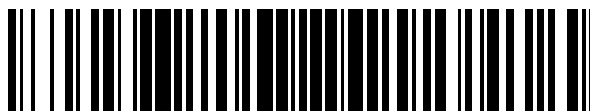


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 536**

51 Int. Cl.:

C09J 5/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2007** **E 07728975 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2016120**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de pegados realizados con un adhesivo basado en una resina endurecible mediante polimerización en cadena**

30 Prioridad:

11.05.2006 FR 0651700

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

15.07.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE (50.0%)**

**59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex, FR y
AIRBUS DEFENCE AND SPACE SAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DEFOORT, BRIGITTE;
PONSAUD, PHILIPPE y
COCQUERET, XAVIER**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 577 536 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

Procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de pegados realizados con un adhesivo basado en una resina endurecible mediante polimerización en cadena

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite mejorar la resistencia mecánica de pegados entre sustratos cuando estos pegados se realizan por medio de un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante polimerización en cadena y, en particular, una resina endurecible bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante.

10

Este procedimiento, que permite obtener ensamblados de piezas con propiedades considerables de resistencia a las tensiones, en sentido tanto transversal como longitudinal, es interesante muy en particular en las industrias aeronáutica, espacial, ferroviaria, naval y automovilística, ya sea para el ensamblado de piezas estructurales, del motor, del habitáculo o de la carrocería.

15

Estado de la técnica anterior

En la industria, el ensamblado de piezas mediante pegado se ha desarrollado en los últimos años en detrimento de los métodos tradicionales de ensamblado por vía mecánica, por ejemplo, de tipo tornillo, perno-tuerca o remaches.

20

Esta evolución se ha hecho posible en particular por el acceso al mercado de nuevos adhesivos con un tipo de endurecimiento considerablemente reducido y, por tanto, compatibles con las restricciones de fabricación de los campos técnicos afectados como, por ejemplo, una utilización en cadenas de fabricación.

25

Un cierto número de estos adhesivos tienen como constituyente principal una resina que endurece mediante polimerización en cadena. Salvo en el caso en que sea inducida mediante un haz de electrones, este tipo de polimerización exige la presencia, en la resina, de un cebador que permita crear, a partir de algunas moléculas de monómero, centros activos cuya actividad se dirige a propagar otras moléculas de monómero, provocando así una reacción de polimerización en cadena. Los centros activos pueden ser radicales o iones. Por tanto, se distinguen dos tipos de polimerización en cadena: radicalaria e iónica.

30

Durante una polimerización en cadena se producen particularmente reacciones de transferencia. A diferencia de las reacciones de terminación que, mediante la destrucción irreversible de los centros activos, detienen el crecimiento de las cadenas macromoleculares, las reacciones de transferencia permiten la reanudación de nuevas cadenas. Este fenómeno puede ser explotado para controlar el peso molecular medio de los polímeros que se forman, de manera que se obtengan redes tridimensionales con propiedades mejoradas.

35

Este control se realiza habitualmente mediante la utilización de agentes de transferencia de cadena cuya función es provocar la terminación del crecimiento de las cadenas y, simultáneamente, la reanudación de nuevas cadenas.

40

Ejemplos de agentes de transferencia de cadena se proporcionan en la publicación de G. ODIAN "La polymérisation, principes et applications", 3ª edición, Ed. Polytechnica, 1994, página 277.

45

Además, la polimerización de la resina y su endurecimiento consecuente pueden ser inducidos mediante calor, ya sea por una reacción de oxidación-reducción, o incluso mediante radiación luminosa (luz visible o ultravioleta) o ionizante (radiación β , γ o de rayos X).

La utilización de adhesivos endurecibles bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante presenta un cierto número de ventajas con respecto a los adhesivos endurecibles por calor, estando asociadas estas ventajas en particular a la posibilidad, por una parte, de trabajar sin autoclave, lo que es particularmente apreciable en el caso de pegados de piezas de grandes dimensiones y, por otra parte, obtener velocidades de polimerización más elevadas, lo que permite ritmos de producción superiores para costes inferiores.

50

Por el contrario, la experiencia muestra que la resistencia mecánica de los pegados realizados con adhesivos cuyo endurecimiento ha sido obtenido mediante aplicación de una radiación luminosa o ionizante es muy netamente inferior a la de los pegados realizados por medio de adhesivos cuyo endurecimiento ha sido obtenido por vía térmica. Sus perfiles de rotura son además desfavorables, ya que se trata de un rotura adhesiva y no cohesiva.

55

Por tanto, los inventores se han fijado como objetivo proporcionar un procedimiento que permita mejorar la resistencia mecánica de pegados entre sustratos cuando estos pegados se realizan con un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante radiación y, más precisamente, una resina endurecible mediante polimerización en cadena ya que, en la práctica, los adhesivos adecuados para endurecer bajo el efecto de una radiación están basados en resinas cuya polimerización se efectúa mediante un mecanismo en cadena.

60

65

Además, se han fijado como objetivo que este procedimiento sea aplicable en particular al pegado de sustratos de resina de epóxido o un material compuesto con matriz de epóxido (carbono-epóxido, kevlar-epóxido, grafito-epóxido, etc.) que corresponda a los tipos de sustratos más frecuentemente utilizados en las industrias aeronáutica y espacial.

Además, se han fijado que las modalidades y los costes de puesta en práctica de este procedimiento sean compatibles con su explotación a escala industrial.

Se conoce por el documento US 6.037.008 una primicia de adhesión acuosa, basada en un organosilano insoluble o ligeramente soluble en agua, que está destinada a favorecer la adhesión de puntos adhesivos o revestimientos polímeros sobre sustratos de vidrio, metal, hormigón o materia plástica.

Además, es conocido por el documento WO 97/49756 un procedimiento para pegar un material de resina sintética o de caucho sobre la superficie de un elemento metálico, que consiste en tratar la superficie del elemento metálico con un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y al menos un grupo mercapto, y seguidamente injertar sobre esta superficie un película de una resina que permita pegar seguidamente dicho material de resina sintética o caucho mediante termodifusión.

Exposición de la invención

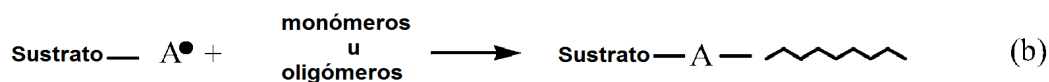
Los objetivos anteriormente expuestos, y otros adicionales, se consiguen mediante la presente invención que propone un procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de un pegado entre dos sustratos cuando este pegado se realiza por medio de un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante polimerización en cadena, procedimiento que se caracteriza porque comprende el injertado sobre la superficie de los sustratos, antes de que estos sean puestos en contacto con el adhesivo, de grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de dicha resina.

En lo precedente y en lo que sigue, el término "polimerización" debe ser entendido como que comprende no solamente la formación de cadenas polímeras mediante enlace de monómeros o prepolímeros entre ellos, sino igualmente la formación de una red tridimensional mediante el establecimiento de enlaces entre estas cadenas polímeras, lo que se denomina comúnmente reticulación.

Por tanto, según la invención, se mejora la resistencia del pegado entre sustratos aumentando la adherencia de estos sustratos con respecto al adhesivo y esto, al injertarse sobre la superficie de los sustratos, antes de ser puestos en contacto con el adhesivo (es decir, en la práctica, antes de que no se deposite el adhesivo sobre la superficie o la parte de superficie en la que se debe efectuar el pegado), de los grupos orgánicos capaces de desempeñar la función de agentes de transferencia de cadena durante la polimerización de la resina endurecible presente en el adhesivo.

En el estado actual de sus trabajos, los inventores consideraron que el aumento de la adherencia de sustratos/adhesivo estaría asociada al hecho de que los grupos injertados sobre la superficie de estos sustratos se transformen, en el transcurso de la polimerización de la resina en centros activos (es decir, en radicales o iones según que la polimerización en cadena sea de tipo radicalario o de tipo iónico) mediante reacción con cadenas polímeras en crecimiento, y que estos centros activos serían capaces de iniciar la formación de nuevas cadenas polímeras a partir de la superficie de los sustratos, que estarían entonces asociadas de forma covalente a esta superficie desde su creación.

Este mecanismo supuesto puede ser ilustrado esquemáticamente de la forma siguiente:



en el cual:

AT representa un grupo que sirve de agente de transferencia de cadenas y que está unido químicamente a la superficie del sustrato,

--- representa una cadena polímera,

la etapa (a) ilustra la transformación de este grupo en centro activo, y

la etapa (b) ilustra la formación de una nueva cadena polímera a partir de la superficie del sustrato.

Según la invención, los grupos que son injertados sobre la superficie de los sustratos pueden ser escogidos entre numerosos grupos conocidos por ser adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas en una polimerización en cadena, debido entenderse que se recurrirá, preferentemente, a los que permiten obtener una adherencia de sustratos/adhesivo lo más satisfactoria posible. Para hacer esto, resulta siempre posible evaluar el efecto de grupos de diferentes tipos sobre la adherencia de sustratos con respecto a un adhesivo particular, por ejemplo, sometiendo los ensamblados obtenidos al pegar conjuntamente con este adhesivo dos muestras representativas de estos sustratos, sobre cuyas superficies habrán sido previamente injertados grupos de uno de estos tipos, a un ensayo de tracción y comparando los resultados obtenidos para cada tipo de grupos injertados. Un ejemplo de ensayo de tracción utilizable a estos efectos se describe en el Ejemplo 1 posterior.

Como grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas en una polimerización en cadena, se pueden citar en particular los grupos carbonados que comprenden una función -I, -Br, -Cl, -F, -SH, -OH, -NH-, -NH₂, -PH-, -PH₂ o =S así como grupos carbonados desprovistos de heteroátomos pero que pueden dar lugar a una transferencia radicalaria como, por ejemplo, grupos -CH alílicos o bencilícos opcionalmente sustituidos.

No obstante, se pone de manifiesto que, en el contexto de sus trabajos, los inventores han comprobado que el injertado de grupos carbonados que comprenden una función tiol permite obtener una mejora particularmente significativa de la adherencia de sustratos con respecto a adhesivos que comprenden una resina endurecible mediante polimerización en cadena y, particularmente, cuando los sustratos son de resina epóxido de un material compuesto por una matriz epóxido mientras que el adhesivo está basado en una resina de tipo metacrilato como una resina de epoxi-metacrilato.

También, los grupos carbonados con una función tiol son los que se prefiere injertar en el procedimiento según la invención.

Según la invención, el injertado sobre la superficie de los sustratos de grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas se puede realizar haciendo reaccionar los grupos funcionales presentes sobre esta superficie o algunos de estos grupos (si no son iguales entre ellos) con un compuesto orgánico que, o bien comprende un grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas o bien genera este grupo en el transcurso de la reacción.

La elección de este compuesto orgánico está condicionada por el o los tipos de grupos funcionales presentes la superficie de los sustratos, pudiendo ser este o estos grupos los grupos que portan de forma natural los sustratos por el material que los constituye, o grupos que se han creado voluntariamente y sometiendo los sustratos a un tratamiento apropiado.

Así por ejemplo, los sustratos de resina epóxido o de un material compuesto de matriz epóxido presentan de forma natural grupos epóxidos disponibles sobre su superficie, por lo que es necesario, en el caso de sustratos de carbono, crear en la superficie de estos sustratos grupos oxigenados como grupos hidroxilos, cetonas, carboxilos o éteres, por ejemplo, mediante una oxidación química o electrolítica.

En un primer modo de puesta en práctica preferido del procedimiento según la invención, el injertado sobre la superficie de los sustratos de grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas se realiza haciendo reaccionar grupos funcionales presentes en la superficie de estos sustratos con un compuesto orgánico que comprende a la vez una función química adecuada para reaccionar con dichos grupos funcionales, y un grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas.

Así por ejemplo, en el caso de que se desee injertar grupos carbonados con una función tiol sobre la superficie de los sustratos que comprenden grupos epóxidos, se realiza este injertado utilizando una composición orgánica que comprende, por una parte, una función química adecuada para reaccionar con grupos epóxidos y, por otra parte, un grupo carbonado que comprende una función tiol.

La función química adecuada para reaccionar con grupos epóxidos es, preferentemente, una función carboxilo o fenol y la reacción se realiza ventajosamente en caliente (por ejemplo, a una temperatura de 150 °C), bajo vacío y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria como metacrilato de 2-dimetilaminoetil.

Un compuesto orgánico que tenga a la vez una función carboxilo y un grupo con función tiol es, por ejemplo, ácido tiomálico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, ácido 16-mercaptohexadecanoico, ácido 2-mercaptonicotínico, ácido 6-mercaptonicotínico o ácido 2-mercapto-4-metil-5-tiazolacético, mientras que un compuesto que tenga a la vez una función fenol y un grupo con función tiol es, por ejemplo, 2-mercaptofenol, 3-mercaptofenol, 4-mercaptofenol o 4-tiouracilo.

En otro modo de puesta en práctica preferido del procedimiento según la invención, el injertado sobre la superficie de los sustratos de los grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas se realiza haciendo reaccionar grupos funcionales presentes en la superficie de estos sustratos con un compuesto orgánico cíclico que,

mediante abertura del ciclo, se une de forma covalente a los grupos funcionales de los sustratos y genera simultáneamente un grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas.

Así, por ejemplo, en el caso en que se desee injertar grupos carbonados con una función tiol sobre la superficie de sustratos que comprenden particularmente grupos carboxilos, se realiza este injertado haciendo reaccionar estos últimos con un episulfuro que, mediante abertura del ciclo, se une de forma covalente a una función carboxílica y genera simultáneamente un grupo con función tiol.

El episulfuro es, por ejemplo, sulfuro de propileno, sulfuro de etileno, sulfuro de ciclohexeno, epitiododecano, epitiododecano o 7-tiabicyclo[4.1.0]heptano y la reacción se realiza ventajosamente en caliente (por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 100 °C), en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria como trietilamina.

En cualquier caso, está dentro de los conocimientos normales de un experto en la técnica del acoplamiento de funciones químicas el saber determinar, en función de los grupos funcionales presentes en la superficie de los sustratos que se pretende pegar, cuales son los compuestos adecuados para permitir injertar sobre la superficie de estos sustratos los grupos elegidos y fijar las condiciones en las que se debe realizar el injertado para que sea eficaz, particularmente en lo que se refiere a las proporciones de reactivo(s) y catalizador(es) que deben ser utilizados, así como los valores de la temperatura y la presión necesarios para un buen desarrollo de este injertado.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de pegado de sustratos por medio de un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante polimerización en cadena, que se caracteriza porque comprende la puesta en práctica de un procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de un pegado como el definido con anterioridad.

A este respecto, es conveniente apreciar que no es necesario proceder al pegado de los sustratos inmediatamente después de haber injertado sobre su superficie los grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas y que los sustratos, una vez injertados, pueden ser perfectamente conservados varios días o varias semanas antes de ser pegados.

Según la invención, la resina endurecible presente en el adhesivo puede ser escogida entre todas las resinas que sean adecuadas para endurecerse mediante un mecanismo de polimerización en cadena y que esto sea bajo el efecto del calor o bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante habiendo comprobado los inventores, en efecto, que el procedimiento según la invención es eficaz también en el caso de una resina termoendurecible así como de una resina foto- o radio-endurecible.

No obstante, por las razones anteriormente expuestas, la resina se escoge, preferentemente, entre las resinas polimerizables bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante y, en particular, entre resinas de tipo multiacrilatos como resinas epoxiacrilatos, novolaca acrilatos y poliuretano acrilatos, resinas bismaleimidas y resinas epóxidos.

En un modo de puesta en práctica particularmente preferido de procedimiento según la invención, los sustratos son de resina epóxido o de un material compuesto de matriz epóxido, mientras que la resina endurecible presente en el adhesivo es una resina epoxiacrilato.

Otras características y ventajas del procedimiento según la invención se apreciarán mejor mediante la lectura del complemento de descripción que sigue, que se refiere a un ejemplo de puesta en práctica de este procedimiento y que se refiere a las figuras anejas.

Debe entenderse que este ejemplo solo se proporciona con carácter de ilustración del objeto de la invención y no constituye en caso alguno una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra esquemáticamente un primer ejemplo de una reacción que permite injertar grupos con función tiol sobre la superficie de un sustrato, en el que una función epóxido situada en la superficie del sustrato se hace reaccionar con ácido tiomálico en presencia de una amina terciaria.

La figura 2 representa esquemáticamente el principio del ensayo de tracción utilizado en el contexto de la invención para apreciar la resistencia mecánica de un pegado entre dos sustratos.

Las figuras 3A y 3B corresponden dos fotografías que muestran las apariencias de rotura obtenidas sometiendo dos estructuras emparedadas, formadas por dos sustratos pegados uno al otro por medio de una capa de resina, al ensayo de tracción cuyo principio es ilustrado en la figura 2, según que estos sustratos hayan sido previamente tratados (figura 3B) o no (figura 3A) mediante el procedimiento según la invención.

La figura 4 ilustra esquemáticamente un segundo ejemplo de una reacción que permite injertar grupos con función tiol sobre la superficie de un sustrato, en el que una función carboxilo situada en la superficie del sustrato se hace reaccionar con sulfuro de propileno en presencia de una amina terciaria. Esta figura muestra la estructura química de los dos tipos de grupo con función tiol que se supone que pueden ser fijados a la superficie del sustrato en el transcurso de esta reacción.

Descripción detallada de un modo de puesta en práctica preferido de la invención

Este ejemplo se refiere al injertado de grupos con función tiol sobre la superficie de sustratos de resina epóxido y al efecto de este injertado sobre la resistencia mecánica de pegados realizados entre estos sustratos por medio de una resina epoxiacrilato endurecible bajo radiación.

El injertado de los grupos con función tiol se realiza haciendo reaccionar las funciones epóxidos disponibles en la superficie de los sustratos con ácido tiomálico, en presencia de una amina terciaria, según el esquema de reacciones ilustrado en la figura 1.

Las condiciones experimentales son las siguientes: se realizan placas de resina epóxido de 2 mm de grosor induciendo la polimerización catiónica de una resina epóxido de tipo diglicidil-éter de bisfenol A (resina DER330 de la empresa DOW CHEMICAL con sal de yodonio) mediante aplicación de una radiación de 10 kGy. Las placas así obtenidas poseen una conversión estimada entre 0,5 y 0,6 y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 60 °C. Por tanto, presentan una cantidad bastante elevada de funciones epóxidos disponibles sobre su superficie.

Se cortan en estas placas muestras cuadradas de 50 mm de lado que se raspan en una cara con un papel abrasivo fino (grano 600).

Se reviste mediante cepillado la cara raspada de algunas de estas muestras con una solución de ácido tiomálico al 10% en peso y metacrilato de 2-dimetilaminoetilo al 0,5% en peso en metiletilcetona y seguidamente se somete las muestras así revestidas a un tratamiento térmico a 150 °C durante 30 minutos, bajo vacío, después de una elevación de la temperatura de 45 minutos.

Se realizan estructuras emparedadas formadas por dos muestras pegadas una a la otra mediante una capa fina de resina epoxiacrilato (EB600 de la empresa UCB Chemicals) aplicando dos muestras una sobre la otra después de haber sido colocadas entre ellas algunas gotas de la resina previamente calentada a 90 °C, y colocando seguidamente el conjunto en una ampolla a vacío (1 bar) para permitir que la resina fluya en forma de una capa fina entre las dos muestras y finalmente se induce la polimerización de la resina mediante la aplicación de cuatro irradiaciones de 25 kGy cada una, a temperatura ambiente y bajo vacío (1 bar).

Con fines comparativos, se realizan también estructuras emparedadas siguiendo el mismo modo de actuación pero utilizando muestras de resina epóxido que no han sido sometidas a injertado.

Para apreciar la resistencia mecánica de los pegados así realizados se pegan, como se muestra mediante la figura 2, cada una de las muestras 11 de una misma estructura emparedada 10 a un bloque de tracción 12 con un adhesivo basado en resina epóxidoamina (EA 9321 de la empresa STRUCTIL) que polimeriza en 24 horas, a temperatura ambiente y bajo vacío (1 bar). Seguidamente, se somete los bloques a una tensión de tracción, que se simboliza mediante las dos flechas negras de la figura 2, en un dispositivo Instron 5500R, asistido por el programa BlueHill. La velocidad de tensión es de 1 mm/minuto. Se evalúan así la carga y la tensión a la rotura.

Los resultados muestran que, en el caso de que las muestras de resina epóxido hayan sido previamente injertadas con grupos de función tiol, la tensión a la rotura de los pegados es más de dos veces superior a la obtenida para pegados realizados entre muestras que no fueron sometidas a injertado (9,5 MPa frente 4,5 MPa), lo que se plasma en una mejora muy neta de la adherencia entre las muestras y la resina epoxiacrilato utilizada como adhesivo.

Además, como muestra la figura 3B en la que se distinguen netamente, en negativo, los fragmentos de resina epóxido desprendidos, la apariencia de la rotura es netamente cohesiva en el caso de las muestras de resina epóxido que han sido previamente injertadas con grupos de función tiol, lo que supone que la resistencia al nivel de la superficie interfacial entre estas muestras y la resina epoxiacrilato utilizada como adhesivo es superior a la resistencia intrínseca de la resina epoxi que las constituye.

Inversamente, la apariencia de la rotura es adhesiva en el caso de que las muestras no fueran sometidas a injertado, efectuándose entonces la rotura al nivel de la superficie interfacial entre las muestras de resina epoxi y la resina epoxiacrilato utilizada como adhesivo, como se pone de manifiesto por la superficie lisa visible en la figura 3A.

La invención no se limita al modo de puesta en práctica que se acaba de describir expresamente.

Así, por ejemplo, la figura 4 ilustra otro ejemplo de una reacción apropiada que permite el injertado de grupos de

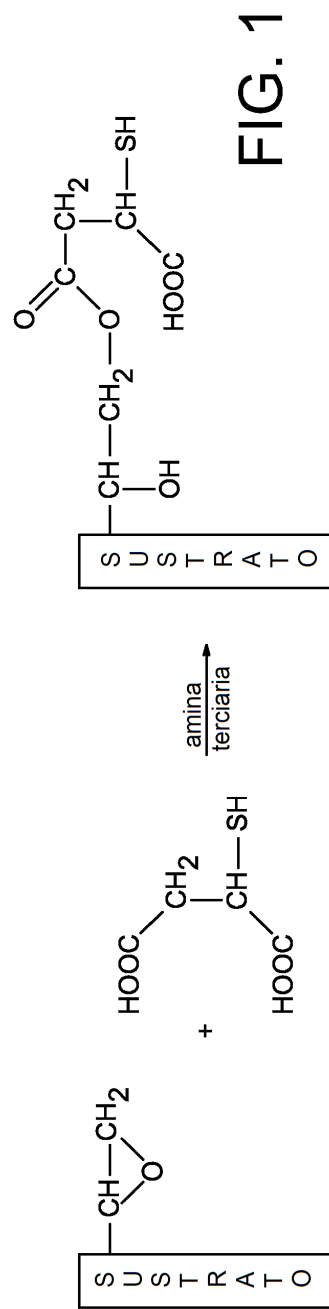
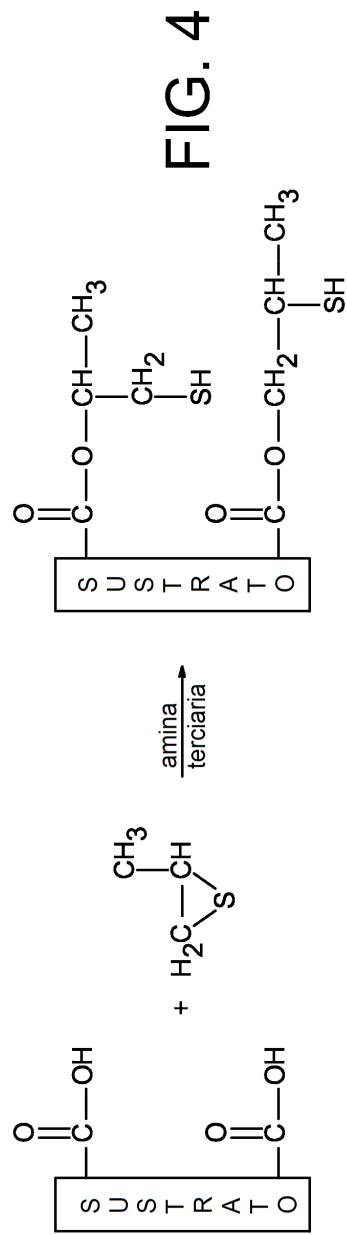
función tiol sobre la superficie de sustratos que comprenden grupos carboxilos. Estos sustratos son, por ejemplo, sustratos de carbono que han sido previamente sometidos a un tratamiento de oxidación química o electrolítica para crear grupos funcionales oxigenados sobre su superficie.

- 5 En esta reacción, los grupos carboxilos se hacen reaccionar con sulfuro de propileno en presencia de una amina terciaria, por ejemplo, trietilamina.

Como se muestra en la figura 4, en este caso son susceptibles de fijarse dos tipos de grupos de función tiol a la superficie de los sustratos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de un pegado entre sustratos cuando este pegado se realiza por medio de un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante polimerización en cadena, caracterizado porque comprende el injertado sobre la superficie de los sustratos, antes de que estos se pongan en contacto con el adhesivo, de grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas durante la polimerización de dicha resina, siendo escogidos estos grupos entre los grupos carbonados que comprenden una función -I, -Br, -Cl, -F, -SH, -OH, -NH-, -NH₂, -PH-, -PH₂ o =S.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas son grupos carbonados que comprenden una función tiol (-SH).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el injertado sobre la superficie de los sustratos de los grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas se realiza haciendo reaccionar grupos funcionales presentes en la superficie de estos sustratos con un compuesto orgánico que comprende una función química adecuada para reaccionar con dichos grupos funcionales y un grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico tiene como grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas un grupo que comprende una función tiol.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque si los grupos funcionales presentes en la superficie de los sustratos son grupos epóxidos, el compuesto orgánico tiene como función química una función carboxilo o una función fenol.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción de los grupos epóxidos presentes en la superficie de los sustratos con el compuesto orgánico que tiene una función carboxilo o fenol se realiza en caliente, bajo vacío y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto orgánico se escoge entre ácido tiomálico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, ácido 16-mercaptohexadecanoico, ácido 2-mercaptonicotínico, ácido 6-mercaptonicotínico y ácido 2-mercapto-4-metil-5-tiazolacético.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el injertado sobre la superficie de los sustratos de los grupos adecuados para servir de agentes de transferencia de cadenas se realiza haciendo reaccionar grupos funcionales presentes en la superficie de estos sustratos con un compuesto orgánico que, mediante apertura del ciclo, se une de forma covalente a los grupos funcionales de los sustratos y genera simultáneamente un grupo adecuado para servir de agente de transferencia de cadenas.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque si los grupos funcionales presentes en la superficie de los sustratos son grupos carboxilos, el compuesto orgánico es un episulfuro que genera un grupo que comprende una función tiol.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el episulfuro se escoge entre sulfuro de propileno, sulfuro de etileno, sulfuro de ciclohexeno, epitiododecano, epitiododecano y 7-tiabiciclo[4.1.0]heptano.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, caracterizado porque la reacción de los grupos carboxilos presentes en la superficie de los sustratos con el episulfuro se realiza en caliente y en presencia de un catalizador, preferentemente una amina terciaria.
12. Procedimiento de pegado de sustratos por medio de un adhesivo que comprende una resina endurecible mediante polimerización en cadena, caracterizado porque comprende la puesta en práctica de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la resina presente en el adhesivo se escoge entre resinas polimerizables bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la resina presente en el adhesivo se escoge entre resinas epoxiacrilatos, novolaca acrilatos, poliuretano acrilatos, bis-maleimidadas y epóxidos.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque los sustratos son de resina epóxido o de un material compuesto de matriz epóxido, mientras que la resina endurecible presente en el adhesivo es una resina epoxiacrilato.



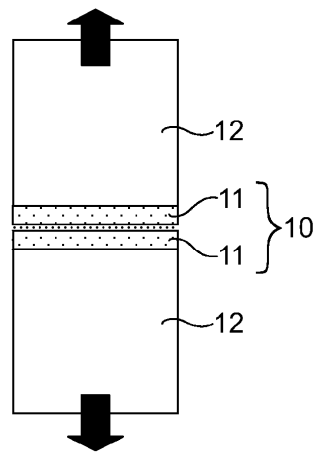


FIG. 2

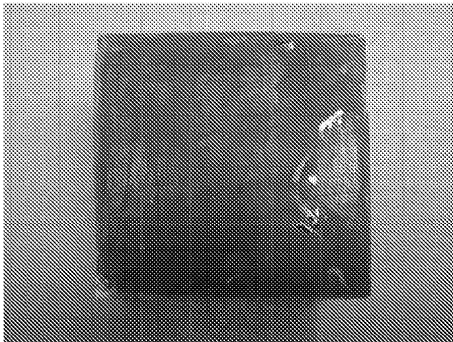


FIG. 3A

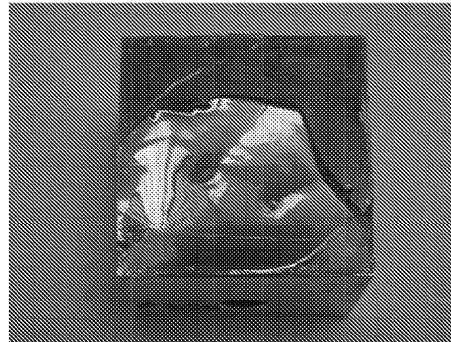


FIG. 3B