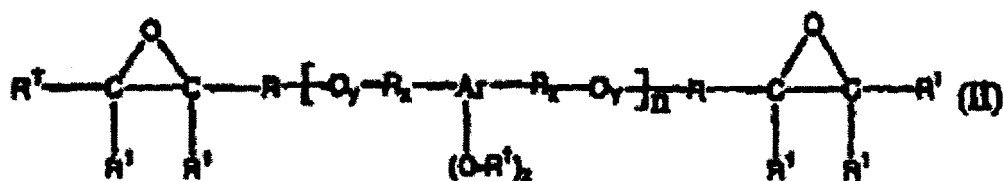
También pueden usarse compuestos de resina epoxídica de tipo alicíclico, y tales compuestos de resina incluyen, entre otros, diepoxiacetal alicíclico, dióxido de dicitlopentadieno y dióxido de vinilciclohexeno y similares, que tienen 2 grupos epoxi en la molécula. Tales compuestos de resina epoxídica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

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

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

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

En realizaciones preferidas, el compuesto epoxídico usado para formar el éster vinílico polimerizable de la presente invención corresponde a la fórmula (II) a continuación:



en la que

Ar es arilo sustituido o no sustituido,

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

R¹ es independientemente H o R,

para cada R_x, x es independientemente 0 ó 1,

para cada O_y, y es independientemente 0 ó 1,

para cada (O-R²)_z, z es independientemente de 0 a 4,

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

n es desde 1 hasta 5.

Ejemplos de ácidos vinilcarboxílicos y compuestos relacionados que pueden usarse en la formación de los presentes ésteres vinílicos polimerizables incluyen ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido fumárico, ácido maleico y anhídrido maleico, (met)acrilatos insaturados tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato

ES 2 301 769 T3

de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dodecilo y similares, nitrilos tales como (met)acrilonitrilo, amidas tales como (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, diacetona(met)acrilamida y dietilaminoetil(met)acrilamida. Para ciertas realizaciones, se prefiere el ácido metacrílico. Ejemplos de alcoholes que tienen un grupo insaturado incluyen, entre otros, semiésteres derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados y/o alcoholes insaturados tales como acrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, tri(met)acrilato de pentaeritrol y di(met)acrilato de glicerina. Preferiblemente, el ácido o compuesto insaturado relacionado es uno en el que el grupo vinilo reactivo es un grupo terminal.

Con respecto a la reactividad, rendimiento de flujo y miscibilidad de la resina de éster vinílico polimerizable, generalmente se prefiere que las resinas de éster vinílico de la presente invención tengan un índice de éster de desde 0 hasta 25 mg de KOH/g de resina y que, cuando está disponible en forma de una disolución del 50 al 70% de monómero diluyente reactivo, tengan una viscosidad de desde 50 hasta 2000 mPa s a 23°C.

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

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



en la que

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

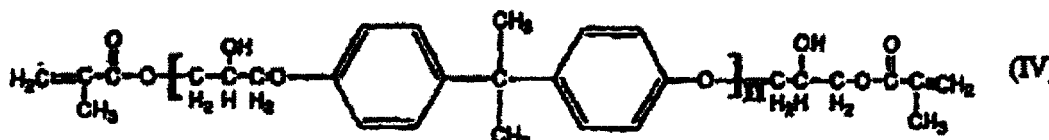
R es independientemente un radical divalente sustituido o no sustituido derivado de alquilo o arilalquilo,

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

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

n es desde 1 hasta 5.

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



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

El diluyente reactivo

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

ES 2 301 769 T3

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

Inhibidor

Los expertos en la técnica conocen inhibidores, y particularmente inhibidores de radicales libres. Un inhibidor de radicales libres preferido es hidroquinona. Otros inhibidores de radicales libres adecuados incluyen, pero no se limitan a, trimetilhidroquinona, monometil éter de hidroquinona, t-butilcatecol y naftoquinona. También se contempla que puede emplearse más de un inhibidor de radicales libres en la composición de anclaje. El inhibidor de la polimerización comprende preferiblemente, más preferiblemente comprende en proporción mayoritaria, e incluso más preferiblemente consiste esencialmente en hidroquinona. Por supuesto, puede usarse otro inhibidor solo o en combinación con hidroquinona, tal como por ejemplo, parabenzoquinona, metilhidroquinona, catecol y similares que se emplean convencionalmente como inhibidores de la polimerización.

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

Iniciador

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

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

Agentes tixotrópicos

La presente composición de anclaje también puede comprender un agente tixotrópico. El agente tixotrópico preferido de la presente invención hace que la composición se vuelva más fluida, es decir, menos viscosa, cuando se agita, remueve o mezcla o se somete de otro modo a tales fuerzas de cizallamiento. Resulta útil incluir un agente tixotrópico en la composición de anclaje para garantizar que la composición tiene la viscosidad deseada durante la aplicación y después de aplicar la composición. Además, puede añadirse un agente tixotrópico a una composición de anclaje para evitar la sedimentación de otros componentes sólidos de la composición y aumentar la viscosidad de la composición. El agente tixotrópico también facilita dispensar la composición dado que cuando se aplica una fuerza de cizallamiento, por ejemplo, expulsión de la composición de una pistola de dispensación, el agente tixotrópico hace que la composición resultante sea menos viscosa, y por tanto más fácil de expulsar de los cartuchos de la pistola de dispensación. El agente tixotrópico puede encontrarse en la composición de anclaje en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5% en peso hasta el 10% en peso, y más preferiblemente de desde el 1% en peso hasta el 5% en peso. Normalmente no se necesita el uso de agente tixotrópico cuando se dispensa la composición de anclaje usando una cápsula de vidrio. Un ejemplo de agente tixotrópico preferido adecuado es sílice pirogénica. También se contemplan las diversas sílices preparadas mediante los diversos métodos conocidos en la técnica, incluyendo la pirolisis de tetracloruro de silicio y la precipitación. Otros agentes tixotrópicos adecuados incluyen las diversas organoarcillas y diversas fibras. En algunas composiciones de anclaje, el agente tixotrópico también puede considerarse una carga. Un agente tixotrópico de sílice adecuado es Aerosil. RTM. R202, que puede obtenerse de Degussa Corporation de Ridgefield Park, N.J. También se contempla que puede usarse más de un agente tixotrópico en la composición de anclaje.

Cargas

La composición de anclaje de la presente invención también comprende preferiblemente una o más cargas. Normalmente se añaden cargas a composiciones por diversos motivos, incluyendo reducir la contracción de la composición que puede producirse durante la polimerización y reducir el coste de la composición, ya que las cargas sustituyen una parte de componentes más caros de la composición de anclaje. La carga también puede proporcionar una fuerza

ES 2 301 769 T3

de unión mejorada de la composición de anclaje cuando se polimeriza y ayudar a evitar la sedimentación de otros materiales particulados en la composición. Generalmente, la carga es un compuesto particulado inerte, inorgánico, sólido. Por inerte se entiende que la carga no interacciona de manera perjudicial con ningún otro componente de la composición. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, vidrio triturado, perlas de vidrio, cuarzo, sílice, caliza, alúmina, diversas arcillas, tierra de diatomeas y otros materiales tales como mica, sílex en polvo, criolita, alúmina trihidratada, talco, arena, pirofilita, blanco fijo, polímeros granulados tales como polietileno, perlas huecas de vidrio y polímero, óxido de zinc, novaculita, sulfato de calcio y mezclas de los mismos. Cargas preferidas son cuarzo, vidrio y sílice. Las cargas pueden tratarse con agentes de acoplamiento para mejorar la unión a la matriz de polímero. Ejemplos de agentes de acoplamiento que pueden usarse para tratar las cargas son silanos, titanatos y zirconatos.

Preferiblemente, las presentes composiciones contienen cargas en una cantidad de desde el 10% hasta el 80% en peso de la composición, más preferiblemente de desde el 20% en peso hasta el 70% en peso e incluso más preferiblemente de desde el 30% en peso hasta el 50% en peso.

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

Otros aditivos

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

Adhesivos en dos componentes preferidos

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

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

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

Ejemplos

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

Protocolos experimentales

Preparación de composiciones de anclaje en dos partes

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

ES 2 301 769 T3

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

Rendimiento de extracción

5

Se usa un bloque de hormigón de peso medio de aproximadamente 0,1 X 0,2 X 0,4 m (4" X 8" X 16") sustancialmente libre de humedad superficial. Normalmente, se realizan cinco pruebas de extracción repetidas para cada composición adhesiva sometida a prueba. En primer lugar, se perforan tres agujeros a igual distancia entre sí de 110 mm de profundidad y aproximadamente 14 mm de ancho en el lado de 0,2 X 0,4 m (8" X 16") del bloque de hormigón. Después, se limpian los agujeros con un cepillo, con aire comprimido y a vacío. Se inyecta una composición adhesiva en los agujeros perforados y se inserta una varilla de acero inoxidable de tipo 304 de 8 roscas de 2,5 mm por cm X 1,2 cm (20 roscas de 1/4" por pulgada X 12 mm) en el agujero que contiene adhesivo con un movimiento de giro. El tiempo hasta la prueba de extracción (también denominado tiempo de curado) está en el intervalo de 0,5 horas a 72 horas, según se indica. Entonces se conectó la varilla de acero inoxidable a una máquina universal de ensayos Instron, modelo TTC, Instron Corporation, Canton, Mass., y se extrajeron las varillas a 5 mm (0,2")/minuto hasta el fallo. Entonces se registró la carga máxima y el tipo de fallo. Preferiblemente, en una composición de anclaje aceptable, el rendimiento de extracción en una hora a una temperatura de 30°C es de al menos 55 KN, a 24 horas a una temperatura de 30°C es de al menos 65 KN y después de 24 horas a 80°C tal como se mide a una temperatura de 80°C es de al menos 45 KN. Lo más preferiblemente, el material que se ha anclado al hormigón o productos de albañilería, o el propio hormigón o productos de albañilería, falla antes que la composición adhesiva. Tal como puede observarse a partir de los siguientes ejemplos, las composiciones de la presente invención pueden lograr un rendimiento de extracción en una hora a una temperatura de 23°C de al menos 75 KN (es decir, 80 KN), a 24 horas a una temperatura de 23°C de al menos 90 KN (es decir, 94 KN) y después de 24 horas se mide a una temperatura de 80°C de al menos 60 KN (es decir, 62 KN).

25

Ejemplo comparativo

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

- Adhesivo - HY-150
- Extracción, 1 h (KN) - 53
- Extracción, 24 h (KN) - 61,8
- Extracción, 80°C (KN) - 41,6
- Tiempo de gelificación, min. (Trombomat) - 9
- Bombeabilidad - buena

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 301 769 T3

Ejemplo 1

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

Parte A

<u>COMPONENTE</u>	<u>% en peso</u>		<u>en pbwa</u>
	<u>en la parte</u>		
	<u>A</u>	<u>en A + B</u>	
Resina de éster vinílico*	33,08	30,07	69,29
Inhibidor (hidroquinona)	0,03	0,03	0,06
Iniciador (Pergaquick A-150)	0,37	0,34	0,78
Agente tixotrópico (Aerosil R202)	2,70	2,45	0
Carga (arena)	54,52	49,56	0
Acrilato (SR-351)	9,31	8,46	19,5

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

Parte B

<u>COMPONENTE</u>	<u>% en peso</u>		<u>en pbwa</u>
	<u>en la parte</u>		
	<u>B</u>	<u>en A + B</u>	
Catalizador (Cadox 40 E)	49,51	4,50	10,37
Agente tixotrópico (Tixogel VZ)	1,99	0,18	0
Carga (arena)	47,52	4,32	0
Pigmento (TiO ₂)	0,99	0,09	0

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

Extracción, 1 h (KN) - 80,5

Extracción, 24 h (KN) - 94,5

ES 2 301 769 T3

Extracción, 80°C (KN) - 61,9

Tiempo de gelificación, min. (Trombomat) - 7

5 Bombeabilidad - buena

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

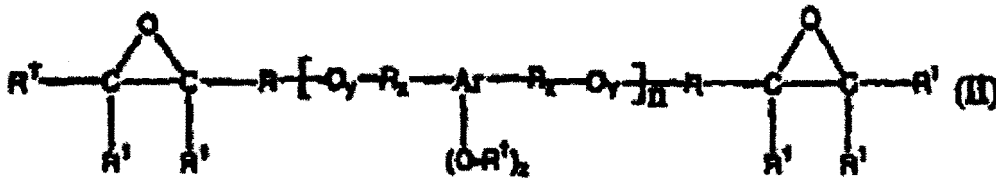
REIVINDICACIONES

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

- a. un compuesto de éster vinílico polimerizable;
- b. un monómero etilénicamente insaturado reactivo con dicho éster vinílico polimerizable,
- c. desde el 5% en peso hasta el 10% en peso de acrilato multifuncional reactivo;
- d. catalizador de curado; y
- e. activador.

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

3. Composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que dicho éster vinílico polimerizable comprende el producto de reacción de un compuesto epoxídico y un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado, correspondiendo dicho compuesto epoxídico a la fórmula (II)



en la que

Ar es arilo sustituido o no sustituido,

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

R¹ es independientemente H o R,

para cada R₁, X es independientemente 0 ó 1,

para cada O_y, y es independientemente 0 ó 1,

para cada (O-R²)_z, z es independientemente de 0 a 4,

x, y y z son cada uno independientemente de 0 a 5 siempre que x e y no pueden ser ambos cero, y n es desde 1 hasta 5.

4. Composición adhesiva según una de la reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho monómero etilénicamente insaturado comprende viniltolueno.

5. Composición adhesiva según la reivindicación 4, en la que la razón en peso de éster vinílico con respecto a dicho diluyente reactivo es de desde 0,8 hasta 3.

6. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que dicho acrilato multifuncional reactivo comprende una proporción mayoritaria de acrilato que es al menos trifuncional.

7. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que dicho acrilato multifuncional reactivo comprende acrilato que es al menos tetrafuncional.