

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 193**

51 Int. Cl.:

C08G 59/68 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2019 PCT/EP2019/073941**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2020 WO20058018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2019 E 19765480 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3853286**

54 Título: **Uso de sales como acelerantes en una masa de resina de epóxido, para la fijación química**

30 Prioridad:

19.09.2018 EP 18195409

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

30.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEHRENS, NICOLE;
BORNSCHLEGL, ALEXANDER y
PFEIL, ARMIN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 980 193 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

Uso de sales como acelerantes en una masa de resina de epóxido, para la fijación química

La invención se refiere al uso de al menos una sal (S) elegida de entre el grupo consistente en sales del ácido nítrico, sales del ácido nitroso, sales de los halógenos y sales del ácido trifluorometanosulfónico como acelerantes en una masa de resina de epóxido, para la fijación química. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fijación química de elementos de construcción y agentes de anclaje, como varillas de anclaje, pernos de anclaje, varillas roscadas, casquillos roscados, hierro para hormigón, tornillos y similares, en agujeros de perforación en diferentes sustratos.

Las masas para mortero de varios componentes a base de resinas de epóxido durables y agentes de curado de amina son conocidas desde hace tiempo y son usadas como adhesivos, masas de relleno para llenar fisuras y espigas químicas para fijar elementos de construcción, como varillas de anclaje, varillas de refuerzo y tornillos en agujeros de perforación de diferentes sustratos, véase por ejemplo el documento WO 2015/049229 A1.

Para la aplicación en sitios de trabajo al exterior, las masas de mortero tienen que por un lado poder ser manipuladas bien en un amplio intervalo de temperatura y por otro lado deberían mostrar sólo un bajo deslizamiento a elevadas temperaturas. Simultáneamente, las masas de mortero deberían tener una duración prolongada de procesamiento y curar rápidamente y de modo completo en un amplio intervalo de temperatura, en donde las masas de mortero curadas deberían alcanzar también con agujeros de perforación y elevadas temperaturas, elevados valores de carga máxima y deberían exhibir una buena estabilidad frente a la deformación en caliente.

Estos perfiles de propiedades no se satisfacen de manera simple. De este modo, con masas de mortero convencionales es usual que para alcanzar una buena facilidad de manipulación, se suministre una elevada proporción de componentes de baja viscosidad, una baja proporción de material de relleno y materiales de relleno gruesos, lo cual sin embargo es una desventaja para un bajo comportamiento de deslizamiento bajo carga a elevadas temperaturas. Por otro lado, se alcanza un prolongado tiempo de procesamiento mediante una proporción elevada de diluyentes no reactivos o que no entrecruzan y componentes poco reactivos, lo cual se opone a un corto tiempo de curado.

Las masas de mortero a base de epóxido-amina exhiben además una cinética de curado lenta, tiempo útil de aplicación o de formación de gel prolongados así como usualmente una baja estabilidad frente al calor y al deslizamiento. Esto conduce a que ellas son bien manipulables y alcanzan buenos valores de carga máxima sólo en un intervalo estrecho de temperatura. El ajuste del tiempo de curado de masas de mortero a base de epóxido-amina ocurre por regla general mediante la elección de una amina correspondiente y/o mediante la adición de catalizadores, como por ejemplo aminas terciarias, alcoholes y ácidos. Éstas sustancias, que pueden ser usadas como acelerantes, tienen como consecuencia sin embargo claros cambios en las propiedades finales de las masas de mortero curadas y con no poca frecuencia conducen a problemas en las propiedades relevantes de aplicación. En particular, frecuentemente se observan repercusiones negativas en la firmeza (valor de carga máxima) del mortero curado.

En el documento GB1105772 A se describe el efecto acelerante de sales metálicas inorgánicas, sobre la reacción de resinas de epóxido con aminas. Por regla general, como recubrimientos se usan de manera correspondiente sistemas de epóxido-amina acelerados con sales inorgánicas. Esto es descrito por ejemplo en el documento US2016/053108 A1, el documento US2003/130481 A1 o el documento US5958593. Las composiciones para uso como recubrimientos exhiben usualmente una elevada ductilidad mecánica y por ello no son adecuadas para la fijación química. Las masas de mortero para la fijación química tienen que exhibir una elevada fragilidad, para tener la resistencia a la extracción requerida para la fijación química.

Por ello, el objetivo de la invención es suministrar una solución para la fijación química de elementos de construcción, que haga posible un acortamiento notable del tiempo de curado, sin perjudicar la resistencia a la extracción de la masa de mortero. En particular, las masas de mortero deberían poder ser cargadas (90 % de la carga de referencia) dentro de una ventana de tiempo de menos de 7 horas, en particular de menos de 4 horas y exhibir una resistencia a la extracción sobresaliente.

El objetivo subyacente de la invención es logrado mediante el uso de una sal (S) como acelerante en una masa de resina de epóxido para la fijación química de acuerdo con la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se indican las formas preferidas de realización del uso de acuerdo con la invención, que opcionalmente pueden ser combinadas mutuamente.

Además, es objetivo de la invención un procedimiento para la fijación química de elementos de construcción y/o medios de anclaje de acuerdo con la reivindicación 8. En las reivindicaciones dependientes se indican las formas preferidas de realización del uso de acuerdo con la invención, que opcionalmente pueden ser combinadas mutuamente. En el sentido de la invención, los términos usados aquí y en la siguiente descripción tienen el siguiente significado:

"*compuestos alifáticos*" son compuestos de carbono acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, excepto los compuestos aromáticos;

"*compuestos alicíclicos*" son compuestos con una estructura anular carbocíclica, con excepción de los derivados de benceno u otros sistemas aromáticos;

"*compuestos aralifáticos*" son compuestos alifáticos con un armazón aromático, de modo que en el caso de un compuesto con un grupo funcional aralifático, un grupo funcional existente está unido a la parte alifática y no a la aromática del compuesto;

"*compuestos aromáticos*" son compuestos que sigue la regla de Hückel, $(4n+2)$;

"*aminas*" son compuestos que se derivan de amoniaco por el intercambio de uno, dos o tres átomos de hidrógeno por grupos hidrocarburo y exhiben las estructuras generales RNH_2 (aminas primarias), R_2NH (aminas secundarias) y R_3N (aminas terciarias) (véase: IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (the "Gold Book"), compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)); y

"*sales*" son compuestos que están constituidos por iones con carga positiva (cationes) e iones con carga negativa (aniones). Entre estos iones existen enlaces iónicos. La expresión "*sales del ácido nítrico*" describe compuestos que se derivan de ácido nítrico (HNO_3) y comprenden como anión un nitrato (NO_3^-). La expresión "*sales del ácido nitroso*" describe compuestos que se derivan del ácido nitroso (HNO_2) y como anión comprenden un nitrito (NO_2^-). La expresión "*sales de los halógenos*" describe compuestos que como anión comprenden un elemento del grupo 7º principal del sistema periódico. En particular, bajo la expresión de las "*sales de los halógenos*" se entienden aquellos compuestos que como anión comprenden un fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) o yoduro (I^-). La expresión "*sales del ácido trifluorometanosulfónico*" describe compuestos que se derivan del ácido trifluorometanosulfónico (CF_3SO_3H) y como anión comprenden un triflato ($CF_3SO_3^-$). En el sentido de la presente invención, el término sal comprende también los correspondientes hidratos de las sales. Las sales (S) que son usadas como acelerante son denominadas también como sales en el sentido de la presente invención.

Ahora se ha encontrado de manera sorprendente que la adición de al menos una sal (S) a una masa de resina de epóxido para la fijación química, conduce a una aceleración notable de la reacción de curado. Las masas curadas muestran una sobresaliente resistencia a la extracción y pueden ser cargadas ya después de corto tiempo, dentro de un periodo de aproximadamente 4 a 6 horas, parcialmente incluso aún esencialmente antes, como por ejemplo después de menos de 1 hora. Incluso durante el uso de aminas, que tienen muy largos tiempos de curado, son necesarias sólo pequeñas cantidades de la sal (S) para poder realizar sobresalientes resistencias a la extracción después de tiempo más corto. Debido a que ya pequeñas cantidades de la sal (S) son suficientes como acelerante, la sal (S) en sí misma no tiene ninguna influencia negativa sobre las propiedades relevantes de aplicación, como por ejemplo las propiedades reológicas, de la masa de resina de epóxido.

La masa de resina de epóxido es usada preferiblemente para propósitos de la construcción. El término "para propósitos de la construcción" significa la adhesión en construcción de hormigón/hormigón, acero/hormigón o acero/acero o de uno de los materiales mencionados sobre otro material mineral, el refuerzo estructural de componentes de hormigón, mampostería y otros materiales minerales, las aplicaciones de refuerzo con polímeros reforzados con fibra de objetos de edificios, la fijación química sobre superficies de hormigón, acero u otros materiales minerales, en particular la fijación química de elementos de construcción y agentes de anclaje, como varillas de anclaje, pernos de anclaje, varillas roscadas, casquillos roscados, hierro para hormigón, tornillos y similares, en agujeros de perforación en diferentes sustratos, como (acero) hormigón, mampostería, otros materiales minerales, metales (por ejemplo acero), cerámicas, plásticos, vidrio y madera.

La masa de resina de epóxido es una masa de resina de epóxido de varios componentes, preferiblemente una masa de resina de epóxido de dos componentes que comprende un componente (A) de resina de epóxido y un componente (B) de agente de curado. El componente (A) de resina de epóxido comprende por lo menos una resina de epóxido curable. El componente (B) de agente de curado comprende por lo menos una amina reactiva frente a grupos epóxido. En la masa de resina de epóxido de varios componentes, el componente de resina de epóxido (A) y el componente (B) de agente de curado están separados uno de otro para inhibir la reacción. La sal (S) usada como acelerante puede estar presente en el componente (A) de resina de epóxido o en el componente (B) de agente de curado o tanto en el componente (A) de resina de epóxido como también en el componente (B) de agente de curado. Se prefiere que la sal (S) esté presente por lo menos en el componente (B) de agente de curado. Preferiblemente, la sal (S) está presente en el componente (B) de agente de curado.

La sal (S) es de acuerdo con la invención, por lo menos una sal elegida de entre el grupo consistente en sales del ácido nítrico, sales del ácido nitroso, sales de los halógenos, sales del ácido trifluorometanosulfónico así como combinaciones de ellas. Preferiblemente, la sal (S) es por lo menos una sal elegida de entre el grupo consistente en sales del ácido nítrico, sales de los halógenos, sales del ácido trifluorometanosulfónico así como combinaciones de ellas. Se ha enfatizado como particularmente preferido que la sal (S) es elegida de entre el grupo consistente en nitratos (NO_3^-), yoduros (I^-), triflatos ($CF_3SO_3^-$) como combinaciones de ellos.

Como sales del ácido nítrico son adecuados en particular nitratos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinotérreos, nitratos lantanoides, nitrato de aluminio, nitrato de amonio así como mezclas de ellos. Las sales correspondientes del ácido nítrico están disponibles para la compra en el mercado. Preferiblemente como sales del ácido nítrico se usan nitratos de metales alcalinos y/o nitratos de metales alcalinotérreos, como por ejemplo $Ca(NO_3)_2$ o $NaNO_3$. También es posible que se use como sal (S) una solución en ácido nítrico de una sal, como por ejemplo una solución que contiene $Ca(NO_3)_2/HNO_3$. Para la preparación de esta solución, se disuelve $CaCO_3$ en HNO_3 .

Como sales del ácido nitroso son adecuados en particular nitritos de metales alcalinos, nitritos de metales alcalinotérreos, nitritos lantanoides, nitrito de aluminio, nitritos de amonio así como mezclas de ellos. Las sales correspondientes del ácido nitroso están disponibles para la compra en el comercio. Preferiblemente, como sales del ácido nitroso se usan nitritos de metales alcalinos y/o nitritos de metales alcalinotérreos, como por ejemplo $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.

- 5 Como sales de los halógenos son adecuados en particular halogenuros de metales alcalinos, halogenuros de metales alcalinotérreos, halogenuros lantanoides, triflato de aluminio, triflato de amonio así como mezclas de ellos. Las correspondientes sales de los halógenos están disponibles para compra en el comercio. Preferiblemente se usan los halógenos elegidos de entre el grupo consistente en cloruro, bromuro, yoduro así como mezclas de ellos, en donde se usan en particular preferiblemente yoduros.
- 10 Como sales del ácido trifluorometanosulfónico son adecuados en particular triflatos de metales alcalinos, triflatos de metales alcalinotérreos, triflatos lantanoides, triflato de aluminio, triflato de amonio así como mezclas de ellos. Las sales correspondientes del ácido trifluorometanosulfónico están disponibles para la compra en el comercio. Preferiblemente, como sales del ácido trifluorometanosulfónico se usan nitratos de metales alcalinos y/o nitratos de metales alcalinotérreos, como por ejemplo $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.
- 15 En principio, los cationes de la sal (S) pueden ser orgánicos, inorgánicos o una mezcla de ellos. Preferiblemente el catión de la sal (S) es un catión inorgánico.

Como cationes orgánicos entran en consideración por ejemplo cationes amonio sustituidos con radicales orgánicos, como por ejemplo con radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, como cationes tetraetilamonio.

- 20 Como cationes inorgánicos de la sal (S) entran en consideración preferiblemente cationes que son elegidos de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantanoides, aluminio, amonio (NH_4^+) así como mezclas de ellos, más preferiblemente de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio, amonio así como mezclas de ellos y aún más preferiblemente de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y mezclas de ellos. En particular se prefiere que el catión de la sal (S) sea elegido de entre el grupo consistente en sodio, calcio, aluminio, amonio así como mezclas de ellos.
- 25 Con ello, son adecuados como sal (S) en particular los siguientes compuestos o componentes: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de calcio, utilizado usualmente como tetrahidrato de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), una mezcla de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$, KNO_3 (nitrato de potasio), NaNO_3 (nitrato de sodio), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de magnesio, utilizado usualmente como hexahidrato de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato de aluminio, utilizado usualmente como nonahidrato de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), NH_4NO_3 (nitrato de amonio), $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (nitrito de calcio), NaCl (cloruro de sodio), NaBr (bromuro de sodio), NaI (yoduro de sodio), $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (triflato de calcio), $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (triflato de magnesio) y $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (triflato de litio).
- 30

El componente de resina de epóxido y/o el componente de agente de curado pueden exhibir una o varias sales (S). Las sales pueden ser usadas tanto individualmente como también en mezcla de dos o varias de las sales mencionadas.

- 35 Para el mejoramiento de las propiedades de solubilidad de la sal (S) en el componente de resina de epóxido y/o el componente de agente de curado, puede preverse que la sal (S) sea disuelta en un solvente adecuado y de modo correspondiente sea usada como solución. Para ello son adecuados por ejemplo solventes orgánicos como metanol, etanol y glicerina. Sin embargo, como solvente puede usarse también agua, dado el caso también en mezcla con los solventes orgánicos mencionados anteriormente. Para la preparación de las correspondientes soluciones de sal, se añade la sal (S) al solvente y se agita, preferiblemente hasta la disolución completa.
- 40 La sal (S) está presente en la masa de resina de epóxido preferiblemente en una proporción de 0,1 a 4 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso, referida a la totalidad del peso de la masa de resina de epóxido.

- 45 En la realización preferida en la cual la sal (S) está presente en el componente de agente de curado, ésta está presente en el componente de agente de curado preferiblemente en una proporción de 0,1 a 15 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado. Preferiblemente, la sal (S) está presente en el componente de agente de curado en una proporción de 0,5 a 12 % en peso, más preferiblemente en una proporción 1,0 a 10, aún más preferiblemente en una proporción de 1,5 a 8,0 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

- 50 En la forma de realización en la cual la sal (S) está presente en el componente de resina de epóxido, ésta está presente en el componente de resina de epóxido preferiblemente en una proporción de 0,1 a 5 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de resina de epóxido. Preferiblemente la sal (S) está presente en el componente de resina de epóxido en una proporción de 0,5 a 4 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de resina de epóxido.

El componente (B) de agente de curado de la masa de resina de epóxido de varios componentes comprende por lo menos una amina reactiva frente a resinas de epóxido, como agente de curado.

De acuerdo con la invención, la amina reactiva frente a grupos epóxido es elegida de entre 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A), m-xililendiamina (mXDA), 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano (1,3-BAC), 1,2-10 bis(aminometil)ciclohexano (1,2-BAC), 4,4'-metilbis(ciclohexil-amina) (PACM), 4-metilciclohexil-diamina (mCDA) así como mezclas de ellos. De modo muy particular la sal (S) es usada en un componente de agente de curado que comprende aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

Las aminas pueden ser usadas tanto individualmente como también en mezcla de dos o varias de las aminas mencionadas.

La amina reactiva frente a grupos epóxido está presente en el componente de agente de curado preferiblemente en una proporción de 10 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente 35 a 60 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

El componente de agente de curado puede comprender otros aditivos del grupo de los solventes, otros acelerantes fenólicos, coacelerantes, promotores de adherencia y materiales inorgánicos de relleno.

Los diluyentes (solventes) no reactivos pueden estar presentes preferiblemente en una cantidad de hasta 30 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado, por ejemplo de 1 a 20 % en peso. Son ejemplos de solventes adecuados los alcoholes, como metanol, etanol o glicoles, cetonas de alquilo pequeño como acetona, alcanoilamidas de dialquilo pequeño como dimetilacetamida, bencenos de alquilo pequeño como xilenos o toluenos, ésteres de ácido ftálico o parafinas. Preferiblemente, la cantidad de solvente está en ≤ 5 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

Los acelerantes fenólicos son elegidos preferiblemente de entre ácido salicílico, fenoles con radical estireno y cardanol, así como mezclas de ellos. Éstos pueden estar presentes en el componente de agente de curado en una proporción de 0 a 10 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

Como coacelerantes pueden usarse por ejemplo bencilalcohol, aminas terciarias, resinas de novolaca, imidazoles o aminofenoles terciarios, organofosfinas, ácidos o bases de Lewis como ésteres de ácido fosfórico, o mezclas de dos o más de ellos. Preferiblemente los coacelerantes están presentes en el componente de agente de curado en una proporción en peso de 0,001 a 5 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

Son ejemplos de coacelerantes adecuados en particular tris-2,4,6-dimetilaminometilfenol, 2,4,6-tris(dimetil amino)fenol y bis[(dimetilamino)metil]fenol. Una mezcla adecuada de coacelerantes contiene 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y bis(dimetilaminometil)fenol. Tales mezclas son obtenibles comercialmente, por ejemplo como Ancamine® K54 (Evonik, Alemania).

Mediante el uso de un producto de adherencia se mejora el entrecruzamiento de la pared del hueco de perforación con la masa de mortero, de modo que se eleva la adherencia en el estado curado. Los promotores de adherencia adecuados son elegidos de entre el grupo de los silanos, que exhiben por lo menos un grupo hidrolizable enlazado con Si, como por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetil-dietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil-triethoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-fenil-3-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropilmetildietoxisilano. Como promotores de adherencia se prefieren en particular 3-aminopropil-trimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), 2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano (DAMO) y trimetoxisililpropildietilentetramina (TRIAMO). Por ejemplo en el documento EP3000792 A1 se describen otros silanos, cuyo contenido es incorporado en la presente inscripción.

El promotor de adherencia puede estar presente en una cantidad de hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, más preferiblemente 1,0 a 2,5 % en peso referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

Como materiales de relleno sirven materiales inorgánicos de relleno, en particular cementos como cemento Portland o cemento de aluminato así como otros materiales inorgánicos que se ligan de manera hidráulica, cuarzo, vidrio, corindón, porcelana, loza, barita, espatoligero, yeso, talco y/o tiza así como sus mezclas. Además, como material inorgánico de relleno pueden usarse también espesantes como ácido silícico pirógeno. Como materiales de relleno entran en consideración en particular harina de cuarzo, harina fina de cuarzo y harina de cuarzo de máxima finura no tratadas superficialmente, como por ejemplo Millisil W3, Millisil W6, Millisil W8 y Millisil W12, preferiblemente Millisil W12. Además pueden usarse harina de cuarzo, harina fina de cuarzo y harina de cuarzo de máxima finura silanizadas. Éstas son obtenibles por ejemplo para la compra bajo la serie de productos Silbond de la compañía Quarzwerke. En este caso se prefieren particularmente las series de producto Silbond EST (modificado con epoxisilano) y Silbond AST (tratado con aminosilano). Además pueden usarse materiales de relleno a base de óxido de aluminio, como por ejemplo relleno de óxido de aluminio de máxima finura del tipo ASFP de la compañía Denka, Japón, ($d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$) o calidades como DAW o DAM con las denominaciones de equipo 45 ($d_{50} < 0,44 \mu\text{m}$), 07 ($d_{50} > 8,4 \mu\text{m}$), 05 ($d_{50} < 5,5 \mu\text{m}$), 03 ($d_{50} < 4,1 \mu\text{m}$). Además, pueden usarse materiales de relleno finos y de máxima finura tratados superficialmente del tipo Aktisil AM (tratado con aminosilano, $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$) y Aktisil EM (tratado con epoxisilano, $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$) de Hoffman Mineral.

Los materiales inorgánicos de relleno pueden ser añadidos en forma de arenas, harinas o artículos moldeados, preferiblemente en forma de fibras o esferas. Los materiales de relleno pueden estar presentes en uno o en todos los componentes de la masa de mortero de varios componentes. Mediante una elección adecuada de los materiales de relleno, respecto al tipo y distribución de tamaño de grano/longitud (de la fibra), pueden controlarse propiedades relevantes de aplicación, como comportamiento reológico, fuerzas de expresión, estabilidad interior, resistencia a la tracción, resistencia a la extracción y resistencia al impacto.

El proporción de materiales de relleno es preferiblemente de 0 a 75 % en peso, por ejemplo 10 a 75 % en peso, preferiblemente 15 a 75 % en peso y más preferiblemente 20 a 50 % en peso, aún más preferiblemente 25 a 40 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente de agente de curado.

El componente (A) de resina de epóxido comprende preferiblemente al menos una resina de epóxido curable. Como epóxido curable en el componente (A) de resina de epóxido entra en consideración una multiplicidad de los compuestos conocidos y obtenibles comercialmente en este caso por el experto, que contiene más de un grupo epóxido, preferiblemente dos grupos epóxido por molécula. Estas resinas de epóxido pueden ser tanto saturadas como también insaturadas así como alifáticas, alicíclicas, aromáticas o heterocíclicas y también exhibir grupos hidroxilo. Pueden contener además aquellos sustituyentes que bajo las condiciones de mezcla o reacción no causan reacciones secundarias interferentes, por ejemplo sustituyentes alquilo o arilo, grupos éter y similares. En el marco de la invención, también son adecuados epóxidos triméricos y tetraméricos.

Preferiblemente las resinas de epóxido son glicidiléteres, que se derivan de alcoholes polivalentes, en particular de fenoles polivalentes como por ejemplo bisfenoles y Novolacas, en particular aquellos con un promedio de funcionalidad de grupos glicidilo de 1,5 o más, en particular de 2 o más, por ejemplo de 2 a 10.

las resinas de epóxido pueden exhibir un peso equivalente de epóxido (EEW) de 120 a 2000 g/Eq, preferiblemente de 140 a 400, en particular 155 a 195, por ejemplo 165 a 185. Pueden usarse también mezclas de varias resinas de epóxido.

Son ejemplos para los fenoles polivalentes usados para la fabricación de las resinas de epóxido resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), mezclas de isómeros del dihidroxifenilmetano (bisfenol F), tetrabromo-bisfenol A, Novolacas, 4,4'-dihidroxifenilciclohexano y 4,4'-dihidroxí-3,3'- dimetildifenilpropano.

Preferiblemente la resina de epóxido es un diglicidiléter de bisfenol A o de bisfenol F o una mezcla de ellos. De modo particular preferiblemente se usan diglicidiléteres líquidos a base de bisfenol A y/o F con un EEW de 180 a 190 g/Eq.

Otros ejemplos son hexanodioldiglicidiléter, trimetilolpropano-triglicidiléter, resina de bisfenol-A-epiclorhidrina y/o resina de bisfenol-F-epiclorhidrina, por ejemplo con un promedio de peso molecular de $M_n \leq 2000$ g/mol.

El proporción de resina de epóxido es de > 0 a 100 % en peso, preferiblemente 10 a 70 % en peso y de modo particular preferiblemente 30 a 60 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente (A) de resina de epóxido.

Aparte de las resinas de epóxido, el componente (A) de resina de epóxido puede contener opcionalmente por lo menos un diluyente de reactivos. como diluyentes de reactivos se usan glicidiléteres de mono- o en particular polialcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, que exhiben una baja viscosidad como epóxidos que contienen grupos aromáticos. Son ejemplos de diluyentes de reactivos monoglicidiléteres, por ejemplo o-cresilglicidiléteres, y glicidiléteres con una funcionalidad epóxido de por lo menos 2, como 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE), ciclohexanodimetanoldiglicidiléter y hexanodioldiglicidiléter, así como tri-glicidiléteres o superiores, como glicerintriglicidiléter, pentaeritritiltetraglicidiléter, trimetilolpropano-triglicidiléter (TMPTGE) o trimetiloletanotriglicidiléter (TMETGE), en donde se prefiere trimetiloletanotriglicidiléter. Pueden usarse también mezclas de dos o más de estos diluyentes de reactivos, preferiblemente mezclas que contienen triglicidiléter, de modo particular preferiblemente como mezcla de 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE) y trimetilolpropanotriglicidiléter (TMPTGE) o 1,4-butanodioldiglicidiléter (BDDGE) y trimetiloletanotriglicidiléter (TMETGE).

Los diluyentes de reactivos están presentes preferiblemente en una cantidad de 0 a 60 % en peso, en particular de 1 a 20 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente (A) de resina.

La proporción del componente (A) de epóxido en la totalidad de la masa de mortero de varios componentes es preferiblemente 5 a 90 % en peso, en particular 20 a 80 % en peso, 30 a 70 % en peso o 40 a 60 % en peso.

También en el trabajo de referencia de Michael Dornbusch, Ulrich Christ y Rob Rasing, "Epoxidharze", Vincentz Network GmbH & Co KG (2015), ISBN 13: 9783866308770 se encuentran resinas de epóxido y diluyentes de reactivos adecuados. Estos compuestos son incorporados en este caso mediante referencia.

Además, el componente (A) de resina de epóxido puede contener aditivos comunes, en particular promotores de adherencia y materiales de relleno, como ya se describió para el componente de agente de curado.

ES 2 980 193 T3

El promotor de adherencia puede estar presente en una cantidad de hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,0 a 5,0 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente (A) de resina de epóxido.

5 La proporción de materiales de relleno es preferiblemente 0 a 75 % en peso, por ejemplo 10 a 75 % en peso, preferiblemente 15 a 75 % en peso y más preferiblemente 20 a 50 % en peso, aún más preferiblemente 25 a 40 % en peso, referida a la totalidad del peso del componente (A) de resina de epóxido.

10 Otros aditivos imaginables para la masa de resina de epóxido de varios componentes son además agentes de tixotropía como, dado el caso, ácido silícico pirógeno con postratamiento orgánico, bentonita, alquil- y metilcelulosas y derivados de aceite de ricino, plastificante es como ésteres de ácido ftálico o de ácido sebácico, estabilizantes,, agentes antiestáticos, espesantes, agentes de flexibilidad, catalizadores de curado, agentes auxiliares de reología, humectantes, aditivos que dan color como colorantes o pigmentos, por ejemplo para colorear de manera diferente los componentes para el mejor control de su mezcla, así como humectantes, estabilizantes, dispersantes y otros medios de control para la velocidad de reacción, o mezclas de dos o más de ellos.

15 La masa de resina de epóxido de varios componentes se presenta preferiblemente en cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina, que comprenden dos o varias cámaras separadas una de otra, en las cuales el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado de la masa de mortero están dispuestos de manera separada uno de otro, para inhibir la reacción.

20 En las aplicaciones de acuerdo con la invención se drenan el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado desde las cámaras separadas y se mezclan en un dispositivo adecuado, por ejemplo un mezclador estático o un aparato de disolución. La mezcla de componente (A) de resina de epóxido y componente (B) de agente de curado es aplicada a continuación mediante un dispositivo de inyección conocido, en el agujero de perforación limpiado previamente. A continuación, se introduce en la masa de mortero el componente que va a ser fijado y se ajusta. Los componentes reactivos del componente (B) de agente de curado reaccionan con la resina de epóxido del componente (A) de resina mediante poliadición, de modo que la masa de resina de epóxido cura bajo
25 condiciones ambientales en un periodo de tiempo deseado, preferiblemente dentro de pocos minutos u horas.

Los componentes A y B son mezclados preferiblemente en una relación que, de modo correspondiente a los valores EEW y AHEW, da como resultado una estequiometría balanceada.

30 El valor AHEW (peso equivalente de hidrógeno de amina, equivalente de H) indica la cantidad del componente de agente de curado, que contiene 1 mol de H reactivo. La determinación de AHEW ocurre de manera conocida por el experto, en virtud de la formulación de la mezcla de reacción de los equivalentes de H conocidos de los productos y materias primas usados, desde los cuales se calcula.

En el ejemplo de meta-xililendiamina ($M_w = 136$ g/mol, funcionalidad = 4 eq/mol), a modo de ejemplo se ilustra a continuación el cálculo del AHEW:

$$\text{Fórmula general: } AHEW = \frac{M_w}{\text{Funcionalidad}} = \frac{136 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]}{4 \left[\frac{eq}{\text{mol}} \right]} = 34 \left[\frac{g}{\text{eq}} \right]$$

35 Los EEW (peso equivalente de epóxido, y valor equivalente de epóxido) son indicados por regla general por los fabricantes de los componentes de resina de epóxido usados en cada caso o son calculados de acuerdo con procedimientos conocidos. Los EEW indican la cantidad en g de resina de epóxido que contiene 1 mol de grupos epóxido.

40 Experimentalmente se obtuvo el AHEW mediante determinación de la temperatura (T_g) de transición vítrea de una mezcla de resina de epóxido (con EEW conocido) y componente de amina. Al respecto, se determinaron las temperaturas de transición vítrea de mezclas de resina de epóxido/amina con diferentes relaciones. Se enfrió la muestra con una tasa de calentamiento de -20 K/min de 21 a -70 °C, en un primer ciclo de calentamiento se calentó a 250 °C (tasa de calentamiento de 10 K/min), a continuación se enfrió de nuevo a -70 °C (tasa de calentamiento -20 K/min) y en el último paso se calentó a 200 °C (20 K/min). La mezcla con la máxima temperatura de transición vítrea en el segundo ciclo de calentamiento (" T_{g2} ") posee la relación óptima de resina de epóxido y amina. A partir del EEW conocido y de la relación óptima de resina de epóxido/amina, se calcula el valor de AHEW.
45

Ejemplo: EEW = 158 g/mol

Mezcla de resina de epóxido/amina con T_{g2} máxima: 1 g Amina con 4,65 g resina de epóxido

$$AHEW = \frac{1}{4,65} \cdot 158 = 34 \left[\frac{g}{\text{eq}} \right]$$

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fijación química de elementos de construcción y/o agentes de anclaje en agujeros de perforación, en donde para la fijación química de los elementos de construcción se usa una masa de resina de epóxido de varios componentes, como se describió anteriormente. El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la adhesión en construcción de hormigón/hormigón, acero/hormigón o acero/acero o de uno de los materiales mencionados sobre otros materiales minerales, el refuerzo estructural de componentes de hormigón, mampostería y otros materiales minerales, las aplicaciones de blindaje de objetos de construcción con polímeros reforzados con fibra, la fijación química sobre superficies de hormigón, acero u otros materiales minerales, en particular la fijación química de elementos de construcción y gantes de anclaje, como como varillas de anclaje, pernos de anclaje, varillas roscadas, casquillos roscados, hierro para hormigón, tornillos y similares en agujeros de perforación en diferentes sustratos, como (acero) hormigón, mampostería, otros materiales minerales, metales (por ejemplo acero), cerámicas, plásticos, vidrio y madera. De modo muy particular preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la fijación química de los agentes de anclaje.

En tanto sea aplicable, las formas de realización precedentes son válidas igualmente para el procedimiento de acuerdo con la invención.

A partir de la siguiente descripción de los ejemplos preferidos de realización surgen como resultado otras ventajas de la invención, que sin embargo de ninguna manera deben ser entendidas como limitantes. En el marco de la presente invención, todas las formas de realización de la invención pueden ser combinadas mutuamente.

Ejemplos de realización

Para la representación de los ejemplos de realización se usaron las sustancias químicas citadas en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Lista de las sustancias químicas usadas

Sustancia	Nombre comercial	Número CAS	Fabricante	País
1.2.3-propanotriol	Glicerina	56-81-5	Merck	A
1.2-diaminociclohexano	Dytek DCH-99	694-83-7	Invista	PB
1.3-ciclohexanodimetanoamina	1.3-BAC	2579-20-6	Itochu	A
1.3-dihidrobenceno	Resorcinol	108-46-3	Sigma-Aldrich	A
2.46-tris(dimetilaminometil)fenol, bis (dimetilaminometil)fenol	Ancamine K54	90-72-2, 71074-89-0	Air Products	PB
2- metil-1.5-pentametilendiamina	Dytek A	15520-10-2	Invista	PB
4,4'-metilenbis (2-metil-ciclohexilamina)	MACM	6864-37-5	Sigma-Aldrich	A
Nonahidrato de nitrato de aluminio	Nitrato de aluminio	7784-27-2	Sigma-Aldrich	A
Nitrato de amonio	Nitrato de amonio	64 84-52-2	Sigma-Aldrich	A
Carbonato de calcio	Carbonato de calcio	471-34-1	Sigma-Aldrich	A
Tetrahidrato de nitrato de calcio	Nitrato de calcio	13477-34-4	Sigma-Aldrich	A
Solución de nitrito de calcio al 30%	Solución de nitrito de calcio, 30% en agua	13780-06-8	Sigma-Aldrich	A
Óxido de calcio	Óxido de calcio	1305-78-8	Sigma-Aldrich	A
Propionato de calcio	Propionato de calcio	4075-81-4	Sigma-Aldrich	A
Dihidrato de sulfato de calcio	Dihidrato 75 de sulfato de calcio	10101-41-1	Hilliges Gipswerk	A

ES 2 980 193 T3

(continuación)

Sustancia	Nombre comercial	Número CAS	Fabricante	País
Trifluorometanosulfonato de calcio	Triflato de calcio	55120-75-7	Sigma-Aldrich	A
Isoforondiamina	Vestamin IPD	28 55-13-2	Evonik Degussa	A
Nitrato de potasio	Nitrato de potasio	7757-79-1	Sigma-Aldrich	A
Sulfato de potasio	Sulfato de potasio	7778-80-5	Sigma-Aldrich	A
Hidróxido de litio	Hidróxido de litio	1310-65-2	Sigma-Aldrich	A
Trifluorometanosulfonato de litio	Triflato de litio	33454-82-9	TCI Europe	B
Nitrato de magnesio	Hexahidrato de nitrato de magnesio	13446-18-9	Sigma-Aldrich	A
Trifluorometanosulfonato de magnesio	Triflato de magnesio	60871-83-2	Alfa Aesar	D
m-xililendiamina	mXDA	1477-55-0	Itochu Deutschland	A
Bromuro de sodio	Bromuro de sodio	7647-15-6	Sigma-Aldrich	A
Cloruro de sodio	Cloruro de sodio	7647-14-5	VWR Prolabo	A
Yoduro de sodio	Yoduro de sodio	7681-82-5	Sigma-Aldrich	A
Nitrato de sodio	Salitre de Chile	7631-99-4	Sigma-Aldrich	A
Ácido 4- hidroxifenil acético	Ácido 4- hidroxifenil acético	156-38-7	TCI Europe	B
Resina de novolaca de fenol	Phenolite TD-2131	9003-35-4	DIC Europe	D
Monohidrato de ácido p-tolueno sulfónico	Ácido p- toluenosulfónico	6192-52-5	TCI Europe	B
Ácido salicílico	Ácido salicílico	69-72-7	Merck	A
Ácido nítrico al 70%	Ácido nítrico	76 97-37-2	Sigma-Aldrich	A
Fenol con radical estireno	Novares LS 500	61788-44-1	Rütgers Novares GmbH	A
Nitrato de tetrabutilamonio	Nitrato de tetrabutilamonio	1941-27-1	Sigma-Aldrich	A
Ácido trifluoroacético	Ácido trifluoroacético	76-05-1	TCI Europe	B

1. Determinación de la cinética de reacción mediante medición de la temperatura

Componente (A) de resina de epóxido

- 5 Como resinas de epóxido se usaron en los ejemplos las resinas de epóxido a base de bisfenol A o de bisfenol F obtenibles en el comercio bajo las denominaciones Araldite GY 240 y Araldite GY 282 (Huntsman).

Como diluyentes de reactivos se usaron los 1,4-butanodiol-diglicidiléter y trimetilopropano-triglicidiléter obtenibles en el comercio bajo las denominaciones Araldite DY-026 y Araldite TM DY-T (Huntsman).

- 10 Se fabricó un componente (A) de resina de epóxido con la composición indicada en la siguiente tabla 2. Los componentes fueron mezclados y agitados en el aparato de disolución (PC Laborsystem, volumen de 1 l) a una presión de vacío de 80 mbar durante 10 min a 3500 rpm.

ES 2 980 193 T3

Tabla 2: Composición de componente (A) de resina de epóxido

Sustancia	Función	Porcentaje en peso
Resina de epóxido a base de bisfenol A	Resina de epóxido	52
Resina de epóxido a base de bisfenol F	Resina de epóxido	28
1,4-butanodiol-diglicidiléter	Diluyente de reactivos	10
Trimetilpropano-triglicidiléter	Diluyente de reactivos	10
EEW (g/Eq)		158

Componente (B) de agente de curado

5 Como componente (B) de agente de curado se usó la amina isoforondiamina (IPDA, nombre comercial Vestamina IPD) de la compañía Evonik Degussa, Alemania. Para la fabricación del componente (B) de agente de curado se añadió la cantidad de sal (S) indicada en la tabla 3 a IPDA y se disolvió tan bien como fue posible. Esta mezcla fue usada como componente de agente de curado. Las relaciones de mezcla fueron calculadas sobre la base del contenido de AHEW de IPDA (42,6 g/EQ), el contenido de acelerante y el contenido de EEW del componente (A) de resina de epóxido.

10 Para la determinación de la cinética de reacción mediante medición de la temperatura, se llenó el componente (A) de resina de epóxido en cada caso con el componente de agente de curado en vaso de 20 ml borde enrollado. Se colocó un sensor de temperatura en el centro del vaso de borde enrollado. Se graficó el cambio de temperatura (aparato: Yokogawa, estación DAO, modelo: DX1006-3-4-2). Mediante este procedimiento pudo hacerse seguimiento al curado del mortero, mediante el curso del desarrollo de temperatura en el tiempo. Si tuvo lugar una aceleración durante el curado, el máximo de temperatura fue desplazado hacia tiempos más cortos, asociado con una temperatura más alta.

15 Se midieron T_{\max} (temperatura máxima alcanzada) y $t_{T_{\max}}$ (tiempo después del cual se alcanzó el máximo de temperatura).

En la siguiente tabla 3 se listan los resultados de la determinación de la cinética de reacción mediante medición de temperatura, para diferentes sales (S) como acelerante.

Tabla 3: resultados de la determinación de la cinética de reacción

Sal (S)	Proporción [% en peso]	T_{\max} [°C]	$t_{T_{\max}}$ [hh:mm:ss]
Tetrahidrato de nitrato de calcio	2	193	00:29:13
	5	189	00:12:34
Tetrahidrato de nitrato de calcio/Ancamin K54	2/2	85	00:19:05
Tetrahidrato de nitrato de calcio/triflato de calcio/Ancamine K54	2/2/2	111	00:07:34
Solución de nitrato de calcio/ ácido nítrico	2	159	00:20:26
	5	176	00:09:32
Nitrato de potasio (25,0 % en H ₂ O)	8	153,2	00:43:50
	20	145,8	00:19:25
Nitrato de sodio (46,6 % en H ₂ O)	4,3	125,2	01:10:58
	10,7	135,1	00:38:06
Hexahidrato de nitrato de magnesio	2	36	01:12:52
	5	152	00:38:21

ES 2 980 193 T3

(continuación)

Sal (S)	Proporción [% en peso]	T _{max} [°C]	T _{max} [hh:mm:ss]
Nonahidrato de nitrato de aluminio	2	55	01:11:33
	5	169	00:38:52
Nitrato de amonio	2	173,3	00:39:11
	5	195,9	00:19:40
Nitrito de calcio (30,0 % en H ₂ O)	6,7	207	00:12:53
	16,7	164,7	00:06:41
Cloruro de sodio (26,4 % en H ₂ O)	7,6	130	00:43:56
	18,9	157,7	00:27:29
Bromuro de sodio (47,56 % en H ₂ O)	4,2	157,2	00:47:22
	10,5	145,8	00:29:37
Yoduro de sodio	2	135	01:13:03
	5	152	00:24:46
Triflato de calcio	2	212	00:21:49
	5	230	00:07:05
Triflato de calcio/Ancamine K54	2/2	141	00:16:53
Triflato de magnesio	2	46,2	02:34:25
	5	100,5	01:35:59
Triflato de litio	2	183,5	00:34:48
	5	222,6	00:14:56

5 Para la comparación, se ejecutó la cinética de reacción mediante medición de la temperatura para numerosos acelerantes, que son conocidos a partir del estado de la técnica. En la siguiente tabla 4 se listan los resultados de esta medición.

Tabla 4: Resultados de la determinación de la cinética de reacción mediante medición de la temperatura, para diferentes acelerantes (ejemplos comparativos)

Acelerante	Concentración [% en peso]	T _{max} [°C]	t _{max} [hh:mm:ss]
--		36.8	02:17:03
H ₂ O	5	65.5	01:18:12
	10	86.8	00:36:45
Resorcinol	10	81	01:18:20
	20	172	00:27:48
Glicerina	50	24	04:55:38
	10	32	02:15:26

ES 2 980 193 T3

(continuación)

Acelerante	Concentración [% en peso]	T _{max} [°C]	T _{max} [hh:mm:ss]
Óxido de calcio	2	23	05:04:05
	5	27	00:51:02
Ácido fenolacético	5	28	00:23:14
	10	23	00:16:37
Fenol con radical estireno "LS 500"	10	27	03:06:47
	20	29	02:28:30
Ácido p- toluenosulfónico	2	26	03:02:25
	3	25	03:04:48
Ancamin 54	2	25	03:57:52
	5	24	05:34:45
Ácido salicílico	2	32	01:16:25
	5	36	01:30:38
Phenolite TD- 2131	15	165	00:54:23
	25	147	00:38:37
Ácido trifluoroacético	2	31	01:47:13
	5	73	01:22:20
Hidróxido de litio	2	23	00:17:00
	5	23	05:21:27
Sulfato de potasio	2	45,4	03:07:59
	5	46,8	02:29:52
Sulfato de calcio	2	25	05:14:48
	5	24	04:41:34
Propionato de calcio	2	36,5	03:26:25
	5	41,5	03:22:06
Nitrato de tetrabutil amonio	2	43	02:21:04
	5	38	02:27:56
Sulfato de potasio (10,02 % en H ₂ O)	20,0	136,9	00:17:50
	49,9	98,2	00:12:12

Variación de la amina en el componente de agente de curado

- 5 El componente (B) de agente de curado fue modificado para que la amina IPDA fuera intercambiada por las aminas listadas en la siguiente tabla 5 y fuera combinada con las respectivas sales (S). En las siguientes tablas 5 (de acuerdo con la invención) y 6 (ejemplos comparativos) se indican los resultados de la determinación de la cinética de reacción mediante medición de la temperatura.

Tabla 5: Resultados de la determinación de la cinética de reacción mediante medición de la temperatura, con la variación de la amina en el componente de agente de curado

Amina	Sal (S)	Proporción [% en peso]	T _{max} [°C]	t _{max} [hh:mm:ss]
1,3-BAC	Tetrahidrato de nitrato de calcio	2	165	00:11:45
1,3-BAC	Tetrahidrato de nitrato de calcio en glicerina (solución al 80%)	2,5	257.5	00:13:20
MACM	Tetrahidrato de nitrato de calcio	2	61	00:55:29
Dytek A	Tetrahidrato de nitrato de calcio en glicerina (solución al 80%)	2,5	226.5	00:15:32
1,2-BAC	Triflato de calcio	2	146.5	01:14:13
mXDA	Yoduro de sodio en glicerina (solución al 36,4 %)	5,5	239.0	00:40:52

Tabla 6: Resultados de la determinación de la cinética de reacción mediante medición de temperatura con variación de la amina en el componente de agente de curado, usando un acelerante de Novolaca

Amina	Sal (S)	Proporción [% en peso]	T _{max} [°C]	t _{max} [hh:mm:ss]
1,3-BAC	--		33	03:08:35
MACM	--		22	03:12:37
MACM	Phenolite TD-2131	15	50	01:20:40
Dytek A	Phenolite TD-2131	15	222.7	00:33:17
1,2-BAC	Phenolite TD-2131	15	57.1	01:25:53
1,3-BAC	Phenolite TD-2131	15	209.5	00:25:07
mXDA	Phenolite TD-2131	15	224.9	00:38:46

5 2. Masas de mortero y ensayos de extracción

Componente (A) de resina de epóxido

Como resinas de epóxido, en los ejemplos se usaron las resinas de epóxido a base de bisfenol A o a base de bisfenol F obtenibles en el comercio bajo las denominaciones Araldite GY 240 y Araldite GY 282 (Huntsman).

10 Como diluyentes de reactivos se usaron los 1,4-butanodiol-diglicidiléter y trimetilpropano-triglicidiléter obtenibles en el comercio bajo las denominaciones Araldite DY-026 y AralditeTM DY-T (Huntsman).

Como promotor de adherencia se usó 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano obtenible bajo la denominación Dynalsilano GLIMO^{MR} (Evonik Industries).

15 Los componentes líquidos fueron mezclados manualmente. A continuación se añadieron cuarzo como material de relleno (Millisil^{MR} W12 de la compañía Quarzwerke Frechen) y ácido silícico pirógeno como espesante (Cabot Rheinfelden) y se agitó la mezcla en el aparato de disolución (PC Laborsystem, volumen de 1 l) durante 10 min a una presión de vacío de 80 mbar a 3500 rpm.

En la siguiente tabla 7 se indica la composición de los componentes (A) de resina de epóxido usados en los ejemplos.

ES 2 980 193 T3

Tabla 7: Composición del componente (A) de resina de epóxido, en % en peso

Sustancia	Función	Porcentaje en peso [% en peso]
3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano	Promotor de adherencia	2,8
Resina de epóxido a base de bisfenol A	Resina de epóxido	31,3
Resina de epóxido a base de bisfenol F	Resina de epóxido	16,9
1,4-butanodiol-diglicidiléter	Diluyente de reactivos	6,0
Trimetilopropano-triglicidiléter	Diluyente de reactivos	6,0
Cuarzo	Material de relleno	34,4
Ácido silícico	Espesante	2,7
EEW [g/Eq]		255

Componente (B) de agente de curado

Materiales de partida

5 como aminas se usaron isoforondiamina (IPDA) de la compañía Evonik Degussa, Alemania, 1,3-ciclohexanodimetanamina (1,3-BAC), m-xililendiamina (mXDA) de la compañía MGC, Japón, así como 2-metilpentametilendiamina (Dytek A) de la compañía Invista, Países Bajos, para la fabricación del componente (B) de agente de curado.

10 Como material de relleno se usó cuarzo (Millisil^{MR} W12 de la compañía Quarzwerke Frechen) así como cemento de aluminato de calcio (Secar 80 de la compañía Kerneos SA) y como espesante, ácido silícico pirógeno (Cab-O-Sil^{MR} TS-720 de la compañía Cabot Rheinfelden).

15 Las sales nitrato de calcio y yoduro de sodio fueron usadas como soluciones en glicerina (1,2,3- propanotriol, Nr. CAS 56-81-5, Merck, A). Para la preparación de la solución de nitrato de calcio se añadieron 400,0 g de tetrahidrato de nitrato de calcio a 100,0 g de glicerina y se agitó con a 50 °C hasta la disolución completa (aproximadamente 3 horas). La solución así preparada contenía 80,0 % de tetrahidrato de nitrato de calcio. Para la preparación de la solución de yoduro de sodio se añadieron 36,4 g de cloruro de sodio a 63,6 de glicerina y se agitó a 50 °C hasta la disolución completa. La solución así preparada contenía 36,4 % de yoduro de sodio.

Se disolvió triflato de calcio como sólido en la amina del respectivo agente de curado.

Además, como sal (S) se usó una solución de nitrato de calcio/ácido nítrico. Para la preparación de esta solución se añadieron lentamente 52,6 g de carbonato de calcio a 135,2 g de ácido nítrico y a continuación se agitó durante 5 min.

20 Para la fabricación del componente (B) de agente de curado se mezclan los componentes líquidos. Se añadió el acelerante y a continuación se añadieron harina de cuarzo y ácido silícico y se agitaron en el aparato de disolución (PC Laborsystem, volumen de 1 l) bajo una presión de vacío de 80 mbar, a 2500 rpm durante 10 min.

En las siguientes tablas 8 (de acuerdo con la invención) y 9 (ejemplos comparativos) se indica la composición de los componentes (B) de agente de curado:

25 Tabla 8: Composición del componente (B) de agente de curado en % en peso

	Ejemplo	1	2	3	4
Amina	1,3-BAC	36,75	-	-	-
	mXDA	-	41,2	-	-
	IPDA	-	-	42,0	-
	DYTEKA	-	-	-	42,0

ES 2 980 193 T3

(continuación)

	Ejemplo	1	2	3	4
Acelerante	Yoduro de sodio	8,25	-	-	-
	Nitrato de calcio	-	3,8	-	-
	Nitrato de calcio/ácido nítrico	-	-	3,0	-
	Triflato de calcio	-	-	-	3,0
	Cuarzo	25,0	25,0	25,0	25,0
	Cemento de aluminato de calcio	25,0	25,0	25,0	25,0
	Espesante	5,0	5,0	5,0	5,0
	AHEW [g/Eq]	97	83	101	69

Tabla 9: Composición del componente (B) de agente de curado de los ejemplos 1 a 5 comparativos en % en peso

	Ejemplo	1	2	3	4	5
Amina	1,3-BAC	36,6	-	-	-	-
	mXDA	-	36,6	-	-	-
	IPDA	-	-	27,6	36,6	-
	DYTEKA	-	-	-	-	36,6
Acelerante	Phenolite TD-2131	6,0	6,0	-	6,0	6,0
	Ancamine K54	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Novares LS 500	-	-	15,0	-	-
	Cuarzo	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	Cemento de aluminato de calcio	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	Espesante	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	AHEW [g/Eq]	97	93	154	116	79

5 Masas de mortero y ensayos de extracción

En un Speedmixer se mezclaron el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado, en una relación que de manera correspondiente a los valores EEW y AHEW dio como resultado una estequiometría balanceada. La mezcla fue empacada tan libre como fue posible de burbujas en un cartucho de un componente y de inmediato fue inyectada en el agujero de perforación preparado para el ensayo de extracción.

- 10 La resistencia a la extracción de las masas de mortero obtenidas mediante mezcla del componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado de acuerdo con los ejemplos indicados anteriormente, fue determinada usando varillas M12 roscadas de anclaje de alta tenacidad de acuerdo con ETAG 001 parte 5, que fueron insertadas con la respectiva masa de mortero en hormigón C20/25, en un agujero perforado con martillo, con un diámetro de 14 mm y una profundidad de agujero de perforación de 69 mm. Los agujeros de perforación fueron
- 15 limpiados con aire a presión (2 x 6 bar), un cepillo de alambre (2 x) y a continuación de nuevo aire a presión (2 x 6 bar).

Los agujeros de perforación fueron llenados desde la base con la respectiva masa de mortero que iba a ser probada, hasta dos tercios. Las varillas roscadas fueron introducidas a presión normalmente. Se retiró el exceso de mortero mediante una espátula.

ES 2 980 193 T3

El tiempo de curado en el ensayo 1 fue de 4 h a 25 °C. Para el ensayo 2 el tiempo de curado fue de 24 horas a 25 °C.

La carga de falla fue determinada mediante la extracción centrada de las varillas de anclaje con soporte estrecho. En la siguiente tabla 10 se encuentran los valores carga obtenidos con las masas de mortero usando un componente (B) de agente de curado de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos 1 a 5 comparativos.

5

Tabla 10: Determinación de los valores de carga

		Ejemplos				Ejemplos comparativos				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
Ensayo de extracción	Número de ensayo	Valor de carga [N/mm ²]								
Curado 4h	1	31,1	29,1	7,4	24,6	25,8	18,9	1,7	0,4	17,9
Curado 24h	2	34,4	38,8	35,5	35,0	37,3	38,2	36,5	36,8	36,1

REIVINDICACIONES

1. Uso de por lo menos una sal (S) elegidas de entre el grupo consistente en sales de ácido nítrico, sales del ácido nitroso, sales de los halógenos, sales del ácido trifluorometanosulfónico así como combinaciones de ellas, como acelerante en una masa de resina de epóxido para la fijación química de elementos de construcción y agentes de anclaje, en particular de como varillas de anclaje, pernos de anclaje, varillas (roscadas), casquillos (roscados), hierro para hormigón y/o tornillos en agujeros de perforación, en donde la masa de resina de epóxido es una masa de resina de epóxido de varios componentes, en donde la masa de resina de epóxido de varios componentes comprende un componente (A) de resina de epóxido, que contiene al menos una resina de epóxido curable, y un componente (B) de agente de curado, que contiene por lo menos una amina reactiva frente a grupos epóxido, en donde el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado están presentes separado uno de otro para inhibir la reacción, y en donde la amina reactiva frente a grupos epóxido es elegida de entre 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A), m-xililendiamina (mXDA), 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano (1,3-BAC), 4,4'-metilénbis(ciclohexil-amina) (PACM), 4-metilciclohexano-1,3-diamina (mCDA), 1,2-diaminociclohexano (1,2-BAC) así como mezclas de ellos.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la masa de resina de epóxido de varios componentes está presente en cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina, que comprenden dos o varias cámaras separadas una de otra, en las cuales el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado están dispuestos separados uno de otro para inhibir la reacción.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la sal (S) es elegida de entre el grupo consistente en nitrato (NO_3^-), yoduro (I^-), (triflato (CF_3SO_3^-) así como mezclas de ellos.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la sal (S) comprende un catión elegido de entre el grupo consistente en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantanoides, aluminio, amonio y combinaciones de ellos.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la sal (S) está contenida por lo menos en el componente (B) de agente de curado.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la sal (S) está presente en la masa de resina de epóxido en una proporción de 0,1 a 4 % en peso, referida a la totalidad del peso de la masa de resina de epóxido.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la resina de epóxido curable es un diglicidiléter de bisfenol A o de bisfenol F o una mezcla de ellos.
8. Procedimiento para la fijación química de medios de construcción y/o agentes de anclaje, en donde se usa una masa de resina de epóxido de varios componentes, que comprende un componente (A) de resina de epóxido, que contiene al menos una resina de epóxido curable, y un componente (B) de agente de curado, que contiene por lo menos una amina reactiva frente a grupos epóxido, y en el cual el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado están presentes separado uno de otro para inhibir la reacción, en donde el componente (A) de resina de epóxido y/o el componente (B) de agente de curado comprenden como acelerante al menos una sal (S), en donde la sal (S) es elegida de entre el grupo consistente en sales del ácido nítrico, sales del ácido nitroso, sales de los halógenos, sales del ácido trifluorometanosulfónico así como combinaciones de ellas, y en donde la amina reactiva frente a grupos epóxido es elegida de entre 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A), m-xililendiamina (mXDA), 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano (1,3-BAC), 4,4'-metilénbis(ciclohexil-amina) (PACM), 4-metilciclohexano-1,3-diamina (mCDA), 1,2-diaminociclohexano (1,2-BAC) así como mezclas de ellos.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la masa de resina de epóxido de varios componentes está presente en cápsulas, cartuchos o bolsas de lámina, que comprenden dos o varias cámaras separadas una de otra, en las cuales el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado están dispuestos separados uno de otro, para inhibir la reacción.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el componente (A) de resina de epóxido y el componente (B) de agente de curado son drenados desde las cámaras separadas y son mezclados en un mezclador estático o aparato de disolución.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la masa mixta de resina de epóxido de varios componentes es introducida en un agujero de perforación, preferiblemente en un agujero de perforación limpiado previamente.