

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 676**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 2/54 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)
C09J 107/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2015 PCT/US2015/021307**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015 WO15143065**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015 E 15764836 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2023 EP 3119601**

54 Título: **Composición de unión adhesiva mejorada y método de uso**

30 Prioridad:

18.03.2014 US 201461955131 P
19.03.2014 US 201461955547 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2023

73 Titular/es:

IMMUNOLIGHT, LLC. (100.0%)
1901 St. Antoine Street 6th Floor at Ford Field
Detroit, MI 48226, US

72 Inventor/es:

FATHI, ZAKARYAE;
BOURKE, FREDERIC AVERY JR. y
WALDER, HAROLD

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 948 676 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de unión adhesiva mejorada y método de uso

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La invención se refiere a un método de unión adhesiva como se define en las reivindicaciones. La presente divulgación e invención se refiere además a materiales y métodos para el endurecimiento de polímeros, en particular, al endurecimiento y la unión de adhesivos y más, en particular, a métodos para utilizar conversión de energía y productos químicos fotoiniciadores en aplicaciones en las que no está disponible el acceso a una fuente de luz externa.

Descripción de los antecedentes

15 Los polímeros y adhesivos termoestables son bien conocidos y se utilizan para una amplia variedad de aplicaciones. Un dominio de aplicación particularmente importante es el campo del ensamblaje microelectrónico, donde se utilizan adhesivos termoestables para unir el troquel desnudo al sustrato, establecer contactos conductores y realizar diferentes funciones en estructuras de empaquetamiento y sellado, tales como las estructuras *Glob Top* (relleno con material de alta viscosidad) y *Die-Underfill* (relleno con material de baja viscosidad). Los materiales disponibles en el mercado se formulan para cumplir con diferentes requisitos y, además del monómero o monómeros, pueden contener partículas de relleno tales como metal, óxidos o polvos dieléctricos, así como diferentes aditivos para controlar la conductividad térmica, la viscosidad y otras propiedades. Los materiales normalmente se dispensan en forma de un fluido tixotrópico en ubicaciones precisas, y una vez colocadas todas las piezas, se calienta todo el ensamblaje hasta 20 una temperatura necesaria para polimerizar los monómeros o reticular las resinas.

A medida que los componentes electrónicos modernos evolucionan a tamaños más pequeños y que los circuitos integrados incluyen características cada vez más pequeñas, tales como uniones ultrasuperficiales, el balance térmico admisible durante el ensamblaje sigue disminuyendo. Las nuevas tecnologías de dispositivos de memoria, por ejemplo, incorporan materiales de cambio de fase que son sensibles a la temperatura y que pueden necesitar ser ensamblados utilizando un procesamiento a baja temperatura. De forma similar, los materiales compuestos poliméricos utilizados para restauraciones dentarias deben endurecerse sin someter al paciente a altas temperaturas de endurecimiento. Para abordar estos problemas, se han desarrollado muchos sistemas de fotoendurecimiento de polímeros. En general, estos sistemas emplean al menos un fotoiniciador, que, cuando se expone a la luz UV, libera energía química para formar radicales libres o cationes para iniciar la reacción de los monómeros a temperaturas esencialmente ambientales.

30 La clara limitación de los fotoiniciadores convencionales es la necesidad de tener acceso directo en la línea de visión a una fuente de luz adecuada. Esto evita el uso de materiales convencionales para procesos avanzados, tales como apilamientos de múltiples capas de troqueles de silicio individuales, porque no hay forma de que la luz UV entre en el interior del apilamiento.

Además, los adhesivos endurecibles por UV convencionales se endurecen desde la superficie exterior de una perla de adhesivo hasta el interior de la perla de adhesivo; y, en la mayoría de los casos, el endurecimiento va acompañado de la formación de una piel. En la presente invención, el endurecimiento es más controlable y puede avanzar a través de todo el volumen de la perla de adhesivo.

El documento US 2012/089180 se refiere a una composición polimerizable que incluye al menos un monómero, un fotoiniciador capaz de iniciar la polimerización del monómero cuando se expone a la luz y un fósforo capaz de producir luz cuando se expone a la radiación (normalmente rayos X).

Sumario de la invención

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar formulaciones poliméricas (es decir, monómeros, fotoiniciadores, promotores de adhesión y convertidores de energía) que pueden ser activados (y posteriormente endurecidos) por fotoiniciación indirecta, es decir, en ausencia de acceso en la línea de visión a la fuente de energía externa.

60 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones adhesivas que puedan endurecerse a temperatura ambiente y que se adhieran fácilmente a través de la interfaz entre la resina fotoactivable y el sustrato o medio al que se adhiere.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un promotor de la adhesión o un tratamiento promotor de adhesivo para aumentar la resistencia del complejo unido resultante.

65 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un promotor de la adhesión o un tratamiento promotor de adhesivo para aumentar la resistencia del complejo unido resultante cuando se adhiere a un sustrato de baja energía superficial.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material adhesivo de lámina flexible capaz de polimerizarse mediante radiación ionizante seleccionada.

5 Estos y otros objetos y ventajas de la invención, ya sean solos o en combinación, se han satisfecho mediante un método de unión adhesiva como se define en las reivindicaciones. En particular, el método comprende las etapas de:

a) tratar una superficie de un elemento que se va a unir para proporcionar una estructura adherente que incluya uno o más compuestos de caucho sobre dicha superficie;

10 b) poner una composición adhesiva polimerizable, incluyendo al menos un fotoiniciador y al menos un material convertidor de energía, en contacto con la estructura adherente y dos o más componentes que se van a unir para formar un ensamblaje;

15 c) irradiar el ensamblaje con radiación a una primera longitud de onda, susceptible de conversión por el al menos un material de conversión de energía, preferentemente un material de conversión descendente, tal como un fósforo, a una segunda longitud de onda capaz de activar al menos un fotoiniciador para producir a partir de la composición adhesiva polimerizable una composición adhesiva endurecida; y

d) unir adhesivamente los dos o más componentes por medio de la estructura adherente y la composición adhesiva endurecida.

20 Además, en el presente documento se describe un sistema polimérico endurecible que comprende una estructura adherente unida a una superficie de baja energía de un elemento que se va a unir (la superficie tiene una energía superficial inferior a 50 mJ/m^2), al menos una composición adhesiva polimerizable para la fijación adhesiva a la estructura adherente, al menos un fotoiniciador que responde a una longitud de onda de luz seleccionada, y al menos un material convertidor de energía seleccionado para emitir la longitud de onda de luz cuando se expone a una radiación impartida.

25 En el presente documento también se desvela un miembro de transferencia de adhesivo que comprende un sustrato de liberación, uno o más compuestos de caucho dispuestos sobre una superficie del elemento de liberación y un material convertidor de energía entremezclado con uno o más compuestos de caucho en la superficie del elemento de liberación.

Breve descripción de las figuras

35 Otros diferentes objetos, características y ventajas consiguientes de la presente invención se apreciarán de manera más completa a medida que la misma se comprenda mejor a partir de la siguiente descripción detallada cuando se considere en relación con los dibujos adjuntos, en los que los números de referencia similares designan piezas correspondientes o similares a lo largo de varias vistas y en donde:

40 La Fig. 1A es un esquema que representa dos sustratos unidos entre sí utilizando los métodos y sistemas de la presente invención y divulgación.

La Fig. 1B es un esquema que representa un material textil unido a un sustrato utilizando los métodos y sistemas de la presente invención y divulgación.

La Fig. 1C es un esquema que representa una lámina de transferencia adhesiva para transferir compuestos de caucho natural o sintético a un sustrato que se va a unir.

45 La Fig. 1D es un esquema que representa la unión de dos sustratos utilizando compuestos de caucho de la presente invención.

La Fig. 2A proporciona un espectro de emisión de un material que emite en régimen UVB, tras la irradiación con rayos X.

50 La Fig. 2B proporciona un espectro de emisión de un material que emite en régimen UVB, tras la irradiación con rayos X.

La Fig. 3 proporciona un espectro de emisión de un material que emite en los regímenes UVA, UVB y visible, tras la irradiación con rayos X.

La Fig. 4 proporciona espectros de emisión de dos materiales separados, CaWO_4 y Y_2O_3 , tras la irradiación con rayos X.

55 La Fig. 5 proporciona un espectro de emisión de una mezcla de CaWO_4 y Y_2O_3 , tras la irradiación con rayos X.

La Fig. 6 proporciona los espectros de emisión de una mezcla de CaWO_4 y Y_2O_3 , tras la irradiación con rayos X a intensidades de 50, 90 y 130 kVp.

La Fig. 7 proporciona una representación de los efectos de un gran espesor de recubrimiento o forma de recubrimiento sobre el factor de empaquetamiento de un fósforo.

60 La Fig. 8 muestra los cambios en la atenuación de la intensidad de los rayos X entre un fósforo que tiene un recubrimiento y una superficie de fósforo innato.

La Fig. 9 proporciona una representación de una realización de una aplicación de *Dam and Fill* (de dique y relleno) de la presente invención.

65 La Fig. 10 proporciona una representación de una realización de la presente invención que utiliza una pieza moldeada por inserción colocada en el sustrato para intensificar el rendimiento UV.

Las Fig. 11A y 11B muestran una representación de una partícula portadora de sílice desnuda y una partícula

portadora de sílice decorada con partículas de fósforo de tamaño nanométrico, respectivamente.

La Fig. 12 proporciona una representación de una partícula portadora de sílice recubierta con puntos cuánticos, o puntos cuánticos aleados o aleaciones metálicas que presentan un comportamiento plasmónico bajo rayos X.

La Fig. 13 proporciona una representación de una partícula portadora de sílice decorada con convertidores descendentes de tamaño nanométrico y después recubierta con sílice.

La Fig. 14 proporciona una representación de un fotoiniciador anclado o adsorbido en la superficie de una partícula de fósforo de tamaño nanométrico.

Las Fig. 15A y 15B proporcionan representaciones de una micropartícula de sílice decorada con partículas de fósforo de tamaño nanométrico que tienen fotoiniciadores anclados o adsorbidos en sus superficies y fotoiniciadores anclados directamente sobre un recubrimiento de sílice alrededor de una partícula que está decorada con fósforos de tamaño nanométrico, respectivamente.

Las Fig. 16A y 16B proporcionan representaciones de una decoración de doble capa que no está anclada con fotoiniciadores y una decoración de doble capa con fotoiniciadores anclados, respectivamente.

15 Descripción detallada de la invención

En una realización de la presente invención, la presente invención utiliza una clase de adhesivos endurecibles en combinación con un promotor de la adhesión o un tratamiento promotor de la adhesión. Esta clase de adhesivos tiene uno o más de los siguientes atributos deseables:

a- Endurecimiento sin línea de visión (la línea de unión donde se produce la adhesión es interior a las estructuras que se van a unir)

b- Endurecimiento sin limitación de la profundidad de penetración (la línea de unión puede estar profundamente dentro de los materiales sin comprometer la cinética del endurecimiento)

c- Endurecimiento sin desajuste de la expansión térmica (capacidad de unirse a temperatura ambiente y de evitar tensiones de compresión y tracción en la línea de unión)

d- Endurecimiento del adhesivo de forma selectiva (solo cuando el adhesivo tiene una partícula de conversión de energía, el adhesivo forma una red; esto se puede utilizar para generar geometrías de endurecimiento selectivo)

e- Los adhesivos tienen propiedades adecuadas (eléctricas: incluyendo dieléctricas no conductoras a anisótricamente semiconductoras a conductoras, mecánicas: rigidez o distensibilidad (uso de un flexibilizador de segunda fase), ópticas: de transparente a opaco, control de ácidos frente a bases: capacidad para soportar una variedad de entornos, desde tintas hasta soluciones acuosas, resistencia de unión adhesiva de un intervalo deseable)

Estos atributos hacen posible mejorar las aplicaciones de endurecimiento de adhesivos existentes. El endurecimiento y la unión de adhesivos de la presente invención conduce a nuevos ensamblajes y métodos de procesamiento que son ventajosos en comparación con el estado de la técnica.

En una realización, la presente invención proporciona una manera de unir materiales a temperatura ambiente utilizando productos químicos fotoiniciadores que convierten la energía de la luz absorbida (normalmente luz UV) en energía química en forma de especies iniciadoras, tales como radicales libres o cationes, y, por tanto, inician una reacción de polimerización en un adhesivo que contiene monómeros. En otro aspecto, la invención proporciona una forma de realizar la fotoiniciación en situaciones en las que el área que se va a unir no es accesible para una fuente de luz externa.

De acuerdo con una realización de la invención, la composición adhesiva comprende: un vehículo orgánico que comprende al menos un monómero polimerizable; al menos un fotoiniciador sensible a una longitud de onda de luz seleccionada; y, al menos un material de conversión de energía seleccionado para emitir la longitud de onda de luz seleccionada cuando se expone a una radiación impartida seleccionada.

Un problema asociado a la unión de dos sustratos entre sí es que, mientras que el endurecimiento fotoiniciado puede endurecer parcial o totalmente la composición adhesiva polimerizable, las adhesiones de esos materiales a los sustratos respectivos que se unen entre sí requiere una selección adicional de estructuras o materiales que tengan la capacidad de unirse a cualquiera de los sustratos.

De acuerdo con una realización de la invención, el método de unión adhesiva se define como se establece en las reivindicaciones y comprende las etapas de: a) tratar una superficie de un elemento que se va a unir para proporcionar una estructura adherente sobre dicha superficie; b) poner una composición adhesiva polimerizable, incluyendo al menos un fotoiniciador y al menos un material convertidor de energía, en contacto con la estructura adherente y dos o más componentes que se van a unir para formar un ensamblaje; c) irradiar el ensamblaje con radiación a una primera longitud de onda, susceptible de conversión por el al menos un material de conversión de energía, preferentemente un material de conversión descendente, tal como un fósforo, a una segunda longitud de onda capaz de activar al menos un fotoiniciador para producir a partir de la composición adhesiva polimerizable una composición adhesiva endurecida; y d) unir adhesivamente los dos o más componentes por medio de la estructura adherente y la composición adhesiva endurecida.

En una realización, la composición adhesiva incluye un sistema polimérico endurecible que comprende una estructura adherente unida a una superficie de baja energía de un elemento que se va a unir (la superficie tiene una energía superficial inferior a 50 mJ/m²), al menos una composición adhesiva polimerizable para la fijación adhesiva a la estructura adherente, al menos un fotoiniciador que responde a una longitud de onda de luz seleccionada, y al menos un material convertidor de energía seleccionado para emitir la longitud de onda de luz cuando se expone a una radiación impartida.

En una realización, la composición adhesiva incluye un miembro de transferencia de adhesivo que comprende un sustrato de liberación, uno o más compuestos de caucho dispuestos sobre una superficie del elemento de liberación y un material convertidor de energía entremezclado con dicho uno o más compuestos de caucho en la superficie del elemento de liberación.

Los métodos y sistemas descritos en el presente documento como parte de la invención (métodos) o divulgación (sistemas), estos métodos y sistemas permiten que el al menos un material de conversión de energía sea un material de conversión descendente y un material de conversión ascendente o una combinación de los mismos. En un aspecto de la invención, el material de conversión descendente puede comprender partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en: óxidos metálicos; sulfuros metálicos; óxidos metálicos dopados; y calcogenuros metálicos mixtos. En un aspecto de la invención, el material de conversión descendente puede comprender al menos uno de Y₂O₃, Y₂O₂S, NaYF₄, NaYbF₄, YAG, YAP, Nd₂O₃, LaF₃, LaCl₃, La₂O₃, TiO₂, LuPO₄, YVO₄, YbF₃, YF₃, YbF₃ dopado con Na, ZnS; ZnSe; MgS; CaS y silicato de plomo alcalino, incluyendo composiciones de SiO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, PbO, MgO o Ag, y combinaciones o aleaciones o capas de los mismos. En un aspecto de la invención, el material de conversión descendente puede incluir un dopante que incluya al menos uno de Er, Eu, Yb, Tm, Nd, Mn Tb, Ce, Y, U, Pr, La, Gd y otras especies de tierras raras o una combinación de los mismos. El dopante se puede incluir a una concentración del 0,01 %-50 % por concentración molar.

En un aspecto de la invención, el material de conversión descendente puede comprender materiales tales como ZnSeS:Cu, Ag, Ce, Tb; CaS: Ce,Sm; La₂O₂S:Tb; Y₂O₂S:Tb; Gd₂O₂S:Pr, Ce, F; LaPO₄. En otros aspectos de la invención, el material de conversión descendente puede comprender fósforos tales como ZnS:Ag y ZnS:Cu, Pb. En otros aspectos de la invención, el material de conversión descendente puede ser aleaciones de la familia ZnSeS dopadas con otros metales. Por ejemplo, los materiales adecuados incluyen ZnSe_xS_y:Cu, Ag, Ce, Tb, donde los siguientes valores x, y, y los valores intermedios son aceptables: x:y; respectivamente 0:1; 0,1:0,9; 0,2:0,8; 0,3:0,7; 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4; 0,7:0,3; 0,8:0,2; 0,9:0,1; y 1,0:0,0.

En otros aspectos de la invención, el material de conversión descendente puede ser materiales tales como fluoruro de itrio y sodio (NaYF₄), fluoruro de lantano (LaF₃), oxisulfuro de lantano (La₂O₂S), oxisulfuro de itrio (Y₂O₂S), fluoruro de itrio (YF₃), galato de itrio, granate de itrio y aluminio (YAG), fluoruro de gadolinio (GdF₃), fluoruro de itrio y bario (BaYFs, BaY₂F₈), oxisulfuro de gadolinio (Gd₂O₂S), tungstato de calcio (CaWO₄), óxido de itrio:terbio (Yt₂O₃Tb), oxisulfuro de gadolinio:europio (Gd₂O₂Su), oxisulfuro de lantano:europio (La₂Oh₂S:Eu) y oxisulfuro de gadolinio:prometio, cerio, flúor (Gd₂O₂S:Pr,Ce,F), YPO₄:Nd, LaPO₄:Pr, (Ca,Mg)SO₄:Pb, YBO₃:Pr, Y₂SiO₅:Pr, Y₂Si₂O₇:Pr, SrLi₂SiO₄:Pr,Na y CaLi₂SiO₄:Pr.

En estos métodos y sistemas, la longitud de onda de la radiación capaz de conversión por el al menos un material de conversión de energía puede ser al menos uno de rayos X, haces de electrones, luz ultravioleta profunda (por ejemplo, 160-400 nm para la conversión descendente). En estos métodos y sistemas, la longitud de onda de la radiación capaz de conversión por el al menos un material de conversión de energía puede ser infrarrojo cercano (por ejemplo, para la conversión ascendente).

En estos métodos y sistemas, los materiales de conversión descendente y/o conversión ascendente (tales como los descritos en el presente documento) pueden incluirse en un vehículo orgánico que se endurece mediante la activación de un fotoiniciador contenido en el mismo o mediante la vulcanización de un compuesto que contiene azufre en el mismo.

En estos métodos y sistemas, el vehículo orgánico (por ejemplo, una composición adhesiva polimerizable) puede comprender un monómero que forma una resina termoestable. La resina termoestable puede seleccionarse del grupo que consiste en: acrílicos, fenólicos, uretanos, epoxis, estirenos y siliconas. En estos métodos y sistemas, el al menos un fotoiniciador puede seleccionarse del grupo que consiste en: éteres de benzoína, cetales de bencilo, α-dialcoxiacetofenonas, α-aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, benzofenonas/aminas, tioxantonas/aminas y titanocenos. En estos métodos y sistemas, la composición adhesiva polimerizable comprende además partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en: metales y aleaciones de metales, cerámicas y dieléctricos, y polímeros recubiertos de metal. La composición adhesiva polimerizable puede comprender además un componente orgánico seleccionado del grupo que consiste en: disolventes, modificadores de la viscosidad, tensioactivos, dispersantes y plastificantes.

En estos métodos y sistemas, la estructura adherente se puede proporcionar a modo de una solución que contiene compuestos de caucho natural o sintético (es decir, similares al caucho) que se disponen sobre la superficie de un elemento que se va a unir, el disolvente se puede retirar (por ejemplo, por evaporación) y los compuestos de caucho

se pueden polimerizar.

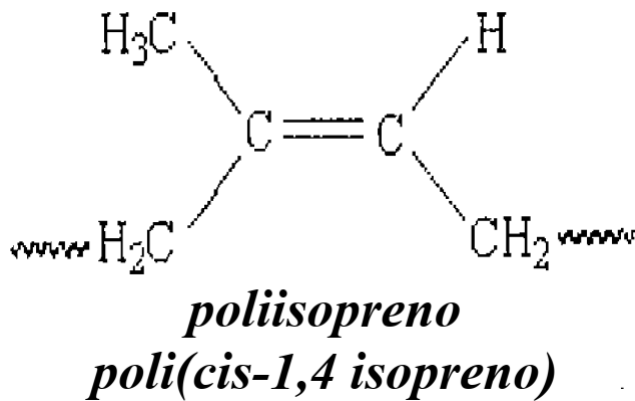
Caucho natural, Isopreno y poli-isopreno:

5 El caucho natural tiene una larga vida de fatiga y alta resistencia incluso sin rellenos de refuerzo. Se puede utilizar a aproximadamente 100 °C, y en ocasiones por encima. Puede mantener la flexibilidad hasta -60 °C si se combina para ese fin. Tiene una adecuada resistencia a la fluencia y a la relajación de tensiones y es de bajo coste.

10 Además, el caucho natural, como se utiliza en diversas realizaciones de la presente invención, incluye calidades molidas del caucho natural. El caucho natural, como se ha mostrado anteriormente, puede ser un elastómero de poliisopreno de origen natural recuperado de la savia de los árboles de caucho (*Hevea brasiliensis*) y otros árboles y plantas. El caucho natural como producto básico generalmente se puede suministrar en forma sólida o como látex estabilizado con álcali.

15 En una realización de la presente invención, los compuestos "similares al caucho" pueden incluir isopreno. El isopreno se puede derivar de muchas plantas. El isopreno, o 2-metil-1,3-butadieno, es un compuesto orgánico común utilizado en una amplia gama de aplicaciones industriales y se puede encontrar con la siguiente fórmula $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$. El isopreno tiene la ventaja de ser un líquido volátil incoloro y, por tanto, puede mezclarse con otros compuestos diversos que sean compatibles con sus características de miscibilidad.

20 A continuación se muestra un ejemplo de isopreno, donde se muestra un poli cis-1,4 isopreno como componente básico de una cadena más larga.



25 Una vez que se reticula la cadena más larga, el material reticulado desarrolla propiedades elastoméricas. El alargamiento del material depende del número de reticulaciones que se imparten para formar la red. Cuando está bajo una tensión de tracción, el material en red puede estirarse. Cuando se retira la tensión, el material se recupera totalmente (siempre que haya sido sometido a tensiones por debajo de su umbral de deformación no elástica).

30 Para adhesivos o imprimadores a base de disolventes utilizados en diversas realizaciones de la presente invención, el caucho natural sólido por lo general se mastica en un molino de dos rodillos antes de disolverse en disolventes de hidrocarburo. Aunque es posible preparar soluciones de caucho natural sin moler, la molienda reduce los geles, afectando de este modo a la viscosidad, la estabilidad, la uniformidad y la velocidad de disolución. Los disolventes tales como el tolueno se pueden utilizar y se han utilizado para disolver los compuestos de caucho natural en una mezcla que se puede aplicar a las superficies del sustrato a y el sustrato b.

35 El caucho natural se puede utilizar en diversas realizaciones de la presente invención donde sus uniones se reticulan con la ayuda de luz ultravioleta generada a partir al menos uno o más materiales de conversión descendente o ascendente (tales como los descritos anteriormente). Las formulaciones de caucho natural en la presente invención (antes de la inclusión de agentes de modulación de energía) después siguen, por ejemplo, formulaciones y preparaciones convencionales tales como las descritas en "UV-curable natural rubbers" tales como los descritos en "Ultraviolet curing of acrylated liquid natural rubber for surface coating application", Songklanakarin J. Sci. Technol. 31 (1), 49-55, enero-febrero de 2009.

45 En consecuencia, en un aspecto de la presente invención, la luz ultravioleta generada a partir de al menos uno o más materiales de conversión descendente o ascendente (tales como los descritos anteriormente) se puede utilizar para reticular las siguientes muestras de caucho natural líquido (CNL):

- 50
- 1) El caucho natural líquido (CNL) obtenido por degradación de látex de caucho natural DRC al 20 % con peróxido de hidrógeno de 0,5 pcr y acetilacetato de cobalto de 1 pcr por medio de agitador mecánico en un matraz de fondo redondo a 65 °C durante 72 h. Precipitó CNL en metanol y después se secó en un horno caliente a 40 °C.
 - 2) Caucho natural líquido epoxidado (CNLE) obtenido a partir de CNL al 10 % p/v en tolueno. Se añade gota a gota

ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en una relación de 30:60 (% molar con respecto a la unidad de isopreno) y se agitan a 50 °C durante 2 horas. Después, el CNLE se lavó en una solución de NaHCO₃ al 5,0 %, precipitó en metanol y se secó a 40 °C.

5 En un aspecto de la presente invención, la luz ultravioleta generada a partir de al menos uno o más materiales de conversión descendente o ascendente (tales como los descritos anteriormente) reticula un caucho preparado a partir de los compuestos de caucho natural líquido indicados anteriormente y/u otros compuestos de caucho natural líquido. Por ejemplo, la luz ultravioleta generada a partir de al menos uno o más de los materiales de conversión descendente o ascendente (tales como los descritos anteriormente) puede servir para reticular un material de recubrimiento de superficie obtenido mediante la mezcla de CNL con diacrilato de tripropilenglicol 80 pcr e Irgacure 651 10 pcr.

10 Por otra parte, se ha descubierto que los compuestos de caucho natural y sintético pueden activarse directamente mediante flujo de rayos X para unirse y utilizarse como material de interfaz entre los sustratos respectivos y los polímeros endurecidos. Dichos compuestos de caucho natural y sintético se pueden preparar en forma de polvo fino, aplicar a las superficies y después exponer a energía de rayos X, por ejemplo, energía a 320 kVp, 160 kVp o 106 kVp. Se pueden utilizar energías de kVp más altas o más bajas en diversas realizaciones de la invención. En una realización de la invención, se utilizan energías MVP para penetrar más profundamente en el objeto que se endurece. En una realización de la invención, se utilizan energías de 10-100 kVp cuando el objeto que se endurece está sobre la superficie de un artículo o relativamente cerca de la superficie o dentro de un material de bajo número de masa, tal como un plástico. En general, la selección de kVp dependerá de una serie de factores que incluyen la geometría y la construcción del material que se endurece, la dosis de rayos X y la velocidad de producción deseada.

15 En una realización de la invención, los compuestos de unión que contienen caucho (tras ser expuestos a este flujo de rayos X) han mostrado la capacidad de unirse a los sustratos de baja energía. No se necesitan necesariamente agentes de modulación de energía tales como los convertidores descendentes y los convertidores ascendentes descritos en el presente documento. En una realización de la invención, una vez que estos compuestos de caucho se han unido a los sustratos respectivos, después se puede utilizar uno de los procesos de endurecimiento fotoiniciado que se describen a continuación para formar una adhesión robusta de los sustratos a través de la interfaz de imprimación y la resina polimérica de endurecimiento intermedio entre los sustratos. En una realización de la invención, estos compuestos de caucho unidos a los sustratos respectivos pueden unirse directamente entre sí sin utilizar necesariamente la resina polimérica de endurecido intermedio entre los sustratos.

20 En consecuencia, los compuestos de caucho natural proporcionan una cadena principal de doble enlace que puede activarse solo con rayos X o con luz ultravioleta generada por fósforos de rayos X (que se analizan a continuación) que emiten luz UV tras exponerse a rayos X o un flujo de haz de electrones. Cuando se utilizan convertidores descendentes, la luz ultravioleta se utiliza para abrir específicamente un doble enlace en los cauchos naturales.

25 En consecuencia, en los métodos y sistemas de la presente invención (métodos) y divulgación (sistemas), la polimerización de los compuestos de caucho dispuestos sobre la superficie del elemento que se va a unir se puede lograr exponiendo los compuestos de caucho a al menos uno de rayos X, haz de electrones o flujo UV. Aunque no está ligada a ninguna teoría particular, la exposición puede romper o "abrir" dobles enlaces en los compuestos de caucho, seguido a su vez de la unión de los compuestos de caucho a la superficie del elemento que se va a unir. Con esta estrategia, la solución se proporciona con una concentración de los compuestos de caucho natural o sintético de entre el 33 % y el 45 %. También son posibles otras concentraciones.

30 Con respecto a la activación por haz de electrones, los electrones de un intervalo de energía de 80-300 keV, por ejemplo, pueden romper enlaces químicos y generar iones. Los iones después se transforman en radicales libres, que después inician la polimerización. Los haces de electrones que tienen una energía de 80-300 keV son capaces de endurecer incluso resinas pigmentadas de aproximadamente 400 µm así como recubrimientos transparentes de hasta 500 µm de estabilidad para los recubrimientos endurecidos. La presente invención no se limita a este intervalo de energías de haces de electrones. Se pueden utilizar otros (en particular) haces de electrones de mayor energía. Estudios previos de vulcanización de compuestos de caucho informaron el uso de vulcanización inducida por haces de electrones de un acelerador de 1,8 MeV con una potencia de salida de 10,8 kW.

35 El documento titulado "*Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber*" en *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243 (206) 354-358 describe compuestos de caucho de silicón que son irradiados por haces de electrones en ausencia de reactivos químicos. Los compuestos de caucho de silicón descritos en el mismo son útiles en diversas realizaciones de la presente invención donde los rayos X, el haz de electrones o el flujo UV (de, por ejemplo, los convertidores descendentes o los convertidores ascendentes descritos en el presente documento) inician la reticulación química sin necesidad de añadir reactivos químicos para promover la reticulación.

40 La siguiente es una lista de compuestos de caucho adecuados para la presente invención. (La presente invención no se limita a esta lista.) La lista incluye cuatro tipos de muestras de caucho:

65 CN (caucho natural), caucho de EPDM (terpolímero de etileno-propileno), caucho de EVA (vinil acetato de etileno)

y CPE (polietileno clorado).

• Caucho CN:

- 5
- CN + 0 pcr de TMPT, que contiene el 62,70 % de CN y el 37,30 % de relleno;
 - CN + 3 pcr de TMPT, que contiene el 61,52 % de CN, el 1,85 % de TMPT y el 36,63 % de relleno;
 - CN + 6 pcr de TMPT, que contiene el 60,42 % de CN, el 3,63 % de TMPT y el 35,95 % de relleno;
 - CN + 9 pcr de TMPT, que contiene el 59,35 % de CN, el 5,34 % de TMPT y el 35,31 % de relleno.

10 Caucho de EPDM:

- EPDM + 0 pcr de TMPT, que contiene el 62,70 % de EPDM y el 37,30 % de relleno;
- EPDM + 3 pcr de TMPT, que contiene el 61,52 % de EPDM, el 1,85 % de TMPT y el 36,63 % de relleno;
- EPDM + 6 pcr de TMPT, que contiene el 60,42 % de EPDM, el 3,63 % de TMPT y el 35,95 % de relleno;
- 15 • EPDM + 9 pcr de TMPT, que contiene el 59,35 % de EPDM, el 5,34 % de TMPT y el 35,31 % de relleno.
- EPDM + 12 pcr de TMPT, que contiene el 58,31 % de EPDM, el 7,00 % de TMPT y el 34,69 % de relleno.

Caucho de EVA:

- 20
- EVA + 0 pcr de TAC, contiene el 62,70 % de EVA y el 37,30 % de relleno;
 - EVA + 3 pcr de TAC, que contiene el 61,52 % de EVA, el 1,85 % de TAC y el 36,63 % de relleno;
 - EVA + 6 pcr de TAC, que contiene el 60,42 % de EVA, el 3,63 % de TAC y el 35,95 % de relleno;
 - EVA + 9 pcr de TAC, que contiene el 59,35 % de EVA, el 5,34 % de TAC y el 35,31 % de relleno.

25 Caucho de CPE:

- CPE + 0 pcr de TAC, que contiene el 62,70 % de CPE y el 37,30 % de relleno;
- CPE + 3 pcr de TAC, que contiene el 61,52 % de CPE, el 1,85 % de TAC y el 36,63 % de relleno;
- CPE + 6 pcr de TAC, que contiene el 60,42 % de CPE, el 3,63 % de TAC y el 35,95 % de relleno;
- 30 • CPE + 9 pcr de TAC, que contiene el 59,35 % de CPE, el 5,34 % de TAC y el 35,31 % de relleno.

En una realización de la presente invención, los compuestos de caucho combinados, tales como, por ejemplo, las mezclas de caucho de acrilonitrilo butadieno y cloruro de polivinilo (NBR-PVC) pueden exponerse a haces de electrones para efectuar un endurecimiento. Pueden incluirse agentes de modulación de energía tales como los convertidores descendentes y convertidores ascendentes descritos en el presente documento, pero no se necesitan necesariamente. Tasas de dosis de 25 a 150 kGy son eficaces para endurecer estas mezclas.

35

Las mezclas de caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR) y cloruro de polivinilo (PVC), con una densidad de 0,7-1,2 g/cm³, se encuentran disponibles en el mercado. El caucho de acrilonitrilo butadieno-policloruro de vinilo (NBR-PVC) es una mezcla física miscible de importancia comercial. El NBR puede actuar como plastificante permanente para el PVC. La presencia de PVC mejora la resistencia al envejecimiento del NBR, ya que tanto el PVC como el NBR son polares y la combinación de NBR con PVC aumenta la compatibilidad. El objetivo de mezclar plástico y caucho es mejorar las propiedades físicas, térmicas y mecánicas, así como modificar las características de procesamiento y reducción de costes del producto final.

40

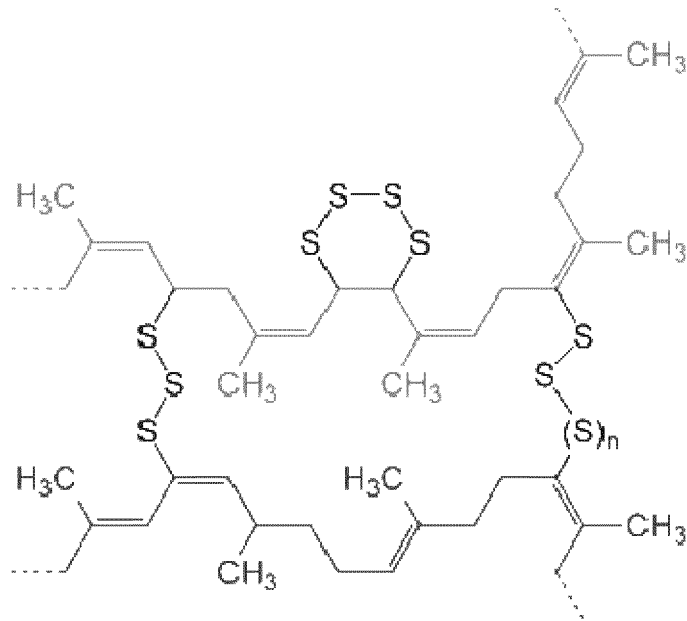
45 **Reticulación y vulcanización:**

La formación de una red en un material "de caucho" se puede realizar utilizando diversos métodos. Cuando se trata de un material "de caucho", la forma más común de formar una red entre cadenas se denomina vulcanización.

50

La vulcanización del caucho es bien conocida y puede definirse generalmente como la formación de reticulaciones entre las cadenas poliméricas utilizando azufre, calor, agentes de endurecimiento, aceleradores y otros productos químicos sensibilizantes.

Reticulación con azufre



La vulcanización es un ejemplo de reticulación. El esquema anterior es una ilustración de dos "cadenas poliméricas" (una cadena inferior y una cadena superior) reticuladas después de la vulcanización del caucho natural con azufre ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Como alternativa, las reticulaciones entre las cadenas de caucho se pueden lograr utilizando peróxidos, luz UV, haz de electrones, microondas, etc. El uso de peróxidos como agentes de reticulación es bien conocido y ofrece el potencial para realizar el proceso de reticulación a temperaturas más bajas. De hecho, todas las alternativas de procesos a baja temperatura tienen el potencial de reducir la degradación por oxidación y limitar el florecimiento del caucho en comparación con la vulcanización convencional a base de azufre. Sin embargo, las propiedades desarrolladas con la vulcanización convencional se consideran superiores a las desarrolladas con métodos alternativos. Se pueden someter productos comerciales tales como caucho de etileno-propileno (EPM), fluoroelastómeros (FKM), a un endurecimiento con peróxido para experimentar la formación de reticulaciones entre cadenas y dar como resultado la formación de una red estable con buenas propiedades. Esta reticulación se realiza a través de los enlaces covalentes carbono-carbono. Tanto los polímeros insaturados como los saturados se pueden procesar utilizando métodos de endurecimiento con peróxido. Las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica que se obtienen están directamente relacionadas con el número de reticulaciones que se producen en la red. Una mayor densidad de reticulación daría como resultado compuestos de caucho más estables.

En la presente invención, los cauchos endurecibles con peróxido se consiguieron utilizando activación a través de una conversión descendente de energía de rayos X a luz ultravioleta utilizando materiales de fósforo (y otros agentes de modulación de energía tanto de conversión descendente como de conversión ascendente descritos en el presente documento). Una de las ventajas de la presente invención es que los cauchos se pueden activar sin línea directa de sitio. Esto permite que el caucho dopado con generadores de peróxido y los fósforos permanezcan sin reaccionar hasta el momento en que se realice la activación por rayos X. Por otra parte, los mismos fósforos pueden convertir la energía de un haz de electrones (HE) en energía UV adecuada para la activación del peróxido y el inicio del endurecimiento. Otra ventaja de este método son las bajas energías necesarias para realizar el endurecimiento. La energía/dosis de rayos X y la energía/dosis de haz electrónico utilizadas para la activación pueden variar de 20 mGy a 3 Gy, a diferencia de la ionización por HE convencional que puede requerir hasta 10 kGy.

En una realización de la presente invención, los compuestos de caucho natural y sintético y/o las mezclas mencionadas anteriormente se aplican a la superficie y después se vulcanizan para formar un producto endurecido adherido al sustrato. Puede considerarse que ha ocurrido vulcanización cuando se recombinan dos radicales producidos en unidades poliméricas vecinas. Estos radicales pueden producirse mediante un agente químico, tal como peróxido o azufre. En general, la vulcanización es un proceso para convertir caucho o polímeros relacionados en materiales más duraderos mediante la adición de azufre u otros endurecedores o aceleradores equivalentes. Estos aditivos modifican el polímero mediante la formación de reticulaciones (o puentes) entre cadenas poliméricas individuales (como se ha mostrado anteriormente). Los materiales vulcanizados normalmente son menos pegajosos y tienen propiedades mecánicas superiores. En una realización de la presente invención, se puede utilizar radiación, tal como el haz de electrones o la radiación gamma, para provocar la vulcanización de los polímeros. Pueden utilizarse estas y otras técnicas de vulcanización en la presente invención. Como se utiliza en el presente documento, la vulcanización es el proceso de convertir cauchos naturales o sintéticos de su estado natural a un estado duradero más robusto donde los cauchos naturales o sintéticos están reticulados.

En una realización de la presente invención, la interacción de la radiación del haz de electrones con un polímero da como resultado la formación de radicales libres por disociación del estado excitado o por reacción molecular iónica. La reacción de vulcanización ocurre durante la irradiación del polímero. Puede utilizarse un coagente, tal como dimetacrilato de etilenglicol (EDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) o trimetacrilato de trimetilpropano (TPTA) para reducir la dosis necesaria para la reticulación.

En una realización de la presente invención, los compuestos de caucho natural y sintético y/o las mezclas mencionadas anteriormente también pueden activarse mediante la luz ultravioleta emitida, por ejemplo, desde un convertidor descendente que convierte los rayos X (o haces de electrones) en luz ultravioleta para endurecer o vulcanizar de otro modo los compuestos de caucho natural y sintético y/o las mezclas indicadas anteriormente. En una realización de la presente invención, los compuestos de caucho natural y sintético y/o las mezclas indicadas anteriormente también pueden activarse mediante luz visible emitida, por ejemplo, desde un convertidor descendente que convierte rayos X o haces de electrones en luz visible o, por ejemplo, desde un convertidor ascendente que convierte luz infrarroja en luz visible para endurecer o vulcanizar de otro modo los compuestos de caucho natural y sintético y/o las mezclas mencionadas anteriormente.

Uno de los agentes más comunes utilizados para la vulcanización es el azufre. El azufre, por sí mismo, es un agente de vulcanización lenta y no vulcaniza poliolefinas sintéticas. Incluso con caucho natural, son necesarias grandes cantidades de azufre, así como altas temperaturas y largos periodos de calentamiento. Se utilizan aceleradores de la vulcanización, incluyendo activadores tales como el óxido de cinc y el ácido esteárico. Los aceleradores y activadores son catalizadores. Se logra un nivel adicional de control mediante agentes retardantes que inhiben la vulcanización hasta un tiempo o temperatura óptimos.

En una realización de la presente invención, la vulcanización se logra mediante la activación de compuestos que contienen azufre añadidos a las composiciones adhesivas polimerizables. Los compuestos que contienen azufre pueden a su vez ser fósforos y pueden ser activados por luz ultravioleta o directamente por exposición a rayos X o haz de electrones. Sin estar ligados a ninguna teoría particular, tras la activación (es decir, exposición a la luz ultravioleta o exposición directa a rayos X o haces de electrones u otras partículas de alta energía), se generan radicales libres que sirven para reticular los compuestos de caucho natural o sintético.

Más específicamente, en una realización de la presente invención, se produce una reticulación basada en azufre a baja temperatura. En este caso particular, el caucho natural se mezcla con un medio que experimenta una degradación parcial bajo rayos X para liberar un nivel sustancial de azufre. Una vez que se libera el azufre entre las cadenas de poliisopreno, se puede hacer que reaccione adicionalmente en presencia energía de rayos X o de HE. En el caso de que la reacción química se pueda realizar bajo calor térmico o no, se encontró que temperaturas más altas aceleraban el endurecimiento. Sin embargo, incluso en presencia de temperatura ambiente, el endurecimiento se potencia cuando se suministra energía de rayos X o de HE al material que experimenta la reacción. Los productos químicos empleados pueden permanecer parcialmente endurecidos durante días y acelerarse hacia el endurecimiento total mediante energía de rayos X cuando sea necesario. Esto es ventajoso desde el punto de vista de la fabricación, puesto que puede producirse una parada de la línea de producción y el trabajo en curso puede mantenerse en una cola hasta el momento en que se aplique energía de rayos X o de HE a los materiales.

Este aspecto de la presente invención reduce la cantidad de energía necesaria para obtener el endurecimiento por rayos X y/o HE. Esto es muy útil en vista del hecho de que el endurecimiento por radiación tiene una adopción limitada en el entorno de fabricación debido al alto nivel de energía requerido y al alto coste de los equipos de radiación capaces de suministrar altos niveles de energía. Mediante la reducción del nivel de energía requerido, la presente invención se puede utilizar en más aplicaciones industriales de las que se consideraban posibles anteriormente.

50 Caucho endurecible por rayos X que contiene un compuesto químico de azufre:

Los cauchos compuestos en la presente invención incluidos en un ejemplo, caucho de tarta (que se ha sometido a un proceso de masticación que consiste en cizalla a través de una máquina de molienda), una resina adherente (resinas C5 y C9), una colofonia de madera (cadena corta a base de turpina), Kraton (un polímero sintético) y xileno (un disolvente). Estos componentes se mezclaron y se prepararon para formar una base de caucho. La base de caucho preparada se usó después para formar un caucho endurecible. El caucho endurecible en este caso se formó mediante la adición de sulfato de hierro hidratado 10:1 en agua a la base de caucho. Se utilizaron ocho gramos de la base de caucho a los que se le añadieron 0,25 gramos del sulfato de hierro hidratado, seguido de la adición de 0,25 gramos de IRGACURE 250 (que contiene una sal de yodonio). Además, se añadió un gramo de fósforo que contenía azufre. Son adecuados fósforos tales como fósforo CaS y/o ZnSeS. Después, la mezcla se agitó y se dejó homogeneizar.

Se aplicaron 0,5 gramos a una película de Mylar tratada con silicona para cubrir un área superficial de 2,54 cm por 10,16 cm (1 pulgada por 4 pulgadas). Después, la mezcla de caucho se aplanó para que tuviera un espesor de aproximadamente 1 mm. El Mylar que contenía este patrón de caucho se dejó secar al aire o a una temperatura de 60 °C. El disolvente se retiró en menos de 10 minutos y la probeta tejo de caucho sobre la película de Mylar se secó. En esta fase, la probeta tejo de caucho es muy pegajosa pero maleable.

La película de Mylar se retiró de la placa caliente. La probeta tejo de caucho se alineó con un sustrato de baja energía. La probeta tejo de caucho y el sustrato de baja energía se prensaron juntos para hacer un contacto íntimo. Después, la película de Mylar se retiró de la probeta tejo de caucho y, por tanto, la probeta tejo de caucho se dejó en contacto y encima del sustrato de baja energía. El sustrato de baja energía no estaba imprimado y, sin embargo, la pegajosidad de la probeta tejo de caucho era lo suficientemente buena como para proporcionar suficiente enclavamiento mecánico para mantener los sustratos en contacto. Después, se colocó otro sustrato encima de las probetas tejo de caucho para formar un intercalamiento en el que la probeta tejo de caucho se mantuvo a presión.

El ensamblaje formado por los dos sustratos que intercalaban la probeta tejo de caucho se expuso después a energía de rayos X. Se expusieron un total de cinco ensamblajes de este tipo a energía de rayos X y se prepararon un total de tres ensamblajes de este tipo pero no se expusieron a energía de rayos X. La exposición a la energía de rayos X consiste en 180 segundos bajo energía producida utilizando 320kVp, 10mA en una máquina de rayos X de precisión. Después, se sometió a ensayo la resistencia al pelado de los ensamblajes.

Esto se hizo separando un extremo del ensamblaje. Se cortaron aproximadamente 12,7 mm (media pulgada, 0,5 pulgadas) en la línea de junta donde se ubica la probeta tejo de caucho. Un extremo del sustrato de baja energía se unió a una ubicación fija mientras que el extremo del segundo sustrato se unió a un peso de 2,27 kg (cinco libras). En esta configuración, la probeta tejo de caucho se sometió a pelado (que es un ensayo conocido en la industria). Los tres ensamblajes que no se procesaron con rayos X también se sometieron a ensayo para determinar el pelado. Después, se midió el tiempo transcurrido para que el peso de 2,27 kg (cinco libras) pelara las tres y media longitudes del ensamblaje unido. Cuanto más rápido sea el tiempo para rasgar la junta, más débil será la probeta tejo de caucho. Cuanto más tarde el peso en caer, más reticulaciones se habrán formado y habrá más indicios de endurecimiento. El tiempo promedio para que cayera el peso de 2,27 kg (cinco libras) para los tres ensamblajes que no se procesaron con rayos X fue de 2 segundos. El tiempo promedio para que cayera el peso de cinco libras para los cinco ensamblajes que se procesaron bajo rayos X fue de tres minutos y medio. Esto indicó que se está produciendo la reticulación.

Caucho endurecible por rayos X que contiene un compuesto químico de azufre así como peróxido:

Se preparó otra categoría que formaba un compuesto químico a base de caucho utilizando la mezcla descrita anteriormente, así como la inclusión de agentes adicionales para acelerar el endurecimiento y se encontró que era eficaz para formar una red con la probeta tejo de caucho que formaba la junta. En este caso, se añadió un agente de transferencia de cadena (mercaptopopinato). Además, la base de caucho incluía un monómero trifuncional. Además, la adición de acetato de cobalto o naftenato de cobre promueve la cinética.

En este caso, el endurecimiento puede avanzar con la vulcanización con azufre así como con un endurecimiento a base de peróxido. Se realizaron ensamblajes con un tiempo de pelado cercano a los cinco minutos, lo que indica que la formación de reticulación del caucho.

Se pueden añadir monómeros multifuncionales (MMF) para potenciar las propiedades. Se pueden utilizar diversos productos químicos. Los MMF son más importantes en el caso de los cauchos endurecibles con peróxido. Los agentes multifuncionales que se pueden añadir a la mezcla son moléculas orgánicas con una alta reactividad a los radicales libres. Un monómero trifuncional como parte de la mezcla de caucho para el endurecimiento con peróxido o para una adición al caucho natural endurecido con azufre bajo rayos X.

En una realización de la presente invención, son adecuados coagentes multifuncionales tales como los descritos en el Capítulo 1 de "*Aspects Regarding Radiation Crosslinking of Elastomers*", de Manaila *et al.*, para la presente invención. Los coagentes multifuncionales de "*Aspects Regarding Radiation Crosslinking of Elastomers*" se pueden clasificar en dos grupos: Coagentes de tipo I y de tipo II.

Tipo I: Reacciones de adición y captación de hidrógeno: estos coagentes consisten en moléculas más bien polares con un bajo peso molecular y dobles enlaces activados. Su principal característica es que son altamente reactivos frente a los radicales, por lo que el chamuscado ocurre muy rápido, lo que en ocasiones puede ser una desventaja. Mediante el uso de este tipo de coagentes no solo aumenta la velocidad de endurecimiento sino también la densidad de reticulación o estado de endurecimiento. Una desventaja que puede estar presente cuando se utiliza este tipo de coagentes es que, debido a la polaridad, la compatibilidad de estos coagentes con la matriz polimérica es limitada. Algunos ejemplos de coagentes de Tipo I son: acrilatos, metacrilatos, bismaleimidas y sales de cinc.

Tipo II: Reacciones de adición: estos coagentes son, en general, moléculas menos polares, que forman radicales libres más estables. El uso de estos coagentes conduce a un aumento en la densidad de reticulación pero, a diferencia del Tipo I, los coagentes de Tipo II normalmente no aumentan la velocidad de endurecimiento. Debido a su baja polaridad, los coagentes de tipo II tienen una buena compatibilidad con muchos elastómeros. Algunos ejemplos son: 1,2-polibutadieno con alto contenido de vinilo, divinilbenceno, ésteres alílicos de cianuratos, isocianuratos y azufre.

Un compuesto de caucho líquido que endureció con éxito utilizando un compuesto químico de peróxido fue Hypro 1300 X43 VTBN - caucho líquido (butadieno-acrilonitrilo terminado en metacrilato). Se prepararon dos productos

químicos como se indica a continuación. El primer compuesto químico se preparó con un 80 % de Hypro 1300, un 14 % de diacrilato de dipropilenglicol; un 6 % de TPO (poliolefina termoplástica). El segundo compuesto químico se preparó utilizando la siguiente mezcla de un 80 % de Hypro 1300, un 14 % de tetraacrilato de pentaeritritol (PETA); un 6 % de TPO. A estos dos productos químicos se les añadió un fósforo de LaOBr para activar el endurecimiento a base de peróxido. Estos productos químicos fueron eficaces en el endurecimiento de diversos sustratos de alta energía; sin embargo, estos productos químicos no eran tan compatibles con los sustratos de baja energía y, por tanto, no humectaron la superficie tan bien como los otros ejemplos evaluados.

Se pueden añadir agentes adicionales para acelerar el endurecimiento. Un ejemplo de dicho acelerador es QDO (Quinone Dioxime) de Lord Corporation. QDO es un agente de vulcanización sin azufre que se puede añadir a elastómeros sintéticos para acelerar la cinética de endurecimiento.

La formación de estructuras adherentes:

La Figura 1A muestra dos sustratos en los que se ha formado una estructura adherente sobre las superficies de los mismos. Se describe una diversidad de estructuras adherentes en otra parte, pero con fines ilustrativos, la estructura adherente de la Figura 1A puede considerarse, a modo de ejemplo, como los compuestos de caucho natural y sintético endurecidos o vulcanizados y/o las mezclas indicadas anteriormente. Una vez formada la estructura adherente, las composiciones adhesivas polimerizables mencionadas anteriormente y descritas con más detalle en otras secciones de la presente memoria descriptiva se pueden aplicar entre los sustratos, los sustratos se prensan juntos y la composición adhesiva polimerizable se endurece para formar la estructura en la mitad inferior de la Figura 1A.

En estos métodos y sistemas, la superficie del elemento que se va a unir comprende un material de baja energía que tiene una energía superficial de menos de 50 mJ/m², menos de 40 mJ/m² o menos de 30 mJ/m².

En estos métodos y sistemas, la superficie del elemento que se va a unir (y, opcionalmente, el interior) puede comprender al menos uno de politetrafluoroetileno, un poli(acrilato de perfluoroalquilo), un poliestireno, un poli(acrilato, un poli(metacrilato de metilo), un poli(dimetilsiloxano)), un polietileno, un policlorotrifluoroetileno, un polipropileno, un cloruro de polivinilo, un fluoruro de polivinilo, un dicloruro de polivinilideno, un difluoruro de polivinilideno, una poli(acrilamida, un tereftalato de polietileno, un poli(ácido 6-aminocaproico) y un poli(ácido 11-aminoundecanoico). En estos métodos y sistemas, la superficie del elemento que se va a unir (y, opcionalmente, el interior) puede comprender al menos uno de una silicona y un poli (dimetil siloxano).

En una realización de la presente invención, además de imprimir los sustratos como se ha descrito anteriormente, se pueden utilizar otros procesos, tales como un grabado con plasma (por ejemplo, un plasma de aire que sería rentable) y/o un grabado químico para formar las estructuras adherentes indicadas anteriormente. En consecuencia, en diversos métodos y sistemas de la presente invención (métodos) y divulgación (sistemas), la estructura adherente se puede formar sobre o dentro de la superficie del elemento que se va a unir modificando la superficie del elemento para aumentar la energía superficial del mismo. En estos métodos y sistemas, la estructura adherente se puede formar sobre o dentro de la superficie del elemento que se va a unir exponiendo la superficie a un tratamiento con plasma. El tratamiento con plasma puede ser a presiones reducidas o en condiciones de presión atmosférica o superiores. En estos métodos y sistemas, la estructura adherente se puede formar sobre o dentro de la superficie del elemento que se va a unir exponiendo la superficie a un grabador químico.

En estos diversos métodos y sistemas, la estructura adherente se puede formar sobre o dentro de la superficie del elemento que se va a unir aplicando una imprimación a dicha superficie del elemento que se va a unir. La imprimación puede comprender una imprimación a base de uretano de dos componentes. La imprimación a base de uretano de dos componentes puede ser una imprimación activada por humedad.

Un problema asociado al uso de fósforos inorgánicos es que estos fósforos tienden a tener una dimensión bastante grande del orden de micrómetros. En una realización de la invención, los pigmentos orgánicos luminiscentes se utilizan como fósforos orgánicos descritos anteriormente. Estas situaciones de los fósforos orgánicos son mucho más pequeñas en tamaño que los fósforos inorgánicos mencionados anteriormente. En consecuencia, dichos fósforos se pueden mezclar integralmente en la composición adhesiva polimerizable o en los compuestos de unión que contienen caucho. Este tipo de fósforo orgánico o "molecular" permite que la concentración de fósforo en las capas de endurecimiento y unión se minimice con respecto a la que será necesaria para los fósforos de mayor tamaño orgánico. En consecuencia, la reticulación entre los fósforos generará un enlace químico más robusto y completo entre los sustratos.

En los diversos métodos y sistemas de la presente invención (métodos) y divulgación (sistemas), el al menos un material convertidor de energía puede ser un fósforo orgánico. El al menos un fotoiniciador se configura para activarse mediante la luz emitida por uno o más fósforos orgánicos. El fósforo orgánico puede ser al menos uno de antraceno, sulfoflavina, fluoresceína, eosina, poliviniltolueno, estireno, flúor y rodamina. El al menos un fotoiniciador se une al fósforo orgánico.

En una realización de la presente invención, se pueden aplicar cebadores (como se ha indicado anteriormente) a

aquellas sustancias (por ejemplo, el cebador disponible en el mercado conocido como ATPRIME® de Reichhold) que implica un cebador de dos partes, parte A y parte B. La presente invención ha encontrado que este cebador es particularmente ventajoso para unir sustratos diferentes entre sí.

5 En una realización de la invención, las moléculas orgánicas fluorescentes pueden unirse a diferentes sitios de reacción y servir como fotoiniciadores. En una realización, estas moléculas orgánicas fluorescentes se pueden enrollar en una cadena de polímero. La cadena polimérica puede soportar uniones de grupos laterales o terminaciones de cadena y puede ser parte de una red que incluye las moléculas orgánicas fluorescentes y las composiciones adhesivas polimerizables.

10 En una realización de la presente invención, el sustrato puede considerarse un material textil o un tejido. El tejido puede incluir entonces un conjunto de fibras que incluye las moléculas fluorescentes tejidas en un hilo del material textil. El entretejido o enhebrado de las moléculas orgánicas fluorescentes a través del material textil permite la activación de la composición adhesiva polimerizable dispuesta en la interfase entre el material textil. La infiltración de la composición adhesiva polimerizable en los intersticios del propio material textil promovió la unión y adherencia del material textil al sustrato opuesto.

15 La Figura 1B es un esquema que representa un material textil unido a un sustrato por medio de fibras UV en el material textil que activan una composición adhesiva polimerizable que se había suministrado previamente. Como se muestra en la figura 1B, si es necesario, se pueden utilizar estructuras adherentes sobre la superficie del sustrato.

20 En la presente invención, el material de conversión de energía puede ser cualquier material que pueda convertir la energía impartida en fotones de mayor energía ("material de conversión ascendente") o en fotones de menor energía ("material de conversión descendente"). Los materiales de conversión ascendente y descendente adecuados se describen en la solicitud de patente provisional de EE.UU. N.º 61/161.328, presentada el 18 de marzo de 2009; la solicitud de patente provisional de EE.UU. N.º 61/259.940, presentada el 10 de noviembre de 2009; las solicitudes provisionales de EE.UU. con los números de serie 60/954.263, presentada el 6 de agosto de 2007, y 61/030.437, presentada el 21 de febrero de 2008; la solicitud de EE.UU. con número de serie 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de EE.UU. con número de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; las solicitudes provisionales de EE.UU. con los números de serie 61/042.561, presentada el 4 de abril de 2008; 61/035.559, presentada el 11 de marzo de 2008; y 61/080.140, presentada el 11 de julio de 2008; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/401.478, presentada el 10 de marzo de 2009; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/389.946, presentada el 20 de febrero de 2009; y la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/417.779, presentada el 3 de abril de 2009. La energía impartida puede ser cualquier energía deseada que se necesite para penetrar en el material entre la fuente de energía impartida y la propia composición adhesiva. Por ejemplo, la energía impartida puede ser infrarroja cercana (NIR), con un material de conversión ascendente para convertir la energía impartida en fotones UV que pueden ser absorbidos por el fotoiniciador utilizado. Preferentemente, la energía impartida es energía de rayos X, siendo el material de conversión de energía un material de conversión descendente, tal como un fósforo o un centelleador. Por comodidad de uso, la siguiente descripción se referirá a la conversión descendente de materiales y al uso de rayos X como energía impartida. Sin embargo, esto no pretende ser una limitación de la presente invención, y se puede utilizar cualquier combinación deseada de energía impartida y material de conversión de energía, siempre que los fotones generados por el material de conversión de energía sean capaces de ser absorbidos por el fotoiniciador.

45 En un método asociado, sin limitación: la composición adhesiva polimerizable se puede dispensar en un patrón seleccionado a través de una aguja o serigrafía, o de otro modo a través de una máscara que tenga un patrón seleccionado; o de otra manera a través de fotopatrones; o bien mediante la formación previa de la composición adhesiva en una lámina (opcionalmente con conductividad isotrópica o anisotrópica). Se puede aplicar presión a la composición adhesiva polimerizable si es necesario para ayudar en la unión.

50 La dispensación de las composiciones adhesivas polimerizables y las propiedades adhesivas de las mismas se pueden ajustar para cumplir con uno o más de los siguientes:

- 55 - La dispensación se puede realizar mediante cualquier sistema de dispensación convencional, incluyendo, pero sin limitación, la dispensación mediante bombas de pistón o de tornillo de arquímedes, el recubrimiento por centrifugado, el recubrimiento por pulverización o serigrafía.
- 60 - El adhesivo puede contener un elemento indicador para inspección, si se desea.
- El adhesivo puede contener un pigmento para inspección óptica, si se desea.
- Se puede hacer que el adhesivo cambie de color después del endurecimiento, si se desea.

65 En una realización de la presente invención, se puede utilizar una lámina de transferencia adhesiva para transferir los compuestos de caucho natural o sintético mencionados anteriormente sobre un sustrato que se va a unir. La Fig. 1C es un esquema que representa una lámina de transferencia adhesiva para transferir compuestos de caucho natural o sintético a un sustrato que se va a unir. Con esta estrategia, una lámina hecha de Mylar (por ejemplo) se hace pasar a través de una solución de los compuestos de caucho natural o sintético mencionados anteriormente en la que

también están en suspensión diversos convertidores descendentes y/o convertidores ascendentes.

Los compuestos de caucho y los convertidores descendentes y/o ascendentes se transfieren a la lámina de Mylar formando un recubrimiento continuo o casi continuo de la misma. En este enfoque, la lámina recubierta ahora puede cortarse o moldearse de otro modo para ajustarse a las regiones prescritas donde dos o más sustratos tales como los sustratos de baja energía (indicados en otra parte) se van a unir entre sí. Una vez aplicada a uno de los sustratos, la lámina de transferencia de adhesivo se prensa y los compuestos de caucho con los convertidores descendentes y/o ascendentes se transfieren al primer sustrato, y la lámina de Mylar se retira. Este proceso de transferencia puede conformar o disponer de otro modo los compuestos de caucho (con los convertidores descendentes y/o ascendentes) en una superficie del primer sustrato. En algunas realizaciones, los convertidores descendentes y/o ascendentes pueden omitirse si la vulcanización del compuesto de caucho debe ocurrir por inducción directa de rayos X u otro bombardeo de partículas de alta energía, tal como el endurecimiento inducido por haz de electrones de los compuestos de caucho.

Posteriormente, se puede prensar un segundo sustrato (o más sustratos) para que entren en contacto con los compuestos de caucho transferidos (con los convertidores ascendentes y/o descendentes), y después, con rayos X u otra energía de activación apropiada, los compuestos de caucho se pueden utilizar para endurecer o vulcanizar de otro modo los compuestos de caucho, uniendo por tanto los sustratos entre sí.

La Fig. 1D es un esquema que representa la unión de dos sustratos utilizando compuestos de caucho de la presente invención.

Por tanto, en una realización de la presente invención, se proporciona un miembro de transferencia de adhesivo que incluye un sustrato de liberación, uno o más compuestos de caucho dispuestos sobre una superficie del elemento de liberación y un material convertidor de energía entremezclado con dicho uno o más compuestos de caucho en la superficie del elemento de liberación. El miembro de transferencia de adhesivo puede incluir conversión descendente o material entrante (tales como los descritos anteriormente o los que se describen a continuación). El material de conversión descendente puede incluir partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en: óxidos metálicos; sulfuros metálicos; óxidos metálicos dopados; y calcogenuros metálicos mixtos. El material de conversión descendente puede incluir al menos uno de Y_2O_3 , Y_2O_2S , $NaYF_4$, $NaYbF_4$, YAG, YAP, Nd_2O_3 , LaF_3 , $LaCl_3$, La_2O_3 , TiO_2 , $LuPO_4$, YVO_4 , YbF_3 , YF_3 , YbF_3 dopado con Na, ZnS; ZnSe; MgS; CaS y silicato de plomo alcalino, incluyendo composiciones de SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , PbO, MgO o Ag, y combinaciones o aleaciones o capas de los mismos. El material de conversión descendente puede incluir un dopante que incluya al menos uno de Er, Eu, Yb, Tm, Nd, Mn Tb, Ce, Y, U, Pr, La, Gd y otras especies de tierras raras o una combinación de los mismos. El dopante puede incluirse a una concentración del 0,01 %-50 % por concentración molar.

El material de conversión ascendente puede incluir al menos uno de Y_2O_3 , Y_2O_2S , $NaYF_4$, $NaYbF_4$, YAG, YAP, Nd_2O_3 , LaF_3 , $LaCl_3$, La_2O_3 , TiO_2 , $LuPO_4$, YVO_4 , YbF_3 , YF_3 , YbF_3 dopado con Na o SiO_2 o aleaciones o capas de los mismos.

Unión de materiales: La presente invención permite la unión de materiales compuestos a otros materiales compuestos (especialmente a materiales superficiales de baja energía), a metales y aleaciones de metales, a cauchos, a cuero y a materiales inorgánicos (tales como la cerámica), particularmente útil en la unión de materiales no similares entre sí. En una realización, la unión a los materiales superficiales de baja energía permite a su vez que las composiciones adhesivas polimerizables que incluyen las estructuras superficiales adherentes se unan a su vez a una diversidad de otros materiales, incluyendo los descritos anteriormente y los que se describen a continuación.

Fijación de sujeciones mecánicas a materiales compuestos: La presente invención permite unir pequeños componentes metálicos a grandes paneles de material compuesto, tales como remaches, que pueden ser útiles para sujetar dos estructuras separadas. Convencionalmente, esto requiere el uso de contacto de metal sobre metal para lograr una conexión soldada. Las composiciones adhesivas polimerizables de la presente invención que incluyen las estructuras superficiales adherentes permiten una libertad de operación de fabricación mucho más amplia. Para aplicaciones aeroespaciales y automovilísticas, por ejemplo, se puede equipar un robot KUKA (comercializado por KUKA Aktiengesellschaft de Augsburg, Alemania) con un aplicador de adhesivo (tal como un dispensador) y una fuente de rayos X, así como una máquina de recogida y colocación para: dispensar el adhesivo, realizar una inspección óptica, colocar un remache y mantenerlo en su sitio, y endurecerlo con rayos X, todo en un tiempo récord en comparación con cualquier otro método conocido. Además, la ventaja de la unión a temperatura ambiente reduce al mínimo la deformación.

Materiales compuestos naturales: La presente invención permite la fabricación de grandes vigas de madera, u otros materiales compuestos naturales, que se ha logrado convencionalmente, por ejemplo, a partir de pequeñas piezas de madera, recubriendo con resina las piezas de madera y uniendo el ensamblaje a alta presión y calor para endurecer el adhesivo. Las composiciones adhesivas polimerizables de la presente invención, incluyendo las estructuras superficiales adherentes, permiten la unión a temperatura ambiente y no es necesario volatilizar la humedad durante el endurecimiento. Esto es mucho mejor que los métodos convencionales para fabricar dichos materiales compuestos, que normalmente utilizan microondas para generar calor, pero crea enormes cantidades de calor en el proceso, haciendo incluso, en ocasiones, ¡que la pieza de trabajo se incendie!

5 **Unión de metales:** La presente invención permite la unión de chasis y puertas metálicas en automóviles (para reemplazare el calentamiento por inducción convencional). Las láminas de metal se pueden doblar en formas especiales y después unir las con adhesivo entre sí mediante las composiciones adhesivas polimerizables de la presente invención, incluyendo las estructuras de superficie adherente, formando en primer lugar las estructuras de superficie adherente y después dispensando una perla de la composición adhesiva polimerizable alrededor del chasis y acoplando las piezas metálicas, fijando su posición, seguido de endurecimiento.

10 **Canales fluídicos:** La presente invención permite la creación de canales fluídicos en plásticos, metales y sustratos inorgánicos mediante la unión de sustratos con patrones entre sí para formar dichos canales fluídicos. La unión de plásticos diferentes, la unión de semiconductores al plástico, se puede realizar formando en primer lugar las estructuras superficiales adherentes y después dispensando la composición adhesiva polimerizable sobre las superficies respectivas para formar y sellar los canales fluídicos

15 **Módulos multichip:** La presente invención permite troquelar sobre el sustrato KOVAR, así como el sellado de tapas en módulos multichip que se van a unir formando en primer lugar las estructuras superficiales adherentes y después dispensando la composición adhesiva polimerizable sobre las superficies respectivas para adherir el troquel al KOVAR.

20 **MEMS:** La presente invención permite sellar MEMS con obleas de vidrio a temperatura ambiente (sin desplazamiento del cabezal) y se puede unir formando en primer lugar las estructuras superficiales adherentes en las obleas de vidrio y después dispensando la composición adhesiva polimerizable sobre las superficies respectivas para adherir el MEMS y la oblea de vidrio entre sí.

25 **Fijación de sustratos deformables, particularmente sustratos diferentes:** La presente invención permite fijar caucho a espuma, cuero a caucho, cuero a cuero, o tela a tela, o cualquier combinación de sustratos deformables que se pueden proporcionar formando en primer lugar las estructuras superficiales adherentes en al menos una de las superficies de acoplamiento y después dispensando la composición adhesiva polimerizable sobre las superficies respectivas para adherir los elementos entre sí.

30 En la descripción a continuación, se describirán con mayor detalle diversos aspectos de la invención para que el experto en la materia pueda obtener una comprensión más completa de cómo se puede realizar y utilizar la invención. Aunque la presente descripción analiza el uso de los rayos X como radiación desencadenante del proceso de endurecimiento, se pueden utilizar otros tipos de radiación ionizante como radiación desencadenante, utilizando agentes de conversión descendente similares, incluyendo, pero sin limitación, rayos gamma o haces de partículas, tales como haces de protones o haces de electrones.

35 **DESAJUSTE ENTRE LOS CET**

40 El desajuste entre los coeficientes de expansión térmica de diferentes materiales se puede ilustrar a través de la siguiente tabla. La presente invención permite unir materiales sin calor y, por tanto, evita las tensiones que normalmente quedan atrapadas durante el calentamiento térmico que necesitan los adhesivos de endurecimiento térmico. La presente invención permite el endurecimiento entre materiales de CET drásticamente diferentes.

Tabla 1

Material	Coefficiente de expansión térmica/ppm/C
Vidrio de sílice	0,6
Vidrio E	4,8
Alúmina	8,7
Acero	14
Aluminio	23-24
Poliimida	38-54
Epoxi	45-65
Poliéster	55-100
Poliestireno	60-80
Polipropileno	85-200
Resina de silicona	160-180

45 **FOTOINICIADORES**

50 Los fotoiniciadores normalmente se dividen en dos clases: los fotoiniciadores de tipo I, que experimentan una escisión de enlaces unimoleculares cuando se irradian, produciendo radicales libres, y los fotoiniciadores de tipo II, que experimentan una reacción bimolecular, en la que el estado excitado del fotoiniciador interactúa con una segunda molécula (denominada coiniador) para generar radicales libres. Los fotoiniciadores UV pueden ser bien de tipo I o de tipo II, mientras que los fotoiniciadores de luz visible son casi exclusivamente de tipo II.

Los fotoiniciadores UV de tipo I incluyen, pero sin limitación, las siguientes clases de compuestos: éteres de benzoína, cetales de bencilo, α -dialcoxiacetofenonas, α -aminoalquilfenonas y óxidos de acilfosfina. Los fotoiniciadores UV de tipo II incluyen, pero sin limitación, benzofenonas/aminas y tioxantonas/aminas. Los fotoiniciadores visibles incluyen, pero sin limitación, titanocenos.

5 En la técnica, se conoce un gran número de compuestos fotoiniciadores útiles. Los siguientes compuestos

[comercializados por Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri] y sus espectros de absorbancia UV están disponibles: Acetofenona, 99 %; Anisoína, 95 %; Antraquinona, 97 %; Ácido antraquinona-2-sulfónico, sal de sodio monohidratada, 97 %; (Benceno)tricarbonilcromo, 98 %; Bencilo, 98 %; Benzoína, sublimada, 99,5+ %; Éter etílico de benzoína, 99 %; Éter isobutilico de benzoína, tec., 90 %; Éter metílico de benzoína, 96 %; Benzofenona, 99 %; Benzofenona / 1-hidroxíciclohexilfenilcetona, mezcla 50/50; Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, sublimado, 98 %; 4-Benzoilbifenilo, 99 %; 2-Bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona, 97 %; 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona, 99+ %; 4,4'-Bis(dimetilamino)benzofenona, 98 %; Alcanforquinona, 98 %; 2-Clorotioxanten-9-ona, 98 %; Hexafluorofosfato de (cumeno)ciclopentadieniliron (II), 98 %; Dibenzosuberenona, 97 %; 2,2-Dietoxiacetofenona, 95 %; 4,4'-Dihidroxibenzofenona, 99 %; 2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona, 99 %; 4-(Dimetilamino)benzofenona, 98 %; 4,4'-Dimetilbencilo, 97 %; 2,5-Dimetilbenzofenona, tec., 95 %; 3,4-Dimetilbenzofenona, 99 %; Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina/2-hidroxi-2-metilpropiofenona, mezcla 50/50; 4'-Etoxiacetofenona, 98 %; 2-Etilantraquinona, 97+ %; Ferroceno, 98 %; 3'-Hidroxiacetofenona, 99+ %; 4'-Hidroxiacetofenona, 99 %; 3-Hidroxibenzofenona, 99 %; 4-Hidroxibenzofenona, 98 %; 1-Hidroxíciclohexilfenilcetona, 99 %; 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona, 97 %; 2-Metilbenzofenona, 98 %; 3-Metilbenzofenona, 99 %; Metibenzoilformato, 98 %; 2-Metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona, 98 %; Fenantrenoquinona, 99+ %; 4'-Fenoxiacetofenona, 98 %; Tioxanten-9-ona, 98 %; Sales de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio, mixtas, al 50 % en carbonato de propileno; y sales de Hexafluorofosfato de triarilsulfonio, mixtas, al 50 % en carbonato de propileno.

25 Otros fotoiniciadores adecuados incluyen los diferentes productos IRGACURE comercializados por BASF Corporation. Se puede consultar la Guía de selección de productos clave de 2003 para fotoiniciadores para endurecimiento UV. Se proporciona como ejemplos una clase química representativa de fotoiniciadores. Se apreciará que también se incluyen derivados de tales productos químicos. La lista representativa incluye alfa hidroxicetona y derivados a base de (1-hidroxíciclohexilfenil-cetona; 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona; 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona). Fenilglioilato y derivados a base de (metilbenzoilformiato; ácido oxi-fenil-acético, éster 2-[2 oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]etílico de ácido 2-[2-oxo-2-oxi-fenil-acético, y éster 2 [2-hidroxi-etoxi]-etílico oxi-fenil-acético). Bencildimetilcetal y derivados a base de (alfa,alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona). Alfa-aminocetona y derivados a base de (2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona; 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona/IRGACURE 369 (30 % en peso) + IRGACURE 651 (70 % en peso). Mono-acilfosfina (MAPO) y derivados a base de óxido de (difencil(2,4,6-trimetilbenzoil))-fosfina. alfa-hidroxicetona de MAPO y derivados a base de DAROCUR TPO (50 % en peso) + DAROCUR 1173 (50 % en peso). Bis-acilfosfina (BAPO) y derivados a base de óxido de fosfina, bis(2,4,6-trimetil benzoílo) de fenilo. Dispersión de BAPO a base de (IRGACURE 819 (45 % activo) disperso en agua). BAPO/alfa-hidroxicetona (IRGACURE 819 (20 % en peso) + DAROCUR 1173 (80 % en peso). Metaloceno (bis(eta 5-2,4-ciclopentadien-1-ilo), bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-ilo), fenil]titanio). Sal de yodo y derivados a base de yodo, (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]-, hexafluorofosfato (1-).

La composición adhesiva polimerizable de la presente invención puede comprender una composición polimerizable o una composición reticulable. La expresión "vehículo orgánico" se utiliza en el presente documento para indicar la porción de la composición adhesiva endurecible que en última instancia forma la resina tras el endurecimiento, bien por polimerización o reticulación. Por tanto, un vehículo orgánico polimerizable comprende al menos un monómero polimerizable. Un vehículo orgánico reticulable comprende, por tanto, una pluralidad de cadenas de polímero reticulables. Idealmente, el vehículo orgánico tiene una viscosidad adecuada para dispensarse/aplicarse en el sustrato deseado.

50 El sistema de monómeros puede seleccionarse en función de los requisitos generales, tales como resistencia, flexibilidad o distensibilidad, coincidencia con las propiedades del sustrato y tipo de unión implicada, tal como la unión conductora de la electricidad frente a una unión adhesiva estrictamente estructural.

Algunos sistemas de monómeros adecuados que se pueden utilizar para diferentes aplicaciones de la invención incluyen, sin limitación: epoxis, fenólicos, uretanos, acrílicos, cianoacrilatos, siliconas, polisulfuros, poliimidias, polifenilquinoxalinas y estirenos. Hay disponibles en el mercado adhesivos acrílicos de endurecimiento por luz UV y siliconas de endurecimiento por luz UV.

60 En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los sistemas de monómeros y fotoiniciadores señalados anteriormente se unen a las estructuras adherentes descritas en el presente documento para promover la unión entre dos o más sustratos. En diversas realizaciones de la presente invención, los sistemas de monómeros y los fotoiniciadores indicados anteriormente incluyen los convertidores descendentes y los convertidores ascendentes descritos en el presente documento.

MATERIALES DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Muchas otras partículas de conversión descendente, partículas de conversión ascendente, partículas activas de plasmónica y sus combinaciones se desvelan en la solicitud de patente provisional de EE.UU. N.º 61/161.328, presentada el 18 de marzo de 2009; la solicitud de patente provisional de EE.UU. N.º 61/259.940, presentada el 10 de noviembre de 2009; las solicitudes provisionales de EE.UU. con los números de serie 60/954.263, presentada el 6 de agosto de 2007, y 61/030.437, presentada el 21 de febrero de 2008; la solicitud de EE.UU. con número de serie 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de EE.UU. con número de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; las solicitudes provisionales de EE.UU. con los números de serie 61/042.561, presentada el 4 de abril de 2008; 61/035.559, presentada el 11 de marzo de 2008; y 61/080.140, presentada el 11 de julio de 2008; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/401.478, presentada el 10 de marzo de 2009; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/389.946, presentada el 20 de febrero de 2009; y la solicitud de patente de EE.UU. N.º 12/417.779, presentada el 3 de abril de 2009.

Los criterios de selección del fósforo se basaron en la intensidad máxima de la emisión, la posición de los máximos con UV de la emisión, la necesidad de tener un fósforo viable con requisitos mínimos de almacenamiento, la manipulación y el empaquetamiento, la capacidad del fósforo para acoplarse a la energía de rayos X, el control sobre su tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula; y, por último, su química superficial.

La diana de emisión máxima está entre 310 nm y 400 nm o simplemente el espectro UVA. Es deseable disponer de la máxima conversión de intensidad de rayos X en intensidad UVA. Esta conversión se describe en diferentes términos interrelacionados. En ocasiones, se denomina rendimiento cuántico o probabilidad de interacción entre los rayos X y los fósforos. Estas expresiones interrelacionadas incluyen la eficiencia de acoplamiento, la eficacia de la emisión o la carga nuclear eficaz entre los rayos X y el fósforo. En la Tabla 2, se presenta una lista de algunos de los mejores fósforos de rayos X.

Tabla 2

n.º	Fósforo	Espectro de emisión	Absorción de rayos X			Microestructura		Higroscópico
			Emisión máxima (nm)	Emisión eficaz (%)	Ef (Z)	Borde K (keV)	Peso específico	
1	BaFCl: Eu ²⁺	380	13	49,3	37,38	4,7	Tetragonal	N
2	BaSO ₄ : Eu ²⁺	390	6	45,5	37,38	4,5	Rómbica	N
3	LaOBr: Tm ³⁺	360, 460	14	49,3	38,92	6,3	Tetragonal	N
4	YTaO ₄	337		59,8	67,42	7,5	Monolítica	N
5	YTaO ₄ :Nb (*)	410	11	59,8	67,42	7,5	Monolítica	N
6	CaWO ₄	420	5	61,8	69,48	6,1	Tetragonal	N
7	LaOBr: Tb ³⁺	420	20	49,3	38,92	6,3	Tetragonal	N
8	Y ₂ O ₂ S: Tb ³⁺	420	18	34,9	17,04	4,9	Hexagonal	N
9	ZnS:Ag	450	17	26,7	9,66	3,9	Hexagonal	N
10	(Zn,Cd)S: Ag	530	19	38,4	9,66/26,7	4,8	Hexagonal	N
11	Gd ₂ O ₂ S: Tb ³⁺	545	13	59,5	50,22	7,3	Hexagonal	N
12	La ₂ O ₂ S: Tb ³⁺	545	12,5	52,6	38,92	6,5	Hexagonal	N

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los materiales convertidores de energía indicados anteriormente activan los fotoiniciadores indicados anteriormente para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los materiales de conversión de energía promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

Emisiones UVA/UVB

En algunas aplicaciones, la energía de inicio o incidente deseable es diferente de la de los rayos X (tales como EUV), mientras que la intensidad de producción de conversión descendente deseable permanece en los UVA. En otras aplicaciones, la energía de inicio o incidente deseable son los rayos X, pero la producción de energía del fósforo con conversión descendente deseable se encuentra en la región UVB. Sin embargo, en otros casos, la energía de inicio o incidente deseable son los rayos X, pero la producción de energía del fósforo con conversión descendente deseable

se encuentra en los rayos UVA y UVB. Los fósforos seleccionados se seleccionaron para trabajar con fuentes de excitación que incluyan rayos X, rayos UV y haz de electrones. Dentro del régimen de rayos X, los fósforos seleccionados se pueden acoplar a un flujo de fotones de rayos X que emanan de fuentes de equipos disponibles en el mercado que se utilizan para tratamientos terapéuticos de tumores, obtención de imágenes médicas e inspección de semiconductores.

En la Figura 2A, se proporciona un ejemplo de un material que emite en el régimen de UVA. El sistema de rayos X utilizado para realizar el experimento fue el sistema de rayos X Faxitron. En la Figura 2B, se proporciona un ejemplo de un material que tiene una producción en la región UVB. Un ejemplo de un material que tiene una salida en el UVA, el UVB y el visible se proporciona en la Figura 3.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos mencionados anteriormente activan los fotoiniciadores indicados anteriormente para producir luz ultravioleta y afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los fósforos promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

Fósforos mixtos o aleados

Otra posibilidad de interés es la capacidad de mezclar al menos dos fósforos para ampliar la producción de la mezcla en comparación con los fósforos iniciales. En este ejemplo, se mezclaron dos fósforos que emitían cada uno en una región distinta y se midió la producción espectral de salida para demostrar la capacidad de influir en la intensidad de producción de la mezcla en comparación con los materiales de partida. (Véanse las Fig. 4 y 5)

La intensidad de la energía de iniciación (rayos X en este caso) influye en la producción de UV del fósforo. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar cómo la modificación de la intensidad de la energía fotónica de los rayos X puede modular la producción de luz de los rayos X. Se midió la intensidad de salida relativa de un fósforo (CaOW_4) en función de la energía de los fotones de rayos X. Se modificó la energía de los rayos X modificando las tensiones máximas que existen entre el filamento y la diana. La diana en este caso era el tungsteno. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando la misma masa de fósforo por debajo de 50 kVp, 90 kVp y 130 kVp. La intensidad relativa de la emisión en unidades arbitrarias es indicativa, pero no concluyente en términos de comparar diferentes materiales. Sin embargo, en las mismas condiciones utilizadas para realizar las mediciones, es evidente que cuanto mayor sea la intensidad de los rayos X, mayor será la intensidad relativa de la longitud de onda emitida. (Véase la Fig. 6)

Los fósforos se pueden sintetizar a partir de diferentes productos químicos y mediante diferentes procesos para controlar su morfología, influyen en sus propiedades y en la intensidad de salida luminosa, pero lo que es más importante, en su estabilidad en entornos con aire ambiente. Se prefiere tener fósforos que no sean higroscópicos. Los fósforos son más fáciles de manipular y trabajar cuando son estables en agua y no contienen dopantes que son tóxicos; sin embargo, incluso cuando los fósforos no son estables en agua y contienen dopantes que son tóxicos, las partículas de fósforos se pueden recubrir utilizando métodos de síntesis de compuestos químicos que conducen a la acumulación de un recubrimiento protector que protege el fósforo del medio ambiente (agua, por ejemplo) y protege el medio ambiente del dopante tóxico del fósforo (bromuro, por ejemplo). El recubrimiento protector puede ser sílice, o puede ser diamante o carbono similar al diamante. La sílice se puede formar utilizando técnicas derivadas de sol-gel. El diamante y el carbono similar al diamante se pueden obtener de la deposición química de vapor (CVD) basada en mezclas de gas hidrógeno-metano. La manipulación y el empaquetamiento de fósforos se pueden realizar mediante la dispersión en solución o en forma de polvo. Se encontró que los fósforos recubiertos de sílice forman un buen polvo que no se aglomera.

Además de la alta intensidad, y la emisión en las longitudes de onda correctas, otro atributo deseable de los fósforos es tener un peso específico bajo (si es posible). Una gravedad específica baja puede ayudar a evitar la sedimentación y el asentamiento cuando los fósforos se mezclan con otro medio, tal como una resina o una mezcla de resina que contiene fotoiniciadores.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos mixtos indicados anteriormente activan los fotoiniciadores indicados anteriormente para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los fósforos mixtos promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

AJUSTE DE LA REOLOGÍA

El tamaño de partícula del fósforo es un factor relevante. Cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor será el área superficial. Se descubrió que las partículas pequeñas alteran la reología de las resinas que contienen fotocatalizadores de manera más eficaz que las partículas de fósforo de mayor tamaño. Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, mayor será la intensidad de salida. Se descubrió que los fósforos funcionan bien en términos de conversión de rayos X en UVA y activación de fotocatalizadores dentro de los sistemas de resina cuando contienen una distribución del tamaño de partícula (no una distribución del tamaño de partícula monomodal). Los fósforos que tienen partículas pequeñas (es decir, que tienen un área superficial alta) se utilizaron con éxito para aumentar la viscosidad de la resina

sin el uso de sílice activa (o AEROSIL). En una realización, se añaden nanopartículas de fósforo para ajustar la viscosidad en lugar de sílice activa. La mejor fotoactivación y el mejor ajuste de la viscosidad se encontraron cuando se utilizaron nanopartículas con un fósforo que tenía partículas de hasta 5 micrómetros de tamaño de partícula. En esencia, la distribución bimodal de partículas puede ayudar al factor de empaquetamiento (o carga de contenido de fósforos en la resina), así como también ayuda en términos del control reológico y la generación de intensidad de luz UVA para la formulación de adhesivos que tienen buen endurecimiento bajo rayos X, de viscosidad controlable. Una distribución trimodal o grande de los tamaños de partícula es eficaz para equilibrar la reología del adhesivo y la respuesta de endurecimiento del adhesivo bajo rayos X.

10 **Materiales orgánicos**

Además de los compuestos inorgánicos (o fósforos) descritos en la presente invención, se pueden utilizar compuestos orgánicos para lograr el mismo fin o uno similar para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos o para promover el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente. Por ejemplo, se pueden utilizar antraceno y compuestos a base de antraceno para lograr el objetivo de la invención (endurecimiento sin línea de visión y energía térmica). El antraceno presenta una fluorescencia azul (máximo de 400-500 nm) bajo luz ultravioleta. Además, se descubrió que el antraceno presenta fluorescencia bajo energía de rayos X.

20 Diferentes centelleadores de plástico, fibras plásticas de centelleo y materiales relacionados están hechos de poliviniltolueno o estireno y flúor. Estas y otras formulaciones están disponibles en el mercado, tales como las comercializadas por Saint Gobain Crystals, como BC-414, BC-420, BC-422 o BCF-10.

Tabla 3

Fósforo	Referencia del producto	Emisión máxima (nm)
Orgánico	BC-414	392
Orgánico	BC-420	391
Orgánico	BC-422	370

25 Otros polímeros pueden emitir en el intervalo visible y estos incluyen:

Tabla 4

Fósforo (formas de fibra)	Referencia del producto	Emisión máxima (nm)	n.º de fotones por MeV
Orgánico	BCF-10	432	8000
Orgánico	BC-420	435	8000
Orgánico	BC-422	492	8000

30 Además, estos compuestos orgánicos que pueden convertir los rayos X en energía UV se pueden entrelazar en cadenas poliméricas sintéticas. En este punto, los tratamientos con plasma o químicos descritos anteriormente pueden ser una forma excelente de formar las estructuras adherentes en las cadenas poliméricas sintéticas para permitir la unión y la adhesión. Estas cadenas se pueden utilizar como sistema de resina base para un adhesivo de reticulación; lo que conduce a la formación de un nuevo conjunto de sistemas de resina activables por rayos X.

35 Los productos químicos receptivos a los rayos UV se pueden hacer más reactivos mediante la adición de fotosensibilizadores. Este proceso se conoce como fotosensibilización. Se pueden añadir determinados compuestos químicos fotosensibles para complementar la energía fotónica al reactivo y al sitio del reactivo a fin de potenciar o mejorar el endurecimiento.

40 Para aplicaciones de endurecimiento por UV, es de interés tener productos químicos que, tras la exposición a la radiación UV, formen un producto intermedio en un estado excitado que, a su vez, emita luz de la longitud de onda correcta para que tenga lugar un endurecimiento adicional. En otras palabras, un sensibilizador desempeña un papel en la transferencia de energía.

45 Se conocen y se utilizan ampliamente en la industria muchos productos químicos sensibilizantes a la luz, que incluyen, por nombrar solo algunos, quinona de acenafteno, quinona de aceantreno, o una mezcla de las mismas con antrona y/o naftaquinona, violantrona, isoviolantrona, fluoresceína, rubreno, 9,10-difenil-antraceno, tetraceno, 13,13'-dibenzantrono, ácido levulínico.

50 En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos orgánicos indicados anteriormente activan los fotoiniciadores indicados anteriormente para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los fósforos orgánicos promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

Coincidencia espectral

5 La Tabla 5 muestra una amplia diversidad de agentes de modulación de energía que se pueden utilizar en la presente invención.

Tabla 5

Elemento n.º	Fósforo	Espectro de emisión		Absorción de rayos X			Estructura cristalina	Higroscópico
		Emisión máxima (nm)	Emisión eficaz (%)	Ef (Z)	Borde K (keV)	Peso específico		
24	Zn3(PO4)2:Tl+	310						N
33	BaF2	310						Levemente
30	Csl	315						N
23	Ca3(PO4)2:Tl+	330						N
4	YTao4	337		59,8	67,42	7,5	Monolítica	N
38	Csl:Na	338						Y
14	BaSi2O5:Pb2+	350						N
27	Borosilicato	350						N
34	LaCl3(Ce)	350						Y
16	SrB4O7F:Eu2+	360						N
20	RbBr:Tl +	360						?
15	(Ba, Sr, Mg)3Si2O7:Pb2+	370						N
17	YAlO3:Ce3+	370						N
37	BC-422	370					Orgánico	?
1	BaFCl:Eu2+	380	13	49,3	37,38	4,7	Tetragonal	N
2	BaSO4:Eu2+	390	6	45,5	37,38	4,5	Rómbica	N
19	BaFBr:Eu2+	390						?
36	BC-420	391					Orgánico	?
35	BC-414	392					Orgánico	?
25	SrMgP2O7:Eu2+	394						N
18	BaBr2:Eu2+	400						N
22	(Sr, Ba)Al2Si2O8:Eu2+	400						N
5	YTao4:Nb(*)	410	11	59,8	67,42	7,5	Monolítica	N
21	Y2SiO5:Ce3+	410						N
6	CaWO4	420	5	61,8	69,48	6,1	Tetragonal	N
7	LaOBr:Tb3+	420	20	49,3	38,92	6,3	Tetragonal	N
8	Y2O2S:Tb3+	420	18	34,9	17,04	4,9	Hexagonal	N
13	Lu2SiO5:Ce3+	420						N
26	Lu1.8 Y0.2SiO5:Ce	420						N
9	ZnS:Ag	450	17	26,7	9,66	3,9	Hexagonal	N
29	CdWO4	475						Levemente
28	Bi4Ge3O12 (BGO)	480						N
10	(Zn,Cd)S:Ag	530	19	38,4	9,66/26,7	4,8	Hexagonal	N
11	Gd2O2S:Tb3+	545	13	59,5	50,22	7,3	Hexagonal	N
12	La2O2S:Tb3+	545	12,5	52,6	38,92	6,5	Hexagonal	N
31	Y3Al5O12 (Ce)	550						N
3	LaOBr:Tm3+	360, 460	14	49,3	38,92	6,3	Tetragonal	N

(continuación)

Elemento n.º	Fósforo	Espectro de emisión	Absorción de rayos X				Higroscópico
32	CaF2(Eu)	435/300					N

Se apreciará que el sistema más eficaz será aquel en el que se seleccione el fotoiniciador particular en función de su absorción, su sensibilidad de fotocatalisis con respecto a la intensidad de la radiación incidente (es decir; la eficiencia de la transferencia de energía).

La longitud de onda de emisión en muchas realizaciones de la presente invención depende del material de conversión descendente seleccionado en particular para realizar el endurecimiento de la reacción fotocatalítica considerada. En consecuencia, para garantizar la transferencia de energía más eficiente del fósforo al fotoiniciador, los fósforos se emparejan con los fotoiniciadores correctos para hacer coincidir la frecuencia/longitud de onda emitida desde el material de conversión descendente con la absorción máxima del fotoiniciador. Esto se denomina coincidencia espectral en la presente invención. La coincidencia espectral mencionada anteriormente aumenta las posibilidades de intentos exitosos necesarios para superar las reacciones de activación de la barrera de energía. La Tabla 6 muestra la absorción máxima relativa de determinados fotoiniciadores y las emisiones máximas relativas de determinados fósforos. Se realizó el emparejamiento de fotoiniciadores y fósforos de acuerdo con la tabla y demostró ser satisfactorio como se ilustra en los ejemplos.

Tabla 6

Fotoiniciador	Máximos de absorción	Absorción máxima	Fósforo	Emisión máxima
IRGACUR 784	398, 470	398	LaOBr:Tm ³⁺ (recubierto)	360, 460
DAROCUR 4265	240, 272, 380	380	CWO4:Pb	425
IRGACUR 2100	275, 370	370	YTao4:Nb (*)	410
IRGACUR 2022	246, 282, 370	370	Y2SiO5:Ce	410
IRGACUR 819DW	295, 370	370	BaSO4:Eu ²⁺ (recubierto)	390
IRGACUR 819	295, 370	370	SrB6O10:Pb	360
DAROCUR TPO	295, 368, 380, 393	368	BaSi2O5:Pb ²⁺	350
IRGACURE 651	250, 340	340	CsI:Na (recubierto)	338
IRGACURE 184	246, 280, 333	333	YTao4	337
IRGACURE 500	250, 332	332		
DAROCUR 1173	245, 280, 331	331		
IRGACURE 754	255, 325	325		
DAROCUR MBF	255, 325	325		
IRGACURE 369	233, 324	324		
IRGACURE 1300	251, 323	323		
IRGACURE 907	230, 304	304		
IRGACURE 2959	276	270		

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos emparejados espectralmente (inorgánicos u orgánicos) indicados anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los fósforos emparejados espectralmente (inorgánicos u orgánicos) promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

Factores de diseño de fósforo y fotoiniciadores

Además, la distancia entre una partícula de fósforo y un fotoiniciador influye en la eficiencia de la transferencia de energía. Cuanto menor sea la distancia entre los fotoiniciadores y los fósforos, mayores serán las posibilidades de que la transferencia de energía conduzca a reacciones satisfactorias. Dentro de una mezcla de un sistema endurecible, hay muchas partículas y una concentración relativamente elevada de fotoiniciadores. Como resultado, hay más de una distancia entre las partículas y los fotoiniciadores. En estos casos, la distancia promedio entre las partículas de fósforo y los fotoiniciadores se utiliza como métrica, pero se podrían utilizar otras métricas de distancia.

Los fotoiniciadores se pueden fijar a la superficie de las partículas de fósforo utilizando técnicas de adsorción o anclaje, entre otras. En el caso del anclaje, un peso molecular alto frente a uno bajo sería una forma eficaz de cambiar la

distancia entre los fotoiniciadores y las respectivas superficies de las partículas. En el caso de la deposición por adsorción, se puede alterar la distancia entre la superficie de los fósforos y los fotoiniciadores colocando en capas interiores un recubrimiento que sea transparente a la radiación emitida por los fósforos. El SiO₂ es un ejemplo de dicha capa interior, ya que es transparente a los rayos UV.

5 El factor de empaquetamiento y la distancia promedio entre los fósforos y los fotoiniciadores se pueden afectar utilizando un recubrimiento superficial. El factor de empaquetamiento de un fósforo que tenga una química superficial innata sería, por tanto, diferente al de un fósforo que tenga un recubrimiento relativamente grueso.

10 La combinación de la coincidencia espectral definida anteriormente, la distancia media entre los fotoiniciadores y los fósforos, la intensidad de la radiación generada por las partículas de fósforo bajo una radiación de iniciación, la distribución del tamaño de partícula constituye la realización más eficaz de la presente invención.

15 En cuanto al factor de empaquetamiento de los fósforos, un recubrimiento de sílice suficientemente grande depositado sobre las superficies de las partículas cambiaría el factor de empaquetamiento eficaz de la densidad eficaz del polvo (es decir; masa por unidad de volumen de polvo). De forma similar, un fósforo recubierto con un recubrimiento que tenga una forma irregular puede influir además en la masa por unidad de volumen. Como ejemplo, un polvo de un tamaño medio de partícula de 5 micrómetros se puede recubrir con una cantidad suficiente de sílice para obtener un tamaño promedio de 15 micrómetros.

20 El propio fósforo se vuelve más o menos sensible al haz de rayos X incidente como resultado del recubrimiento que puede alterar su densidad eficaz de la masa del polvo por unidad de volumen. La probabilidad de interacción entre la energía de los rayos X y los fósforos disminuye al aumentar el espesor de la pared del recubrimiento. Se proporciona una ilustración en la Figura 7 en la que la misma cantidad de fósforo (es decir; el agente de acoplamiento de rayos X)

25 puede ocupar un mayor espesor.

En virtud de cambiar la concentración de fósforo o cambiando el factor de empaquetamiento eficaz del fósforo, la probabilidad de interacción de la energía de rayos X con la resina llena de fósforo puede alterarse. La intensidad de los rayos X se puede atenuar de manera diferente entre un fósforo que tenga un recubrimiento y una superficie de fósforo innata (véase la Figura 8).

30

Como se ha indicado anteriormente, en una realización de la presente invención, se pueden utilizar fósforos orgánicos que tienen un tamaño significativamente más pequeño que los polímeros inorgánicos convencionales.

35 Los fósforos recubiertos se pueden utilizar como relleno en el sistema de resina. El relleno más utilizado en la industria es la sílice. En algunos casos, se utilizan alúmina y nitruro de boro. Los rellenos de silicato se utilizan para sustituir parte del volumen de resina sin degradar las propiedades del material endurecible. El relleno de polvo de sílice permite ahorrar costes. Los sistemas rellenos son normalmente más estables mecánicamente y más rentables que los sistemas sin rellenar.

40 En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos recubiertos (inorgánicos u orgánicos) indicados anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los fósforos recubiertos (inorgánicos u orgánicos) promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

45 **CATEGORIZACIÓN DEL ENDURECIMIENTO:**

Los materiales de endurecimiento por UV pueden ser diferentes; pero, como categorización general, se describen los siguientes conjuntos de materiales por familias de resinas específicas, iniciadores asociados, mecanismo de endurecimiento y aplicación adecuada. Esta no es de ninguna manera una lista inclusiva, sino solo una categorización general para una ilustración adicional. La presente invención es compatible con cada una de estas categorías, incluyendo la reticulación o polimerización por radicales, la reticulación catiónica, la reticulación catalizada por base.

50

55 **ENDURECIMIENTO DIRECTO POR RAYOS X:**

El endurecimiento directo con energía de rayos X (con o sin el uso de fósforos) también es posible en la presente invención. Por ejemplo, se puede añadir un compuesto químico que tenga la capacidad de activarse directamente bajo la energía de los rayos X, tal como el peróxido de metiletilcetona (MEKP), que es un peróxido orgánico, para ayudar a iniciar la polimerización. Además, peróxido de benzoílo, otro compuesto de la familia de los peróxidos que tiene dos grupos benzoílo unidos por un enlace de peróxido, se puede utilizar para ayudar en el inicio de la polimerización bajo rayos X. El efecto de los fósforos y estos productos químicos a base de peróxido puede ser aditivo.

60

ENDURECIMIENTO CONJUNTO

65 En algunas aplicaciones, es útil tener dos perlas de adhesivo. Una perla de adhesivo se llena con un fósforo que tiene una alta densidad de empaquetamiento eficaz y otra perla de adhesivo tiene una densidad de empaquetamiento

inferior. En este caso, bajo la misma intensidad de energía de rayos X, una perla se endurecería más rápido que la otra. En algunas aplicaciones de *Dam and Fill*, tales como en RF-ID, se podría aplicar un dique, endurecerlo y, a continuación, rellenar con y endurecer el relleno. (Véase la Fig.9) Sin embargo, se podrían endurecer conjuntamente las 2 perlas de adhesivo utilizando el método descrito en el presente documento mediante la capacidad de acoplar más energía de iniciación en la perla de contención en comparación con el relleno. Estos métodos permiten el endurecimiento de la perla de contención y del material de relleno al mismo tiempo (endurecimiento conjunto) o endurecimiento uno después de otro (endurecimiento secuencial). Se puede utilizar el mismo adhesivo base para ambos casos (posiblemente la misma formulación química), teniendo la perla de contención un fósforo de una eficiencia de conversión diferente a la del material de relleno. Esto se puede hacer fácilmente mediante la elección adecuada del fósforo o del contenido del fósforo. En cierto modo, las perlas de adhesivo se pueden endurecer eficazmente al mismo tiempo, pero una vez más intensidad de UV que la otra y se endurece más rápido que la otra bajo el mismo haz de rayos X.

En otra realización más de la presente invención, se añade una pieza de plástico moldeada por inserción que contiene la cantidad apropiada de fósforo como parte del material que se va a endurecer. (Véase la Fig. 10) Como un marco moldeado, actúa como fuente de rayos UV bajo la energía de los rayos X. En este caso, la pieza moldeada insertada proporciona energía UV adicional en el dique (o área perimetral) y conduce a un endurecimiento más rápido. Esto permite que los materiales se endurezcan de manera más selectiva por los bordes. Este ejemplo describe la utilidad del molde por inserción como se describe en la Figura 10.

En una realización de la presente invención, las composiciones adhesivas polimerizables que incluyen las estructuras superficiales adherentes se utilizan para mejorar y potenciar la resistencia de unión.

Además, se pueden utilizar productos químicos fotosensibilizantes para potenciar las reacciones fotocatalíticas.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, el endurecimiento activado por luz del medio adhesivo entre dos o más sustratos se puede ver ayudado por otros mecanismos de endurecimiento. En otras realizaciones, el endurecimiento o vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente se puede ver ayudado por otros mecanismos de endurecimiento.

RECUBRIMIENTO DE SOL GEL

Modificación de superficies para fósforos especiales.

La síntesis de fósforos en tamaños de partícula micrométricos y nanométricos se puede realizar utilizando diferentes métodos. Además, diferentes fósforos pueden tener diferentes productos químicos superficiales. Algunos fósforos pueden ser potencialmente higroscópicos o tóxicos a dosis altas. Una forma de permitir el uso de fósforos higroscópicos o potencialmente tóxicos es formar una capa de barrera de contención alrededor de las partículas de fósforo. Esto tiene el doble beneficio de estandarizar diferentes compuestos químicos de fósforo para tener la misma química superficial común con un comportamiento predecible, así como de proteger el fósforo dentro de una capa de barrera. Un recubrimiento de silicato derivado de solgel es un método mediante el cual esto se puede lograr. La sílice es transparente a los rayos UV y es compatible con la mayoría de los óxidos y la mayoría de los fósforos que no son higroscópicos (como se indica en la tabla de fósforos).

El recubrimiento protector puede ser sílice, o puede ser diamante o carbono similar al diamante. La sílice se puede formar utilizando técnicas derivadas de solgel. El diamante y el carbono similar al diamante se pueden obtener de la CVD basada en mezclas de gas hidrógeno-metano. Estos son solo ejemplos representativos de los métodos que son posibles.

Dispersión:

La distribución uniforme de los fósforos dentro de un sistema endurecible influye en la homogeneidad del material endurecible y, por tanto, en las propiedades mecánicas y ópticas del material endurecible. La uniformidad de la mezcla y la distribución del tamaño de las partículas influyen en la respuesta del sistema de endurecimiento en términos de prolongación del endurecimiento en función del tiempo bajo la energía de iniciación. La uniformidad de la dispersión puede ser de corta duración si los fósforos tienen una densidad específica alta que conduzca al asentamiento en la resina.

DISPERSANTES

La superficie de los fósforos se puede modificar para dos fines generales. Un método conduce a anclar o adsorber los fotoiniciadores sobre la superficie de los fósforos. El otro método consiste en añadir productos químicos dispersantes a la superficie de los fósforos para permitir que los fósforos permanezcan en suspensión una vez formulado el adhesivo y mezclados los ingredientes entre sí. En general, se prefiere que los fósforos estén en forma de polvo con una agregación mínima entre las partículas. La dispersión de polvo de fósforo en un sistema de resina se puede realizar utilizando diferentes métodos. Estos métodos de dispersión mantienen los fósforos en suspensión limitando o evitando

la posible refloculación provocada por el movimiento browniano de las partículas a temperatura ambiente o a temperaturas superiores a la temperatura ambiente de entre 20 °C y 30 °C. Estas temperaturas ligeramente elevadas por encima de la temperatura ambiente son útiles para dispensar los adhesivos a través de una aguja utilizando un pistón o una bomba de tornillo de arquimedes.

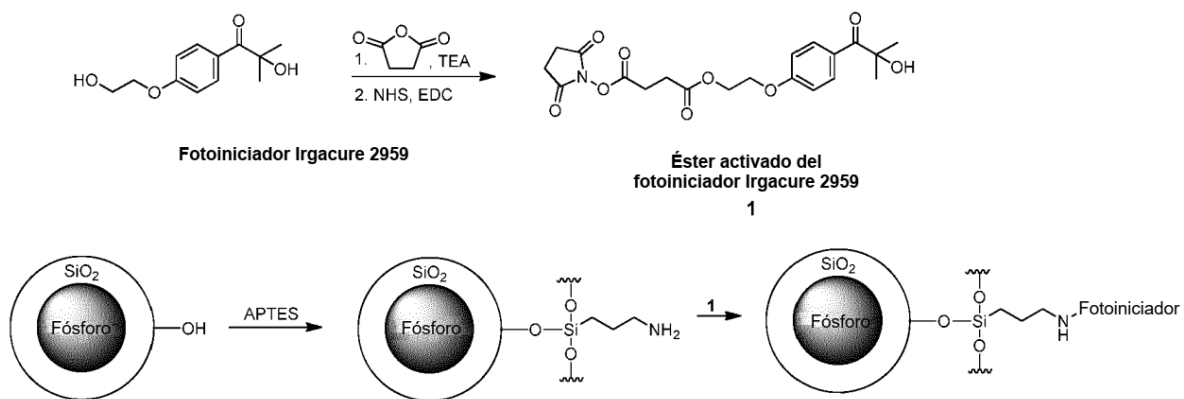
5 Es importante la modificación de la superficie de los fósforos para mantener una dispersión uniforme después de la mezcla. Se pueden utilizar diferentes agentes poliméricos orgánicos para aumentar las características de humectación de los fósforos en el compuesto químico de resina. De forma similar, se pueden añadir diferentes agentes dispersantes para mantener las partículas de fósforo en suspensión dentro de la mezcla. Los agentes dispersantes se construyen a partir de estructuras poliméricas de poliuretano o poliacrilato que tienen un alto peso molecular (3000-50000). Hay diferentes agentes dispersantes disponibles en el mercado. Los dispersantes se pueden anclar a una superficie inorgánica en virtud de la carga superficial (la atracción electrostática de superficies con carga opuesta) y se pueden anclar o adsorber a las sustancias orgánicas, como las cadenas de la resina en virtud de interacciones dipolares, enlaces de hidrógeno y fuerzas de London/van-der-Waals. Una vez anclados en su sitio, los dispersantes de alto peso molecular aumentan el impedimento estérico para que las partículas se difundan demasiado cerca entre sí, evitando de esta manera la aglomeración de los fósforos.

ANCLAJE

20 Las partículas de conversión descendente y los fotoiniciadores utilizados en la presente invención pueden añadirse como componentes separados a la formulación de adhesivo endurecible, o pueden anclarse entre sí para proporcionar una mayor probabilidad de activación del fotoiniciador tras la emisión de las partículas de conversión descendente. El anclaje de fotoiniciadores a las partículas de conversión descendente se puede realizar mediante cualquier compuesto químico convencional, siempre que no interfiera con las características de emisión de las partículas de conversión descendente (que no sea un leve movimiento potencial de la emisión máxima en la dirección roja o azul), y siempre que no interfiera con la capacidad del fotoiniciador para iniciar la polimerización de la composición adhesiva endurecible. También se pueden utilizar combinaciones de dos o más fósforos, dos o más fotoiniciadores, o ambos, para lograr cinéticas de endurecimiento más complejas. Adicionalmente, se pueden utilizar convertidores descendentes orgánicos, tales como el antraceno, en lugar de los diferentes convertidores descendentes inorgánicos mencionados anteriormente. Con los convertidores descendentes orgánicos, hay posibilidades adicionales que incluyen, pero sin limitación, el uso del material orgánico de conversión descendente como un componente separado en la composición adhesiva endurecible, el anclaje del convertidor descendente orgánico al fotoiniciador, como se describe para las partículas de conversión descendente inorgánica anteriores, o incluso la incorporación de los grupos orgánicos de conversión descendente en uno o más de los componentes monoméricos de la composición adhesiva endurecible.

En el siguiente esquema se muestra un compuesto químico adecuado para anclar partículas inorgánicas de conversión descendente al fotoiniciador, mediante la cual un fósforo recubierto de sílice reacciona con aminopropiltriétoxissilano (APTES), a continuación, el fotoiniciador modificado se une al grupo aminopropilo colgante:

40



Otras posibles modificaciones incluyen, pero sin limitación, las siguientes:

45 a. Modificación de adhesivos existentes mediante la adición de partículas especiales de conversión descendente de rayos X a UV en el intervalo de susceptibilidad de un fotoiniciador

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los fósforos recubiertos y/o anclados indicados anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos.

50 En otras realizaciones, los fósforos recubiertos y/o anclados promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

CONSTRUCCIÓN DE PARTÍCULAS COMPUESTAS

En aplicaciones que requieren el uso de partículas de nivel micrómetro que sean convertidores descendentes rentables, la superficie de una partícula portadora hecha de sílice puede decorarse con fósforos deseables con un tamaño de partícula nanométrico. Los fósforos se seleccionan para la intensidad y la longitud de onda UV de emisión correctas bajo rayos X.

La partícula de conversión descendente comprende un material compuesto de nanopartículas y una partícula portadora de silicato. La partícula portadora de silicato tiene las mismas características superficiales que una partícula que se utiliza normalmente como relleno (incluyendo la sílice). En este caso, las partículas de conversión descendente se unen a la superficie de la partícula portadora base seguidas de un recubrimiento, como se muestra en las Fig. 11A y 11B.

A modo ilustrativo, en el presente documento, se proporciona la construcción de tal partícula compuesta. Esta descripción no incluye todas las posibilidades, pero proporciona un método de síntesis viable.

La partícula central o partícula portadora puede estar hecha de vidrio, tal como SiO_2 o silicato de plomo alcalino, y tiene un diámetro de aproximadamente 2 micrómetros. Se aplican partículas de conversión descendente a escala nanométrica en la superficie de la partícula central y, posteriormente, se hace que se adhieran o se unan a la superficie de la partícula central (véase la Fig. 11B). Algunos de los métodos que permiten este proceso de unión incluyen técnicas de precipitación en una solución. Otro método se basa en la condensación mediante el calentamiento de las partículas de conversión descendente hasta temperaturas mucho más elevadas en comparación con las partículas centrales, mientras se mantienen las partículas a base de silicato por encima de su punto de ablandamiento. En los respectivos intervalos de temperatura correctos, que son determinados fácilmente por un experto en la materia en función de las composiciones de la partícula central y la partícula de conversión descendente seleccionada, las partículas de conversión descendente y las partículas portadoras se fuerzan a entrar en contacto, conduciendo a la condensación, permitiendo así que tenga lugar la deposición superficial. Las partículas de conversión descendente pueden ser cualquiera de los fósforos enumerados en la Tabla 5 o descritos en otro lugar en el presente documento.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, las partículas de fósforo compuestas indicadas anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, las partículas de fósforo compuestas (inorgánicas u orgánicas) promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

PUNTOS CUÁNTICOS Y DERIVADOS ALEADOS -

Las partículas de conversión descendente, por ejemplo, pueden ser puntos cuánticos con el intervalo adecuado de conversión descendente de rayos X a UV. Los puntos cuánticos y/o los óxidos utilizados para el proceso de conversión descendente pueden comprender además elementos o aleaciones de compuestos o elementos sintonizados para la actividad plasmónica (véase la Fig. 12). En una realización preferida, los puntos cuánticos comprenden preferentemente una mezcla de sulfuro de cinc y seleniuro de cinc, más preferentemente en una relación dentro de una ventana de composición del 60 % de sulfuro de cinc, 40 % de seleniuro de cinc al 70 % de sulfuro de cinc, 30 % de seleniuro de cinc. Las aleaciones metálicas utilizadas para la plasmónica comprenden mezclas de plata/oro, más preferentemente dentro de la ventana de composición del 60 % de plata y 40 % de oro, al 70 % de plata y 30 % de oro.

Después de la decoración de la partícula central portadora con las partículas de conversión descendente, es deseable recubrir la capa exterior para encapsular y proteger las partículas de conversión descendente, así como para modificar la superficie. El recubrimiento de la capa exterior se puede realizar utilizando un procesamiento de sol-gel seguido de un tratamiento térmico. Esto conduce a la formación de una partícula compuesta que consiste en una partícula central con partículas de conversión descendente sobre la superficie, y el conjunto se recubre con un recubrimiento de silicato. (Véase la Fig. 13). Esta partícula de relleno especial se utiliza para reemplazar un material de relleno existente.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, las estructuras de puntos cuánticos indicadas anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, las estructuras de puntos cuánticos promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

ANCLAJE A PARTÍCULAS COMPUESTAS

La presente invención incluye disposiciones especiales para un uso modificado de fotoiniciadores existentes mediante el anclaje del fotoiniciador a nanopartículas que tienen propiedades de conversión descendente. Esta estrecha proximidad de la nanopartícula al fotoiniciador aumenta al máximo la posibilidad de fotoiniciación o fotocatalisis, y puede lograr eficiencias de endurecimiento mejoradas, (véase la Fig. 14)

En el caso anclado, las partículas de conversión descendente se añaden durante la mezcla de una preparación de

adhesivo utilizando partículas ancladas a una partícula portadora y mezclando con el adhesivo. Como realización alternativa, el fotoiniciador anclado y las partículas de conversión descendente se pueden colocar en las superficies de las partículas portadoras a nivel de micrómetros. (Véanse las Fig. 15A y 15B) Las partículas portadoras después se utilizan como relleno. Esta vez no es necesario ningún recubrimiento superficial, y el fotoiniciador está en contacto directo con la resina. (Fig. 15A). Como alternativa, esta disposición también puede utilizar un recubrimiento de SiO₂, en el que están anclados los fotoiniciadores. (Fig. 15B).

Dado que, en esta realización particular, se añaden partículas de tamaño micrométrico (partículas grandes) a la mezcla, el impacto en la reología del adhesivo se reduce al mínimo en comparación con la adición de partículas de tamaño nanométrico. Por tanto, este método puede presentar ventajas añadidas, incluyendo la capacidad de utilizar partículas de tamaño micrométrico como relleno para alterar de otro modo las propiedades del polímero o adhesivo endurecido.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, los moduladores de energía compuestos anclados indicados anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, los moduladores de energía compuestos anclados promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

PARTÍCULAS COMPUESTAS

La obtención de partículas luminiscentes más brillantes se puede lograr decorando la partícula portadora con dos capas de fósforos. En primer lugar, la partícula portadora se decora con fósforos de tamaño nanométrico (Fig. 16A), a continuación, se recubre con sílice derivada de sol-gel y por último se decora una segunda vez con fósforos del tamaño correcto (Fig. 16B). Esta técnica se puede repetir para obtener más fósforos o partículas de conversión descendente en las capas exteriores de las partículas portadoras.

En consecuencia, en diversas realizaciones de la presente invención, las estructuras de fósforo compuestas indicadas anteriormente activan los fotoiniciadores para afectar al endurecimiento del medio adhesivo entre dos o más sustratos. En otras realizaciones, las estructuras compuestas de fósforo promueven el endurecimiento o la vulcanización de los compuestos de caucho natural o sintético indicados anteriormente.

ASPECTOS GENERALIZADOS DE LA INVENCION

Los productos químicos reactivos de la presente invención ubicados a través de una interfaz entre dos sustratos son preferentemente complementarios y reactivos entre sí. En una realización preferida, los productos químicos reactivos de la presente invención pueden formar la superficie de uno o ambos sustratos, una estructura adherente que puede dar como resultado la unión de una capa a la otra a través de la interfaz. En una realización alternativa, se puede utilizar una estructura adherente que reaccione con la superficie de cada sustrato de forma independiente para afectar a la unión entre las capas. En una realización adicional, las superficies del sustrato están recubiertas con compuestos químicos reactivos, tales como los compuestos de caucho natural y/o sintético indicados anteriormente, lo que da como resultado la formación de un resto reactivo y la creación de enlaces químicos (una estructura adherente) a la superficie y entre los recubrimientos de cada superficie. En la presente invención, la aplicación de radiación de rayos X al nuevo compuesto químico provoca la formación y/o liberación de un catalizador en la interfaz de unión.

La presente invención se refiere a productos químicos reactivos y métodos de uso asociados para unir dos sustratos a través de su interfaz bajo rayos X, haz de electrones y radiación UV, en donde los productos químicos reactivos reaccionan por medio de un mecanismo incluyendo, pero sin limitación, la formación de radicales (que puede ser por hidrógeno o captación de otro átomo o grupo, escisión de cadena o cualquier otro mecanismo de formación de radicales), formación de cationes o aniones, fotoiniciación, y una combinación de dos o más de los anteriores en ausencia de línea de visión. Estos mecanismos forman una estructura adherente a la que se puede adherir una resina endurecible, proporcionando de este modo un mecanismo para unir incluso superficies de baja energía entre sí.

Los métodos de la presente invención se utilizan para unir dos o más sustratos entre sí, en donde la formación de la unión en la interfaz entre dos sustratos se logra sin el requisito de activación UV o calentamiento térmico. Sin embargo, en una realización alternativa, en algunos casos, se puede utilizar la activación UV y el calentamiento térmico, o ambos, para ayudar a lograr mejores propiedades de unión, según se desee.

Dentro del contexto de la presente invención, el término "sustrato" o "sustratos" se utiliza simplemente para referirse a un objeto sobre el que se actúa en el método de la presente invención, de manera que la unión de dos sustratos hace que al menos una superficie de un primer sustrato se una a al menos una superficie de un segundo sustrato. Aunque el método se describe con respecto a la unión de dos sustratos entre sí, es posible utilizar el método de la presente invención para, simultánea o secuencialmente, unir múltiples sustratos entre sí, dependiendo de la estructura final deseada.

En la presente invención, se provoca que los sustratos formen un enlace ya sea directa o indirectamente bajo la aplicación de energía de rayos X, haz de electrones o una combinación de rayos UV y energía de rayos X y haz de

electrones. En la presente invención, estas fuentes de energía pueden operar indistintamente, dependiendo del compuesto químico utilizado.

5 En el caso de la formación de enlaces directos entre dos sustratos, los productos químicos de los dos sustratos se modifican y se hace que incluyan el producto químico reactivo nuevo en sus interfaces (tales como los compuestos de caucho natural y/o sintético indicados anteriormente con o sin convertidores de energía) para formar una estructura adherente. Las sustancias químicas reactivas novedosas se pueden disponer en la interfaz de los dos sustratos en virtud de estar entretrejidas (o mezcladas) en la composición de los objetos o se pueden aplicar como una modificación superficial o recubrimiento en la superficie del sustrato que se va a unir (una estructura adherente). En el caso de que
10 un sustrato esté hecho de un material polimérico, el compuesto químico reactivo puede mezclarse en forma de un copolímero. Los sustratos pueden estar hechos de cualquier material, incluyendo, pero sin limitación, polímeros y plásticos, vidrio, cerámica, metales, óxidos metálicos, etc.

15 En el caso de la formación de enlaces indirectos entre dos sustratos, una capa de los compuestos químicos de la presente invención se aplica a una o ambas superficies del sustrato que se van a unir, o en forma de una capa separada en la interfaz formada entre las dos superficies del sustrato que se van a unir, seguido de prensar los objetos juntos y exponer el ensamblaje formado de este modo a energía de rayos X u otra radiación penetrante de alta energía. La capa del compuesto químico de la presente invención se aplica preferentemente en forma de un recubrimiento adaptable o en forma de una película adaptable.

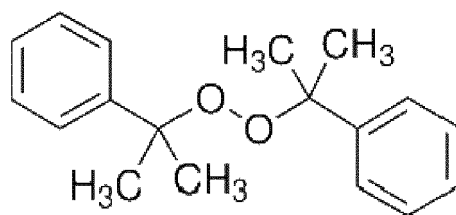
20 Los productos químicos reactivos de la presente invención son susceptibles de ser activados por energía de rayos X y/o la combinación de rayos X y radiación UV. En realizaciones que usan radiación UV, cuando la línea de visión no es posible, o cuando el material del sustrato no es transmisor de UV, la radiación UV en la interfaz de los dos sustratos en la presente invención se genera a través de la conversión descendente de energía de rayos X en energía UV
25 habilitada por agentes moduladores de energía, preferentemente en forma de partículas. Se desvelan agentes y partículas de modulación de energía adecuados en la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/764.184, presentada el 21 de abril de 2010; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/763.404, presentada el 20 de abril de 2010; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/843.188, presentada el 26 de julio de 2010; la solicitud de EE.UU. 12/891.466, presentada el 27 de septiembre de 2010; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/943.787, presentada el 10 de
30 noviembre de 2010; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 13/054.279, presentada el 13 de julio de 2011; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 13/102.277, presentada el 6 de mayo de 2011; la solicitud de EE.UU. 13/204.355, presentada el 5 de agosto de 2011; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/725.108, presentada el 16 de marzo de 2010; la solicitud de EE.UU. con número de serie 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de EE.UU. con número de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/401.478 presentada el 10 de marzo de 2009; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre de 2007; y 12/059.484, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/389.946, presentada el 20 de febrero de 2009; y la solicitud de EE.UU. con n.º de serie 12/417.779, presentada el 3 de abril de 2009.

40 En una realización preferida de la presente invención, la generación del resto reactivo y la formación de las uniones entre sustratos se realiza a temperatura ambiente. Esto es particularmente importante en el caso de que los dos sustratos que se van a unir estén hechos de materiales que tengan diferentes coeficientes de expansión térmica.

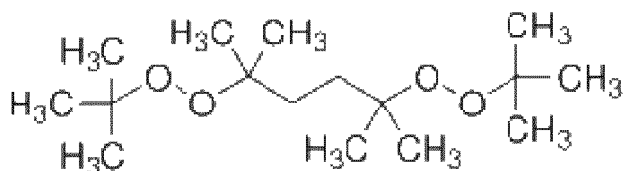
45 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de película que contenga un polímero que experimente la formación de un resto reactivo bajo exposición a radiación ionizante y que contenga un agente de modulación de energía de conversión descendente, preferentemente un material de fósforo o de centelleo.

50 Los restos reactivos de la presente invención pueden ser cualquier resto reactivo que pueda formarse por reacción de la composición reactiva con radiación ionizante, ya sea por interacción directa con la radiación ionizante, o indirectamente a través de conversión de energía por un agente modulador de energía para generar UV u otra energía que genera el resto reactivo. Los restos reactivos incluyen, pero sin limitación, radicales libres, cationes, aniones, carbenos, nitrenos, etc. Para facilitar el análisis, el siguiente análisis se dirige a la generación de radicales libres. Sin embargo, alguien con conocimientos ordinarios entendería que pueden utilizarse los mismos procedimientos para generar las otras formas de restos reactivos, que después pueden interactuar con las composiciones para formar
55 uniones, dando como resultado por lo tanto la unión de dos sustratos.

60 En una realización de la invención, también se pueden utilizar peróxidos y, más adecuadamente, peróxidos orgánicos (utilizados en el mercado) para iniciar y crear polimerización por radicales libres. Algunos peróxidos se inician por radiación ionizante y otros se activan térmicamente. Los ejemplos de peróxidos adecuados de interés en la presente invención incluyen, pero sin limitación:

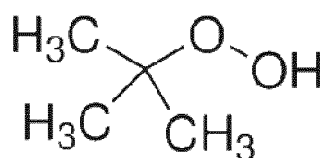


Peróxido de dicumilo



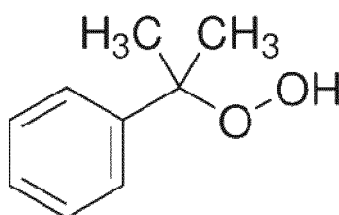
5

2,5-Bis(*tert*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, (preferentemente mezclado con carbonato de calcio y sílice)



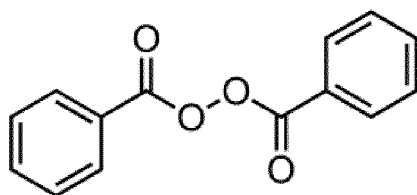
10

Hidroperóxido de *tert*-butilo



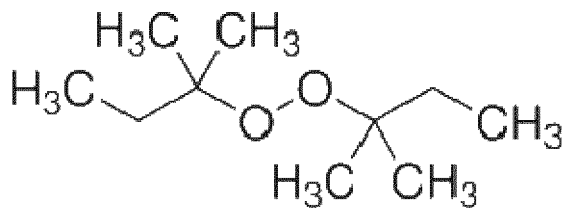
15

Hidroperóxido de cumeno

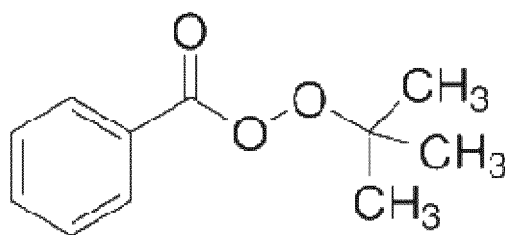


20

Peróxido de benzoilo

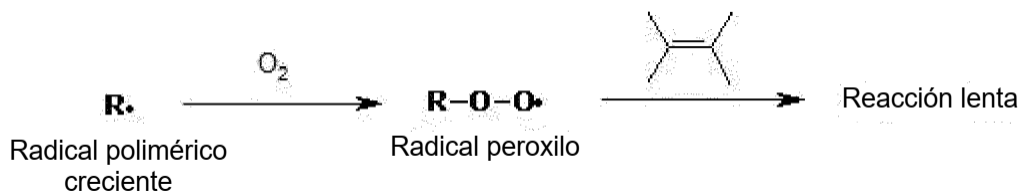


Peróxido de di-*tert*-amilo

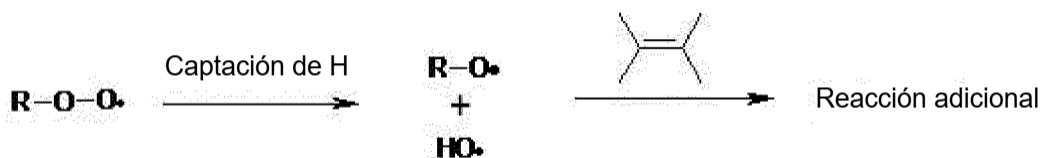


Peroxibenzoato de *tert*-butilo

- 5 Una vez que tiene lugar una iniciación por radicales libres, puede tener lugar la polimerización de diversos productos químicos. Sin embargo, en dichas reacciones iniciadas por radicales libres, puede tener lugar la inhibición por oxígeno, dando como resultado una polimerización incompleta y una reacción incompleta entre las cadenas. El oxígeno disuelto en una sustancia polimérica dada puede desempeñar el papel de un terminador de cadena en una reacción de endurecimiento por radicales libres, mediante la formación de un radical peroxi, como se muestra en el esquema a continuación. La inhibición del oxígeno es particularmente pronunciada en sistemas que carecen de hidrógeno activo.



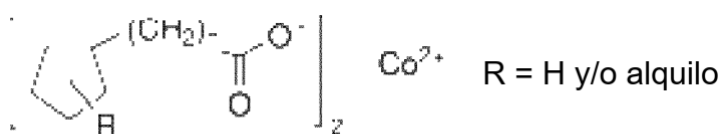
- 15 Los compuestos que contienen hidrógeno activo pueden contrarrestar el radical peroxi que conduce a una reacción adicional. En diversas realizaciones de la presente invención, la inhibición por oxígeno se puede eludir utilizando diversas técnicas. Algunos sistemas activos para contrarrestar la inhibición por oxígeno incluyen la presencia de aminas secundarias/impedidas (~NH) y restos alílicos (C=C-CH₂). Los metacrilatos contienen dichos restos de hidrógeno alílicos y son menos susceptibles que los acrilatos a la inhibición por oxígeno.



- 20 Otra estrategia para contrarrestar la inhibición por oxígeno es mediante la inclusión de compuestos que tengan múltiples hidrógenos activos. Esto se puede mejorar particularmente aumentando la funcionalidad de di- a tri- y tetrafuncionalidad. Los alcoholes tetrafuncionales proporcionan monómeros con seis y ocho funcionalidades.

- 25 Las composiciones de la presente invención se pueden ajustar para incluir la concentración apropiada de estos monómeros junto con sistemas con hidrógeno activo así como peróxidos fotoactivos y/o termoactivos. El hierro, y más generalmente, los metales de transición catalíticos, dan como resultado la formación de sistemas de generación de superóxido de radicales hidroxilo (HO•). Los expertos en la materia entienden que el superóxido puede reducir el ADP-Fe(III) a ADP-Fe(II) y, este hierro facilita la producción aparente de (HO•). Los agentes quelantes (en las proporciones adecuadas) también pueden alterar la reactividad del hierro en los sistemas generadores de superóxido. Se ha demostrado que EDTA3 potencia la reactividad del hierro hacia O₂^{•-} mientras que DETAPAC4 ralentiza drásticamente la reacción de O₂^{•-} con hierro. El uso de catalizadores y agentes quelantes es beneficioso para optimizar la generación de radicales libres deseable que conduce a las reacciones deseadas.

- 30 En una realización preferida adicional, se pueden añadir catalizadores para aumentar la formación de radicales libres. Los catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, naftenato de manganeso, naftenato de cobalto y se puede utilizar sal de amonio cuaternario de pentóxido de vanadio.



naftenato de cobalto

40

En el caso de que haya una combinación de un peróxido activado por UV y calor, una activación por UV inicial puede generar posteriormente una reacción exotérmica que a su vez genera la activación de un peróxido térmico. Otro método sencillo para minimizar la inhibición por oxígeno es realizar la reacción utilizando una atmósfera inerte. El flujo de nitrógeno y argón en la superficie de los materiales se puede utilizar para limitar la exposición al oxígeno y minimizar la inhibición del endurecimiento inducido por oxígeno.

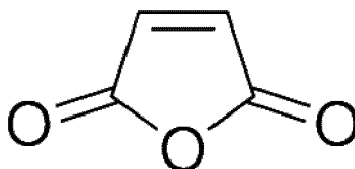
La presente invención en diversas realizaciones puede utilizar una amplia diversidad de resinas para unirse a las estructuras adherentes indicadas anteriormente. Los ejemplos proporcionados en el presente documento son ilustrativos de ejemplos en lugar de inclusivos de las posibilidades.

En la presente invención, el término "polímero" incluye tanto homopolímeros como copolímeros, que colectivamente pueden denominarse (co)polímeros. Los polímeros son moléculas con muchas unidades repetitivas (monómeros). Las unidades pueden ser las mismas (idénticas) en cuyo caso sería un homopolímero. Por otro lado, el polímero estaría hecho de unidades diferentes (monómeros), en cuyo caso el polímero sería un copolímero. El enlace covalente es frecuente, pero hay casos en los que hay presentes enlaces iónicos y enlaces de hidrógeno, dependiendo de los monómeros particulares presentes. Los ejemplos de especies monoméricas incluyen, pero sin limitación, acrilatos, metacrilatos, olefinas (tales como etileno, propileno, butileno y mezclas de los mismos), éteres, estirenos, fluoroolefinas (tales como fluoroetilenos, tetrafluoroetilenos, etc.), ésteres, carbonatos, uretanos, cloruros de vinilo, acetatos de cloruro de vinilo, amidas, imidas, acetales, metilpentenos, sulfonas, acrílicos, acrílicos de estireno, acrilonitrilo, etc. Los ejemplos de un copolímero incluirían, por ejemplo, un polímero hecho de dos o más de estas especies. Además, la definición se extiende a más de dos especies monoméricas, incluyendo terpolímeros, y una diversidad de grupos laterales de estructuras diferentes de las especies monoméricas mezcladas. El término polímero incluye cualquiera de estas variaciones. Dentro de la presente invención, cuando la composición de la presente invención contiene un polímero, es importante que el polímero sea capaz de generar una especie de radicales libres mediante cualquier mecanismo de generación de radicales libres disponible para el polímero, incluyendo, pero sin limitación, hidrógeno, captación de átomo o grupo, escisión de cadena, adición de radicales a puntos de insaturación en el polímero, etc.

En una realización de la presente invención, se desea iniciar una reacción química utilizando una forma de energía ionizante y de penetración profunda, tal como los rayos X o el haz de electrones (la energía de iniciación). La expresión "polímero sensible a los rayos X" se refiere a un compuesto químico polimérico que experimenta la formación de radicales libres, tal como por captación de átomo/grupo, escisión de cadena u otro mecanismo, bajo rayos X; y, como resultado tendrá diversas características (al menos una) que cambiarán después de la exposición a la energía de iniciación. El peso molecular del polímero se puede reducir o se puede escindir un grupo lateral. Cualquiera de estas características es deseable en la presente invención. La exposición prolongada a la energía de iniciación podría provocar la degradación y, por tanto, se requiere un umbral de energía bajo (dosis más baja para la iniciación) para iniciar la reacción y una dosis de energía superior que representa un umbral de daño (límite de control de dosis superior).

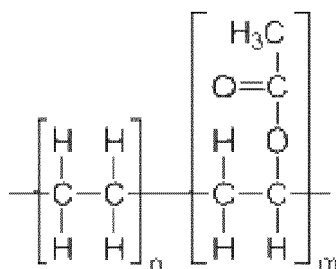
En una realización de la presente invención, un ejemplo de un "polímero susceptible a los rayos X" puede incluir, pero sin limitación, polímeros alifáticos. Los polímeros alifáticos pueden incluir alicíclicos (anillos no aromáticos), alcanos (enlaces simples), alquenos (insaturados con dobles enlaces), alquinos (enlaces triples) de átomos de carbono e hidrógeno. Un ejemplo de un polímero alifático sería el polietileno o un copolímero de polietileno y polipropileno.

Los peróxidos se utilizan ampliamente en el mercado para iniciar y crear la iniciación de radicales libres. Las especies reactivas de radicales libres generadas después reaccionan con su entorno para formar enlaces químicos. Dichos métodos se utilizan, por ejemplo, para inyectar anhídrido maleico en poliolefinas. En general, la escisión de la cadena puede superar a las reacciones competidoras. Por ejemplo, en el caso particular del propileno, la escisión de la cadena y el injerto son reacciones competitivas. Sin embargo, la escisión de la cadena supera al injerto, lo que frena el peso molecular alcanzable de la resina injertada.



Anhídrido maleico

Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero sin limitación, polietileno (PE), polipropileno (PP) y etilvinilacetato (EVA). El polietileno se clasifica convencionalmente de acuerdo con su densidad como polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).



Vinil acetato de etileno

5 Los ejemplos de polímeros de propileno incluyen homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con etileno u otro comonomero insaturado. Los copolímeros también incluyen terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Normalmente, las unidades que se originan a partir del monómero de propileno comprenden al menos aproximadamente el 70 por ciento en peso del copolímero.

10 Las propiedades mecánicas y químicas de estas resinas se pueden adaptar para que sean adecuadas para la aplicación deseada. El tipo de resina, el catalizador, el peso molecular, la distribución del peso molecular (DPM), la cristalinidad, la ramificación y la densidad desempeñan una función en la microestructura y el comportamiento de la resina y su rendimiento en la aplicación de uso final. La elección de estas características dependiendo del uso final está bien dentro de la experiencia de un experto habitual en la materia.

15 Como especie inductora de radicales libres para su uso en la presente composición, los compuestos adecuados incluyen, pero sin limitación, peróxidos orgánicos, iniciadores de radicales libres azoicos y bicumeno. Preferentemente, la especie inductora de radicales libres es un peróxido orgánico. El peróxido orgánico se puede añadir a través de inyección directa o mezclando con el compuesto químico del polímero. La adición del peróxido orgánico es en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de radicales libres suficiente para iniciar la reacción en suficientes sitios para efectuar la unión, particularmente de aproximadamente el 0,005 por ciento en peso a aproximadamente el 20 por ciento en peso, más particularmente de aproximadamente el 0,25 por ciento en peso a aproximadamente el 10 por ciento en peso, mucho más particularmente de aproximadamente el 0,5 por ciento en peso a aproximadamente el 5 por ciento en peso.

25 De manera similar a las estrategias técnicas empleadas para prohibir la inhibición por oxígeno, los métodos de la presente invención pueden emplear opcionalmente uno o más reactivos de coinjerto para minimizar (o frenar) la escisión de la cadena. Por esta razón, los reactivos que contienen dos o más enlaces dobles o triples carbono-carbono terminales pueden combinarse con la generación de radicales libres para mitigar la pérdida de viscosidad en estado fundido del polipropileno por acoplamiento de cadenas poliméricas.

30 Las composiciones de la presente invención pueden contener opcionalmente además diversos componentes convencionales que son adecuados para la aplicación deseada. Estos pueden incluir, pero sin limitación, los siguientes agentes: rellenos, arcillas, retardante de llama, inhibidores de chamuscado y agentes de expansión tales como azodicarbonamida.

Activación con rayos X y UV:

40 Un método preferido para generar radicales libres en la presente invención incluye el uso de rayos X, haz de electrones y radiación gamma. La presente invención puede utilizar rayos X o haz de electrones como fuente de generación de radicales libres en lugar de, o además de la luz UV. La generación de UV se realiza a través del uso de agentes de modulación de energía, preferentemente en forma de partículas, que absorben los rayos X y los convierten en UV. Estas partículas se disponen en la interfase donde se prevé que tenga lugar la unión. La luz ultravioleta (independientemente de su generación) puede a su vez generar una generación adicional de radicales libres.

Agentes de modulación de Energía Funcional:

50 En un aspecto de la invención, se añade un agente de modulación de energía a la química donde el agente de modulación de energía se combina con un peróxido orgánico y un vehículo orgánico. Los ejemplos del agente de modulación de energía incluyen, pero sin limitación: BaFCl:Eu²⁺, BaSO₄:Eu²⁺, LaOBr:Tm³⁺, YTaO₄, YTaO₄:Nb (*), CaWO₄, LaOBr:Tb³⁺, Y₂O₂S:Tb³⁺, ZnS:Ag, (Zn,Cd)S:Ag, Gd₂O₂S:Tb³⁺, La₂O₂S:Tb³⁺. En la siguiente tabla se proporciona una lista más exhaustiva.

Preparación de la superficie:

55 La adhesión se desarrolla a través de diferentes factores, incluyendo el enclavamiento mecánico, la adsorción, la electrostática, la difusión, la capa límite débil, la base ácida, la unión química (enlace covalente), etc. En general,

cuanto mayores sean las irregularidades de la superficie y la porosidad en un área de junta, mayor es la resistencia de la junta. Cuanto mayor sea la compatibilidad del tamaño de los adhesivos y los intersticios de la parte adherente, mayor puede ser la resistencia de unión. La rugosidad de las superficies puede aumentar o disminuir la resistencia de la junta.

5 Los factores que afectan a la resistencia de la junta incluyen: la energética superficial (humectación), las tensiones intrínsecas y las concentraciones de tensiones, la respuesta mecánica de diferentes fases e interfases en masa implicadas, consideraciones geométricas, el modo de aplicación de tensiones externas, el modo de fractura o separación, el comportamiento viscoelástico.

10 La humectación y el asentamiento de la perla de adhesivo son importantes para una buena formación de la unión. El coeficiente de extensión de un adhesivo depende de las diferentes superficies y de las tensiones superficiales asociadas implicadas. Las tensiones superficiales se denominan en este caso requisitos energéticos. El sustrato (sólido), el adhesivo (líquido) y el vapor (al aire libre en la mayoría de los casos) desempeñan una función. La humectación de la superficie depende de la energía superficial entre el sólido y el líquido, la tensión superficial de líquido a vapor y entre la tensión superficial de sólido a vapor. Los sustratos tales como teflón, El PET, Nylon, PE y PS tienen baja energía. Los sustratos tales como metales, óxidos metálicos y cerámicas tienen alta energía.

20 La química del adhesivo (el líquido en este ejemplo) se puede adaptar para ajustar los requisitos energéticos en las diferentes superficies. Pero no basta con eso. Por ejemplo, la mayoría de las resinas de silicona RTV cumplen con los requisitos energéticos, pero proporcionan una adhesión insignificante a menos que se utilicen imprimaciones. Las juntas adhesivas pueden fortalecerse mediante tratamientos superficiales de las superficies que se van a unir. También se pueden crear interfases entre la parte adherente y el adhesivo.

25 Por las consideraciones anteriores (requisitos energéticos de la superficie y tratamientos con imprimaciones), se utilizan muchas técnicas de modificación de superficies para lograr el objetivo de una adhesión fuerte y duradera en las juntas. El tratamiento de superficies poliméricas se utiliza por diferentes razones, incluyendo una o más de la siguiente lista que se extiende para hacer que los polímeros sean más adherentes, aumentar su imprimibilidad, hacerlas más humectables, proporcionar una capa envolvente, mejorar el comportamiento tribológico, poder prepararlas para el chapado metálico, mejorar su resistencia al fuego, proporcionar propiedades antiestáticas, controlar la permeación.

35 La modificación de superficies secas incluye, pero sin limitación, un plasma superficial ionizado a través de RF o microondas, llama, radiación UV, sensibilización a radiación UV, ozono, UV/ozono, rayos X, LÁSER, haz de electrones, bombardeo de iones y fricción contra otros materiales.

40 La modificación de superficies húmedas abarca reacciones químicas tales como la oxidación, sulfonación, ozonización, fosfatización, conversión de cromato, aminación, injerto, grabado selectivo, deposición de capas de acoplamiento (silanos), adsorción de tensioactivos, compuestos fotoquímicos, disolvente (dilatación de la superficie), prevención de la difusión de materiales de bajo peso molecular a la superficie, y otros.

45 En diversas realizaciones de la presente invención, los adhesivos se pueden aplicar a los sustratos utilizando una diversidad de métodos. En la forma más simple, las formulaciones adhesivas se extrajeron del vaso mezclador con una espátula y se depositaron sobre la superficie superior de un sustrato. En otros casos, los adhesivos se colocaron en jeringas y se prensaron manualmente a través de una aguja de un calibre 18 a 22. En otros casos, los materiales se dispensaron a través de la aguja de la bomba de pistón de aire EDF (también utilizando agujas de calibre 18 a 22). En algunos casos, los sustratos tenían un elemento espaciador intercalado entre los sustratos para evitar que los materiales se escurrieran entre los sustratos. Se ha demostrado el endurecimiento del adhesivo para espesores de perla de adhesivo de 60 micrómetros a 1000 micrómetros.

50

	Porcentaje de resina del adhesivo	Porcentaje de 2100 del adhesivo	Porcentaje en peso de 184 del adhesivo	% de relación del adhesivo	% de fósforo en peso	Tipo de fósforo	Dureza del endurecimiento
Aproximadamente 100 micrómetros entre los portaobjetos de vidrio	0,94	0,02	0,04	0,75	0,25	CaWO ₄	Sí
	0,94	0,02	0,04	0,6	0,4	CaWO ₄	Sí
	0,88	0,04	0,08	0,75	0,25	CaWO ₄	Sí

(continuación)

	Porcentaje de resina del adhesivo	Porcentaje de 2100 del adhesivo	Porcentaje en peso de 184 del adhesivo	% de relación del adhesivo	% de fósforo en peso	Tipo de fósforo	Dureza del endurecimiento
Aproximadamente 250 micrómetros entre los portaobjetos de vidrio	0,94	0,02	0,04	0,75	0,25	CaWO ₄	No
	0,94	0,02	0,04	0,6	0,4	CaWO ₄	No
	0,88	0,04	0,08	0,75	0,25	CaWO ₄	Sí

- 5 En algunos casos, esto se logró utilizando una película de poliimida, mientras que, en otros casos, los elementos espaciadores fueron perlas de vidrio. Se demostró el endurecimiento del espesor de adhesivo de las perlas de adhesivo con éxito de 60 micrómetros a 250 micrómetros. Estos espesores representan perlas de adhesivo que serían compatibles con aplicaciones tales como películas en fase B y aplicaciones de chip en placa. En otros casos, la perla de adhesivo era de entre 500 micrómetros y 1000 micrómetros. Estos espesores representan perlas de adhesivo que serían compatibles con aplicaciones tales como aplicaciones de sellado hermético.
- 10 El control sobre la reología y el espesor de las perlas de adhesivo se logró mediante elementos de relleno tales como AEROSIL y nanopartículas de Y₂O₃ dopado. Se encontró que el gadolinio era el elemento de dopaje preferido en estos casos. Para lograr espesores de 500 micrómetros y superiores, las formulaciones adhesivas tenían entre 0,5 % y 5 % de relleno. En algunos casos, la perla de adhesivo se aplicó entre 2 sustratos de policarbonato y se mantuvo en esta configuración durante 24 horas. No se observó flujo ni desplazamiento. Por lo tanto, la perla de adhesivo se fabricó
- 15 para proporcionar al usuario final suficiente trabajo y vida útil después de la dispensación y para tolerar interrupciones del trabajo en proceso durante la fabricación. Esto es significativo, porque no se requiere el escarpado del trabajo en proceso después de la dispensación.

Formulaciones	1	2	3	4	5	6
Resina	5	5	5	5	-	-
Resina (endurecimiento en sombra)	-	-	-	-	5	5
PI (369)	1,3	1,3	1,3	1,3	-	-
PI (2959)	-	-	-	-	0,5	0,5
LaOB:Tm	1,5	2,5	3,5	2,5	2,5	2,5
Y2O3	-	-	-	0,3	-	-
AEROSIL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CABOSIL	-	-	-	-	-	-
MEKP	-	-	-	0	0,1	-

- 20 La etapa de radiación de rayos X se realiza preferentemente en un recinto que evita que la radiación se fugue al entorno exterior. El recinto puede estar hecho de diferentes materiales que incluyen metales pesados tales como el plomo. Un solo ensamblaje se puede mantener estático o se puede mover durante el endurecimiento dentro del recinto. Dicho movimiento podría incluir un movimiento de rotación que se puede lograr utilizando una mesa giratoria. Dicho movimiento también podría incluir un movimiento de traslación que se puede lograr utilizando una cinta transportadora
- 25 externa y un transportador interno. Las cintas transportadoras tanto interna como externa trabajan en sincronía para trasladar las piezas dentro y fuera del recinto de rayos X. La puerta puede abrirse y cerrarse para trasladar los ensamblajes dentro y fuera de la cámara de radiación de rayos X. Cuando la puerta está abierta (o en posición ascendente), la energía de rayos X se apaga para cumplir con las medidas de seguridad. El recinto de rayos X puede tener puertas automáticas con sensores conectados a un controlador. El recinto puede tener puertas que se abren en sentido ascendente y descendente para trasladar al menos un ensamblaje dentro y fuera del recinto de rayos X para la irradiación que conduce al endurecimiento. Además, el ensamblaje que se va a endurecer se puede colocar dentro de un elemento de proceso. El elemento de proceso porta consigo los ensamblajes.

- 35 Se pueden realizar sistemas de rayos X con la capacidad de programar fórmulas que incluyan pulsaciones de hasta 30 veces por segundo. Se puede realizar un nivel de control sobre los kVp, así como el amperaje, para ejercer control sobre la potencia de salida y la energía de los fotones, lo que a su vez significa el control sobre la profundidad de penetración.

Adicionalmente, se pueden ajustar el tiempo de endurecimiento y la eficiencia según se desee mediante el ajuste de diferentes parámetros, incluyendo, pero sin limitación, la temperatura, la intensidad de la fuente de radiación, la distancia de la fuente de radiación a la composición adhesiva que se va a endurecer y el flujo de fotones generado por la fuente de radiación.

El cabezal de suministro de rayos X está en un lado del ensamblaje, ya sea por encima de la perla de adhesivo o por debajo de la perla de adhesivo, que se puede describir (aunque no de manera exacta) como que la perla de adhesivo es básicamente perpendicular a la dirección de propagación. En algunos casos, la perla de adhesivo es básicamente paralela a la trayectoria de la radiación de rayos X. Sin embargo, se reconoce que la radiación de rayos X que se emite en un haz de inundación tiene múltiples direcciones alrededor de una dirección de propagación predominante.

Cartuchos de inyección de tinta

Los cartuchos de inyección de tinta suelen estar hechos de una carcasa de plástico hecha de una resina termoplástica moldeable, tal como tereftalato de polietileno (PET), polietileno o polisulfona, por ejemplo, como material base. La polisulfona describe una familia de polímeros termoplásticos que tienen dureza, estabilidad mecánica y resistencia a la tinta.

Normalmente, un cabezal de impresión de silicona, dispone de numerosas boquillas que se utilizan como salidas de tinta. La serie de boquillas sobre el silicio y los depósitos de tinta están conectados a través de una estructura colectora que tiene canales fluidicos. Los canales fluidicos se emplean para dirigir las tintas de diferentes colores desde los depósitos principales a las series de boquillas de cabezal de impresión adecuadas.

Los cartuchos multicolor tienen una pluralidad de depósitos de tinta, a menudo tres depósitos de tinta. En dichos tres cartuchos de tinta, cada uno de los depósitos contiene un color primario. Estos depósitos deben estar aislados entre sí. La separación entre los compartimentos debe ser hermética para evitar que la tinta se mezcle entre los distintos compartimentos. Se une de manera adhesiva una pieza de plástico para sellar los depósitos separados.

La junta de interés que sella o separa los distintos depósitos debe crearse para resistir el contacto prolongado con las tintas. Las tintas resultan ser agresivas desde el punto de vista químico. Además, es necesario que la junta de sellado pueda superar las tensiones mecánicas que puedan existir durante la vida útil del producto y el diferencial de presión que es necesario regular entre la presión atmosférica y la presión interna en el depósito.

Las composiciones adhesivas polimerizables de la presente invención que incluyen las estructuras superficiales adherentes se pueden utilizar en la formación de cartuchos de inyección de tinta.

Materiales compuestos:

Las composiciones adhesivas polimerizables de la presente invención que incluyen las estructuras superficiales adherentes indicadas anteriormente también se pueden utilizar en la formación de materiales compuestos, mediante la adhesión de dos o más capas, que son los componentes básicos fundamentales de los materiales compuestos en capas. Los materiales compuestos se pueden construir estratificando las capas, adhiriéndose las capas entre sí utilizando la composición adhesiva de la presente invención.

El material compuesto se forma preferentemente mediante la preparación de un material preimpregnado formado por la pluralidad de capas, estando cada capa colocada en la configuración deseada con respecto a las otras capas, y teniendo la composición adhesiva endurecible de la presente invención entre las respectivas capas de las capas. Una vez que el preimpregnado esté ensamblado y las capas están alineadas como se desee, el adhesivo endurecible se puede endurecer mediante la aplicación de la radiación ionizante deseada, tal como rayos X, adhiriendo así las capas entre sí para formar el material compuesto.

Si bien muchas de las realizaciones descritas anteriormente utilizan partículas de conversión descendente que están dispersas por toda la composición adhesiva endurecible, existen muchas otras configuraciones disponibles para utilizar con la presente invención. Por ejemplo, las partículas de conversión descendente se pueden adherir a una película delgada (preferentemente a ambos lados de la película delgada), que se puede colocar entre dos superficies, cada una de las cuales está recubierta con el monómero adhesivo endurecible y la formulación de fotoiniciador. Tras la irradiación, las partículas de conversión descendente emiten energía a la longitud de onda deseada, activando el fotoiniciador e iniciando el endurecimiento de ambas capas de adhesivo, uniendo así cada una de las superficies a un lado opuesto de la película delgada que tiene las partículas de conversión descendente. Un experto habitual en la materia, al revisar la presente invención, comprendería fácilmente una amplia diversidad de configuraciones que se podrían utilizar para crear nuevas estructuras adheridas.

Habiendo descrito de manera general la presente invención, se puede obtener una mejor comprensión haciendo referencia a determinados ejemplos específicos que se proporcionan en el presente documento con fines únicamente ilustrativos y que no pretenden ser limitantes a menos que se especifique lo contrario.

Los productos químicos de los materiales se prepararon pesando primero los ingredientes químicos clave y mezclando estos ingredientes químicos con calor. Se obtuvo una resina de acrilato funcionalizada de BASF. La resina se preparó a partir de una mezcla de 4 productos disponibles en el mercado, que incluían Laromer LR 9023, Laromer PO 94F, Laromer TPGDA, Laromer LR 9004.

Los fotoiniciadores también se obtuvieron de BASF y consistieron en IRGACURE 369 e IRGACURE 2529. Los fósforos se obtuvieron de Phosphor Technologies. El fósforo LaOBr:Tb³⁺, así como el YTaO₄ se utilizaron en la preparación de las formulaciones de endurecimiento. El tercer fósforo fue Y₂O₃ dopado con gadolinio (Y₂O₃:Gd). Este tercer fósforo se sintetizó en tamaño nanométrico. Se utilizó como fósforo y como agente espesante.

La temperatura que se utilizó durante todas las etapas de mezcla fue de 80 °C. El orden de adición de los diferentes productos químicos fue el siguiente: 1- resina, 2- fotoiniciador, 3- fósforo y 4- agente espesante. En un caso, el agente espesante fue el Y₂O₃:Gd. Las mezclas se agitaron cada 10 minutos durante una hora a dos horas. Esto garantizó la obtención de una mezcla homogénea.

En un caso, se añadió MEKP a una formulación adhesiva para evaluar la eficacia del endurecimiento con rayos X en la energía de acoplamiento a MEKP y potenciar la cinética de endurecimiento.

Se encontró que la fórmula o formulación número 2, 3 y 4 se endurecieron más rápido que otras formulaciones. Sin embargo, la adhesión se vio comprometida cuando se utilizó un exceso de fotoiniciador. Por esta razón, la fórmula 4 funcionó mejor. Se endureció más rápido que la fórmula 2 y tuvo una mejor adhesión que la fórmula 3.

El endurecimiento de las diferentes formulaciones se realizó en PET, vidrio, policarbonato, poliimida, polisulfona, un preimpregnado de carbono, una PCB de FR4. La perla de adhesivo se intercaló entre dos sustratos similares y se endureció mientras estaba entre los sustratos. No se aumentó la temperatura durante la exposición a los rayos X. La temperatura se midió utilizando un termómetro de IR portátil. La única vez que se observó un aumento de temperatura notable de hasta 10 °C es en el caso de la formulación que contiene MEKP.

Formulaciones	1	2	3	4	5	6
Resina	5	5	5	5	-	-
Resina (endurecimiento en sombra)	-	-	-	-	5	5
IRGACURE (369)	1,3	1,3	1,3	1,3	-	-
IRGACURE (2959)	-	-	-	-	0,5	0,5
LaOBr:Tb	1,5	2,5	3,5	2,5	2,5	2,5
Y ₂ O ₃	-	-	-	0,3	-	-
AEROSIL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CABOSIL	-	-	-	-	-	-
MEKP	-	-	-	0	0,1	-

Se endurecieron formulaciones adicionales. El tiempo transcurrido bajo los rayos X fue de 10 min, 12,5 min, 15 min, 17,5 min y 20 min. Las formulaciones que se prepararon utilizando fósforo LaOBr:Tb³⁺ se endurecieron entre 10 min y 12,5 min. Las formulaciones que se prepararon utilizando el fósforo YTaO₄ se endurecieron entre 12,5 min y 15 min. Las formulaciones en las que se utilizó el tercer fósforo de Y₂O₃ dopado con gadolinio (Y₂O₃:Gd) se endurecieron en 17,5 minutos. Sin embargo, cuando se añadieron LaOBr:Tb³⁺ mezclado con Y₂O₃:Gd a las formulaciones adhesivas, el endurecimiento se logró en 10 min.

Formulaciones	1	2	3	4	5	6
Resina 1	6	6	6	6	6	6
Resina 2 (Endurecimiento en sombra)	0	0	0	0	0	0
PI (369)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
LaOBr:Tb	1,5			1,5		
Y ₂ O ₃ - lan		1,5			1,5	
YTaO ₄			1,5			1,5
AEROSIL	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Además de los objetos señalados anteriormente, los procesos de unión, endurecimiento y reticulación descritos en el presente documento pueden aplicarse en la producción de una diversidad de productos que adhieren piezas entre sí (que tienen propiedades similares o diferentes) para formar productos finales o intermedios en un proceso de

5 producción. Dichos productos incluyen, pero sin limitación, equipo atlético, equipo deportivo, equipo industrial, equipo de construcción, equipo de oficina, bolas de béisbol, balones de baloncesto, balones de vóleybol, bolas de golf, balones de futbol americano, balones de fútbol, bolos, bolas de bolos, palos de golf, muebles laminados, paneles de automóvil, productos de interior de automóvil, neumáticos, cubiertas de plástico, recipientes de plástico, productos de consumo y de envasado de alimentos, productos de envasado médico, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un método de unión adhesiva de un elemento que tiene una energía superficial de menos de 50 mJ/m², que comprende:
- 5 a) proporcionar una estructura adherente que incluye uno o más compuestos de caucho sobre la superficie de un elemento que se va a unir, en donde la superficie del elemento que se va a unir comprende un material de baja energía que tiene una energía superficial de menos de 50 mJ/m²;
- 10 b) poner una composición adhesiva polimerizable, incluyendo al menos un fotoiniciador y al menos un material convertidor de energía, en contacto con la estructura adherente y dos o más componentes que se van a unir para formar un ensamblaje;
- 15 c) irradiar el ensamblaje con radiación a una primera longitud de onda, capaz de conversión por el al menos un material convertidor de energía en una segunda longitud de onda capaz de activar el al menos un fotoiniciador para producir, a partir de la composición adhesiva polimerizable, una composición adhesiva endurecida; y
- d) unir adhesivamente los dos o más componentes por medio de la estructura adherente y la composición adhesiva endurecida.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho al menos un material de conversión de energía es un material de conversión descendente.
- 20 3. El método de la reivindicación 2, en donde (i) dicho material de conversión descendente comprende partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en: óxidos metálicos; sulfuros metálicos; óxidos metálicos dopados; y calcogenuros metálicos mixtos; o:
- 25 en donde (ii) dicho material de conversión descendente comprende al menos uno de Y₂O₃, Y₂O₂S, NaYF₄, NaYbF₄, YAG, YAP, Nd₂O₃, LaF₃, LaCl₃, La₂O₃, TiO₂, LuPO₄, YVO₄, YbF₃, YF₃, YbF₃ dopado con Na, ZnS; ZnSe; MgS; CaS; ZnSe_xS_y; ZnSe_xS_y:Cu, Ag, Ce, Tb; y silicato de plomo alcalino, incluyendo composiciones de SiO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, PbO, MgO o Ag, y combinaciones o aleaciones o capas de los mismos y fósforos orgánicos; o:
- 30 en donde (iii) dicha primera longitud de onda de radiación es al menos uno de rayos X, haces de electrones y luz ultravioleta.
4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho al menos un material de conversión de energía comprende un material de conversión ascendente, preferentemente:
- 35 en donde dicho material de conversión ascendente comprende al menos uno de Y₂O₃, Y₂O₂S, NaYF₄, NaYbF₄, YAG, YAP, Nd₂O₃, LaF₃, LaCl₃, La₂O₃, TiO₂, LuPO₄, YVO₄, YbF₃, YF₃, YbF₃ dopado con Na o SiO₂ o aleaciones o capas de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde proporcionar una estructura adherente comprende:
- 40 proporcionar una solución que contiene compuestos de caucho natural o sintético en un disolvente sobre dicha superficie del elemento que se va a unir;
- retirar dicho disolvente;
- polimerizar dichos compuestos de caucho.
6. El método de la reivindicación 5, en donde (i) la polimerización comprende exponer los compuestos de caucho a al menos uno de rayos X, haz de electrones o flujo UV, preferentemente en donde la exposición comprende la ruptura de dobles enlaces en los compuestos de caucho seguido de la unión de los compuestos de caucho a la superficie del elemento que se va a unir; o:
- 45 en donde (ii) la solución se proporciona con una concentración de los compuestos de caucho natural o sintético de entre el 33 % y el 45 %.
- 50 7. El método de la reivindicación 1, en donde (i) la superficie del elemento que se va a unir comprende al menos uno de un politetrafluoroetileno, un poli(acrilato de perfluoroalquilo), un poliestireno, un poliacrilato, un poli(metacrilato de metilo), un poli(dimetilsiloxano), un polietileno, un policlorotrifluoroetileno, un polipropileno, un cloruro de polivinilo, un fluoruro de polivinilo, un dicloruro de polivinilideno, un difluoruro de polivinilideno, una poli(acrilamida), un tereftalato de polietileno, un poli(ácido 6-aminocaproico), un poli(ácido 11-aminoundecanoico), silicona y un poli (dimetil siloxano); o:
- 55 en donde (ii) proporcionar una estructura adherente comprende modificar dicha superficie del elemento para aumentar la energía superficial del mismo.
- 60 8. El método de la reivindicación 1, en donde proporcionar una estructura adherente comprende aplicar una imprimación a dicha superficie del elemento que se va a unir, preferentemente:
- en donde la imprimación comprende una imprimación a base de uretano de dos componentes; más preferentemente:
- en donde la imprimación a base de uretano de dos componentes comprende una imprimación activada por humedad.

Figura 1A

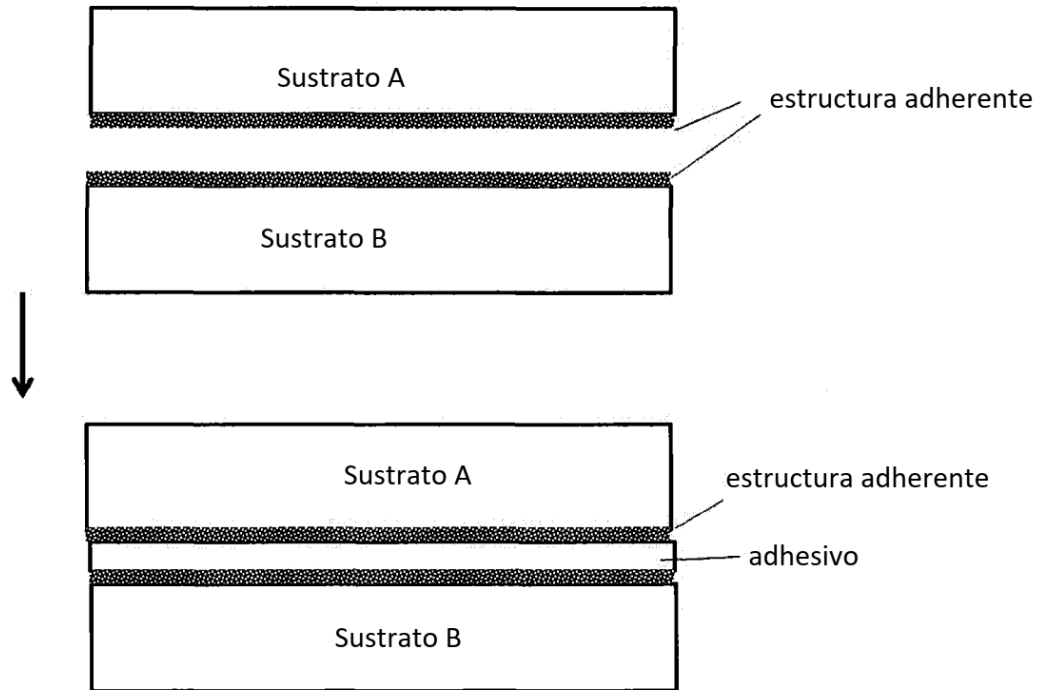


Figura 1B

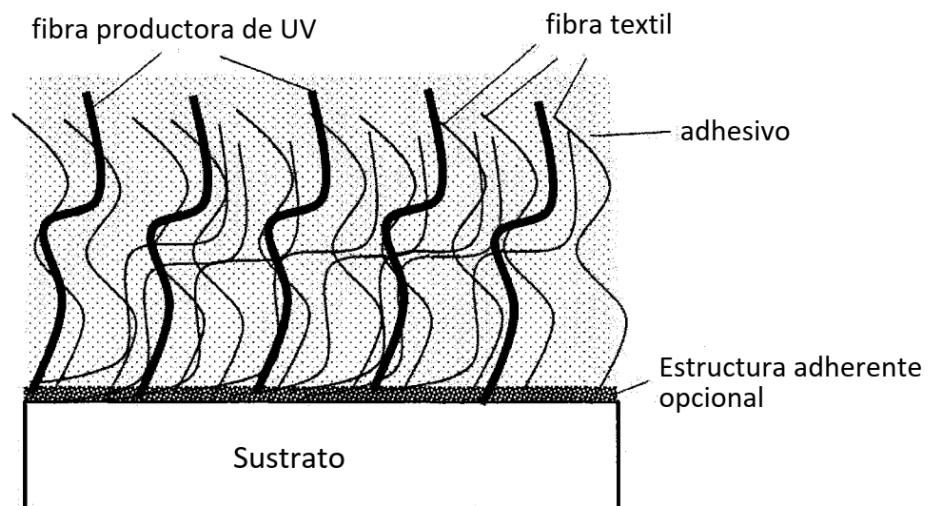


Figura 1C

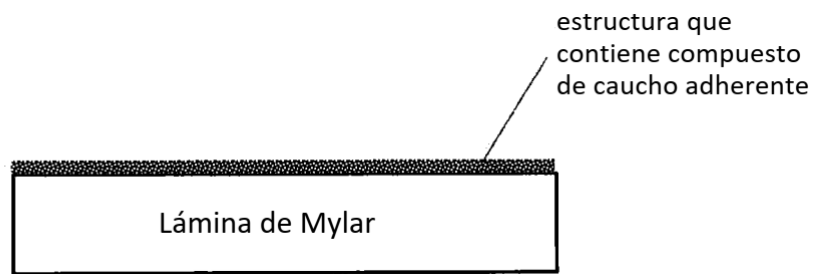


Figura 1D

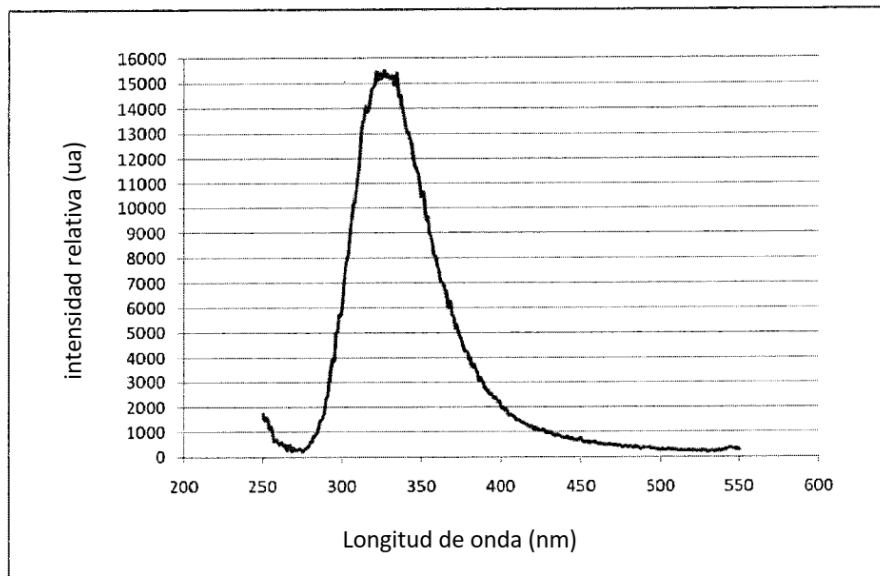
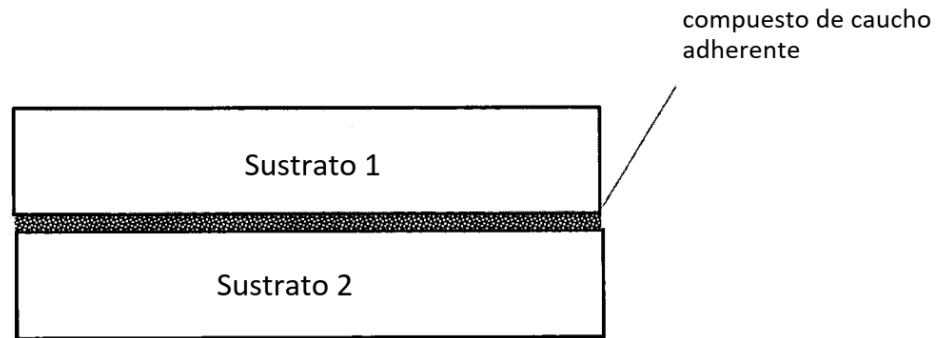


FIG. 2A. YTaO₄ que tiene una emisión máxima medida a 327 nm.

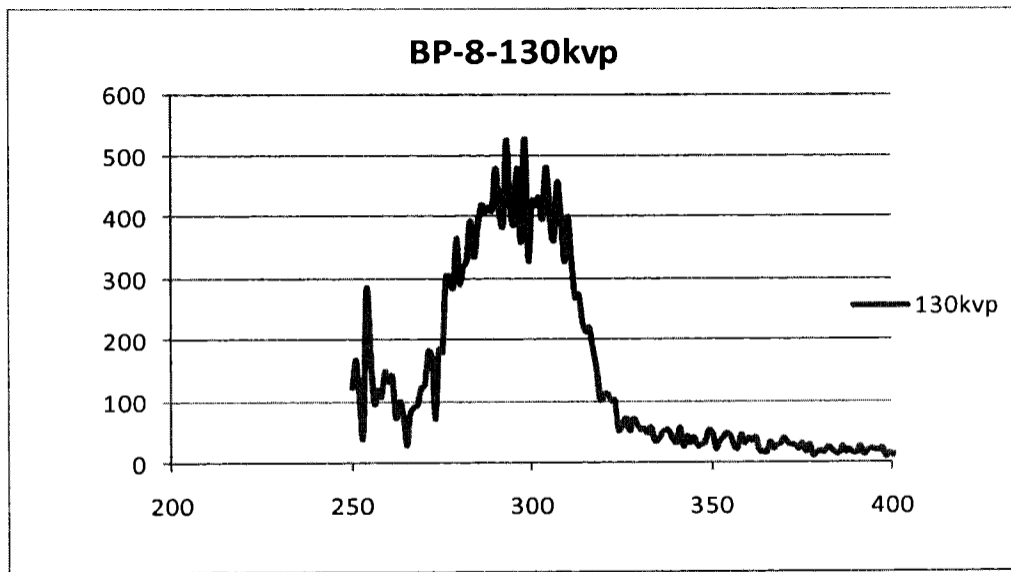


FIG. 2B LaF₃:Ce que tiene una emisión medida a 300 nm.

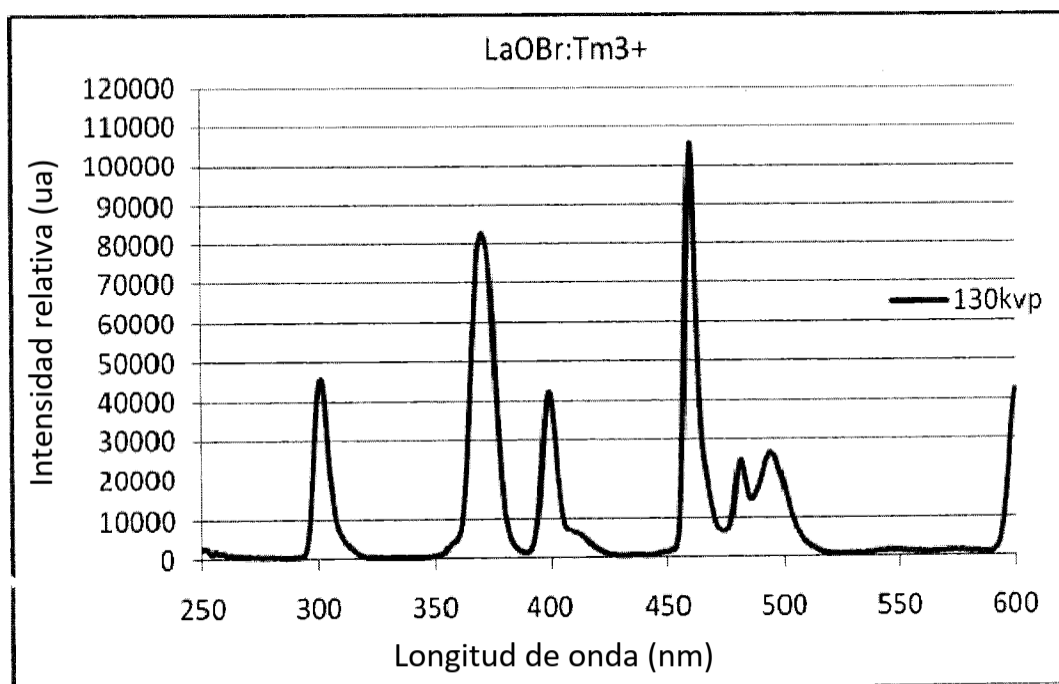


FIG. 3. Se midió LaOBr:Tm₃⁺ recubierto con sílice durante el curso de la presente invención para emitir en el espectro UVB, Uva y Visible.

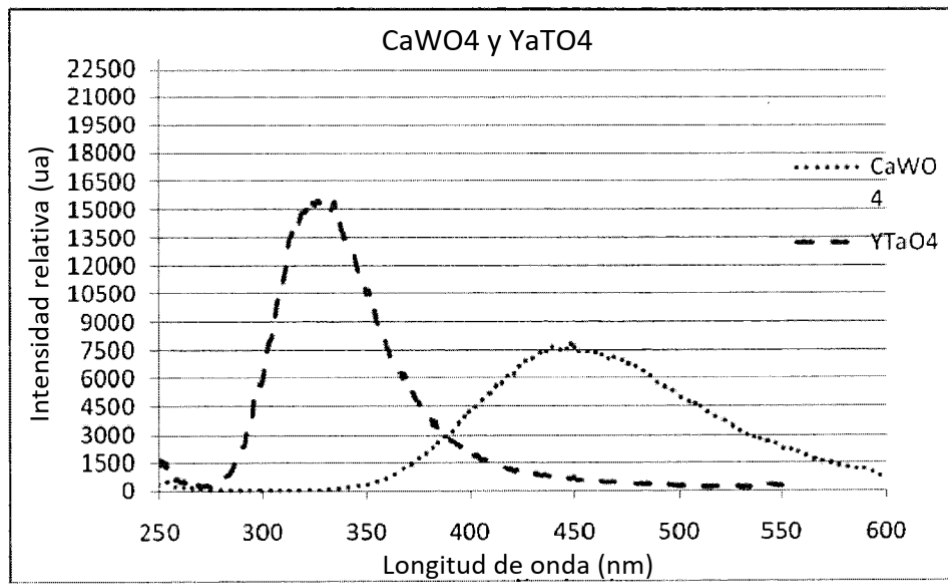


FIG. 4

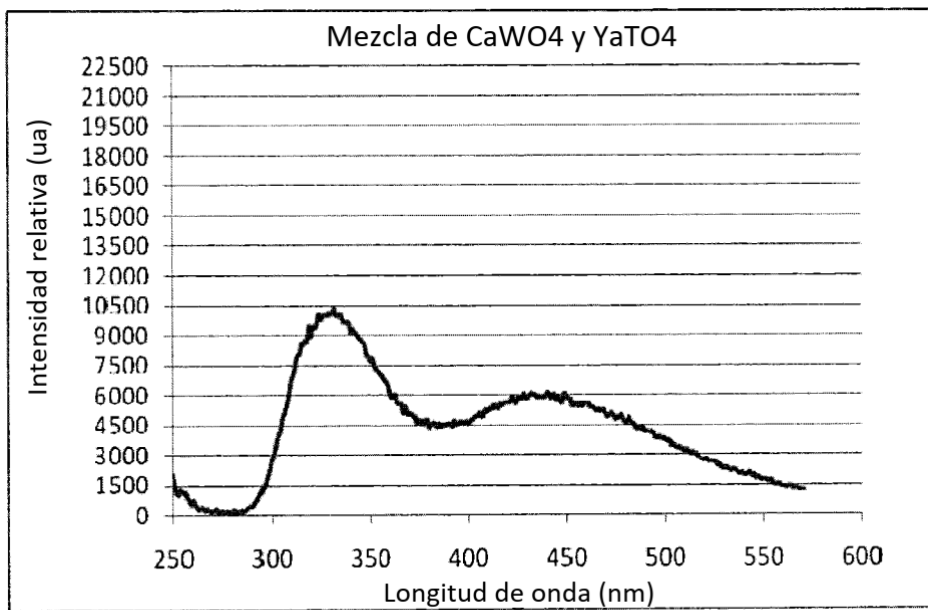


FIG. 5

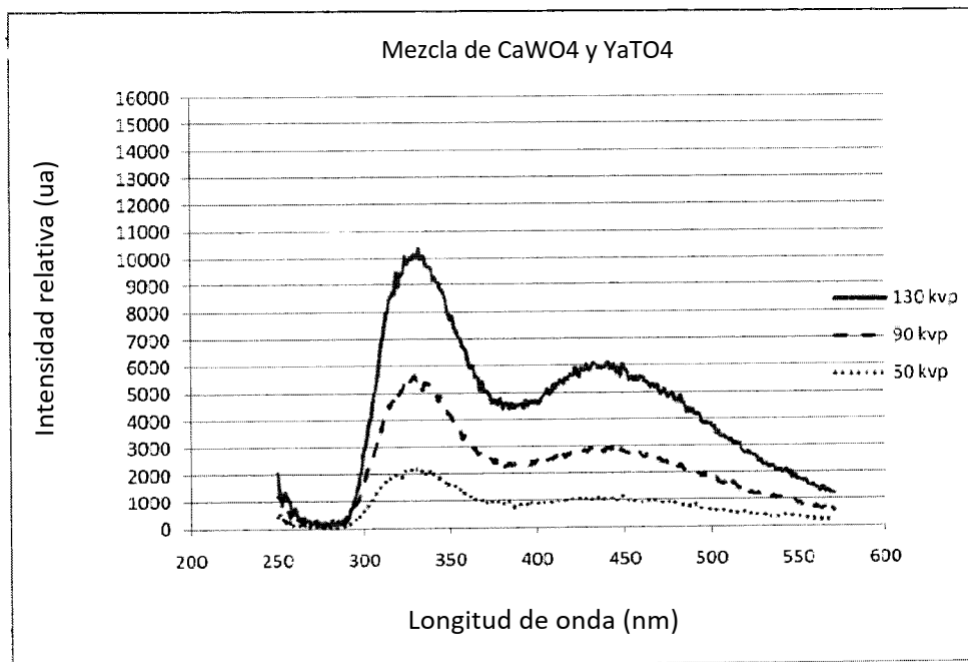


FIG. 6

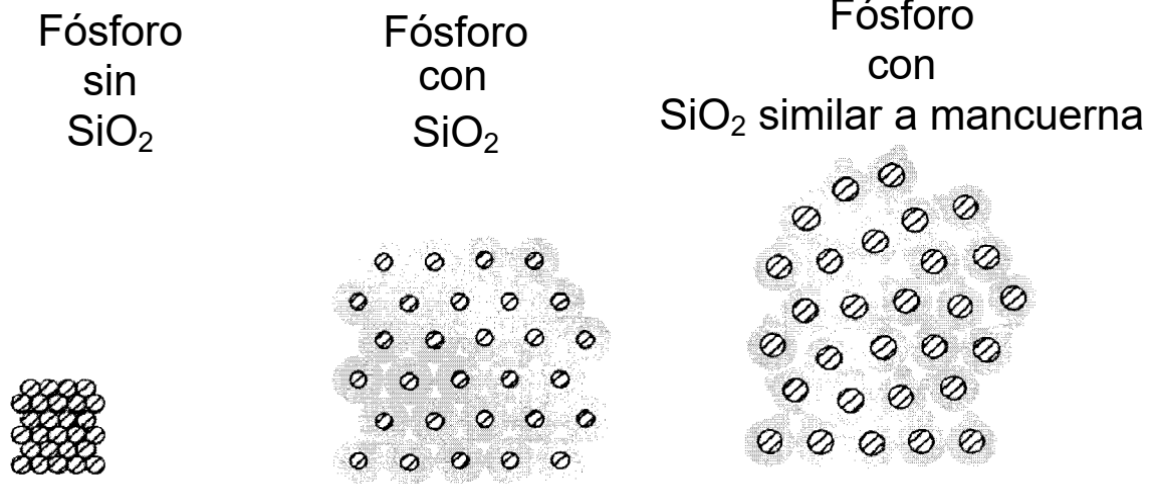


FIG. 7

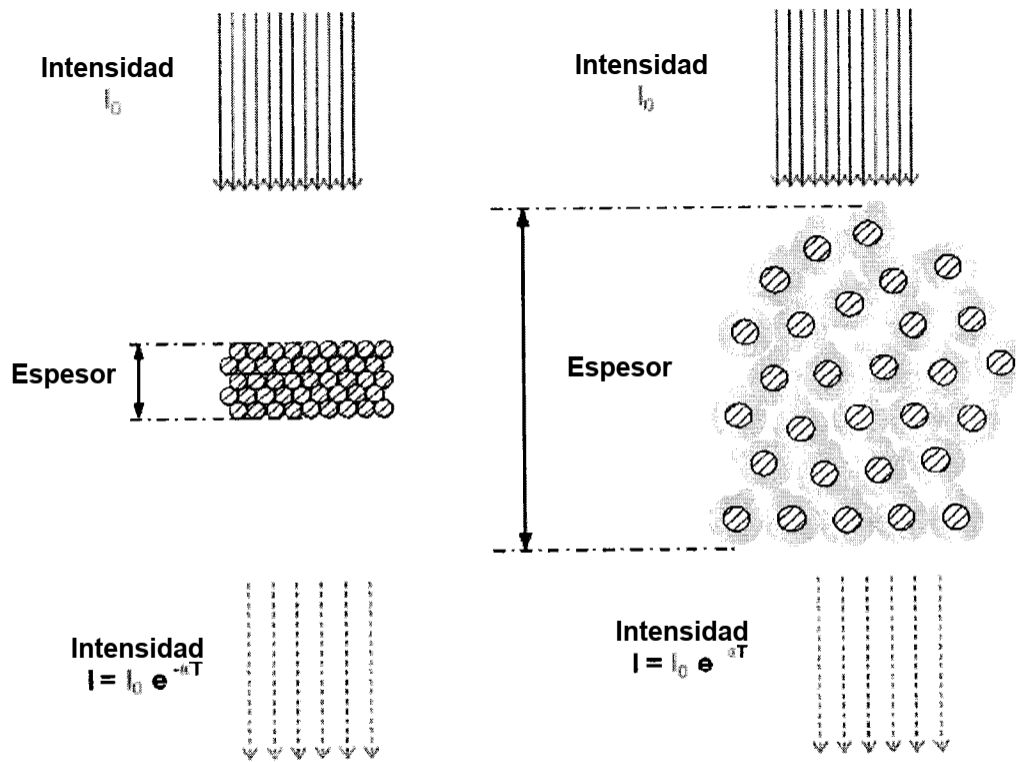


FIG. 8

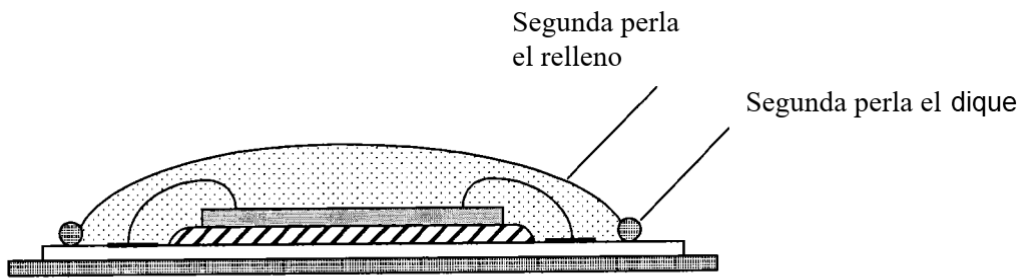


FIG. 9

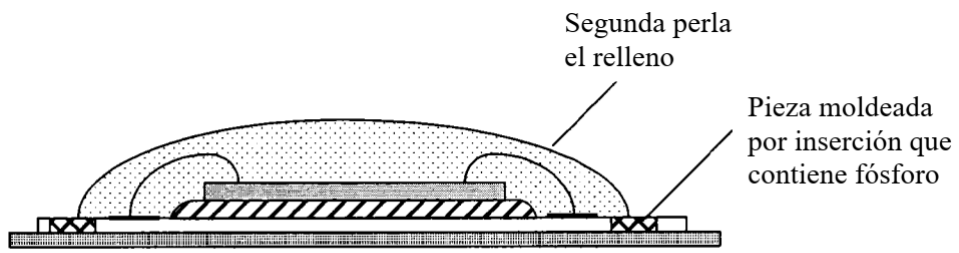


FIG. 10

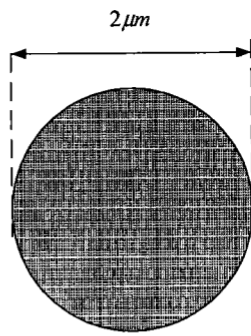


FIG. 11A La partícula portadora de sílice de 2 micrómetros de tamaño

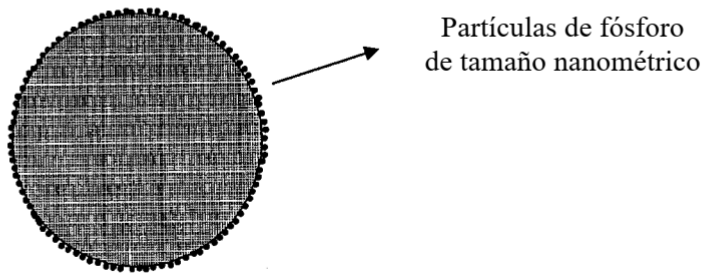


FIG. 11B La partícula portadora de sílice decorada con partículas de tamaño nanométrico

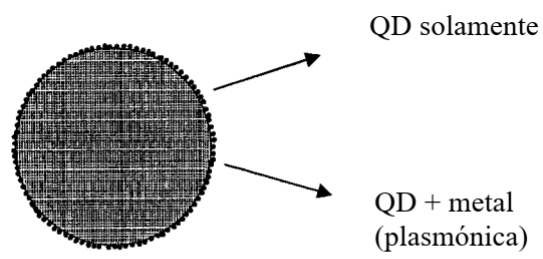
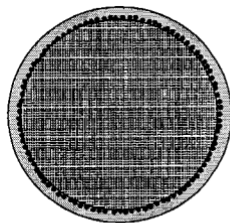


FIG. 12



Sílice decorada
con recubrimiento
de sílice

FIG. 13

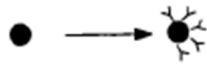


FIG. 14

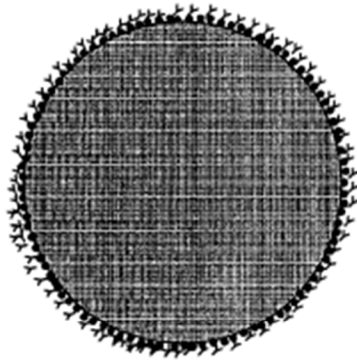


FIG. 15A

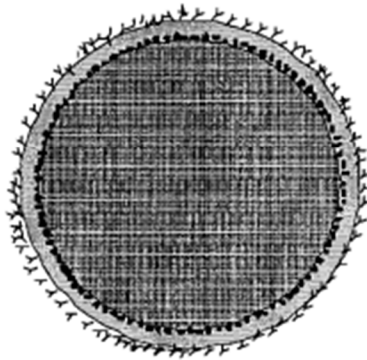


FIG. 15B

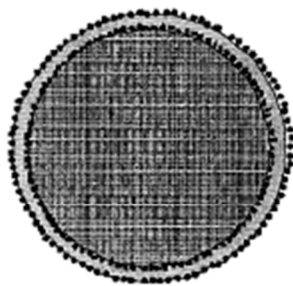


FIG. 16A

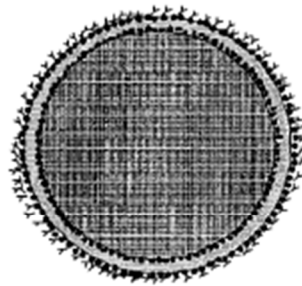


FIG. 16B