



(19) ES	(11) NUMERO 424.490	(10) A1
(20)	(21) FECHA DE PRESENTACION 21-3-74	

PATENTE DE INVENCION

P.- 57.143

File 910.043
G.B. 13958/73

(50) PRIORIDADES: (51) NUMERO 13958/73	(52) FECHA 22-3-73	(53) PAIS Gran Bretaña
--	-----------------------	---------------------------

(67) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION LIQUIDA POLIMERIZABLE"
--

(71) SOLICITANTE (S) MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Louis A Errede, John Stevens y Collin W Ashpole

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ
--

Esta invención se refiere a la reparación de grietas en artículos de vidrio, y en particular a la reparación de grietas en cristales de ventanas y similares, y a composiciones para realizar esta
5 reparación.

Los cristales de ventana y similares forman frecuentemente grietas cuando se golpean o se someten a una tensión, por ejemplo el hinchamiento de un marco de madera o la corrosión de un marco
10 metálico, y hasta hoy la única solución ha sido la sustitución de todo el cristal. Esta forma de reparación lleva mucho tiempo, es costosa, y requiere cierto grado de destreza, ya que el cristal dañado
15 tiene que quitarse y sustituirse por un cristal del tamaño correcto. Usualmente se usa masilla u otra sustancia de relleno para cerrar el cristal herméticamente, y después se pinta el cristal.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención reparar la grieta en el cristal dañado sin quitarlo de su sitio, y restablecer un grado importante de su resistencia al cristal de un lado a otro de la grieta.
20

Según la invención, se proporciona una composición polimerizable líquida, exenta de disolventes volátiles, que polimeriza sin dilatación o contracción
25

sustancial, sin desprendimiento de productos gaseo
sos, y sin calentamiento externo, a la temperatura
ambiente del artículo de vidrio, dando una masa po
limerizada transparente que une las superficies
5 opuestas de una grieta de un artículo de vidrio,
con suficiente resistencia para impedir la poste-
rior propagación de la grieta durante la limpieza
de ese artículo, y que hace que la grieta no sea fá
cilmente visible, siendo capaz la composición poli-
10 merizable de penetrar en una grieta existente en el
artículo de vidrio, y rellenarla, con más velocidad
que la de derrame en una superficie de vidrio verti
cal, de modo que la composición puede usarse para
rellenar una grieta en un cristal vertical.

15 La invención comprende también un méto-
do de reparar grietas en cristales de ventanas y si
milares, que están limitados a sustancialmente su
forma y geometría originales, en el que una compo-
sición polimerizable líquida, exenta de disolventes
20 volátiles, se coloca sobre la superficie de vidrio
encima de la grieta, se deja que la composición pe-
netre en la grieta y la llene, y que polimerice den
tro de la grieta a la temperatura ambiente del vi-
drio, sustancialmente sin posterior propagación de
25 la grieta durante la polimerización, formando una ma

sa polimerizada cuyo indice de refracción es tal que la grieta no es claramente visible a simple vista una vez eliminado cualquier excedente de la masa de la superficie de vidrio, uniendo la masa
5 las superficies opuestas de la grieta con resistencia suficiente para impedir la posterior propagación de la grieta durante la limpieza del cristal.

Se ha encontrado en la invención que de este modo es posible, con un mínimo de destreza,
10 reparar la grieta sin tener que sustituir ni quitar el cristal. Asimismo, y siempre que el índice de refracción de la masa polimerizada se seleccione de modo que sea semejante al del cristal, la reparación no será visible a simple vista. Además, se puede res
15 tablecer una proporción importante de la resistencia original del vidrio de un lado a otro de la grieta reparada. Con las composiciones preferidas de la invención la resistencia recuperada puede ser de más del 50%.

20 Se ha comprobado en la invención que las grietas de los cristales de ventanas y similares, particularmente si son grietas capilares, son realmente muy finas, y es corriente una anchura de la grieta de 1 micra. Por lo tanto, las composiciones
25 polimerizables de la invención han de ser capaces

de penetrar en estas grietas y rellenarlas, y si la masa polimerizada ha de devolver resistencia de un lado a otro de la grieta, no ha de haber presentes disolventes volátiles que puedan evaporarse gradualmente dejando poros. Estos poros, no sólo reducirían la resistencia de la pieza reparada, sino que también podrían dejar señales visibles en la reparación.

La masa polimerizada tiene que ser transparente, porque si es apreciablemente translúcida u opaca, la reparación será visible. Puede admitirse alguna coloración ligera de la masa polimerizada, ya que la grieta reparada es fina, y su color no es especialmente visible. Sin embargo, la masa polimerizada no ha de tener color intenso cuando se destina a la reparación de vidrios incoloros. Para la reparación de vidrios coloreados puede ser útil alguna coloración específica de la composición polimerizable, aunque no es esencial.

Para que la grieta reparada no sea visible cuando se mira la pieza de vidrio, por ejemplo un cristal de ventana, el índice de refracción de la masa polimerizada ha de ser próximo al del vidrio. Los índices de refracción son distintos para diferentes tipos de vidrios, y por lo tanto el índice de re

fracción de la masa polimerizada resultante de una composición de la invención tiene que elegirse de tal modo que se logre un parecido razonable con el vidrio que se ha de reparar.

5 Los índices de refracción de todos los vidrios disponibles corrientemente para usos normales de acristalamiento, decorativos y ópticos están en el intervalo aproximado de 1,48 a 2,18, y por lo tanto la masa polimerizada resultante de la invención ha de tener un índice de refracción comprendido en este intervalo. Estas cifras de los índices de refracción son medidos con luz amarilla de sodio, y varían ligeramente con la longitud de onda de la luz, de modo que por conveniencia todas las referencias que se hagan en la invención a un índice de refracción son medidas a la luz amarilla del sodio. A causa de esta variación del índice de refracción con la longitud de onda, sólo puede obtenerse un parecido exacto del índice de refracción del vidrio y de la masa polimerizada a una longitud de onda, y puede lograrse un parecido aceptable en la gama de longitudes de onda visibles con las composiciones preferidas de la invención hechas con resinas epoxídicas reticulables, porque su variación del índice de refracción con la longitud de onda es aproximada-

10

15

20

25

mente igual que la del vidrio.

5
10
15
20
25

No obstante, los índices de refracción de los diversos tipos de vidrios, están comprendidos en intervalos bastante estrechos. Así, los vidrios de sodio o corrientes para usos comunes, tales como cristales de ventanas, y el vidrio plano pulido, tienen un índice de refracción en el intervalo de 1,513 a 1,527; el vidrio de boro-silicato de buena resistencia al choque térmico, tal como se usa, por ejemplo, en aparatos de vidrio de laboratorios, tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,509, mientras que los vidrios de plomo usados para hacer cristal decorativo tienen un índice de refracción en el intervalo de 1,53 a 1,57. Se considera que las composiciones de la invención encuentran sus mayores aplicaciones en la reparación de cristales de ventanas y de vidrio plano pulido, en cuyo caso la masa polimerizada ha de tener un índice de refracción en un pequeño entorno alrededor de una cifra en el intervalo de 1,513 a 1,527, o aproximadamente 1,51 a 1,53, siendo el valor para el cristal de ventana inglés de aproximadamente 1,517.

Naturalmente, el efecto es tanto mejor cuanto más próximos sean los índices de refracción, pero, a causa de las ligeras variaciones en los diferentes

lotes de cristales de ventanas, no es posible igualar los índices en cada caso, aunque por medio de un ajuste apropiado de la composición es posible hacer una imitación casi exacta en un caso específico.

5

Se ha encontrado en la invención que, si la reparación no tiene que ser visible, el índice de refracción de la masa polimerizada, cuando está presente en la grieta del vidrio, ha de estar próximo al del vidrio. El índice de refracción de la masa polimerizada ha de tener este valor una vez que se ha completado sustancialmente la polimerización de la masa en la grieta, ya que el índice de refracción de la composición polimerizable puede cambiar ligeramente durante la polimerización, y el valor cuando está en la grieta puede ser diferente del valor original.

10

15

El mejor modo de medir el índice de refracción es antes de la aplicación a un vidrio particular que ha de repararse por polimerización de la composición de reparación de esta invención, en condiciones lo más aproximadamente similares a las de la grieta que ha de repararse, y por medida posterior del índice de refracción. Por ejemplo, la composición de reparación puede polimerizarse entre dos láminas transparentes (para excluir el oxígeno de un modo general) o entre dos láminas que pueden ser eliminadas (por ej. que

20

25

5 pueden ser desprendidas o disueltas), y después medirse el índice de refracción. Como el medio ambiente de polimerización puede afectar frecuentemente al índice de refracción, el mejor modo de comprobar las muestras de material polimerizado es polimerizándolas de la manera más similar posible a las condiciones de la grieta.

10 Se dispone de muchos métodos para medir el índice de refracción de la masa polimerizada. Un método adecuado es sumergir la masa sucesivamente en una serie de líquidos incoloros transparentes cuyos índices de refracción conocidos forman una serie creciente. El índice de refracción de la masa es el mismo que el del líquido en el que se hace casi invisible.

15 El ensayo más directo y sencillo para determinar si una composición particular es adecuada para reparar, por ejemplo un cristal de ventana, es someterlo a ensayo directamente reparando una grieta en ese tipo de vidrio y observar si la grieta es visible. Este puede ser un ensayo muy preciso, ya que el ojo es sensible a diferencias localizadas de índices de refracción, y en general no es esencial que la grieta se haga invisible, sino que es suficiente que no se vea fácilmente.

25 La masa polimerizable tiene que polimeri-

zarse formando un material bastante rígido que dé buena adherencia química a ambas caras de la grieta. Si la grieta es estrecha, es poco probable que las caras de la grieta estén sucias, por las pequeñas dimensiones de la grieta, pero las superficies de la grieta pueden haber absorbido gases, y ha de alcanzarse una buena adhesión química en presencia de estas moléculas adsorbidas. Sin embargo, con grietas más anchas, es preferible eliminar cualquier suciedad antes de la reparación, o expulsarla durante la misma. Esta suciedad puede eliminarse antes de la reparación barriendo la suciedad con un disolvente líquido volátil, tal como alcohol, y dejando después que se evapore todo el líquido volátil antes de reparar la grieta. La inclusión de un compuesto funcional de silano en el disolvente puede aumentar la resistencia de la reparación posterior. Preferiblemente, sin embargo, las grietas se reparan enseguida de producirse. Las composiciones adhesivas que permanecen pegajosas no son adecuadas para uso según la invención, porque permitirían un movimiento relativo de las dos paredes de la grieta. Así pues, cuando se limpia un cristal reparado o cuando el cristal se somete a la presión del viento, las dos caras de la grieta podrían desplazarse, lo que podría hacer que se que

dara suciedad retenida y la reparación se hiciera visible, y, lo que es más importante, esto permitiría que la grieta se propagara a través del cristal.

5 Para comprobar si cualquier composición polimerizable particular puede reparar una grieta uniendo las superficies opuestas de la grieta con resistencia suficiente para impedir la posterior propagación de la grieta, esta composición puede ensayarse reparando una grieta tipo en un cristal, y so-
10 metiendo después el cristal reparado a una fuerza tipo de limpieza.

 Para los fines de esta Memoria descripti-
15 va, ha de considerarse que una grieta tipo es una he-
cha marcando ligeramente una línea de 10 centímetros de larga en una pieza de cristal de ventana inglés que mide 16'5 cm por 20,3 cm por 2,4 mm de espesor. La raya ha de hacerse a partir de una distancia de 5 cm de un borde de mayor longitud y paralela a un borde más
20 corto. Después, el cristal se golpea secamente con un objeto macizo y la grieta resultante se define en la Memoria como grieta tipo.

 Esta grieta tipo puede repararse después con una composición que se está ensayando, y se some-
25 te a una fuerza de limpieza tipo. Tal como se usa en

la Memoria, esta fuerza tipo es la fuerza ejercida apoyando horizontalmente un cristal en el que se ha reparado una grieta tipo a lo largo de sus dos lados más cortos, y colocando cuidadosamente un peso de latón de 3 kg en el centro del cristal. Para superar este ensayo de limpieza tipo, no ha de tener lugar ninguna propagación perceptible de la grieta.

Durante la polimerización, la masa no ha de dilatarse apreciablemente de modo que abra y propague la grieta, ni ha de contraerse apreciablemente de forma que deje poros que harían fácilmente visible la reparación.

Para evitar la presencia de poros en la grieta reparada, no pueden desprenderse productos gaseosos durante la polimerización.

La composición polimerizable puede ser un monómero o una mezcla de monómeros, cuya polimerización es catalizada por medio de un catalizador adecuado o por radiación actínica, tal como luz ultravioleta. No obstante, se prefiere que la composición polimerizable sea auto-curante, es decir una mezcla de monómeros y un agente de curado. Como las anchuras de las grietas son usualmente pequeñas, es importante que la mayoría de las moléculas presentes

5 en la grieta, si no sustancialmente su totalidad,
estén presentes para algún fin esencial. Así pues,
sustancialmente todas las moléculas polimerizables
reaccionarían entre sí si la resistencia de la re-
paración ha de ser suficiente para impedir la pos-
terior propagación de la grieta, y las demás molé-
culas presentes han de tener una función específi-
ca requerida, por ej. un material absorbente de luz
ultravioleta o un plastificante no volátil. Normal-
10 mente, las composiciones de la invención son una mez-
cla de dos o más monómeros. De este modo, aunque nin-
gún monómero tiene por sí mismo la viscosidad, el ín-
dice de refracción, etc, requeridos, la composición
en mezcla da las propiedades requeridas al polimeri-
zarse.
15

Las composiciones de la invención son par-
ticularmente útiles para reparar grietas en vidrio en
lámina, por ej. cristales de ventana, en que la lámi-
na de vidrio agrietada o rota está restringida a sus-
tancialmente su posición y geometría original. Así,
20 un cristal de ventana o similar que está sujeto en un
marco de ventana, aunque se raje completamente en dos
o más trozos, en general está mantenido por el marco
a sustancialmente sus dimensiones originales, dejan-
do de este modo una grieta que puede repararse. Ade-
25

5 más, si el cristal tiene una grieta que sólo ocupa una parte a través del mismo, el propio vidrio, posiblemente con el marco, comprime mecánicamente las caras opuestas de la grieta. En este último caso, las dimensiones de la grieta pueden variar considerablemente a lo largo de su longitud, desde una grieta relativamente gruesa en su extremo abierto, hasta una grieta capilar o de tamaño molecular en su extremo cerrado.

10 Aunque las composiciones de la invención son particularmente importantes en la reparación in situ de grietas en piezas de vidrio, no se excluye su empleo en la reparación de artículos de cristal que se han roto en dos o más fragmentos. No obstante, para que sea una composición de la invención tiene que tener la capacidad de penetrar en una grieta hecha en un artículo de cristal.

15 La composición polimerizable ha de ser líquida, y capaz de penetrar en una grieta llenándola. Un factor que parece afectar a la penetración es la capacidad de la composición para mojar el vidrio. Así pues, la composición debe mojar la superficie del vidrio si ha de tener lugar una penetración y una adhesión efectivas. Como las grietas serán bastante finas, habrá una intensa acción capi-

lar que succionará la composición y llenará la grieta. Esta acción dependerá, naturalmente, de la anchura de la grieta, y la grieta más ancha que puede llenarse convenientemente por una composición de la invención tiene al parecer una anchura de aproximadamente 500 micras. No parece que la tensión superficial de las composiciones de la invención, que afecta a su fuerza capilar, sea demasiado crítica, porque la fuerza de capilaridad es normalmente muy alta, y no un factor limitativo, excepto en casos de grietas muy anchas. Sin embargo, un valor típico de una composición de la invención es de 38 dinas/cm.

Se ha encontrado que la acción capilar que absorbe la composición haciéndola entrar en la grieta es suficiente para hacer que la composición desplace el aire de la grieta, llenando así la grieta sin dejar poros de aire visibles.

A la acción capilar se opondrá la viscosidad de la composición, de manera que la composición ha de mezclarse de tal forma que la penetración en la grieta tendrá lugar antes de que haya habido una polimerización importante y el consiguiente aumento de viscosidad, y además la viscosidad de la composición ha de ser tal que, cuando se aplica a la superficie de un cristal vertical, tenga lugar la

5 penetración antes de que la composición se escurra completamente fuera de la superficie y salga de la grieta. Esto es importante si han de repararse cristales in situ, ya que la gran mayoría de los cristales instalados están en posición vertical.

10 Parece ser que el límite superior de viscosidad para una composición de la invención es de aproximadamente 1000 cP, en caso de una composición recién preparada. Este valor irá superándose a medida que la composición se reticula, pero parece que es el límite superior aceptable inicialmente para que la composición penetre en una grieta y la llene. Parece que, a valores por encima de este límite, las fuerzas capilares no son usualmente suficientes para succionar y hacer entrar la composición en una grieta antes de que polimerice. No parece que haya un límite inferior significativo de la viscosidad que ha de tener una composición de la invención, salvo el criterio de que la composición ha de entrar en una grieta más rápidamente de lo que escurre en un cristal vertical. De este modo, si una composición líquida moja el vidrio, la grieta se llenará antes de que la mayor parte del líquido de una gota aplicada a una superficie de un cristal se escurra de la superficie.

25 Así, aunque no efectúen ninguna reparación de una grieta

ta, se han hecho ensayos en la invención aplican-
do líquidos de tensión superficial y viscosidad
conocidas a cristales en posición vertical con una
grieta horizontal, y se ha encontrado que, por ejem-
5 plo el tolueno, cuya tensión superficial es de 29
dinas/cm a 20°C y cuya viscosidad es de 0,59 cP a
20°C, y el benceno, cuya tensión superficial es de
29 dinas/cm a 20°C y cuya viscosidad es de 0,65 cP
a 20°C, penetrarán bien en las grietas, e incluso
10 el éter, cuya tensión superficial es de 17 dinas/cm
a 20°C y cuya viscosidad es de 0,23 cP a 20°C, pene-
trará en las grietas bastante bien antes de que se
escurra fuera del vidrio.

La velocidad de polimerización no ha de
15 ser demasiado elevada, porque en caso contrario la
vida útil de servicio de la composición será dema-
siado corta, e igualmente la velocidad de desprendi-
miento de calor durante la polimerización no ha de
ser demasiado grande, porque si no puede desprender
20 se tanto calor durante la polimerización dentro de
la grieta que puede haber otro agrietamiento o una
propagación de la grieta. Se ha visto que una com-
posición aceptable comercialmente ha de poder usar-
se durante varias horas. No obstante, las composi-
25 ciones de la invención tienen que polimerizarse con

suficiente rapidez para dar una reparación resistente en pocos días a la temperatura ambiente del cristal. La velocidad de polimerización de la composición depende de la temperatura ambiente del cristal. Así, en climas fríos en los que el vidrio puede estar a temperaturas inferiores a 0°C, se requiere una mayor velocidad de polimerización que cuando el vidrio está expuesto a un clima más cálido.

Muchos epóxidos, juntamente con un agente de reticulación adecuado, tal como una amina, son adecuados para uso como composición polimerizable. Mezclando adecuadamente mezclas de estos epóxidos se puede obtener exactamente el índice de refracción requerido para la masa polimerizada, y propiedades adecuadas de las composiciones en cuanto a la penetración en las grietas y a la viscosidad. Se ha encontrado que los epóxidos dan una buena adherencia a las superficies limpias de los cristales, y por lo tanto son muy adecuados para empleo en las composiciones según la invención.

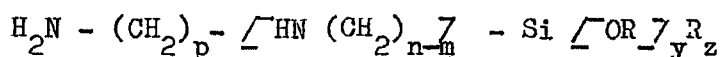
En general, se prefiere usar una mezcla de al menos dos monómeros copolimerizables, que tienen en combinación los parámetros físicos requeridos de esta invención.

Se ha encontrado en la invención que puede alcanzarse una unión enormemente mejorada de la masa polimerizada a las paredes de la grieta si las composiciones polimerizables de la invención incluyen un compuesto que contiene grupos silano activos, ya que estos grupos reaccionan fácilmente con las superficies de la grieta de vidrio, y ayudan también a la penetración de las composiciones en la grieta. Se ha visto que las composiciones de la invención que contienen una elevada proporción de grupos silano activos dan mayor resistencia a una grieta reparada. Un grupo silano activo es uno que puede hidrolizarse por medio de agua, u otro compuesto que contiene grupos hidroxilo, para dar un silanol. Este puede condensarse después con los grupos -CH disponibles sobre la superficie del vidrio, formando un enlace químico.

Los grupos silano activos pueden estar presentes en uno de los componentes de la composición polimerizable, o pueden estar presentes en un componente que se incorpora en la masa polimerizada durante la polimerización. Se prefiere, sin embargo, que estos grupos estén presentes en uno de los componentes de la composición polimerizable, ya que, como se ha dicho anteriormente, es preferible que la composición contenga el número mínimo de componentes.

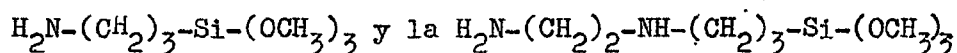
En el caso de una composición polimerizable basada en un epóxido y un agente de curado tal como una amina, los grupos silano activos pueden estar presentes en el agente de curado de amina y/o en el monómero de epóxido.

Por ejemplo, el agente de curado puede ser una amina de la fórmula general siguiente



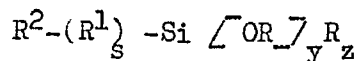
en la que R representa un grupo alcoholilo, y preferiblemente un grupo alcoholilo inferior, p es un número entero de 1 a 10, n es un número entero pequeño, m es 0 o un número entero de 1 a 5, y es 1, 2, 3, y z es 0, 1 ó 2, de tal modo que la suma de y y z es 3,

y son ejemplos de tales aminas la



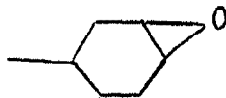
Para aumentar la adhesión a las superficies de vidrio y la penetración de la composición polimerizable en la grieta, es deseable que la composición contenga un número relativamente grande de grupos silano activos. Por consiguiente, en la invención se prefiere usar un monómero de epóxido que contenga

grupos silano activos, por ej. uno que tenga la fórmula general:

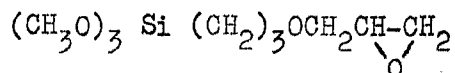


5 en la que R, y y z son como se han definido anteriormente, y R¹ representa una cadena de alquenoilo divalente, cuya cadena carbonada puede estar interrumpida por átomos de oxígeno que forman un enlace de éter; s es 0 ó 1, y R² representa un grupo epoxídico, es decir -CH-CH₂, o un anillo alicíclico que tiene un grupo epoxídico sustituyente, por ej:

15



y un ejemplo de tal monómero es el

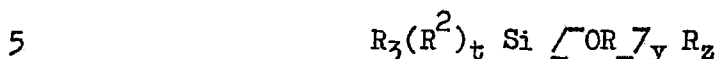


20

Otra composición polimerizable adecuada es aquella en que se usa una resina de poliéster no saturado, por ej. un copolímero de maleato de polietilenglicol mezclado con metacrilato de metilo u otro diluyente, para obtener la viscosidad y el índice de refracción requeridos. Tal composición puede contener también

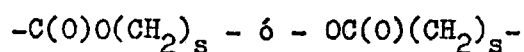
25

uno o más componentes que tengan grupos silano activos. Así pues, el monómero polimerizable no saturado puede tener la fórmula general:



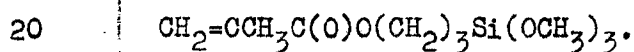
en la que R, y y z son como se han definido anteriormente, t es 0 ó 1, R^2 representa un resto unido a un ácido carboxílico

10 que tiene la fórmula general



s es un número entero pequeño, R^3 representa $-\text{CR}^4=\text{CH}_2$ y R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo lineal, por ejemplo un grupo metilo. Son ejemplos de estos monómeros el vinil-trimetoxisilano y

15 el



Otro compuesto que actúa de modo similar es el $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si} \left[\text{-O-O-C}(\text{CH}_3)_3 \right]_3$

Estas composiciones de poliéster insaturado pueden polimerizarse por medio de iniciadores de ra

25

dicales libres o por medio de luz ultravioleta, es decir, tal como está presente en la luz solar brillante.

5 La masa polimerizada ha de tener buenas propiedades en condiciones ambientales exteriores, y se ha visto que para conseguir ésto han de elegirse proporciones estequiométricas de los componentes de la mezcla polimerizable que aseguren una polimerización sustancialmente completa. Asimismo, puede
10 añadirse un acelerante a las composiciones, por ejemplo fosfito de trifenilo, en cuyo caso se logra también una mayor resistencia al agua.

Parece que para tener buenas propiedades de resistencia al medio ambiente exterior, las composiciones polimerizadas de la invención han de mostrar, cuando están en una grieta, un bajo grado de hinchamiento cuando se ponen en contacto con el agua, y otros materiales tales como el amoniaco y el alcohol, que frecuentemente están presentes en las composiciones de limpieza de ventanas. Este grado bajo de hinchamiento se requiere para que no disminuya la resistencia, sea mínimo cualquier cambio en el índice de refracción, no se apliquen tensiones importantes al cristal unido, y no tenga lugar pegajosidad en las superficies de la grieta. El grado de hinchamiento de
15
20
25

una composición curada está relacionado con su absorción de agua, que puede determinarse fácilmente sumergiendo muestras de composición curada en agua y otras composiciones durante períodos de tiempo, y observando su aumento de peso. Las composiciones preferidas, cuando se someten a este ensayo, tienen un aumento de peso de menos de 1,5% después de una inmersión en agua durante 1 semana, y de menos de 2,5% después de una inmersión en agua durante 1 mes, con valores semejantes cuando se sumergen en disoluciones acuosas al 5% de amoníaco o alcohol.

La masa polimerizada tampoco ha de ser afectada sustancialmente por la luz ultravioleta atmosférica, es decir la luz ultravioleta de la longitud de onda y la intensidad que existe de modo natural por exposición a la luz solar. A este respecto, es importante que la masa polimerizada no se degrade, al ser expuesta, hasta un grado que pueda debilitar gravemente la adherencia entre la superficie de la grieta de vidrio, ni causar amarilleamiento observable. Para evitarlo, la composición de la invención puede incluir uno de los conocidos absorbentes de ultravioleta, tales como 2,1-dihidroxi-benzofenona, 2-hidroxi-1-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, salici

lato de fenilo, salicilato de l-butilfenilo, 5-cloro-
-2-hidroxi-benzofenona, dibenzoil-resorcina, 2,2'-di-
hidroxi-5-metilfenol-benzotriazol, ó 2,2'-dihidroxi-4-
-octiloxibenzofenona.

5 Como la composición polimerizable tiene que
polimerizarse a temperatura ambiente, es decir la tem-
peratura del vidrio que está siendo reparado, tiene que
venderse en una forma que no reaccione. Así pues, pue-
de venderse en forma de dos componentes separados que
10 se mezcla poco antes de su uso. Por lo tanto, la com-
posición puede venderse, por ejemplo, en cualquiera de
los paquetes en dos componentes que se usan para guar-
dar componentes por separado hasta que se quiere que
reaccionen, como por ejemplo una única bolsa de plás-
15 tico dividida en dos por una membrana que puede rom-
perse, que separa los dos componentes hasta que ha de
usarse la composición, momento en que la membrana se
rompe, los dos componentes se mezclan en la bolsa, y
después se abre la bolsa y se usa la composición mez-
20 clada. Alternativamente, la composición polimerizable
puede estar latente hasta que, por ejemplo, se pone en
contacto con la humedad o el aire, o un componente tal
como un ácido extendido sobre el cristal, en cuyo ca-
so la composición polimerizable puede venderse en for-
25 ma de un sólo componente cerrado herméticamente con re

lación a la atmósfera.

La invención tiene una utilidad particular en la reparación permanente de cristales de ventanas domésticas, pero puede ser útil también para hacer una reparación provisional, por ejemplo, de un escaparate de una tienda, o una reparación permanente de antigüedades de cristal o estatuillas de cristal.

La resistencia de una grieta reparada por medio de una composición según la invención puede determinarse reparando una grieta tipo (tal como se ha definido en la Memoria) y observando la fuerza requerida para romper un cristal reparado, en comparación con la fuerza necesaria para romper una pieza similar de cristal que no tenía grietas. Un ensayo adecuado para determinar la resistencia de una reparación con las composiciones de esta invención es el siguiente:

Un cristal de tipo ventana que mide 16,5 cm x 20,3 cm x 2,4 mm se raya con una línea de 10 centímetros situada a 5 cm de distancia, y paralela al borde más largo, y que empieza en el borde más corto (de 16,5 cm). Después se golpea bruscamente el cristal con un objeto macizo, agrietando el cristal a lo largo de la línea rayada, y produciendo una grieta tipo. El cristal se repara según la práctica de esta in

vención, y después se somete a ensayo para determinar la resistencia final sujetando el cristal a lo largo de los bordes paralelos a la línea rayada, y aplicando un momento de flexión controlado perpendicular al cristal, desde el borde paralelo más distante de la línea marcada.

Los valores registrados son el promedio de varios ensayos (es decir 5 a 10 ensayos), y se comparan con el valor medio obtenido sometiendo a ensayo varios cristales estándar (o sea 5 a 10) hasta romperlos, sujetando el cristal por el área sombreada 12 y aplicando el momento de flexión controlado en dirección perpendicular a la superficie del cristal a lo largo del borde E, pero sin hacer la grieta a lo largo de la línea 10.

La invención se ilustrará ahora por medio de los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes son en peso, si no se indica otra cosa.

20

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla de ftalato de diglicidilo y adipato de diglicidilo de índice de refracción 1,517, y una mezcla de 2 g se mezcló con 2 ml del silano de función amina $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (vendido por Dow Corning con el nombre de Z6020). Se

25

5 aplicaron unas gotas de esta mezcla a una grieta de un cristal usando una varilla de vidrio, habiéndose hecho la grieta en un cristal plano de 15,2 cm x 20,3 cm por medio de un golpe controlado en un borde. La penetración del líquido en la grieta tuvo lugar por acción capilar en pocos segundos, como indicaba la desaparición visible del defecto. La polimerización tuvo lugar en un período de 6 horas. El cristal reparado resistió un momento de 25.000 cm/g sin romperse, en comparación con un momento de 3.000 cm/g para el cristal no reparado. En esta etapa se eliminó el polímero en exceso por rascado con una cuchilla de afeitar, y todo el cristal plano se bruñó con una sustancia convencional para limpieza de ventanas. De este modo se consiguió una reparación muy aceptable de la grieta, devolviéndose al cristal de modo efectivo tanto su resistencia como su transparencia.

Ejemplo 2

20 Una mezcla de terftalato de diglicidilo y éter alil-glicidílico de índice de refracción 1,517 se usó como se ha descrito anteriormente, dando una buena reparación que devolvió al cristal la claridad óptica y gran parte de la resistencia mecánica.

Ejemplo 3

Se preparó una mezcla epoxídica a partir de 50 partes de Epikote 828 y 50,8 partes de Epikote 871, de tal modo que el índice de refracción era de 1,517 a 20°C. El Epikote 828 es un poliepóxido alifático que puede obtenerse de Shell; tiene un equivalente de epóxido de 190, un peso molecular medio de 370, y una viscosidad de 125 P a 25°C. El Epikote 871 es un poliepóxido alifático que también puede obtenerse de Shell, y tiene un equivalente de epóxido de 390 a 470 y una viscosidad de 400 a 900 cP a 25°C. A 5 partes de esta mezcla de epóxidos se añadió 1 parte del silano de función amina $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, que sirvió tanto para curar el epóxido como para fijar la mezcla al vidrio. Después de un mezclado completo, se aplicaron pequeñas porciones a lo largo de grietas de 100 mm en cristales de ventana que medían 165 mm x 205 mm. De este modo se repararon cien de estos cristales, para asegurarse de la fiabilidad del ensayo. La penetración de la mezcla en las grietas tuvo lugar rápidamente, como indicó la desaparición del defecto. Al cabo de un día a temperatura ambiente, el grado de polimerización era suficiente para permitir que fuera eliminado el polímero en exceso por rascado con una hoja afilada. La rugosidad superficial fué pulida por fro-

tamiento con una gasa mojada con un limpiacristales comercial, y ésto hizo al defecto casi invisible. Los ensayos destructivos de estas muestras mostraron estadísticamente que al cabo de siete días se había restablecido un promedio del 45% de la resistencia media del cristal sin grietas. Los ensayos se efectuaron sujetando un borde del cristal y midiendo el momento aplicado al borde opuesto que era necesario para romper el cristal, como se ha descrito anteriormente en relación con el dibujo.

Ejemplo 4

Se preparó una mezcla de epóxidos a partir de 52 partes de Epikote 816 y 48,3 partes de Epikote 871, de modo que el resultado de la medida del índice de refracción fué de 1,515 a 20°C. El Epikote 816 es un éter líquido de diglicidilo de bisfenol A, y puede obtenerse de Shell, y tiene un equivalente de epóxido de 200, un peso molecular medio de 348, y una viscosidad de 15 P a 25°C.

A 18 partes de esta mezcla se le añadieron 2 partes del silano con función epóxido $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (vendido por Dow Corning con la denominación Z6040) y 3 partes de trietilentetramina como agente de curado. Tras un completo mezclado se

5 efectuó la aplicación en pequeñas porciones a lo largo de unas grietas hechas en cien cristales, y se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 3. Usando la mezcla, también se restableció alrededor de un 40% de la resistencia Media del cristal no dañado, al cabo de 10 días a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

10 Se preparó una mezcla de epóxidos a partir de 52 partes de Epikote 815 y 48,2 partes de Epikote 871, de tal modo que el índice de refracción fué de 1,517 a 20°C. El Epikote 815 es un éter líquido de diglicidilo y bisfenol A diluido con éter butil glicidílico, y puede obtenerse de Shell, teniendo un equivalente de epóxido de 190, un peso molecular Medio de 330, y una viscosidad de 9 P a 25°C.

15 A 36 partes de esta mezcla de epóxidos se le añadieron 4 partes del silano con función epóxido

20 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$, y después 1 parte de fenol y 8 partes de dietilen-triamina. Después de un completo mezclado, se hicieron aplicaciones a lo largo de unas grietas hechas en 100 cristales, siguiendo el procedimiento señalado en el Ejemplo 3. En este caso,

25 so, la velocidad de polimerización fué algo más ele

vada como resultado de la adición de fenol, y al cabo de 8 a 10 horas a temperatura ambiente, el polímero en exceso se eliminó por rascado. El frotamiento con una gasa mojada en limpiacristales completó la reparación, y los ensayos destructivos indicaron que, al cabo de cinco días, se había restablecido el 40% de la resistencia media de un cristal de ventana no deteriorado. La exposición al ambiente exterior durante 30 días mostró que no había deterioro evidente alguno en las propiedades de la reparación.

Ejemplo 6

Se preparó una mezcla de epóxidos a partir de 52 partes de Epikote 816 y 48,3 partes de Epikote 871, de tal modo que el índice de refracción, medido a 20°C, era de 1,515. Se preparó una mezcla de agentes de curado que comprendía 50 partes del silano de función amina $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ y 50 partes de trietilentetramina. A 10 partes de la mezcla de epóxidos se le añadieron 2 partes del agente de curado preparado. Se aplicó a los defectos de 100 cristales de ventana como se ha descrito en el Ejemplo 3. La polimerización transcurrió de tal modo que al cabo de un día se eliminó el exceso. Los ensayos mostraron

que, al cabo de una semana, se había restablecido el 35% de la resistencia media del cristal no dañado.

5

Ejemplo 7

2 partes de una mezcla de resina hecha de los componentes siguientes

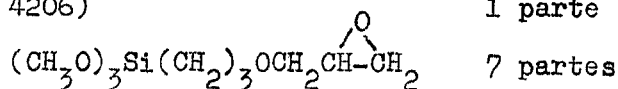
Epikote 828 9 partes

Epikote 871 10 partes

10

Dióxido de vinil-ciclohexano (vendido por la Union Carbide Co. con el nombre de ERL 4206)

1 parte



Eter butil glicidílico 1 parte

15

se mezclaron con 1 parte de un agente de reticulación que constaba de

dietilentriamina 1 parte

Synolide 960 (un agente de reticulación

de poliamida para resinas epoxídicas,

20

vendido por Gray Valley Products Li-

mitted; tiene un índice de amina de

350 mg/g de KOH y una viscosidad de

200 a 400 cS a 25°C) 18 partes

25

La composición resultante tenía las propiedades siguientes a temperatura ambiente:

viscosidad	148 cS
tensión superficial	35,0 dinas. cm ⁻¹
índice de refracción	1,4970

Después se aplicó un poco del material a la superficie de grietas tipo hechas en cristales tipo de ventana de vidrio, y el resto se vertió en un molde de endurecimiento. Al cabo de varios minutos, se había absorbido en las grietas por acción capilar material suficiente para desplazar todo el aire de las mismas, y la visibilidad de las grietas había disminuído considerablemente. Venticuatro horas más tarde, el material había gelificado, y el exceso se retiró de la superficie del cristal con una hoja de afeitar, dejando una grieta reparada, pero débil, que no era visible. Una semana más tarde aproximadamente, cuando se estimó que la reticulación era completa y la grieta sólo era visible por examen desde muy cerca, los cristales planos se rompieron de la manera descrita anteriormente, y se comprobó que se había restablecido el 50% de la resistencia media del cristal sin grietas. Al mismo tiempo, se tomaron muestras reticuladas de los moldes, y se dividieron en trozos aproximadamente cúbicos de un peso de 11 a 16 g, que se sumergieron en agua, en una disolución acuosa de alcohol al 5%, o en una disolu

ción acuosa de amoníaco al 5%. Su aumento de peso se indica en la tabla siguiente

5	<u>Líquido</u>	<u>Aumento de peso (%)</u>	
		<u>1 semana</u>	<u>1 mes</u>
	agua	1,11	2,33
	alcohol al 5%	1,52	2,78
	amoníaco al 5%	0,90	2,02

10 Además, se determinó por ensayo cualquier posible reducción en la resistencia de las reparaciones de las grietas, al cabo de once días de inmersión de los cristales reparados. Se comprobó que hubo una reducción de aproximadamente el 26% de la resistencia
15 de la reparación original.

Ejemplo 8

Se preparó la mezcla siguiente:

20 Resina de poliéster no saturado, estabilizada frente a la luz y modificada con estireno (Crystic 191F, vendida por Scot-Bader Limited) 34 partes

Silano de función vinílica, $\text{[(CH}_3\text{)COO]}_3\text{SiCH=CH}_2$
(vendido por Dow Corning con el nombre 26075) 4 partes

25

Estireno 4 partes
Catalizador M (vendido por
Scott-Bader Limited para uso
con Crystic 191E) 1 parte
5 Acelerante E (vendido por
Scott-Bader Limited para uso
con Crystic 191E) 0,5 partes

10 Inmediatamente después del mezclado, la
mezcla tenía las propiedades siguientes:

viscosidad a 20°C 40 cP
tensión superficial
a 20°C 36 dinas/cm
15 índice de refrac-
ción 1,526

La mezcla se aplicó a la superficie de la
grieta, y, después del curado, la visibilidad de la
grieta había disminuído considerablemente, y el cris-
20 tal había recuperado un 15% de la resistencia media
de un cristal sin daño.

Ejemplo 9

25 2,75 partes de una mezcla de resina hecha
de los componentes siguientes

	Epikote 628	9 partes
	Epikote 871	10 partes
	Dióxido de vinil-ciclohexano (ERL4206)	1 parte
5	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{-CH}_2$	7 partes
	Eter butil-glicidílico	1 parte

se mezclaron con 1 parte de un agente de reticulación que constaba de

10.	dietilentriamina	1 parte
	Synolide 960	18 partes

La mezcla tenía propiedades similares a la descrita en el Ejemplo 7.

15 Seis grietas tipo hechas en vidrios de ventana se repararon con esta mezcla de la manera descrita en el Ejemplo 7, y al cabo de 7 días se determinó su resistencia media, encontrándose que era del 59% de la del cristal sin daño.

20 Unas muestras de la mezcla de aproximadamente 10 g se dejaron endurecer en bloques, y se midió su absorción de agua. Esta se mantuvo constante en un 0,93% de agua entre 4 y 11 días.

25

Ejemplo 10

Se preparó la mezcla siguiente:

	Resina de poliéster insaturado modificada con estireno y estabilizada frente a la luz (Crystic 191E)	34 partes
5	Metacrilato de metilo	4 partes
	Catalizador M (vendido como Crystic 191E)	1 parte
	Acelerante E (vendido como Crystic 191E)	0,5 partes
	Silano con función vinílica $(\text{CHO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	
10	(vendido por Union Carbide con el nombre de activador A 174)	4 partes

Como resumen general de la invención antes
descrita, ha de indicarse que cuantitativamente, con
15 el fin de que las composiciones penetren suficientemen
te en las grietas, éstas tienen que ser capaces de pe-
netrar completamente en una grieta tipo en treinta se-
gundos como máximo, y más preferiblemente en un máximo
de 10 segundos. Las composiciones no han de mostrar un
20 cambio de volumen mayor de 20% cuando se polimerizan,
y más preferiblemente, no mayor del 10%. Si han de em-
plearse un disolvente o aditivos en la composición, no
han de ser volátiles a la temperatura de reacción ni
a temperaturas ambiente, ya que esto causaría burbu-
25 jas en la reparación. Si se desea un disolvente, lo me

1 jor es disponer un disolvente que fuera reactivo con las com
posiciones de comonómeros polimerizables de esta invención.

5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco
gen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de preparar una composición lí-
quida polimerizable, exenta de disolventes volátiles, que
comprende al menos dos monómeros copolimerizables, para repa
rar artículos de vidrio, que polimeriza sin dilatación ni con
tracción sustancial, sin desprendimiento de productos gaseo
20 sos y sin calentamiento exterior a la temperatura ambiente
del artículo de vidrio, dando una masa polimerizada trans-
parente, que une las superficies opuestas de una grieta exis
tente en un artículo de vidrio con suficiente resistencia pa
ra impedir la posterior propagación de una grieta tipo en un
cristal del tipo de ventana, cuando este cristal se somete a
25 una fuerza tipo de limpieza, que cuando se polimeriza tiene

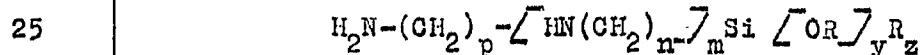
1 un índice de refracción tal que hace que la grieta no sea cla
 ramente visible, que tiene un bajo grado de hinchamiento cuan
 do está en contacto con agua, y que es sustancialmente esta-
 5 ble frente a la luz ultravioleta atmosférica, siendo capaz
 la composición polimerizable de mojar el vidrio, penetrar
 en una grieta en un vidrio vertical y llenarla con más rapi
 dez de la que la composición se escurre y sale de la superfi
 cie de dicho vidrio vertical, y que tiene una viscosidad de
 no más de 1000 cP antes de alcanzar una polimerización apre
 10 ciable.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
 el que la composición incluye al menos un compuesto que con
 tiene grupos silano activos, y que puede hacerse reaccionar
 con uno o más de los demás componentes de la composición.

15 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
 el que la composición comprende una mezcla de al menos dos
 monómeros y un agente de curado para los monómeros.

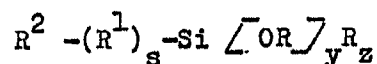
4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en
 el que la composición comprende una mezcla de resinas epoxi
 20 dicas curables de bajo peso molecular.

5ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en
 el que al menos uno de los agentes de curado es una amina
 que tiene la fórmula general siguiente:



1 en la que R representa un grupo alcoholilo, p es un número en-
 tero de 1 a 10, n es un número entero pequeño, m es 0 o un
 número entero de 1 a 5, y es 1, 2 ó 3, y z es 0, 1 ó 2, de
 tal modo que la suma de y y z es 3.

5 6ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en
 el que la composición contiene un monómero epoxídico curable
 que tiene la fórmula general



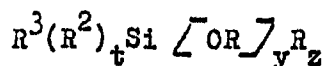
10

en la que R representa un grupo alcoholilo, y es 1, 2 ó 3, z
 es 0, 1 ó 2, de tal modo que la suma de y y z es 3, s es 0
 ó 1, R^1 representa una cadena de alquínilo divalente o una
 cadena de alquénilo divalente interrumpida por átomos de oxí-
 geno que forman un enlace de éter, y R^2 representa un grupo
 epoxídico o un anillo alicíclico que tiene un sustituyente
 de grupo epoxídico.

15

7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
 el que la composición incluye al menos un monómero polimeri-
 zable que tiene la fórmula general

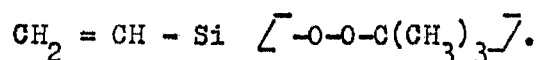
20



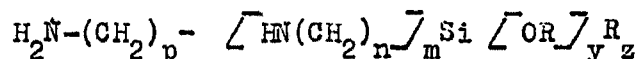
25

en la que R representa un grupo alcoholilo, y es 1, 2 ó 3, z
 es 0, 1 ó 2, de tal modo que la suma de y y z es 3, t es 0

1 ó 1, R² representa un resto unido a ácido carboxílico que
 tiene la fórmula general -C(O)O(CH₂)_s - ó -OC(O)(CH₂)_s, s es
 un número entero pequeño, R representa -CR⁴=CH₂, y R⁴ repre-
 5 senta un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo lineal, o la
 fórmula:



8^a.- Un método según la reivindicación 6^a, en
 10 el que la composición también comprende al menos un agente
 de curado que tiene la fórmula



15 en la que R representa un grupo alcoholo, p es un número en-
 tero de 1 a 10, n es un número entero pequeño, m es 0 o un
 número entero de 1 a 5, y es 1, 2 ó 3, y z es 0, 1 ó 2, de
 tal modo que la suma de y y z es 3.

9^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en
 20 el que la composición tiene un índice de refracción de des-
 de aproximadamente 1,48 a 2,18 cuando se polimeriza en una
 grieta tipo en un cristal ventana.

10^a.- Un método según la reivindicación 1^a, en
 25 el que la composición tiene un índice de refracción de des-
 de aproximadamente 1,51 a 1,53 cuando se polimeriza en una

1 grieta tipo en un cristalventana.

11ª.- Un método de preparar una composición líquida polimerizable.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

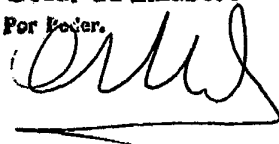
Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 21 ABR. 1976
P.A.

15

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



20

25

e.c.v.