

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 305**

51 Int. Cl.:

C09J 5/00 (2006.01)

C09J 133/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/US2013/074378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14093484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13863445 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2022 EP 2917297**

54 Título: **Unión de sustratos inducida por radiación ionizante**

30 Prioridad:

11.12.2012 US 201261735754 P

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

13.09.2022

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

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 922 305 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

Unión de sustratos inducida por radiación ionizante

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

10 La presente invención se refiere a la activación de químicas adecuadamente reactivas a través de una interfase después de iniciar una reacción química usando rayos X. La presente invención se define como se expone en las reivindicaciones.

Discusión de los antecedentes

15 Los adhesivos son bien conocidos y se usan para una amplia variedad de aplicaciones. Un dominio de aplicación particularmente importante es en el campo de la fabricación y montaje, donde los adhesivos termoestables se usan para unir un material a otro material. 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. Los
20 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 interfase 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 vuelve obsoleta lo que ahora tiempo de ciclo global.

Según evolucionan los métodos de montaje modernos y más etapas de proceso se simplifican para un proceso más eficaz y más verticalmente integrado, las etapas necesarias para maximizar la utilización de herramientas de montaje, el balance térmico permisible y el tiempo de ciclo del proceso durante el montaje siguen disminuyendo. La fabricación
30 más rápida y los mayores rendimientos son siempre de gran beneficio para los fabricantes.

La clara limitación de fotoiniciadores convencionales es la necesidad para tener acceso de línea de visión directa a una fuente de luz adecuada. La clara limitación de adhesivo convencional térmicamente activado es la mala conductividad térmica inherente de los materiales que se van a unir lo que produce un tiempo de proceso largo. La soldadura directa de dos interfases sería muy deseable. Una desventaja adicional de la activación térmica de
35 adhesivos es el potencial desfase de expansión térmica cuando se unen materiales distintos entre sí.

Además, los montajes usados para varios productos comerciales son relativamente pequeños. Mientras un haz de electrones puede administrar una fuente deseable de radiación, el haz de electrones no es compacto y es más aplicable a factores de forma grande (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
40 utilización de herramientas más eficaz.

El documento US2012089180 divulga 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 radiación (típicamente rayos X).

Compendio de la invención

50 Según esto, un objeto de la presente invención es proporcionar novedosa química de materiales que tiene la capacidad para formar radicales libres con energía de rayos X, sola o en combinación con radiación UV y/o calor para el aumento adicional de formación de fracción reactiva.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar químicas reactivas y métodos asociados de uso para unir dos sustratos a través de su interfase con radiación de rayos X, en donde las químicas reactivas reaccionan mediante un mecanismo que incluye, pero no está limitado a, escisión de cadena, fotoiniciación, y una combinación de escisión de cadena y fotoiniciación en ausencia de línea de visión.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar métodos para unir dos o más sustratos en donde la formación de la unión en la interfase entre dos sustratos se logra sin el requisito de calentamiento térmico; aunque se puede usar el calentamiento térmico en algunos casos para ayudar en la consecución de mejores propiedades de unión, según se desee.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que se puede curar a temperatura ambiente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de película que contiene un polímero que experimenta una reacción para formar una fracción reactiva en la misma, tal como escisión de cadena, con radiación de rayos X, y que contiene uno o más convertidores de energía descendentes, tal como fósforo o material centelleante.

- 5 Estos y otros objetos de la presente invención, ya sea individualmente o en combinaciones de dos o más, se han satisfecho mediante el objeto de las reivindicaciones.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

- 10 La presente invención se refiere a novedosas químicas de materiales que tienen la capacidad para formar radicales libres con rayos X, ya sea solo o en combinación con radiación UV y/o calor para el aumento adicional de formación de fracciones reactivas que, tras la formación de tales fracciones reactivas, se pueden usar para realizar la unión de dos sustratos adyacentes.

- 15 En su forma más sencilla, la presente invención proporciona una composición de polímero reactiva como se define en la reivindicación 1.

La presente invención además proporciona un sistema para unión como se define en la reivindicación 3

- 20 un primer sustrato que tiene al menos una superficie que contiene una primera composición de polímero reactiva;

La presente invención además proporciona métodos para la unión como se define en las reivindicaciones 4 y 5.

- 25 Las químicas reactivas de la presente invención localizadas a través de una interfase entre dos sustratos preferiblemente son complementarias y reactivas entre sí. En una forma de realización preferida, las químicas reactivas de la presente invención pueden formar la superficie de uno o ambos sustratos, que tras activación usando la radiación de alta energía, experimentan reacción para formar la una o más fracciones reactivas, preferiblemente radicales libres, lo que produce la unión de una capa a la otra a través de la interfase. En una forma de realización alternativa, se puede usar una capa intermedia de compatibilización que reacciona con cada superficie de sustrato independientemente, mientras se usa la capa intermedia para efectuar la unión entre las capas. En una forma de realización adicional, las superficies del sustrato están recubiertas con la química reactiva, lo que produce la formación de fracción reactiva, y la creación de enlaces químicos entre componentes del recubrimiento en la superficie, y entre los recubrimientos en cada superficie. En la presente invención, la aplicación de radiación de rayos X a la química novedosa produce la formación y/o liberación de un catalizador en la interfase de unión.

- 35 La presente invención se refiere a químicas reactivas y métodos asociados de uso para unir dos sustratos a través de su interfase con radiación de rayos X, en donde las químicas reactivas reaccionan mediante un mecanismo que incluye la formación de radicales libres (que puede ser mediante extracción hidrógeno u otro átomo o grupo, escisión de cadena, o cualquier otro mecanismo que forma radicales) en ausencia de línea de visión.

- 40 Los métodos de la presente invención se usan para unir dos o más sustratos en donde la formación de la unión en la interfase entre dos sustratos se logra sin el requisito de activación por UV o calentamiento térmico. Sin embargo, en una forma de realización alternativa, se puede usar cualquiera o ambos de activación con UV y calentamiento térmico en algunos casos para ayudar en la consecución de mejores propiedades de unión, según se desee.

- 45 En el contexto de la presente invención, el término "sustrato" o "sustratos" se usa simplemente para referirse a un objeto sobre el que se actúa en el método de la presente invención, de modo que la unión de dos sustratos produce que al menos una superficie de un primer sustrato se una a al menos una superficie de un segundo sustrato. Mientras el método se describe con respecto a la unión de dos sustratos entre sí, es posible usar el método de la presente invención para simultánea, o secuencialmente, unir múltiples sustratos entre sí, dependiendo de la estructura final deseada.

- 50 En esta invención, se produce que los sustratos formen una unión ya sea directa o indirectamente con la aplicación de energía de rayos X o una combinación de energía UV y de rayos X.

- 55 En el caso de la formación de unión directa entre dos sustratos, las químicas de los dos sustratos se modifican y hacen que incluyan las novedosas químicas reactivas en sus interfases. Las novedosas químicas reactivas pueden estar dispuestas en la interfase de los dos sustratos en virtud de estar entrelazados (o mezclados) en la composición de los objetos o se puede aplicar como una modificación de superficie o recubrimiento en la superficie del sustrato que se va a unir. En el caso donde un sustrato está hecho de un material polimérico, la química reactiva puede estar mezclada como un copolímero. Los sustratos pueden estar hechos de cualquier material, incluyendo, pero no limitado a, polímeros y plásticos, vidrios, cerámica, metales, óxidos de metales, etc.

- 60 En el caso de la formación de unión indirecta entre dos sustratos, una capa de la química de la presente invención se aplica o bien a una o a ambas superficies de los sustratos que se van a unir, o como una capa separada en la interfase formada por las dos superficies de los sustratos que se van a unir, seguido por presionar los objetos juntos y exponer

el montaje así formado a energía de rayos X. La capa de la química de la presente invención preferiblemente se aplica como un recubrimiento adaptable o como una película adaptable.

Las químicas reactivas de la presente invención se activan por energía de rayos X y o la combinación de rayos X y radiación UV. En formas de realización que usan radiación UV, cuando no es posible línea de visión, o cuando el material del sustrato no es transmisor de UV, la radiación UV en la interfase de los dos sustratos en la presente invención se genera mediante la conversión descendente de energía de rayos X a energía UV permitida por agentes moduladores de energía, preferiblemente en forma de partícula. Los agentes y partículas de modulación de energía se divulgan en la solicitud en EE UU No. de serie 12/764.184, presentada el 21 de abril, 2010; solicitud en EE UU No. de serie 12/763,404, presentada el 20 de abril, 2010; solicitud en EE UU No. de serie 12/843.188, presentada el 26 de julio, 2010; solicitud en EE UU 12/891.466, presentada el 27 de septiembre, 2010; solicitud en EE UU No. de serie 12/943.787, presentada el 10 de noviembre, 2010; solicitud en EE UU No. de serie 13/054.279, presentada el 13 de julio, 2011; solicitud en EE UU No. de serie 13/102,277, presentada el 6 de mayo, 2011; solicitud en EE UU 13/204.355, presentada el 5 de agosto, 2011; solicitud en EE UU No. de serie 12/725.108, presentada el 16 de marzo, 2010; solicitud en EE UU No. de serie 12/059.484, presentada el 31 de marzo, 2008; solicitud en EE UU No. de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre, 2007; solicitud en EE UU No. de serie 12/401.478 presentada el 10 de marzo, 2009; solicitud en EE UU No. de serie 11/935.655, presentada el 6 de noviembre, 2007; y 12/059.484, presentada el 31 de marzo, 2008; solicitud en EE UU No. de serie 12/389.946, presentada el 20 de febrero, 2009; y solicitud en EE UU No. de serie 12/417.779, presentada el 3 de abril, 2009.

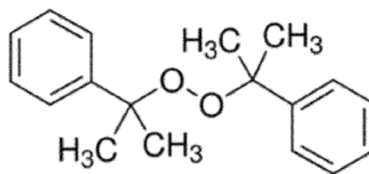
En una forma de realización preferida de la presente invención, la generación de la fracción reactiva, y la formación de las uniones entre sustratos se realiza a temperatura ambiente. Esto es particularmente importante en el caso donde los dos sustratos que se van a unir están hechos de materiales que tienen diferentes coeficientes de expansión térmica.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de película que contiene un polímero que experimenta formación de fracción reactiva al exponerse a radiación ionizante, y que contiene un agente modulador de energía descendente, preferiblemente un fósforo o material de centelleo.

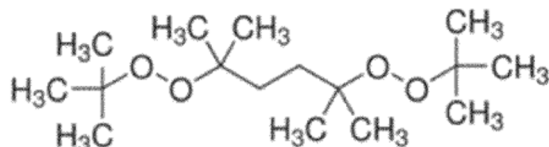
Las fracciones reactivas de la presente invención pueden ser cualquier fracción reactiva que se pueda formar por reacción de la composición reactiva con radiación ionizante, ya sea por interacción directa con la radiación ionizante, o indirectamente mediante conversión de energía por un agente modulador de energía para generar UV u otra energía que genera la fracción reactiva. Las fracciones reactivas incluyen radicales libres. Sin embargo, un experto en la materia entendería que los mismos procedimientos se pueden usar para generar las otras formas de fracciones reactivas, que pueden interaccionar después con composiciones para formar uniones, produciendo de esta manera la unión de dos sustratos.

Peróxidos orgánicos:

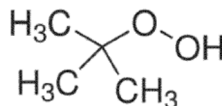
Los peróxidos y más adecuadamente los peróxidos orgánicos se usan mucho comercialmente para iniciar y crear polimerización por radicales libres. Algunos peróxidos se inician por radiación ionizante y otros se activan térmicamente. Los ejemplos de peróxidos adecuados de interés en la presente invención incluyen, pero no están limitados a:



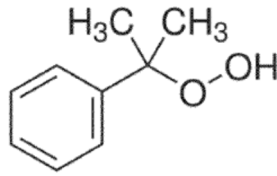
Peróxido de dicumilo



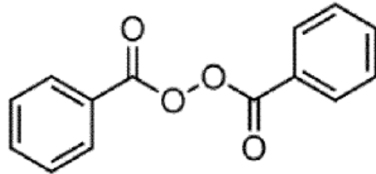
2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (preferiblemente mezclado con carbonato de calcio y sílice)



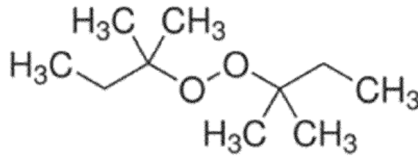
Hidroperóxido de tert-butilo



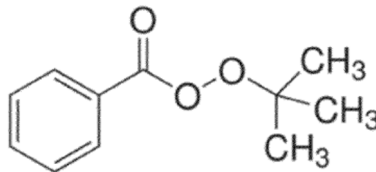
Hidroperóxido de cumeno



Peróxido de benzoilo



Peróxido de di-tert-amilo



Peroxibenzoato de tert-butilo

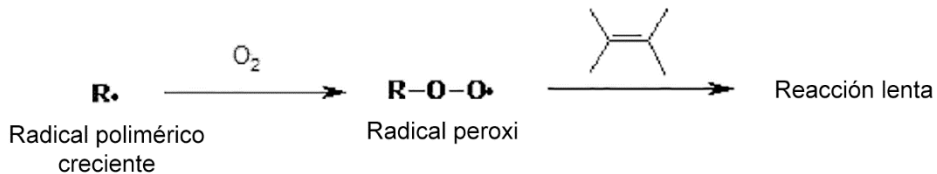
5

10

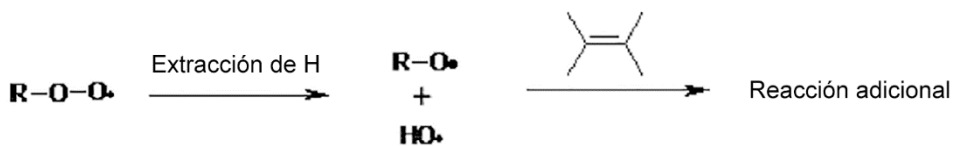
Inhibición por oxígeno:

15 Una vez que tiene lugar una iniciación por radicales libres, la polimerización de varias químicas puede tener lugar. Sin embargo, en tales reacciones iniciadas por radicales libres, la inhibición por oxígeno puede tener lugar, produciendo polimerización incompleta, y reacción incompleta entre cadenas. El oxígeno disuelto en una sustancia polimérica determinada puede desempeñar el papel de terminador de cadena en una reacción de curado de radicales libres, mediante la formación de un radical peroxi, como se muestra en el esquema siguiente. La inhibición por oxígeno es particularmente pronunciada en sistemas que carecen de hidrógeno activo.

20



25 Los compuestos que contienen hidrógeno activo son capaces de contrarrestar el radical peroxi que produce reacción adicional. La inhibición por oxígeno se puede eludir usando varias técnicas. Algunos sistemas activos para contrarrestar la inhibición por oxígeno incluyen la presencia de aminas impedidas/secundarias (~NH) y fracciones alílicas (C=C-CH₂-). Los metacrilatos contienen tales fracciones de hidrógeno alílico y son menos susceptibles que los acrilatos a inhibición por oxígeno.



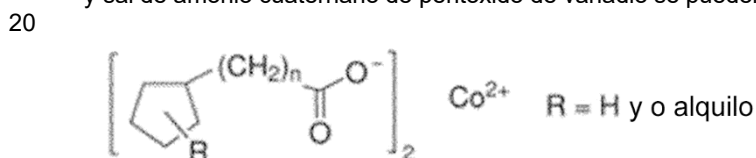
30

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

5 Catalizador:

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 foto y/o activos por calor. El hierro, y más en general, los metales de transición catalíticos producen la formación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) sistemas que generan superóxido. Los expertos en la materia entienden que el superóxido puede reducir ADP-Fe(III) a ADP-Fe(II) y, este hierro facilita la producción aparente de ($\text{HO}\cdot$). Los agentes quelantes (en las proporciones apropiadas) también pueden alterar la reactividad del hierro en sistemas que generan superóxido. Se ha mostrado que EDTA3 aumenta la reactividad de hierro hacia $\text{O}_2\cdot^-$ mientras DETAPAC4 drásticamente ralentiza la reacción de $\text{O}_2\cdot^-$ con hierro. El uso de catalizadores y agentes quelantes es beneficioso para optimizar la generación de radicales libres deseables que produce las reacciones deseables.

En una forma de realización adicional, se pueden añadir catalizadores para aumentar la formación de radicales libres. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no están limitados a, naftalenato de manganeso, naftalenato de cobalto, y sal de amonio cuaternario de pentóxido de vanadio se pueden usar.



naftalenato de cobalto

En el caso donde hay una combinación de un peróxido activado por UV y calor, una activación por UV inicial puede posteriormente generar una reacción exotérmica que a su vez genera la activación de un peróxido térmico. Otro método sencillo de minimizar la inhibición por oxígeno es llevar a cabo la reacción usando una atmósfera inerte. El flujo de nitrógeno y argón en la superficie de los materiales se puede usar para limitar la exposición a oxígeno y minimizar la inhibición del curado inducida por oxígeno.

30 Resinas:

Las ventajas fundamentales de la presente invención son muy aplicables a una variedad de resinas. Los ejemplos proporcionados aquí son ilustrativos de ejemplos más que inclusivos de las posibilidades.

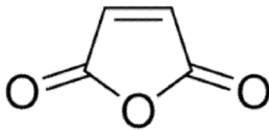
En la presente invención, el término polímero incluye tanto homopolímeros como copolímeros, que colectivamente se pueden denominar como (co)polímeros. Los polímeros son moléculas con muchas unidades repetitivas (monómeros). Las unidades pueden ser iguales (idénticas) en cuyo caso esto sería un homopolímero. Por otra parte, el polímero está hecho de unidades (monómeros) distintas en cuyo caso el polímero sería un copolímero. La unión covalente es prevalente, pero hay casos donde están presente enlaces iónicos y enlaces de hidrógeno, dependiendo de los monómeros particulares presentes. Los ejemplos de especies monoméricas incluyen, pero no están limitados a, acrilatos, metacrilatos, olefinas (tal como etileno, propileno, butileno y mezclas de los mismos), éteres, estirenos, fluoroolefinas (tal 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 variedad de grupos laterales de diferentes estructuras que las especies monoméricas mezcladas. El término polímero es inclusivo de cualquiera de estas variaciones. En 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 radical libre por cualquier mecanismo de generación de radicales libres disponible para el polímero, incluyendo, pero no limitado a, extracción de hidrógeno, átomo o grupo, escisión de cadena, adición de radical a puntos de insaturación en el polímero, etc.

Activación con rayos X:

El término "polímero susceptible a rayos X" se refiere a una química de polímero que experimenta formación de radicales libres, tal como por extracción de átomo/grupo, escisión de cadena, u otro mecanismo, con rayos X; y, como resultado, tendrá varias características (al menos una) que cambian tras la exposición a la energía de iniciación. El peso molecular del polímero se puede reducir o un grupo lateral se puede cortar. Cualquiera de estas características es deseable en la presente invención. La exposición extendida a la energía de iniciación podría producir degradación y por tanto hay un bajo umbral de energía (menor dosis para iniciación) requerido para iniciar la reacción y una dosis de energía superior que representa un umbral de daño (límite de control de dosis superior).

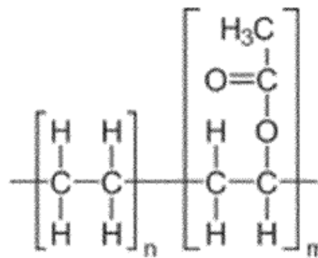
5 Un ejemplo de un "polímero susceptible a rayos X" puede incluir, pero no está limitado a, polímeros alifáticos. Los polímeros alifáticos pueden incluir alicíclicos (anillos no aromáticos), alcanos (enlaces sencillos), alquenos (insaturados con dobles enlaces), alquinos (triples enlaces) de átomos de carbono e hidrógeno. Un ejemplo de un polímero alifático sería polietileno, o un copolímero polietileno-polipropileno.

10 Los peróxidos son muy usados comercialmente para iniciar y crear iniciación por radicales libres. La especie de radical libre reactiva generada reacciona después con su entorno para formar enlaces químicos. Tales métodos se usan, por ejemplo, para injertar anhídrido maleico a poliolefinas. En general, la escisión de cadena puede superar reacciones competitivas. Por ejemplo, en el caso particular de propileno, la escisión de cadena e injerto son reacciones competitivas. Sin embargo, la escisión de cadena supera el injerto que limita el peso molecular alcanzable de la resina injertada.



15 Anhídrido maleico

20 Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no están limitadas a polietileno (PE), polipropileno (PP) y acetato de etilvinilo (EVA). El polietileno convencionalmente se clasifica según su densidad como polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), y polietileno de densidad alta (HDPE).



Acetato de etilen-vinilo

25 Los ejemplos de polímeros de propileno incluyen homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con etileno u otro comonómero insaturado. Los copolímeros también incluyen terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Típicamente, las unidades que se originan del monómero de propileno constituyen al menos aproximadamente el 70 por ciento en peso del copolímero.

30 Las propiedades mecánicas y químicas de estas resinas se pueden ajustar para que sean adecuadas para la aplicación deseada. El tipo de resina, el catalizador, peso molecular, distribución de peso molecular (MWD), cristalinidad, ramificación y densidad todas desempeñan un papel 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 dentro de la capacidad de un experto en la materia.

35 Como una especie que induce radicales libres para uso en la presente composición, los compuestos adecuados incluyen, pero no están limitados a, peróxidos orgánicos, iniciadores de radicales libres azo, y bicumeno. Preferiblemente, la especie que induce radicales libres es un peróxido orgánico. El peróxido orgánico se puede añadir a través de inyección directa o a través de mezcla con la química 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, preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 por ciento en peso hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,25 por ciento en peso hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, lo más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso.

45 Los métodos de la presente invención emplean uno o más reactivos de coinjerto con el fin de minimizar (o limitar) la escisión de cadena. Por esta razón los reactivos que contienen dos o más dobles enlaces o triples enlaces carbono-carbono terminales se pueden combinar con la generación de radicales libres para mitigar la pérdida en viscosidad de fusión de polipropileno acoplado las cadenas del polímero.

50 Aditivos opcionales:

Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente además contener varios componentes convencionales que son adecuados para la aplicación deseada. Estos pueden incluir, pero no están limitados a, los siguientes agentes: rellenos, arcillas, retardante de fuego, inhibidores de quemado, y agentes de expansión tal como azodicarbonamida.

5

Activación con rayos X y UV:

El método de generar radicales libres en la presente invención incluye el uso de rayos X. La presente invención puede usar rayos X como una fuente de generación de radicales libres en lugar de, o además de luz UV. La generación de UV se realiza a través del uso de agentes de modulación de energía, preferiblemente en forma de partículas, que absorben rayos X y los convierten a UV. Estas partículas están dispuestas en la interfase donde se dirige que la unión tenga lugar. La luz UV (independientemente de su generación) puede a su vez ocasionar generación adicional de radicales libres.

10

15 Agentes de modulación de energía funcionales:

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 no están limitados a: BaFCl:Eu²⁺, BaSO₄:Eu²⁺, LaOBr:Tm³⁺, YTaO₄, YTaO₄:Nb (*), CaWO₄, LaOBr:Tb³⁺, Y₂O₂S:Tb³⁺, ZnS:Ag, (Zn,Cd)S:Ag, Gd₂O₂S:Tb³⁺, La₂O₂S:Tb³⁺. Se proporciona una lista más exhaustiva en la siguiente tabla.

20

Los presentes inventores también han usado fósforos visibles que tienen la capacidad para generar especies de oxígeno radical con rayos X. La emisión con rayos X se muestra en la figura 1.

25

Artículo#	Fósforo	Espectro de emisión				Absorción de rayos X		
	Color	Pico de emisión (nm)	Ef Emis (%)	Ef (Z)	borde K (keV)	Gravedad específica	Estructura cristalina	Higroscópico
24	Zn3(PO4)2:Tl+	310						N
33	BaF2	310						Poco
30	CsI	315						N
23	Ca3(PO4)2:Tl+	330						N
4	YTaO4	337		59.8	67.42	7.5	Monolítica	N
38	CsI:Na	338						S
14	BaSi2O5:Pb2+	350						N
27	Borosilicate	350						N
34	LaCl3(Ce)	350						S
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					Orgánica	?
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					Orgánica	?
35	BC-414	392					Orgánica	?
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	Lu1.8Y0.2SiO5:Ce	420						N
9	ZnS:Ag	450	17	26.7	9.66	3.9	Hexagonal	N
29	CdWO4	475						Poco
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
32	CaF2(Eu)	435/300						N

Las varias partículas de agentes de modulación de energía (tal como fósforo) se pueden recubrir preferiblemente usando poli metacrilato (de metilo) (PMMA). El proceso se realizó primero disolviendo PMMA en acetona y después rodando 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 la acetona, las partículas se dejaron con un recubrimiento de superficie de PMMA. Alternativamente, el agente de modulación de energía se puede incorporar directamente en un polímero contenido en la química reactiva de la presente invención (ya sea en la superficie del sustrato, o en un recubrimiento aplicado al sustrato, o en una capa intermedia) usando el fósforo como un relleno particulado, que se mezcla en la composición usando cualquier método de mezclado convencional. El agente de modulación de energía/fósforo se puede usar con o sin un recubrimiento, y cuando se usa un molino de bolas, un número de polvos se pueden recubrir individualmente (véase, la figura 2).

El espesor del recubrimiento se puede estimar de los siguientes cálculos:

Recubrimiento de PMMA	
Espesor diana (nanómetros)	50
Densidad de fósforo (g/cc)	7,5
Cálculos	
Tamaño de partícula (m)	1,00 E-06

Densidad (g/m ³)	7,50E+06
Volumen (m ³)	5,23E-19
Área de superficie (m ²)	7,85E-13
Peso por partícula (g)	3,93E-12
Número de partículas por gramo	2,55E+11
Espesor de recubrimiento deseable (m)	5E-08
Volumen del recubrimiento por gramo	1,00E-08
Densidad de PMMA (g/cc)	1,4
Densidad de PMMA (g/m ³)	1,40E+06
Peso de PMMA preferido por gramo de fósforo	1,40E-02

Composición de la suspensión (por gramo de fósforo)

Fósforo (g)	1
PMMA (g)	1,40E-02
Acetona (cc)	12,5
Circonia (g)	125
Volumen del tarro (cc)	50

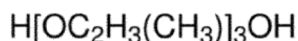
Además, el recubrimiento de PMMA puede incluir algunas de las químicas de peróxido orgánico deseables. Estas químicas se pueden añadir en forma líquida y se pueden rodar en un tarro en el molino de bolas en acetona. Tras secar el solvente, el recubrimiento de PMMA se dopa con la química de peróxido orgánico. Como un ejemplo, se puede añadir peróxido de dicumilo al 1% en peso en la tabla previa.

Si las partículas no están dispersas por completo entonces un agregado de los fósforos se puede recubrir con la resina de PMMA (véase la figura 3).

Además, si se usa una combinación de diferentes fósforos entonces un agregado de la pluralidad de diferentes fósforos se puede recubrir usando PMMA, que puede opcionalmente contener una química de peróxido (véase la figura 4). El peso molecular del PMMA puede variar según sea necesario para formar un recubrimiento.

Al añadir el porcentaje en peso en la mezcla a niveles suficientemente altos, tal como por encima de 0,03 g por 1 g de fósforos, el recubrimiento ya no forma más una fase discontinua donde las partículas individuales se recubren; sino, más bien, las partículas empiezan a estrecharse y conectarse lateralmente lo que culmina en la formación de una película. A una proporción del 5 por ciento en peso o mayor, el estrechamiento de las partículas permite la formación de una película. La película se puede obtener preferiblemente tomando la suspensión y usando un cuchillo extensor (Fig. 5). La película adaptable se puede extender usando un cuchillo de 1 mil a 8 mil. Una troqueladora puede perforar un corte de la película adaptable cargada con fósforo como se muestra en la figura 6. Se pueden formar varias geometrías de esta manera. La película adaptable que está cargada con fósforo puede acomodar alargamiento y mantener su forma a través de interfases complejas (véase la figura 7).

Además, la preparación de la película se puede hacer usando plastificantes en la mezcla antes del moldeado. De aproximadamente el 2% al 5% en peso es un intervalo preferible de tales plastificantes. Los plastificantes con temperatura de punto de ebullición 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 sustratos que se van a adherir. Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 interfase de dos sustratos permite un buen transporte de material entre los sustratos y fomenta la unión. Excesivo tripropilenglicol impediría la adhesión.



Tripropilenglicol

Obviamente, numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención son posible a la luz de las enseñanzas anteriores. Por tanto, se debe entender que, dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas, la invención se puede practicar de otra manera que la específicamente descrita en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica reactiva que comprende:
- 5 un (co)polímero que forma una o más fracciones reactivas, sea directa o indirectamente, tras la aplicación de una radiación ionizante, en donde la una o más fracciones reactivas son radicales libres y en donde la radiación ionizante es radiación de rayos X; y
 un coagente de curado multifuncional, en donde dicho coagente de curado multifuncional minimiza o limita la escisión de cadena,
 10 en donde el coagente de curado multifuncional que minimiza o limita la escisión de cadena es un compuesto que contiene dos o más dobles enlaces o triples enlaces carbono-carbono terminales, en donde el (co)polímero es un (co)polímero alifático, y en donde el (co)polímero es polipropileno.
- 15 2. La composición polimérica reactiva de la reivindicación 1, que además comprende un iniciador de fracción reactiva que se activa por la energía que induce la fracción reactiva para formar una o más fracciones reactivas en el (co)polímero.
3. Un sistema para unión, que comprende:
- 20 un primer sustrato que tiene al menos una superficie que contiene una primera composición polimérica reactiva; un segundo sustrato, que opcionalmente tiene al menos una superficie que contiene una segunda composición polimérica reactiva;
 en donde la primera composición polimérica reactiva y la segunda composición polimérica reactiva pueden ser iguales o diferentes, y cada una comprende un (co)polímero que forma una o más fracciones reactivas, sea
 25 directa o indirectamente, tras la aplicación de una radiación ionizante, en donde la una o más fracciones reactivas son radicales libres y en donde la radiación ionizante es radiación de rayos X, y un coagente de curado multifuncional, en donde dicho coagente de curado multifuncional minimiza o limita la escisión de cadena, en donde el coagente de curado multifuncional que minimiza o limita la escisión de cadena es un compuesto
 30 que contiene dos o más dobles enlaces o triples enlaces carbono-carbono terminales, en donde el (co)polímero es un (co)polímero alifático, en donde el (co)polímero es polipropileno; y una fuente de radiación ionizante.
- 35 4. Un método para unir, que comprende:
- proporcionar un primer sustrato y un segundo sustrato que se van a unir, en donde el primer y segundo sustratos pueden ser iguales o diferentes;
 proporcionar una primera composición polimérica reactiva que comprende un (co)polímero que forma una o
 40 más fracciones reactivas, sea directa o indirectamente, tras la aplicación de una radiación ionizante, en donde la una o más fracciones reactivas son radicales libres y en donde la radiación ionizante es radiación de rayos X, y un coagente de curado multifuncional, en donde dicho coagente de curado multifuncional minimiza o limita la escisión de cadena,
 en donde el coagente de curado multifuncional que minimiza o limita la escisión de cadena es un compuesto
 45 que contiene dos o más dobles enlaces o triples enlaces carbono-carbono terminales, en donde el (co)polímero es un (co)polímero alifático, en donde el (co)polímero es polipropileno, en donde la primera composición polimérica reactiva está en contacto con al menos uno del primer y segundo sustratos, en donde la primera composición polimérica reactiva está en forma de un recubrimiento;
 50 colocar el primer y segundo sustratos en proximidad estrecha uno al otro; y aplicar la radiación ionizante, que es radiación de rayos X, formando de esta manera la una o más fracciones reactivas en la primera composición polimérica reactiva que reaccionan para formar una unión entre el primer y segundo sustratos.
- 55 5. Un método para unir que comprende:
- proporcionar un primer sustrato y un segundo sustrato que se van a unir, en donde el primer y segundo sustratos pueden ser iguales o diferentes;
 proporcionar una primera composición polimérica reactiva que comprende un (co)polímero que forma una o
 60 más fracciones reactivas, sea directa o indirectamente, tras la aplicación de una radiación ionizante, en donde la una o más fracciones reactivas son radicales libres y en donde la radiación ionizante es radiación de rayos X, y un coagente de curado multifuncional, en donde dicho coagente de curado multifuncional minimiza o limita la escisión de cadena,
 en donde el coagente de curado multifuncional que minimiza o limita la escisión de cadena es un compuesto
 65 que contiene dos o más dobles enlaces o triples enlaces carbono-carbono terminales, en donde el (co)polímero es un (co)polímero alifático,

- 5 en donde el (co)polímero es polipropileno,
en donde la primera composición polimérica reactiva está en forma de una película adaptable;
colocar el primer y segundo sustratos en proximidad estrecha uno al otro y teniendo la primera composición polimérica reactiva entre ellos; y
aplicar la radiación ionizante, que es radiación de rayos X, formando de esta manera la una o más fracciones reactivas en la primera composición polimérica reactiva que reaccionan para formar una unión entre el primer y segundo sustratos.

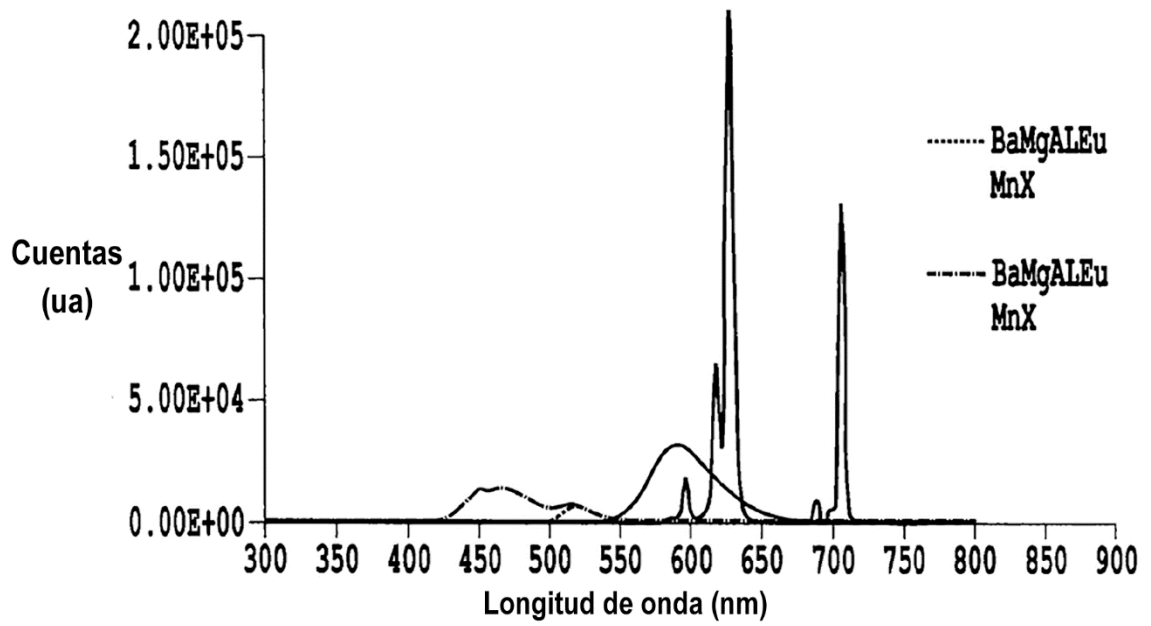
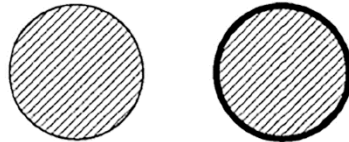
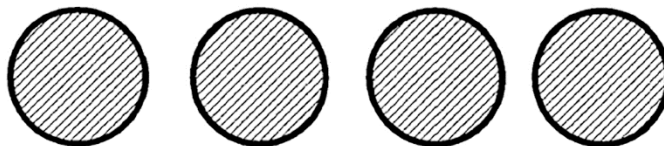


Fig. 1



Fósforo sin un recubrimiento y con un recubrimiento



Se puede recubrir un número de polvos individualmente cuando se usa molido con bolas

Fig. 2

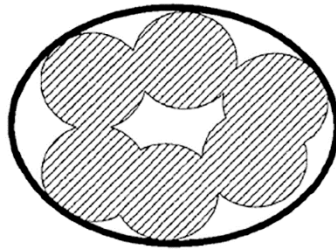
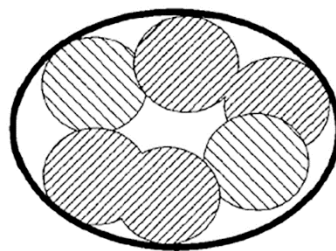
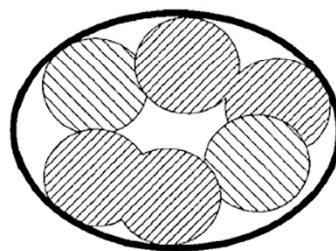


Fig. 3

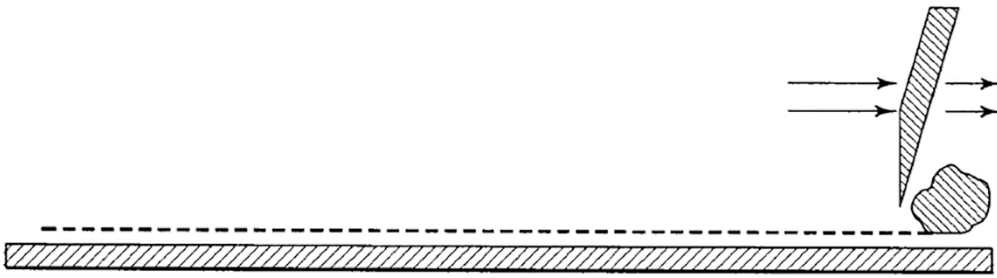


Un agregado de una mezcla de partículas de fósforo con un recubrimiento de PMMA



Un agregado de una mezcla de partículas de fósforo con un recubrimiento de PMMA que contiene una química de peróxido

Fig. 4

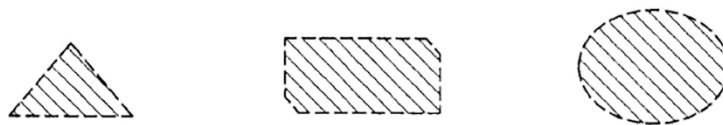


Un cuchillo extendedor sellado a una altura específica de una placa de vidrio para dar un espesor de película deseable después de extender la suspensión

Fig. 5

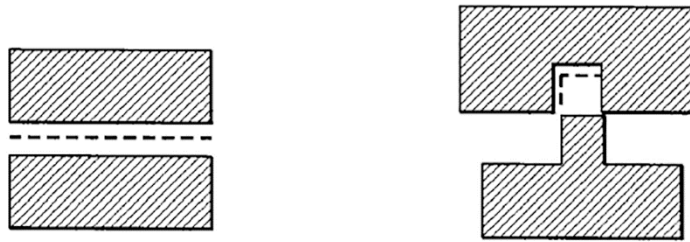


Vista superior de la ficha cargada con fósforo



La ficha cargada con fósforo se puede troquelar en varias formas

Fig. 6



La película adaptable que está cargada con fósforo puede acomodar estiramiento y mantener su forma a través de interfases complejas.

Fig. 7