(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 908 622**

(51) Int. CI.:

B32B 38/10 (2006.01)
B32B 7/06 (2009.01)
B05D 5/10 (2006.01)
B32B 7/10 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2016 PCT/US2016/037319**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16205167**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2016 E 16812214 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.10.2021 EP 3307538**

(54) Título: **Reacciones químicas constructivas y deconstructivas inducidas por radiación bajo demanda**

(30) Prioridad:

15.06.2015 US 201562175683 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2022

(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;
PACANOVSKI, JOHN y
BOURKE, FREDERIC A., JR.

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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

Reacciones químicas constructivas y deconstructivas inducidas por radiación bajo demanda

Campo de la invención

La invención se refiere a la activación de químicas adecuadamente reactivas dentro de materiales poliméricos para inducir reacciones químicas constructivas tal como curado; y, posteriormente, que tienen la capacidad para inducir bajo demanda la degradación de tales materiales poliméricos. Tal degradación polimérica facilita el reciclado de partes unidas y redes de polímeros muy entrecruzados tal como neumáticos de caucho. Tales reacciones químicas constructivas y deconstructivas se inducen por la combinación de una radiación iniciadora que tiene energía fotónica adecuada y profundidad de penetración junto con aditivos químicos que modulan la energía de iniciación.

Discusión de los antecedentes técnicos

(Fotodegradación, escisión de cadena en polímeros biológicos):

Se usan polímeros en una amplia gama de aplicaciones de estructuras compuestas, neumáticos de automóvil y adhesivos a zapatos deportivos y fibras y son bien conocidos. Una aplicación particularmente importante posterior a todos los dominios de fabricación es el campo de recuperar y reciclar de partes ya fabricadas que han alcanzado su final de la vida. Los adhesivos han multiplicado muchos procesos de montaje para unir partes disimilares. Las propiedades del adhesivo de unión se pueden ajustar a la parte. Los materiales comercialmente disponibles se formulan para satisfacer varios requisitos, y además del/los monómero(s) pueden contener rellenos particulados tal como metal, óxidos, o polvos dieléctricos, así como varios aditivos para controlar la conductividad térmica, viscosidad y otras propiedades. Sin embargo, una vez la vida funcional de un producto determinado se acaba se vuelve deseable poder recuperar partes valiosas del producto (tal como metales preciosos) y reciclar el submontaje de los productos (tal como plásticos) que se pueden volver a moler para volver a fundir y reutilizar en hacer productos nuevos. La economía del reciclado no es trivial. Cuanto más tiempo, energía y esfuerzo están implicados para permitir el reciclado, menos económicamente viable se vuelve recoger de productos viejos para hacer nuevos. Cuanto más fáciles son los métodos que se pueden usar para desmontar para recuperar y reciclar, mejor es desde un punto de vista industrial. Además, minimizar la contaminación de los productos reciclados y recuperar materias primas con la menor contaminación, es lo mejor desde un punto de vista económico. Por estas razones, los métodos que permiten el desmontaje de partes unidas (en formas limpias) serían muy deseables. Un conjunto de tecnologías relacionadas que abarcan procesos, aparatos y métodos se proporcionan en el presente documento para tomar una red de polímeros existente que está muy reaccionada con buenas propiedades a través de un proceso de degradación eficaz para despolimerizarlo para facilidad de eliminación y separación de partes unidas mientras se maximiza el rendimiento.

El documento US 9 676 918 divulga un método para separar objetos contenidos en un artículo en una interfaz entre los objetos, en donde los objetos están unidos en la interfaz a través de una capa intermedia, que implica aplicar energía de una fuente de radiación, en donde la energía es suficiente para producir la destrucción de enlaces en la capa intermedia; y separar los dos objetos uno del otro.

El documento US 2012/148791 divulga una cinta o lámina adhesiva sensible a la presión que tiene una cara adhesiva que incluye dos o más adhesivos sensibles a la presión diferentes cada uno capaz de actuar sobre un adherente y muestra capacidad de adhesividad y separación ambas a altos niveles.

El documento US 2004/234717 divulga una capa de adhesión disociable que tiene buena adhesión durante el proceso de fabricación a alta temperatura en ausencia de luz, y deslaminación a baja temperatura en presencia de luz.

El documento US 2009/133820 divulga un método de separación de un cuerpo unido, el cuerpo unido incluye dos miembros de base y una película de unión a través de la cual los miembros de base están unidos juntos, lo que permite separar de forma fácil y eficaz el cuerpo unido en los dos miembros de base originales se proporciona.

El documento US 4 104 205 divulga la desvulcanización de residuos de elastómero sin despolimerización a un material capaz de recomposición y revulcanización a un producto que tienen propiedades físicas esencialmente equivalentes al vulcanizado original.

El documento WO 2015/026479 divulga un método de permitir la fácil separación de etiquetas, incluyendo etiquetas envolventes y etiquetas de manga, en particular etiquetas de manga al calor, de envases durante el reciclado mediante el uso de un recubrimiento especialmente formulado que se va a aplicar al área de la junta.

El documento EP 1 950 019 divulga una solución de separación de película intercapa y un método de separación de película intercapa capaz de separar una película intercapa y un vidrio durante un corto periodo de tiempo y recoger la película intercapa separada en un estado reciclable.

Compendio de la invención

Según esto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para separar objetos contenidos en un artículo en una interfaz entre los objetos, en donde los objetos están unidos en la interfaz mediante una capa intermedia produciendo destrucción de los enlaces en la capa intermedia mediante una energía aplicada.

Este y otros objetos de la presente invención, individualmente o en combinaciones de los mismos, se han satisfecho mediante el descubrimiento de un método para separar objetos contenidos en un artículo en una interfaz entre los objetos, en donde los objetos están unidos en la interfaz mediante una capa intermedia, que comprende:

aplicar energía de una fuente de radiación, en donde la energía es suficiente para producir la destrucción de enlaces en la capa intermedia; y

separar los dos objetos uno de otro.

Breve descripción de los dibujos

Una apreciación más completa de la invención y muchas de las ventajas auxiliares se obtendrán fácilmente según la misma se entiende mejor mediante referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera en relación con los dibujos acompañantes, en donde:

La figura 1 muestra una representación gráfica de un montaje adhesivo ejemplar usado según la presente divulgación.

La figura 2 muestra una representación gráfica de un montaje adhesivo ejemplar usado según la presente divulgación.

La figura 3 muestra una representación gráfica de un montaje adhesivo ejemplar usado según la presente divulgación.

La figura 4 muestra una representación gráfica de otro montaje adhesivo ejemplar.

La figura 5 muestra una representación gráfica de una forma de realización de la presente invención usando un montaje adhesivo que tiene una superficie cebada en una de las porciones del sustrato.

La figura 6 muestra una representación gráfica de una forma de realización adicional de la presente invención usando un montaje adhesivo que tiene una superficie cebada en ambas de las porciones del sustrato.

La figura 7 muestra una representación gráfica de irradiar un montaje adhesivo representado en la figura 5 con rayos X mientras está sumergido en un baño de lavado ácido para acelerar la descomposición.

Las figuras 8A-8E son representaciones gráficas de varias formas de superposición de múltiples capas en una construcción compuesta multicapa.

La figura 9 es una representación gráfica del uso de estratos cebadores entre capas adyacentes en una construcción compuesta multicapa, de la cual la presente invención puede deconstruir la estructura multicapa y recuperar estratos de capas separadas.

La figura 10 es una representación gráfica que muestra el uso de un aspecto de la presente divulgación para deconstruir uniones de vulcanización presentes en composiciones de caucho.

Las figuras 11A-11E son representaciones gráficas que muestran varios tipos de fósforos recubiertos y sin recubrir según la presente invención.

Las figuras 12A-12B son representaciones gráficas que muestran agregados de fósforo mixtos recubiertos según la presente invención.

Las figuras 13A-13D son representaciones gráficas que muestran la preparación de películas recubiertas de fósforo adaptables usando una cuchilla desbastadora, cortando las películas a las formas troqueladas deseadas, y la capacidad de estas películas para acomodar estiramiento y mantener su forma a través de interfaces complejas.

La figura 14 es un esquema que representa la conversión de energía de iniciación primaria y dispersada tal como rayos X por agentes de modulación de energía en un medio.

La figura 15 es un esquema que representa sucesos de dispersión de rayos X e interacciones con agentes de modulación de energía en el medio.

Discusión detallada de las formas de realización preferidas

Un aspecto de la presente invención se refiere a procesos, químicas, aplicaciones y métodos relacionados con la incorporación de químicas especiales (aditivos especiales) que van a ser embebidas en materiales poliméricos (incluyendo polímeros orgánicos, inorgánicos y biológicos), por lo cual la formulación resultante se puede procesar impartiendo primero energía (incluyendo, pero no limitado a luz UV, calor, raros X, haz de electrones) para fomentar reacciones químicas (incluyendo, pero no limitadas a la formación de aducto, entrecruzamientos, adición); y, posteriormente, después de un tiempo transcurrido que varía de meses a años dependiendo de la vida funcional pretendida, se puede hacer que el material polimérico experimente reacción(es) deconstructiva(s) para degradarse (mediante pérdida de integridad estructural, reducción del peso molecular, rotura de entrecruzamientos, rotura de uniones específicas para nombrar unos pocos ejemplos). Las reacciones químicas deconstructivas se producen al exponer el material polimérico a una radiación profundamente penetrante capaz de ser modulada por los aditivos especiales que a su vez emiten al menos una radiación (distinta para la radiación de iniciación) que es capaz de producir eficazmente la degradación de dicho(s) polímero(s) que ha(n) experimentado una reacción constructiva inicial.

En un aspecto de la presente invención, los atributos de la química de material novedosa incluyen, pero no están limitados a, la capacidad para formar radicales libres y producir escisión de enlaces con energía de rayos X. La adición de radiación UV a la radiación de rayos X produce formación de radicales libres y escisión de enlaces aumentadas. La adición de calor a las energías UV y de rayos X produce aumento adicional de la formación de radicales libres y escisión de enlaces que produce reacciones deconstructivas en la red de polímero.

Hay varias posibilidades para despolimerizar una red incluyendo el uso de una luz muy energética tal como luz UV. Típicamente, la despolimerización necesita que se produzca una exposición directa a la luz UV donde una superficie es permeable a exposición UV directa que permite profundidad de penetración de tal luz muy catalítica. La mayoría de los adhesivos no permiten que la UV penetre más de unas pocas capas atómicas hasta posiblemente micrómetros, que hace la aplicación de luz externa ineficaz en despolimerizar una red de polímero establecida. Sin embargo, con el uso de aditivos especiales (preferiblemente en forma de polvo como fósforos) que poseen la capacidad de modular una radiación incidente muy energética con capacidad de profundidad de penetración, tal como rayos X o haz de electrones, a luz UV, una ruta de tecnología para tener centros de UV dispersados a través de una red de polímero se puede utilizar para fines de despolimerización. Esta tecnología mediada por fósforo puede permitir mecanismos en el espesor de los adhesivos que están encerrados sin línea de visión y los materiales no necesitan ser transparentes a UV. Tales mecanismos de degradación incluyen; 1- fotodegradación de esqueletos de polímeros a través de exposición a radiación UV (en UVA, UVB y UVC) y 2- corte de esqueletos moleculares a través de exposición a radiación UV. La exposición extendida a radiación ultravioleta (UV) puede producir la degradación significativa de muchos materiales.

La radiación UV causa degradación fotooxidativa que produce rotura de las cadenas de polímero, produce radical libre y reduce el peso molecular, causando deterioro de las propiedades mecánicas y produciendo materiales inútiles después de un tiempo impredecible. Por ejemplo, el poliestireno (PS), uno de los materiales más importantes en la industria de plástico moderna, se ha usado en todo el mundo debido a sus excelentes propiedades físicas y bajo coste. Cuando el poliestireno se somete a niveles extendidos de radiación UV especialmente en presencia de aire, experimenta un amarilleamiento rápido y una fragilización gradual. El mecanismo de fotolisis de PS en el estado sólido (película) depende de la movilidad de los radicales libres en la matriz de polímero y su recombinación biomolecular. Los radicales de hidrógeno libre difunden muy fácilmente a través de la matriz de polímero y se combinan en pares o extraen átomos de hidrógeno de moléculas de polímero. Los radicales fenilo tienen movilidad limitada. Pueden extraer hidrógeno de los alrededores cercanos o combinarse con un radical de polímero o con radicales hidrógeno.

El uso de plásticos en aplicaciones de construcción es popular en el mundo en desarrollo debido al bajo coste y la facilidad de uso de los componentes plásticos comparados con metal, vidrio, mortero, madera y otros materiales convencionales. Los plásticos se usan en otros productos tal como muebles de exterior, aparejos de pesca, y embarcaciones marinas, que también se usan rutinariamente en exteriores. La radiación solar que alcanza la superficie de la tierra se caracteriza por longitudes de onda desde aproximadamente 295 hasta 2500 nm. La radiación solar clasificada como UV-B (280-315 nm) tiene una energía de 426-380 KJ mol-1. Afortunadamente, la parte más energética de UV-B, 280-295 nm se filtra por la estratosfera y no alcanza la superficie de la tierra, UV-A (315-400 nm), tiene energía entre 389 y 300 KJ mol-1 y es menos dañina para materiales orgánicos que UV-B. Visible (400-760 nm). Si la degradación fotoinducida se inicia en el interior del polímero, entonces todas las longitudes de onda se pueden utilizar para influir la degradación rápida.

La fotodegradación es degradación de una molécula fotodegradable causada por la absorción de fotones, en particular esas longitudes de onda encontradas en la luz solar, tal como radiación infrarroja, luz visible, y luz ultravioleta. Sin embargo, otras formas de radiación electromagnética pueden producir fotodegradación. La fotodegradación incluye fotodisociación, la rotura de moléculas en trozos más pequeños por fotones. También incluye el cambio de la forma de una molécula para hacerla irreversiblemente alterada, tal como la desnaturalización de proteínas, y la adición de otros átomos o moléculas. Una reacción de fotodegradación común es oxidación. La fotodegradación en el medio ambiente es parte del proceso por el que el ámbar gris se desarrolla a partir de su precursor graso. La degradación de polímeros inducida por luz, o fotodegradación, incluye los cambios físicos y químicos causados por la irradiación de polímeros con luz ultravioleta o visible. Con el fin de ser eficaz, la luz debe ser absorbida por el sustrato (sistema

polimérico). Por tanto, la existencia de grupos cromóforos en las macromoléculas es un prerrequisito para la iniciación de cualquier reacción fotoquímica.

Cetonas, quininas y peróxidos son iniciadores para diferentes reacciones de degradación o modificación química que se producen en compuestos orgánicos. También absorben luz hasta aproximadamente 380 nm, lo que produce su excitación o corte a radicales. Se puede iniciar la degradación de polímeros u otra transformación por extracción de un átomo de hidrógeno de una macromolécula (PH) y la formación de radical alquilo del polímero (P.). La influencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular tal como benzofenona (BPh), antraquinona (AQ) y peróxido de bencilo (BPo) en los fotoprocesos de poliestireno se ha estudiado. Los resultados indican que los aditivos aceleran y aumentan la fotodegradación y fotooxidación de poliestireno. La fotodegradación se puede producir en ausencia de oxígeno (rotura de cadena o entrecruzamiento) y degradación en presencia de oxígeno (fotooxidativa). El proceso de degradación fotooxidativa está inducido por radiación UV y otros catalizadores (o ambos) y puede acelerarse a temperaturas elevadas. La fotodegradación de poliestireno (por ejemplo, fragilización y cambio de color) puede tener lugar tras irradiación con una porción de luz UV que está contenida en la luz solar.

Los quelatos de níquel son extintores muy eficaces del estado triplete de grupos carbonilo en poliolefinas. Estos quelatos se han ensayado para fotoestabilización de poliisobutileno, polibutadieno Lala y Rabek (1980), poliestireno George (1974), PVC, poli (2,6-dimetil-1,4-fenilóxido) y poliuretanos. (Chandra 1983; Osawa et al. 1979).

Los quelatos de níquel pueden fotoestabilizar un polímero por uno o más de los siguientes mecanismos.

(i) Extinción del estado excitado de grupos carbonilo (cetonas) mediante transferencia de energía.
(ii) Extinción del oxígeno singlete (1O2)
(iii) Descomposición del radical hidroperóxido (OOH), a especies inactivas no radical.

Estos compuestos operan reaccionando directamente con hidroperóxido polimérico (ROOH). La descomposición de hidroperóxido en el polímero a derivados no radicales se demostró primero por Carlsson y Wiles (1974). Muchos complejos metálicos de ligandos que contienen azufre tal como dialquiltiocarbonato y dialquiltiofosfato no solo descomponen hidróxido en película de PE sino también son eficaces en estabilización de UV (como absorbedores de UV y extintores del estado excitado).

Casi todos los polímeros sintéticos requieren estabilización frente a efectos medioambientales adversos. Es necesario encontrar un medio para reducir o prevenir el daño inducido por componentes medioambientales tal como calor, luz u oxígeno. La investigación en la degradación y envejecimiento de polímeros es extremadamente intensa y se sintetizan nuevos materiales con una duración preprogramada. Hay muchas maneras posibles de degradación de polímeros: termólisis, oxidación térmica, fotolisis, fotooxidación, radiolisis, etc. Con el fin de aumentar la duración de un material polimérico particular, dos aspectos de la degradación son de importancia particular: condiciones de almacenamiento, y adición de estabilizantes apropiados. Un conocimiento profundo de los mecanismos de degradación es necesario para alcanzar el fin.

El término degradación de macromoléculas indica todos los procesos que llevan a un declive de las propiedades del polímero. Puede implicar eventualmente procesos físicos, tal como recristalización de polímero, o desnaturalización de estructuras de proteínas. Los procesos químicos relacionados con la degradación pueden llevar a una reducción de la masa molar media debido a escisión de enlaces de cadenas macromoleculares o a un aumento de la masa molar debido a entrecruzamiento que hace el polímero insoluble. Una amplia variedad de polímeros de alto peso molecular sintéticos y naturales absorben radiación ultravioleta solar y experimentan reacciones fotolíticas, fotooxidativas y termooxidativas que producen la degradación del material.

En los últimos años, el uso de materiales poliméricos ha aumentado rápidamente, pero está bien establecido que la rápida fotodegradación de estos materiales es posible cuando se exponen a condiciones ambientales naturales (Guillet 1985; Hamid 2000; Rabek 1996; Bottino et al. 2003). Esto es un problema serio, con implicaciones económicas y medioambientales y por tanto un gran esfuerzo se centra en entender los cambios que se producen a nivel molecular y la cinética de degradación. Siguiendo diferentes rutas, la radiación UV causa una degradación fotooxidativa que produce rotura de cadenas de polímero, produce radical y reduce el peso molecular, causando deterioro de propiedades mecánicas y produciendo materiales inútiles, después de un tiempo impredecible (Bottino et al. 2003; Gardella 1988). El daño por radiación UV es comúnmente la principal razón para la descoloración de los tintes y pigmentos, erosión, amarilleamiento de los plásticos, pérdida de brillo y propiedades mecánicas (agrietamiento), piel quemada por el sol, cáncer de piel, y otros problemas asociados con la luz UV. La mayoría de los polímeros comunes usados en tales aplicaciones contienen fotoestabilizadores para reducir el daño por fotones y para asegurar duraciones aceptables en condiciones de exposición en el exterior; sin estos aditivos, la degradación inducida por UV puede seguir incontrolada.

Corte de polímeros biológicos

Un reactivo activado por luz que se puede unir a moléculas de proteína y después cortarlas cuando se irradia por una luz de 344 nm podría ofrecer a los microbiólogos una herramienta versátil para explorar la estructura y comportamiento

de proteínas. Los científicos podrían usar esta herramienta para secuenciar y manipular proteínas, controlando el efecto de tipo tijera del reactivo con precisión, en parte porque el reactivo se puede activar selectivamente y en parte porque la molécula se unirá solo en sitios específicos en la proteína.

El reactivo fue diseñado y estudiado por investigadores en la Universidad de Connecticut en colaboración con Glaxo Wellcome en Research Triangle, N.C. y la Universidad de Columbia en Nueva York. “Hasta ahora hemos examinado varias longitudes de onda de 310 a 380 nm, y la eficacia del corte varía. La molécula absorbe la luz muy fuertemente a la longitud de onda [de 344 nm]”, dijo Challa V. Kumar, un profesor asociado de química en la Universidad de Connecticut.

La molécula diseñada, N-(fenilalanina)-4-(1-pireno)butiramida, o Py-Phe, se une en sitios específicos. La parte pireno es hidrofóbica, y la parte carboxilo de fenilalanina es hidrofílica, así que Py-Phe se unirá en una proteína solo donde un sitio hidrofóbico está adyacente a uno hidrofílico.

Aplicaciones genéticas

Químicos y biólogos especulan que la molécula se puede usar como un reactivo general para cortar proteínas, lo que la haría útil para estudios moleculares de proteínas y péptidos. Los investigadores han mostrado que una molécula de Py-Phe se puede unir a las proteínas lisozima y albúmina y cortarlas limpiamente en dos. “Muchas técnicas pueden cortar una proteína con enzimas térmicamente”, dijo Miguel Garcia Garibay, profesor asociado de química en UCLA. Pero tales métodos no hacen distinción entre sucesos, de modo que son solo adecuados para estudiar material en estado estacionario. “Esta técnica se puede activar de forma precisa, de modo que tiene aplicaciones en genética para estudiar procesos de interacción [molecular] en un periodo de tiempo definido”, dijo Garibay.

Kumar espera empezar ensayos en estreptavidina, colesterol oxidasa y otras proteínas clave implicadas en estados de enfermedad humanos. “Si podemos fotodestruir selectivamente proteínas clave, entonces podemos atacar células cancerosas o patógenos específicos”, dijo.

Para activar las tijeras de proteína, los investigadores usaron una lámpara y un monocromador. La luz sube el radical Py-Phe a un estado excitado, iniciando una secuencia de reacciones moleculares que cortan el enlace peptídico.

Varios ejemplos de tales materiales poliméricos pretendidos en la presente invención se proporcionan a modo de ilustración y no una inclusión completa del ámbito de la presente invención. Estos ejemplos incluyen adhesivos, cebadores, poli-dAdT, ADN y cauchos entrecruzados para nombrar unos pocos.

Adhesivos (Grupos 1, 2, 3 & 4)

Un aspecto de la presente divulgación se refiere a aditivos especiales que se van a embeber en adhesivos estándar o de especialidad, por lo cual la formulación resultante se puede curar usando métodos de curado estándar (incluyendo luz UV, calor, rayos X, haz de electrones y químicas reactivas de parte A:parte B de la estequiometría apropiada); y, posteriormente, el adhesivo curado se puede romper desde dentro del espesor del adhesivo aplicando una energía espacial con propiedad de penetrar profundamente (tal como rayos X y haz de electrones), que puede interaccionar con el adhesivo especial y producir que disgregación estructural del adhesivo especial a través de diferentes rutas incluyendo, pero no limitadas (el deterioro de las cadenas poliméricas, la inducción de pesos moleculares menores, la escisión de ciertos enlaces moleculares, la reducción de densidad de entrecruzamiento, o la rotura de los entrecruzamientos). Como tal, el adhesivo especial según las formas de realización de la presente invención se deshace y los montajes (o submontajes) que estaban unidos se pueden separar. La recuperación de los montajes y submontajes se puede hacer con mayor rendimiento comparado con otros métodos facilitando de esta manera cualquier etapa de reciclado posterior. Al menos una parte necesita tener el adhesivo especial para unir 2 montajes o submontajes diferentes.

Ciertas formas de realización de la presente invención se pueden practicar preferiblemente usando adhesivos estándar (comercialmente disponibles) o usando los adhesivos de especialidad esbozados en los siguientes cuatro grupos:

Grupo 1:

Se pueden usar adhesivos poliméricos comercialmente disponibles incluyendo, pero no limitados a, adhesivos de 2 partes, adhesivos curables por UV y adhesivos térmicamente curables, según la presente invención añadiendo un aditivo especial (preferiblemente en forma de polvo). El aditivo se puede añadir en porcentaje en peso en el intervalo del 1 % al 30 %. El adhesivo comercialmente disponible se cura después usando los métodos de curado recomendados. El montaje (o submontajes) de 2 partes que se ha unido usando el adhesivo comercialmente disponible pasa por su vida funcional (que puede ser 5 años para una carcasa de inyección de tinta). Después de que se acabe la vida funcional y se necesite reciclar la parte entonces el montaje o submontaje se expone a rayos X donde los aditivos especiales embebidos en el adhesivo absorben la energía de los rayos X y emite energía UV adecuada para romper enlaces del adhesivo curable y hacer el proceso de desmontaje más fácil y bajo demanda. Las varias partes separadas (montajes o submontajes separados) se pueden reciclar. La figura 1 muestra una representación gráfica

de este tipo de montaje en donde las partes A (10) y B (20) se unen usando adhesivo comercialmente disponible que contiene el aditivo especial capaz de modular radiación que penetra profundamente (31).

Grupo 2:

Se pueden usar adhesivos poliméricos comercialmente disponibles (de varios tipos) incluyendo adhesivos de 2 partes, adhesivos curables por UV y adhesivos térmicamente curables, según la presente invención modificando ciertos enlaces en el adhesivo y cadena poliméricos y añadiendo un aditivo especial (preferiblemente un agente de modulación de energía, y preferiblemente en forma de polvo). El aditivo se puede añadir en porcentaje en peso o molar en el intervalo del 1 % al 30 %. El adhesivo comercialmente disponible se cura después usando el método de curado recomendado. El montaje (o submontajes) de 2 partes que se ha unido usando el adhesivo comercialmente disponible pasa por su vida funcional. Después de que se acabe la vida funcional y se necesite reciclar la parte entonces el montaje o submontaje se expone a rayos X donde el aditivo especial absorbe la energía de los rayos X y emite energía UV adecuada para romper enlaces del adhesivo curable para hacer el proceso de desmontaje más fácil y bajo demanda. La figura 2 muestra una representación gráfica de este tipo de montaje en donde las partes A (10) y B (20) se unen usando adhesivo comercialmente disponible que incluye la modificación de ciertos enlaces y que contiene aditivos especiales capaces de modular la radiación que penetra profundamente para la disgregación estructural del adhesivo (32).

Grupo 3:

Los adhesivos poliméricos curables por UV (de varios tipos) que se pueden curar usando una primera energía de iniciación que interaccionan con un primer aditivo que modula la primera luz de energía de iniciación a luz UV adecuada para activar el fotoiniciador que cataliza el curado del adhesivo polimérico y añadiendo un aditivo especial (preferiblemente un agente de modulación de energía, y preferiblemente en forma de polvo). El aditivo se puede añadir en porcentaje en peso o molar en el intervalo del 1 % al 30 %. El adhesivo se cura después usando el curado recomendado usando la primera energía de iniciación. El montaje (o submontaje) de 2 partes que se ha unido usando el adhesivo comercialmente disponible pasa por su vida funcional. Después de que se acabe la vida funcional y se necesite reciclar la parte entonces el montaje o submontaje se expone a una segunda energía de iniciación donde el aditivo especial absorbe la segunda energía de iniciación y emite energía UV adecuada para romper enlaces del adhesivo curable para hacer el proceso de desmontaje más fácil y bajo demanda. La figura 3 muestra una representación gráfica de este tipo de montaje en donde las partes A (10) y B (20) se unen usando un adhesivo que contiene aditivos capaces de modular la radiación que penetra profundamente para curar el adhesivo y que además comprende aditivos especiales capaces de modular la radiación que penetra profundamente para la disgregación estructural del adhesivo (33).

Grupo 4: (intercalar un adhesivo especial entre dos adhesivos estándar)

Se pueden usar dos adhesivos poliméricos comercialmente disponibles (de varios tipos) incluyendo adhesivos de 2 partes, adhesivos curables por UV y adhesivos térmicamente curables, según la presente invención. Un tercer adhesivo (un adhesivo que contiene el aditivo especial (preferiblemente un agente de modulación de energía y preferiblemente en forma de polvo)) se añade en la unión entre los montajes y submontajes que se van a unir. El aditivo se puede añadir en porcentaje en peso o molar en el intervalo del 1 % al 30 %. Los adhesivos comercialmente disponibles se co-curan después usando el método de curado recomendado. El montaje (o submontajes) de 2 partes que se ha unido usando el adhesivo comercialmente disponible pasa por su vida funcional. Después de que se acabe la vida funcional y se necesite reciclar la parte entonces el montaje o submontaje se expone a rayos X donde el aditivo especial absorbe la energía de los rayos X y emite energía UV adecuada para romper enlaces del adhesivo curable para hacer el proceso de desmontaje más fácil y bajo demanda. La figura 4 muestra una representación gráfica de este tipo de montaje en donde las partes A (10) y B (20) se unen usando un adhesivo que contiene aditivos que modulan una energía que penetra profundamente para la disgregación estructural del adhesivo (34), que tiene una capa de adhesivo comercialmente disponible (41 y 42) entre el adhesivo y cada una de las partes A (10) y B (20).

En el contexto de los anteriores grupos 1-4, las partes A (10) y B (20) pueden ser iguales o diferentes, y los adhesivos comercialmente disponibles (41 y 42) del grupo 4 pueden ser iguales o diferentes.

Ejemplos de aplicación:

Los cuatro grupos de adhesivos descritos se pueden usar para una amplia gama de aplicaciones tal como la unión de partes y separación de partes incluyendo:

sustratos deformables unidos a otros sustratos deformables incluyendo caucho a caucho;
sustratos deformables unidos a sustratos sólidos tal como caucho a metal, un semiconductor IC a un sustrato flexible;
sustratos sólidos a sustratos sólidos tal como silicio a FR4 o sustratos compuestos a otro sustrato compuesto.

Cebadores:

Un aspecto de la presente invención se extiende a cebadores especiales por lo cual los cebadores especiales que se adhieren tanto al adhesivo como a las partes que se van a unir es especial en que se puede procesar usando etapas de proceso estándar con la capacidad de deshacerse (de experimentar reacciones deconstructivas) después de exponerse a rayos X. Al menos una parte necesita ser cebada en este caso (preferiblemente ambas). En estos casos ambas partes están libres de cualquier contaminación y el rendimiento de reciclaje de las partes unidas se maximiza. La figura 5 muestra una forma de realización de este aspecto de la invención en donde la parte A' (11) tiene una superficie cebada, cebada con un cebador especial (50), que se une con la parte B (20) usando un adhesivo comercialmente disponible (40). La figura 6 muestra otra forma de realización de este aspecto de la invención en donde la parte A' (11) y la parte B' (21) están ambas cebadas con cebadores especiales (51) y (52) (que pueden ser iguales o diferentes), y se unen en las superficies cebadas usando un adhesivo comercialmente disponible (40).

Digestión ácida:

Otro aspecto de la presente invención incluye el uso de digestión química asistida mientras el artículo se expone a la energía aplicada, tal como rayos X o haz de electrones. Preferiblemente, la digestión química se produce en un baño de digestión química que contiene un medio y un compuesto reactivo, en donde el compuesto reactivo interacciona con la capa intermedia entre los objetos que se van a separar, con el fin de acelerar el proceso de separación. Los compuestos reactivos adecuados incluyen, pero no están limitados a, varios compuestos ácidos y básicos reactivos con la capa intermedia. Los compuestos reactivos preferidos incluyen, pero no están limitados a, ácidos minerales tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, y ácido fosfórico; ácidos orgánicos tal como ácido fórmico y ácido acético; bases de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como hidróxidos, carbonatos, etc., de metales alcalinos o alcalinotérreos. La figura 7 es una representación gráfica de una forma de realización de la presente invención en la que una forma de realización según la figura 5 se coloca en un baño de lavado ácido (60) durante la irradiación con rayos X con el fin de acelerar la despolimerización.

Calor:

Se puede añadir calor para acelerar la cinética de varias reacciones químicas implicadas en la presente invención. Por ejemplo, si se desea, el proceso de separación se puede acelerar por la aplicación de calor al artículo que se trata. El calentamiento se puede hacer a cualquier temperatura deseada, y es preferiblemente a una temperatura desde temperatura ambiente a 200 ºC, dependiendo del medio. Además, el calentamiento se puede realizar en el artículo que se separa durante la aplicación de la energía aplicada, o el artículo se puede tanto sumergir en un baño de digestión química (tal como el lavado ácido indicado anteriormente, por ejemplo), mientras simultáneamente se calienta y aplica la energía aplicada para producir la separación. Los efectos del baño de digestión química y el calentamiento se pueden maximizar de esta manera para producir separación acelerada de los objetos que forman el artículo.

Compuestos reforzados con fibra:

Se pueden formar compuestos reforzados con fibra de diferentes tipos por un proceso de laminación con calor y presión. Los constituyentes en una capa determinada (o estrato o lámina) de los compuestos incluyen fibras, matriz, agentes acoplantes o recubrimientos, rellenos.

La matriz puede ser una matriz termoestable o termoplástica. La matriz termoestable puede incluir (a modo de ilustración) resina epoxi de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) y agente de curado dietilentriamina (DETA) con fibra que incluye fibras de carbono o fibras de vidrio.

Se pueden usar varias resinas termoplásticas en la presente invención incluyendo PEEK (Cictrex (ICI), PPS (Ryton (Philips Petroleum)), PSUL (Udel (Amoco)), PEI (Ultem (GE)), PAI (Torlon(Amoco)), PAI (Amoco), K-III (Avimid (Dupont)), LARC-TPI (Durimid (Rogers)). Se pueden usar varias resinas termoestables en la presente invención incluyendo Bismaleimida (compimide 353 (Shell Chemical Co)), PMR-15, ACTP (Thermid 600 (National Starch and Chemical Corp)).

La superposición de múltiples capas se puede hacer en varias formas como se muestra en las figuras 8A-8E, incluyendo figura 8A: unidireccional continua, figura 8B: bidireccional continua, figura 8C: unidireccional discontinua, y figura 8D: aleatoria discontinua, seguido por la figura 8E: la laminación de las varias capas, opcionalmente con la aplicación de presión y calor. La figura 9 muestra una construcción multicapa usando estratos de cebadores especiales (51, 52 y 53) entre cada dos capas adyacentes, lo que permite la recuperación de los estratos de capas separados mediante el uso de la presente invención, que no es obtenible por métodos de reciclado convencionales.

Neumáticos de caucho:

El reciclado de caucho es muy exigente. Requiere considerable aporte de energía para recuperar carbono negro y acero del neumático que el proceso no satisface viabilidad económica. La mayoría de los cauchos han experimentado entrecruzamiento de azufre para mejorar la densidad de entrecruzamiento. La vulcanización es un ejemplo de

entrecruzamiento. Presentación esquemática de dos “cadenas de polímero” (azul y verde) entrecruzadas después de la vulcanización de caucho natural con azufre (n = 0, 1, 2, 3 …).

Los fósforos se pueden usar para romper enlaces en las cadenas de caucho en virtud de su energía muy energética. Los fósforos pueden emitir UVA, UVB y UVC para fomentar la degradación del enlace débil en la red. Esta forma de realización se representa en la figura 10.

Los fósforos se pueden excitar con rayos X usando haces KV y haces MV. Los haces MV serán potentes y producirán más cascada de electrones secundaria en los fósforos que lleva a superficies más cargadas y a más creación de especies de oxígeno radicales.

Adhesivos sensibles a presión:

Los adhesivos sensibles a presión curables con UV -adhesivos líquidos y/o de fusión caliente sensibles a presión curables con UV se han usado para materiales de etiqueta, cinta y de aislamiento autoadhesivo durante varios años. Aunque solo hay una gama limitada de materias primas entrecruzables disponibles, la formulación de estos materiales ha abierto una amplia gama de nuevos adhesivos. Tradicionalmente, los adhesivos sensibles a presión de fusión caliente se formulan con una resina de poliuretano con bajo peso molecular, resinas adherentes funcionales de acrilato. Las resinas adherentes típicas permanecen de bajo peso molecular y por tanto tienen las propiedades deseadas para hacer el adhesivo PSA. La fracción acrilato puede participar en el entrecruzamiento inducido por UV del oligómero de cadena corta que produce la pérdida de sus características PSA y permite que el material se retire.

Muchos factores de formulación pueden influir el rendimiento de adhesivos sensibles a presión (PSA) curables por UV. Varios fundamentos del material básicos se deben considerar, incluyendo reología del polímero, peso molecular funcionalidad y densidad de entrecruzamiento. La mayoría de los sistemas PSA curables con UV se basan en sistemas líquidos de curado con radicales libres, por tanto, el énfasis estará en esta tecnología.

Fundamentos de materiales (cómo construir un sistema polimérico):

Un entendimiento de las propiedades materiales fundamentales generales requeridas de los PSA y, específicamente, PSA curables con UV proporcionará al formulador las herramientas requeridas para minimizar enfoques de ensayo y error y acelerar el tiempo de desarrollo. Las propiedades materiales fundamentales más importantes para aplicaciones de PSA son:

- Reología
- Peso molecular
- Funcionalidad

La reología es el estudio del cambio en forma y flujo de una materia. En general se aplica a materiales viscoelásticos. Las propiedades reológicas del adhesivo sin curar son importantes con respecto a la aplicación y recubrimiento. Sin embargo, también son importante en el estado curado, ya que deben ser capaces de un grado de flujo para proporcionar humectación y adherencia, con todo tener suficiente resistencia a tensión para proporcionar alta potencia adhesiva. Las propiedades reológicas correctas para un PSA requieren un equilibrio cuidadoso de estas propiedades. Para contrarrestar el flujo viscoso, los PSA se basan en polímero de caucho de peso molecular muy alto. Estos polímeros dependen del entrelazamiento de moléculas para restringir el flujo. Cuando se requieren alta potencia, resistencia al calor y resistencia química, los entrelazamientos mismos no son suficientes para restringir el flujo debido a tensión de servicio. En estos casos, las moléculas se entrecruzan químicamente para proporcionar una estructura de red tridimensional. Esta es la función de los mecanismos de curado por UV. En los PSA, la densidad de entrecruzamiento o el peso molecular entre entrecruzamientos proporciona una medida del equilibrio que se puede alcanzar entre fuerza de retención y flujo viscoso. Esta densidad de entrecruzamiento también se puede medir mediante la temperatura de transición vítrea del adhesivo. Cuanto mayor sea la temperatura de transición vítrea (Tg) para un adhesivo específico, mayor la densidad de entrecruzamiento o menor el peso molecular entre entrecruzamientos. La funcionalidad desempeña un papel importante en determinar la densidad de entrecruzamiento. La funcionalidad de un polímero es el número de sitios reactivos contenidos en la molécula de polímero. Los sitios reactivos son los puntos de conexión para que tenga lugar el entrecruzamiento. Por tanto, cuanto mayor sea la funcionalidad, mayor la densidad de entrecruzamiento, manteniendo otros factores constantes. La discusión anterior considera el polímero base en la formulación de PSA que se cura por UV. Con el fin de modificar más el sistema para proporcionar la variedad de propiedades requeridas para un adhesivo práctico, también se requieren muchos aditivos y modificadores. Por tanto, el formulador de adhesivos tiene muchas herramientas a su disposición. De hecho, hay más herramientas que en formulación PSA convencional, debido principalmente al efecto de la dosis de UV y posible inhibición de oxígeno en la densidad de entrecruzamiento.

El PSA curable por UV líquido convencional está compuesto de cuatro componentes esenciales: oligómeros, monómeros, fotoiniciador y aditivos. La amplia elección de materias primas disponibles permite la máxima libertad para alcanzar las propiedades deseadas. Con adhesivos convencionales, las propiedades de rendimiento finales se alcanzan durante del proceso de polimerización de la resina en un reactor. Con tecnología UV, la polimerización tiene

lugar durante el proceso de curado. En efecto, los adhesivos curables por radiación son una fábrica de polímero autónoma de todo tipo.

Los oligómeros determinan las propiedades globales de cualquier adhesivo entrecruzado por energía radiante. Los oligómeros son polímeros de peso molecular moderadamente bajo, la mayoría de los cuales se basan en la acrilación de diferentes estructuras. La acrilación imparte la insaturación o grupos C=C en los extremos del oligómero; esto sirve como la funcionalidad. El oligómero usado en aplicaciones de PSA es en general un polímero elastomérico multifuncional, tal como acrilatos de uretano alifáticos. Los oligómeros proporcionan mucho de la resistencia a la cizalla en la formulación de la PSA UV. Sin embargo, la selección del oligómero también afectará propiedades más viscosas, tal como adhesividad y resistencia al pelado. Los altos pesos moleculares y temperaturas de transición vítrea en general están bien por debajo de temperatura ambiente para permitir que el oligómero ofrezca propiedades elásticas a temperatura ambiente. Esto proporciona la viscoelasticidad requerida para buena adhesividad y adhesión. Otros factores que están afectados por la elección del oligómero incluyen: reactividad, resistencia al deslizamiento, resistencia al calor y química, y retención del color. Por supuesto, el coste también es un factor importante ya que los oligómeros con frecuencia tienen la mayor concentración en peso en una formulación adhesiva.

En la familia de acrilatos, hay varios posibles oligómeros de curado con UV que se pueden usar en formulaciones PSA. Cada uno de estos tiene ciertas ventajas y desventajas. Los acrilatos epoxi son uno de los oligómeros dominantes en el mercado de recubrimientos curables por radiación. En la mayoría de los casos, los acrilatos epoxi no tienen ningún grupo epoxi libre que quede de su síntesis, pero reaccionan a través de su insaturación.

Los acrilatos de uretano se producen al hacer reaccionar poliisocianatos con acrilatos de hidroxil alquilo, habitualmente junto con compuestos hidroxilo, para producir el conjunto deseado de propiedades. Los acrilatos de uretano son los más caros de los acrilatos. Hay muchos tipos diferentes de oligómeros de acrilato de uretano que presentan variaciones en los siguientes parámetros.

Una variedad de acrilatos de poliéster está disponible, lo que permite una gama de propiedades. En general son resinas de baja viscosidad que no requieren diluyentes reactivos. Los acrilatos de poliéster proporcionan propiedades de rendimiento entre las de los acrilatos de uretano y acrilatos epoxi. Una desventaja de algunos tipos de acrilato de poliéster es su irritabilidad. Esto es particularmente cierto para resinas de bajo peso molecular, muy reactivas.

Los acrilatos de poliéster varían en funcionalidad, esqueleto químico y peso molecular. La influencia de la funcionalidad es similar a la de los acrilatos de uretano. El esqueleto químico tiene una gran influencia en propiedades tales como reactividad, estabilidad de color, dureza, reactividad, etc. Típicamente, cuanto mayor sea el peso molecular, mayor la flexibilidad y viscosidad y menor la reactividad.

Los acrilatos de poliéter tienen la menor viscosidad de las resinas de acrilato y típicamente se usan con muy poco monómero o diluyentes reactivos. En general tienen alta flexibilidad, pero resistencia al agua y química relativamente mala. Para superar estos inconvenientes, los acrilatos de poliéter se usan en su mayoría en combinaciones con otros oligómeros o monómeros. Una propiedad interesante de algunos acrilatos de poliéter es que son compatibles con agua y se pueden usar en sistemas diluibles en agua.

Los acrilatos acrílicos, como los acrilatos de uretano, tienen una química muy versátil, y hay muchas variaciones disponibles para el formulador. Estas resinas con frecuencia se usan debido a su buena adhesión a sustratos difíciles, tal como plásticos de baja energía de superficie.

Los oligómeros misceláneos en general son productos de especialidad que típicamente comprenden acrilatos de melamina, acrilatos de silicona, etc. Otros tipos de resinas curables por radiación incluyen poliésteres insaturados disueltos en estireno o acrílicos. Más recientemente, han aparecido en el mercado resinas de poliéster en forma de mezclas de éter de vinilo no acrílico.

Los monómeros se usan principalmente para disminuir la viscosidad del material sin curar y para facilitar la aplicación. Sin embargo, también se usan para hacer ajustes de la formulación, tal como humectación de superficie mejorada, nivelación, y propiedades físicas. Puesto que la mayoría de los oligómeros son demasiado viscosos para ser aplicados con equipo de recubrimiento convencional, la mayoría de las formulaciones curadas por radiación se diluyen a una viscosidad de 100-10.000 cps añadiendo un monómero de bajo peso molecular.

Hay principalmente dos tipos de monómeros: monofuncional, que se usan principalmente como un diluyente; y multifuncional, que se puede usar como un diluyente y un entrecruzador. Los monómeros multifuncionales pueden ser di-, tri-, y polifuncionales. Cuanto mayor sea la funcionalidad, mayor el potencial de entrecruzamiento del monómero. De esta manera, los monómeros funcionales se pueden usar para ajustar propiedades del adhesivo final, así como para reducir la viscosidad.

La química de monómeros también tiene una influencia en el proceso de polimerización y propiedades físicas del adhesivo final. Aumentar la funcionalidad del monómero produce mayor velocidad de curación, mayor Tg, mayor densidad de entrecruzamiento, mayor resistencia a la cizalla, y mayor resistencia química y térmica, pero menor

flexibilidad y menor conversión. En general se requiere un equilibrio entre potencia adhesiva y rigidez. Los adhesivos rígidos tienen mayor resistencia a la cizalla y resistencia química/térmica, pero muestran baja resistencia al pelado. Los adhesivos más flexibles tienen alta resistencia al pelado y de impacto y mejor adhesión a sustratos plásticos, pero no tienen la resistencia al calor y química de sus homólogos entrecruzados más densamente (más rígidos).

El monómero usado como un diluyente reactivo en una resina curable con UV desempeña un papel clave: afecta tanto a la velocidad de curado como al grado de polimerización, así como a las propiedades del producto final. Un aumento en la funcionalidad de monómero en general acelera el proceso de curado, pero a costa de la conversión de monómero global. La mala conversión produce un polímero entrecruzado, que contiene una cantidad sustancial de insaturación residual. Como resultado de la densidad de entrecruzamiento aumentada, los adhesivos de UV se vuelven más rígidos y más resistentes a sustancias químicas, temperaturas y abrasión. Sin embargo, se vuelven menos flexibles y menos resistentes a impacto y oscilación térmica.

El efecto del monómero en la temperatura de transición vítrea (que es un resultado de la densidad de entrecruzamiento) es una herramienta importante para el formulador ya que las propiedades mecánicas de los adhesivos están muy influidas por la Tg. Si la Tg del adhesivo está por debajo de la temperatura de servicio esperada, el adhesivo en general muestra alguna de las siguientes propiedades.

- Flexible con un alto grado de elongación
- Alta resistencia al pelado e impacto
- Buena resistencia a la oscilación térmica
- Alto coeficiente de expansión térmica (muy adecuado para sustratos plásticos)
- Alto grado de deslizamiento cuando se expone a tensión constante
- Mala resistencia de bloqueo (pegajoso)
- Alta absorción de humedad
- Buena resistencia química y a la temperatura

Por otra parte, si la Tg está por encima de la temperatura de servicio esperada, entonces el adhesivo habitualmente se puede caracterizar como que muestra alguna de las siguientes cualidades:

- Rígido y a algún grado frágil
- Baja resistencia al impacto y pelado
- Propenso a la propagación de grietas
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Mala resistencia a oscilación térmica
- Alta resistencia a la cizalla
- Baja absorción de agua e hinchamiento, y altas propiedades de barrera contra sustancias químicas y agua
- Alta resistencia a la temperatura y química

La gama de monómeros reactivos curables con radiación ofrecido hoy es casi inmanejable. Los formuladores que han proporcionado rendimiento de producto óptimo al mejor coste están algunas veces abrumados por la amplia gama de elecciones. Puesto que hay tantos monómeros disponibles, es importante tener en cuenta algunas orientaciones generales. Hay cuatro parámetros principales que contribuyen a las características del monómero: funcionalidad, esqueleto químico, estructura química y peso molecular.

El tipo y peso molecular de la cadena del esqueleto en un monómero se puede variar para proporcionar menor irritación de la piel, mejor flexibilidad, y velocidades de curado más rápidas. Los monómeros también se pueden adaptar para aplicaciones dispersable en agua, que fomentan la adhesión y dispensadoras de pigmento. Además de proporcionar las funciones indicadas anteriormente, los monómeros se podrían usar como un intermedio químico para producir copolímeros que aumentan las propiedades de rendimiento.

Fotoiniciadores

Los fotoiniciadores absorben luz y son responsables de la producción de radicales libres. Los radicales libres de alta energía inducen entrecruzamiento entre los sitios de insaturación del monómero, oligómeros y polímeros. Posiblemente, el aditivo más importante es un fotoiniciador para adhesivos curados con UV. Los fotoiniciadores no son necesarios para sistemas curados por haz electrónico porque los electrones mismos son capaces de iniciar entrecruzamiento en virtud de su mayor energía. Un fotoiniciador típico para un sistema acrílico curable con UV se basa en un compuesto ceto aromático. Con frecuencia se emplea más de un fotoiniciador para proporcionar curado con una fuente de radiación específica. El paquete fotoiniciador también necesitaría ser optimizado para un espesor de adhesivo y dosis de UV determinados.

El fotoiniciador determina no solo cómo, sino dónde se producirá el curado. Un fotoiniciador de alta superficie de curado, por ejemplo, tiende a aumentar las propiedades de cizalla mientras destruye la adhesividad del sistema. Un

buen producto de curado acabado puede dejar la superficie muy pegajosa, pero mostrar mala fuerza cohesiva debido al hecho de que las superficies no están bien entrecruzadas.

Convencionalmente, el curado con UV requiere que el adhesivo tenga que ser transparente a la luz UV con el fin de ser curado. Los adhesivos rellenados o pigmentados pueden plantear un desafío de curado. Otra desventaja es que normalmente se requiere un sustrato transparente, y se puede alcanzar una profundidad de curado limitada. Estas desventajas en general se han superado mediante el desarrollo de sistemas adhesivos de curado dual. En estos sistemas, dos mecanismos de curado independientes se incorporan en una única formulación. Los adhesivos se pueden curar primero a un estado químicamente estable por radiación UV y después avanzar a un curado completo por un segundo medio tal como curado térmico.

Otros aditivos

Los aditivos más comunes en todas las resinas curadas con UV son estabilizantes, que previenen la gelificación en almacenamiento y curado prematuro debido a los bajos niveles de exposición a la luz. Los pigmentos de color, tintes, desespumantes, promotores de adhesión, agentes aplanantes, agentes humectantes y ayudas de deslizamiento son ejemplos de otros aditivos. Los agentes adherentes se requieren en adhesivos curados por radiación sensibles a presión para mejorar la naturaleza pegajosa y sensible a presión o “pegajosidad” del adhesivo. Tradicionalmente, estas formulaciones han incluido agentes adherentes que consisten en ésteres de colofonia sólidos de resinas de hidrocarburos de C-5 y C-9.

Sin embargo, los agentes adherentes sólidos son difíciles de incorporar en oligómeros y monómeros curables con UV sin el uso de un solvente y/o calor. Esto con frecuencia es un proceso largo y caro. Se han desarrollado nuevos oligómeros de baja viscosidad que se dice proporcionan excelentes propiedades de adhesividad sin la necesidad de un aditivo de resina sólido.

Los materiales adhesivos típicamente se dispensan como un fluido tixotrópico en localizaciones precisas, y después de colocar todas las partes, el montaje entero se calienta a una temperatura necesaria para polimerizar los monómeros o entrecruzar resinas. La adhesión de dos objetos se hace añadiendo el material adhesivo en la interfaz de dos objetos que se van a unir. La potencial eliminación de la adición de una tercera capa (el adhesivo en este caso) sería de grandes beneficios. La herramienta usada para dispensar un adhesivo se elimina y la etapa requerida para curar el adhesivo con calor también se sustituye lo que ahorra tiempo de ciclo global.

Según evolucionan los métodos de montaje modernos y más etapas de proceso se simplifican para etapas de proceso más eficaces y más verticalmente integradas para maximizar la utilización de herramientas de montaje, el presupuesto térmico permisible y tiempo de ciclo de proceso durante el montaje sigue disminuyendo. La fabricación más rápida y mejores rendimientos son siempre de grandes beneficios para los fabricantes.

La clara limitación de los fotoiniciadores convencionales es la necesidad de tener acceso de línea de visión directa a una fuente de luz adecuada. La clara limitación de adhesivos térmicamente activados convencionales es la mala conductividad térmica inherente de los materiales que se van a unir que produce un tiempo de proceso largo. La soldadura directa de dos interfaces sería muy deseable.

Además, los montajes usados para varios productos comerciales son relativamente pequeños. Mientras el haz de electrones puede administrar una fuente de radiación deseable, el haz de electrones no es compacto y es más aplicable a factores de forma grandes (tal es el caso de un proceso de red amplia, por ejemplo). La energía de rayos X se administra a través de un conjunto más compacto de equipo y se puede integrar en varias herramientas para una utilización de herramientas más eficaz. En la presente invención, se discute un método de unión que está verticalmente integrado.

Aditivos especiales de la presente invención: partículas moduladoras de luz, que pueden contener recubrimientos:

Las partículas moduladoras de luz se refieren a cualquier material que puede absorber rayos X y emitir otra longitud de onda preferiblemente en el UV (que es una luz fotocatalítica). A modo de ejemplos las partículas mediadoras de luz pueden incluir (fósforos, puntos cuánticos y centelleadores, diamantes con centros y densidades de defectos adecuados). Todas estas partículas se denominarán fósforos de forma intercambiable y por tanto los ejemplos dados a modo de preparaciones son aplicables a puntos cuánticos, diamantes y centelleadores.

Las varias partículas de medios moduladores de luz (fósforos) se recubrieron usando PMMA. La figura 11A es una representación gráfica de un fósforo sin recubrir y un fósforo recubierto. El proceso se realizó primero disolviendo PMMA en acetona y después girando los fósforos con la solución en un molino de bolas usando circonia de 5 mm como las bolas de molido y mezclado. La solución después se recupera y después se seca. Tras la evaporación de acetona las partículas se dejaron con un recubrimiento en superficie de PMMA, como se muestra en la figura 11B. Si fósforos de diferentes tipos se someten a recubrimiento en un molino de bolas simultáneamente, el resultado es un número de polvos de tipo mixto que están individualmente recubiertos cuando se usa molido con bolas, como se

muestra en la figura 11C. El espesor del recubrimiento se puede estimar del área de superficie de las partículas y la concentración de PMMA o de etilcelulosa que se disuelve en un diluyente.

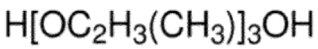
Además, el recubrimiento de PMMA o etilcelulosa puede incluir algunas de las químicas de peróxidos orgánicos deseables. Estas químicas se pueden añadir en formas líquidas y se pueden girar en un recipiente en el molino de bolas en acetona. Tras secar el solvente, el recubrimiento de PMMA o etilcelulosa se dopa con la química de peróxido orgánico, que se representa en la figura 11D. Como un ejemplo, se puede añadir peróxido de dicumilo al 1 % en peso en la tabla previa.

Si las partículas no están dispersadas por completo entonces un agregado de los fósforos se recubre con la resina de PMMA, como se representa en la figura 11E.

Además, si se usan fósforos de diferentes tipos entonces un agregado de diferente fósforo se puede recubrir usando PMMA, como se representa en la figura 12A, o recubrir e impartir con química de peróxido, como se representa en la figura 12B. El peso molecular del PMMA usado puede variar, y su selección está dentro de las capacidades de un experto en la materia.

Al añadir el porcentaje en peso en la mezcla a niveles suficientemente altos por encima de 0,03 g por 1 g de fósforos, el recubrimiento ya no forma una fase discontinua donde partículas individuales se recubren; sino, más bien, las partículas empiezan a formar un cuello y conectarse lateralmente que culmina en la formación de una película. A una proporción del 5 por ciento en peso o mayor, la estricción de partículas permite la formación de una película. La película se obtiene cogiendo la suspensión y usando una cuchilla desbastadora. La película adaptable se puede estirar usando una cuchilla de 1 mill a 8 mill, como se muestra en la figura 13A, proporcionando una película adaptable recubierta de fósforo representada en una vista cenital en la figura 13B. Se puede usar una troqueladora para obtener varias geometrías cortadas de la película adaptable cargada con fósforo como se muestra en la figura 13C. La película adaptable resultante, o sus formas troqueladas, pueden acomodar estiramiento y mantener su forma a través de interfaces complejas, como se muestra en la figura 13D.

Además, la preparación de la película se puede hacer usando plastificantes en la mezcla antes de moldear. Aproximadamente del 2 % al 5 % en peso es un intervalo deseable. Los plastificantes con temperaturas del punto de fusión por encima de temperatura ambiente permanecen embebidos en la película y hacen la superficie de la película pegajosa. Esto es deseable en el caso de que la película se vaya a usar entre dos objetos que se van a adherir. Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen tripropilenglicol. La adición de una pequeña cantidad de tripropilenglicol en la película (aproximadamente el 2 % en peso de sólidos) y la colocación de la película en la interfaz entre dos objetos permite un buen transporte de material entre los objetos y fomenta la unión. Tripropilenglicol excesivo prohibiría la adhesión.



Tripropilenglicol

Haces MV frente a KV

La presente invención proporciona un método para separar objetos contenidos en un artículo en una interfaz entre los objetos, en donde los objetos están unidos en la interfaz mediante una capa intermedia, que comprende aplicar energía de una fuente de radiación, en donde la energía es suficiente para producir destrucción de enlaces en la capa intermedia; y separar los dos objetos uno de otro. El método inventivo se define como se expone en las reivindicaciones. En esta forma de realización particular, la capa intermedia es una capa adhesiva usada para unir los objetos, en donde la capa adhesiva está formada de una composición adhesiva curable que comprende uno o más monómeros curables y uno o más agentes de modulación de energía. La capa adhesiva se forma aplicando una energía aplicada a la composición adhesiva curable, en donde el uno o más agentes de modulación de energía convierten la energía aplicada a una energía de iniciación que inicia la polimerización del uno o más monómeros y por tanto produce el curado de la composición adhesiva curable. En una forma de realización preferida, la energía aplicada es una primera radiación ionizante, más preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en rayos X, rayos gamma, y haces de electrones, lo más preferiblemente rayos X. En una forma de realización más preferida, los rayos X usados como la energía aplicada para curar la capa adhesiva curable tienen una energía de 1 kV a 250 kV.

En la porción de separación de esta forma de realización, el uno o más agentes de modulación de energía se usan para convertir una energía externamente aplicada a una energía suficiente para producir destrucción de enlaces en la capa adhesiva previamente formada. En una forma de realización preferida, la energía externamente aplicada es una segunda radiación ionizante, más preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en rayos X, rayos gamma, y haces de electrones, lo más preferiblemente rayos X. En una forma de realización más preferida, la segunda radiación ionizante usada en la porción de separación de la forma de realización tiene una energía de 1 MV o mayor, más preferiblemente, rayos X que tienen una energía de 1 MV o mayor.

Alternativamente, más que usar baja energía (en el orden de kV) para curar y alta energía (en el orden de MV) para despolimerizar, también es posible usar una baja dosis y/o menor tasa de dosis de energía para curar, con una dosis mayor y/o mayor tasa de dosis para producir despolimerización.

Energías de iniciación

Haces KV frente a MV frente a haces de electrones

Se enumeran a continuación la longitud de onda, frecuencia y límites de energía aproximados de varias regiones del espectro electromagnético.

	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Radio	$> 1 \times 10^{-1}$	$< 3 \times 10^{9}$	$< 2 \times 10^{-24}$
Microondas	1×10^{-3} - 1×10^{-1}	3×10^{9} - 3×10^{11}	2×10^{-24} - 2×10^{-22}
Infrarrojo	7×10^{-7} - 1×10^{-3}	3×10^{11} - 4×10^{14}	2×10^{-22} - 3×10^{-19}
Óptica	4×10^{-7} - 7×10^{-7}	4×10^{14} - 7.5×10^{14}	3×10^{-19} - 5×10^{-19}
UV	1×10^{-8} - 4×10^{-7}	7.5×10^{14} - 3×10^{16}	5×10^{-19} - 2×10^{-17}
Rayos X	1×10^{-11} - 1×10^{-8}	3×10^{16} - 3×10^{19}	2×10^{-17} - 2×10^{-14}
Rayos gamma	$< 1 \times 10^{-11}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 2 \times 10^{-14}$

Como se muestra en la figura 14, la energía de iniciación en forma de radiación de la fuente de energía de iniciación penetró a lo largo del medio. La fuente de energía de iniciación puede ser una fuente de energía externa o una fuente de energía localizada al menos parcialmente en el medio. Los agentes activables y/o agentes de modulación de energía pueden incluir agentes plasmónicos que aumentan o bien la energía aplicada o la energía emitida de los agentes de modulación de energía de modo que produzcan directa o indirectamente un cambio en el medio.

En varias formas de realización, la fuente de energía de iniciación puede ser un acelerador lineal equipado con al menos capacidad de control guiada por ordenador de imagen kV para administrar un haz de radiación precisamente calibrado a una coordenada preseleccionada. Un ejemplo de tales aceleradores lineales es el sistema SMARTBEAM™ IMRT (terapia de radiación de intensidad modulada) (de Varian Medical Systems, Inc., Palo Alto, California) o tecnología Varian OBI (OBI significa "On-board Imaging" (“Imagenología incorporada”), y se encuentra en muchos modelos comerciales de máquinas Varian). En otras formas de realización, la fuente de energía de iniciación pueden ser componentes comercialmente disponibles de máquinas de rayos X o máquinas de rayos X no médicas. Las máquinas de rayos X que producen rayos X de 10 a 150 keV están fácilmente disponibles en el mercado. Por ejemplo, la serie DEFINIUM de General Electric o la serie MULTIX de Siemens son dos ejemplos no limitantes de máquinas de rayos X típicas diseñadas para la industria médica, mientras que la serie EAGLE PACK de Smith Detection es un ejemplo de una máquina de rayos X no médica. Otro dispositivo comercialmente disponible adecuado es SIEMENS DEFINITION FLASH, (un sistema de TAC), por Siemens Medical Solutions. Como tal, la invención es capaz de realizar su función deseada cuando se usa junto con equipo de rayos X comercial.

Según otro aspecto de la presente divulgación, los agentes de modulación de energía se pueden colocar en la vecindad de un medio fluido (por ejemplo, un líquido u otro medio de tipo fluido) y mantenerse dentro de un recipiente. El recipiente puede estar hecho de un material que es “transparente” a la radiación. Por ejemplo, recipientes de plástico, cuarzo, vidrio o aluminio serían suficientemente transparentes a rayos X, mientras que recipientes de plástico o cuarzo o vidrio serían transparentes para luz de microondas o de radiofrecuencia. Los agentes de modulación de energía se pueden dispersar uniformemente a lo largo del medio o se pueden segregar en distintas partes del medio o separar más físicamente del medio por estructuras de encapsulación. Un suministro proporcionaría el medio al recipiente.

La figura 15 es un esquema que representa sucesos de dispersión de rayos X e interacciones con agentes de modulación de energía en el medio. En una forma de realización, el efecto producido por las interacciones de los rayos X y los agentes de modulación de energía con el medio se produce por rutas no ciertas aún donde luz internamente producida (IR, visible y/o UV) sola o en combinación con la exposición a rayos X dirigen una reacción química en el medio o a los agentes de modulación de energía mismos. Estas rutas pueden estar influidas por la generación de radicales libres dentro del medio. Estas rutas pueden alternativamente, o adicionalmente, estar influidas por la generación de especies ionizadas dentro del medio. Estas rutas incluyen la disociación de sales que a su vez crea una reacción química deseable. Estas rutas pueden estar influidas por la dispersión de rayos X dentro del medio. Estas rutas pueden estar influidas por la generación de luz emitida y reemitida dentro del medio. Estas rutas pueden ser una combinación de estos factores.

Además, estas rutas pueden incluir la generación in situ de oxígeno singlete y/u ozono para producir un cambio en el medio. Por ejemplo, los agentes fotoactivables se pueden estimular mediante mecanismos tal como irradiación, transferencia de energía de resonancia, migración de excitón, intercambio iónico, radicales libres, inyección de electrones, o reacción química a donde el agente “activado” es capaz de producir el cambio predeterminado deseado.

En otra forma de realización, se pueden proporcionar grupos de agentes de modulación de energía (o agentes químicamente reactivos o agentes plasmónicos) a un sitio local donde la exposición a rayos X o luz internamente generada rompe los grupos a una forma más útil para el tratamiento en el sitio local o más útil para generar un cambio local en el medio cercano donde los grupos existían.

Recubrimientos en fósforos que pueden dar degradación más fácil

Algunos recubrimientos de fósforos pueden participar en el curado inicial y romper los entrecruzamientos en virtud de romper el recubrimiento. Por ejemplo, el uso de un recubrimiento susceptible para cortarse por una radiación aplicada puede producir composiciones que se pueden curar por una longitud de onda de radiación aplicada (que no afecta al recubrimiento), y separar o deconstruir por aplicación de una radiación diferente que produce que el recubrimiento de fósforo se rompa, y por tanto crea debilidades en el material previamente curado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar objetos contenidos en un artículo en una interfaz entre los objetos, en donde los objetos están unidos en la interfaz mediante una capa intermedia, que comprende:

aplicar energía de una fuente de radiación, en donde la energía es suficiente para producir destrucción de enlaces en la capa intermedia; y
separar los dos objetos uno de otro;
en donde la capa intermedia es al menos una capa cebadora (50, 51, 52) en una interfaz entre al menos uno de los objetos y una capa de unión adicional (40) entre los objetos; y
en donde la fuente de radiación es uno o más agentes de modulación de energía contenidos en la al menos una capa cebadora (50, 51, 52), en donde el uno o más agentes de modulación de energía convierten una energía aplicada externamente a la energía suficiente para producir destrucción de enlaces en la al menos una capa cebadora (50, 51, 52), o entre la al menos una capa cebadora (50, 51, 52) y la capa de unión adicional (40).

2. El método de la reivindicación 1, en donde la energía aplicada externamente es una radiación ionizante; opcionalmente:

en donde (i) la radiación ionizante es un miembro seleccionado del grupo que consiste en rayos X, rayos gamma, y haces de electrones; o
en donde (ii) la radiación ionizante es rayos X, y el uno o más agentes de modulación de energía convierten la radiación ionizante en energía UV suficiente para para producir destrucción de enlaces en la al menos una capa cebadora (50, 51, 52), o entre la al menos una capa cebadora (50, 51, 52) y la capa de unión adicional (40); opcionalmente además en donde los rayos X tienen una energía de 1 MV o mayor.

3. El método de la reivindicación 1, en donde aplicar energía se realiza mientras el artículo está sumergido en un baño de digestión química que comprende un medio y un compuesto ácido.

4. El método de la reivindicación 1, en donde aplicar energía se realiza mientras el artículo se calienta a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 200 ºC; opcionalmente en donde el artículo sumergido también se calienta a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 200 ºC.

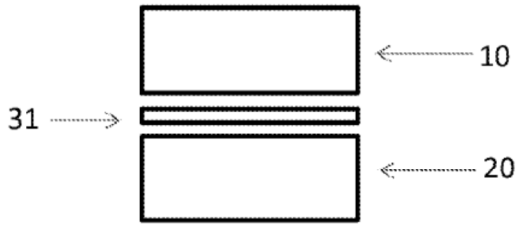


FIG. 1

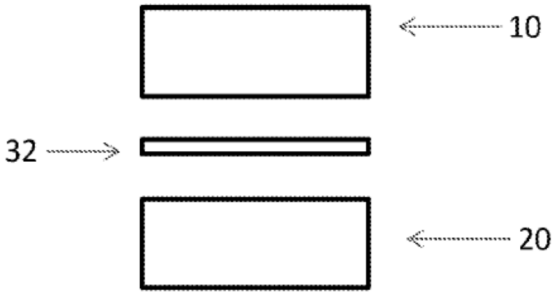


FIG. 2

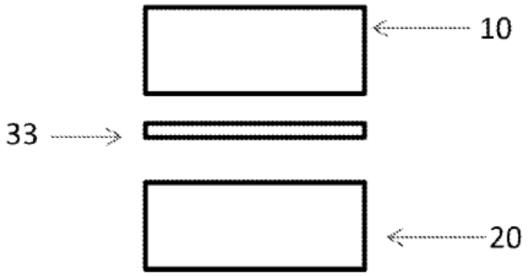


FIG. 3

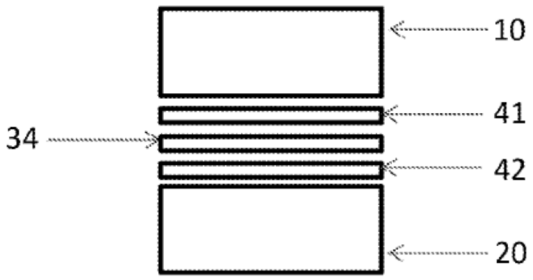


FIG. 4

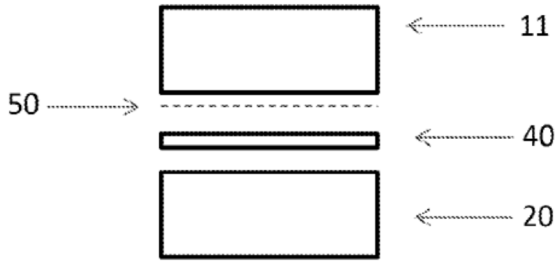


FIG. 5

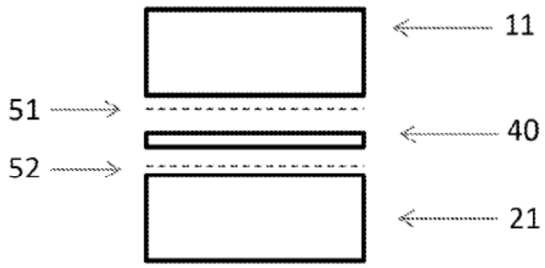


FIG. 6

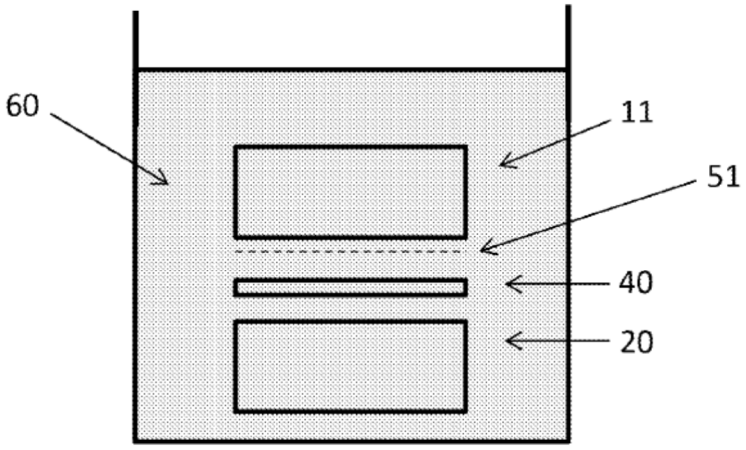


FIG. 7



FIG. 8A



FIG. 8B

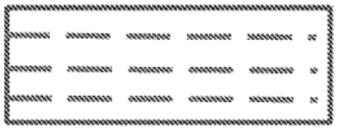


FIG. 8C

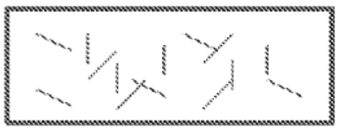


FIG. 8D

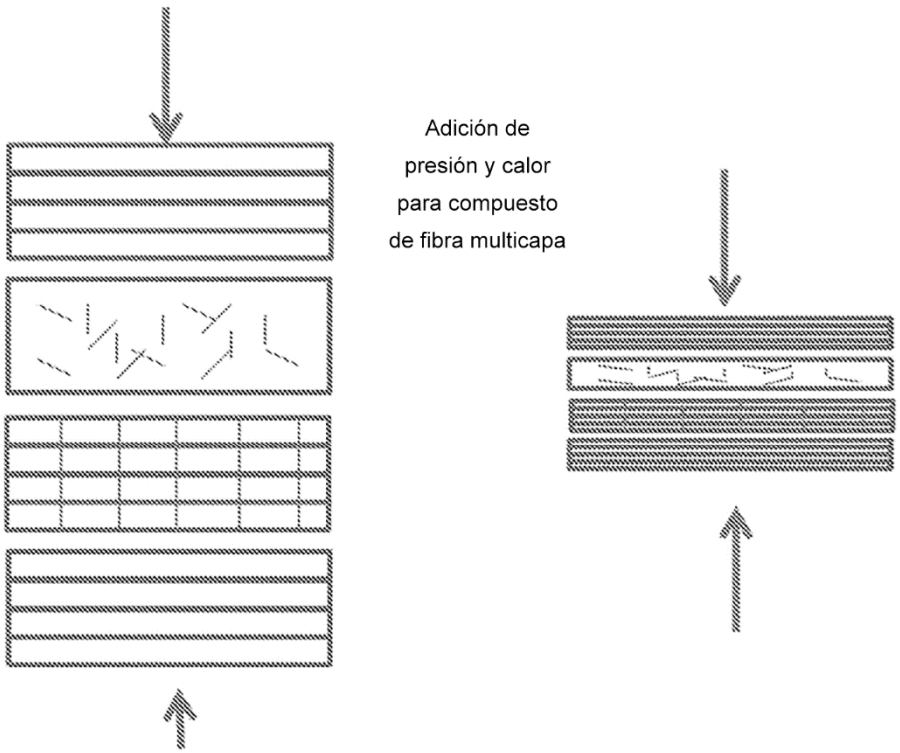

Adición de
presión y calor
para compuesto
de fibra multicapa

FIG. 8E

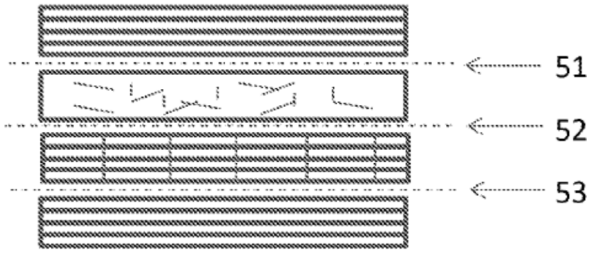


FIG. 9

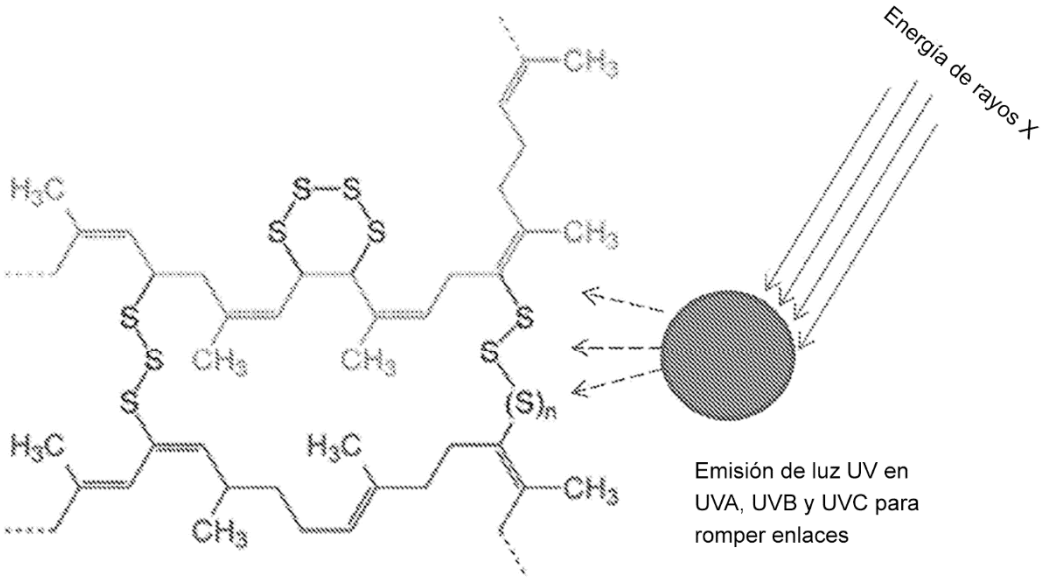

Energía de rayos X
Emisión de luz UV en UVA, UVB y UVC para romper enlaces

FIG. 10

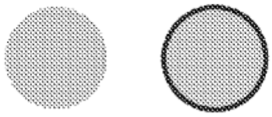


FIG. 11A

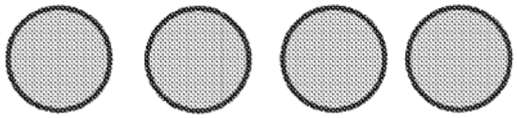


FIG. 11B

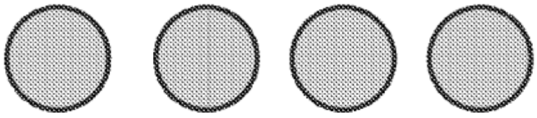


FIG. 11C

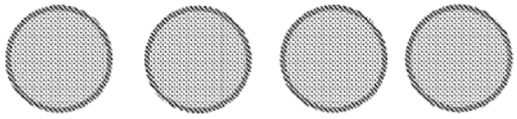


FIG. 11D

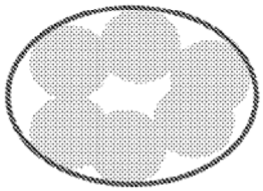


FIG. 11E



FIG. 12A

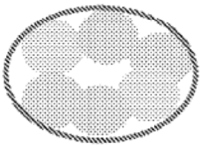


FIG. 12B

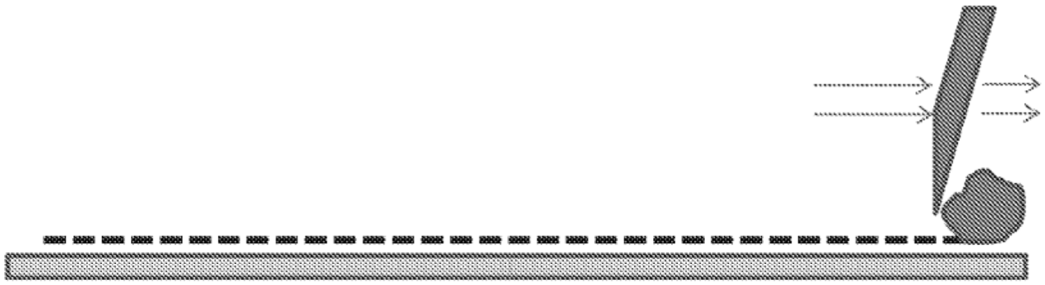


FIG. 13A

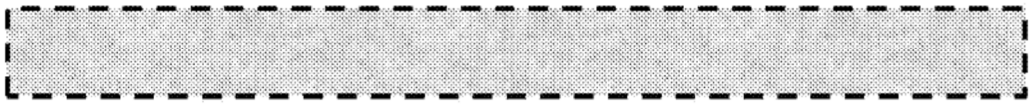


FIG. 13B



FIG. 13C



FIG. 13D

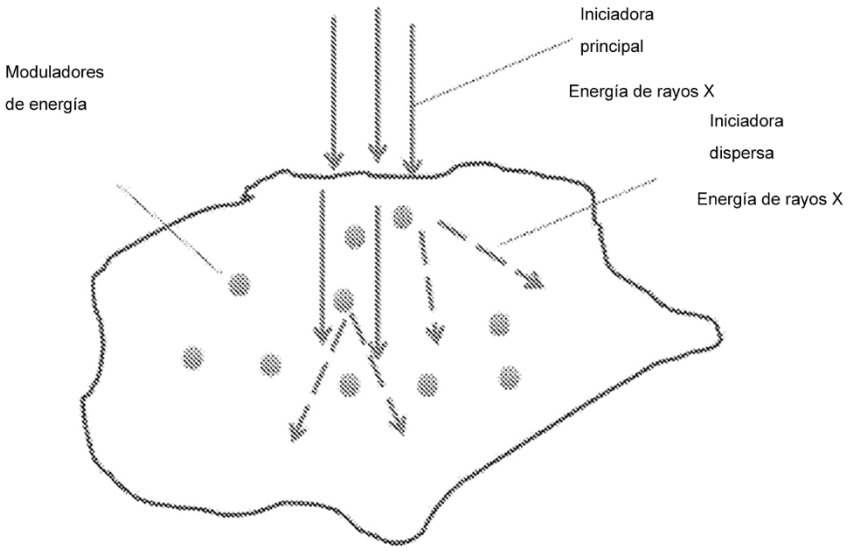

Iniciadora
principal
Moduladores
de energía
Energía de rayos X
Iniciadora
dispersa
Energía de rayos X

FIG. 14

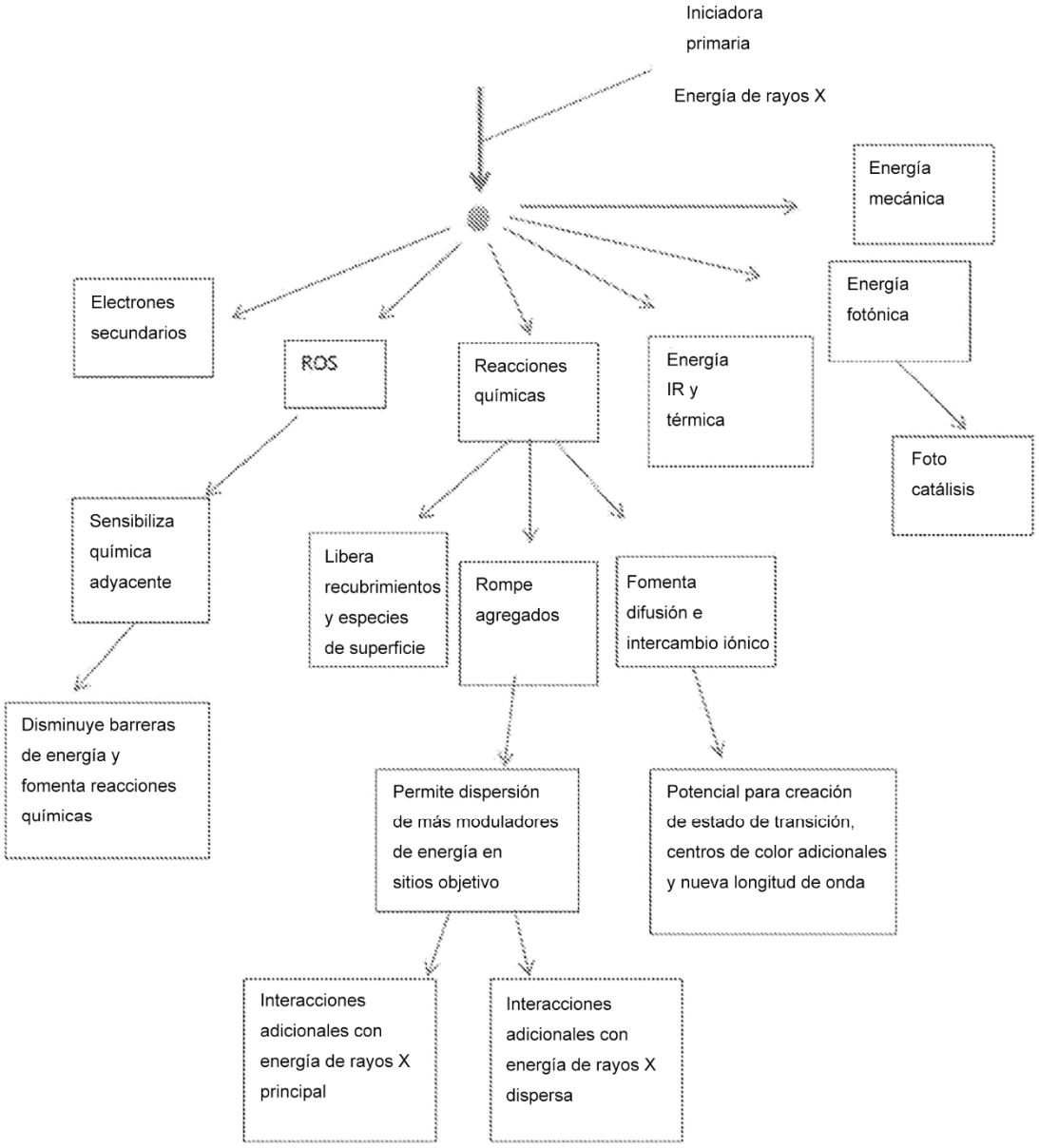

Iniciadora primaria
Energía de rayos X
Energía mecánica
Energía fotónica
Foto catálisis
Energía IR y térmica
Electrones secundarios
ROS
Reacciones químicas
Sensibiliza química adyacente
Libera recubrimientos y especies de superficie
Rompe agregados
Fomenta difusión e intercambio iónico
Disminuye barreras de energía y fomenta reacciones químicas
Permite dispersión de más moduladores de energía en sitios objetivo
Potencial para creación de estado de transición, centros de color adicionales y nueva longitud de onda
Interacciones adicionales con energía de rayos X principal
Interacciones adicionales con energía de rayos X dispersa

FIG. 15