



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월28일
 (11) 등록번호 10-1634415
 (24) 등록일자 2016년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F16B 19/10 (2006.01) *C08F 212/00* (2006.01)
F16B 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7026669
- (22) 출원일자(국제) 2010년04월07일
 심사청구일자 2015년02월12일
- (85) 번역문제출일자 2011년11월09일
- (65) 공개번호 10-2011-0137828
- (43) 공개일자 2011년12월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/030160
- (87) 국제공개번호 WO 2010/118082
 국제공개일자 2010년10월14일
- (30) 우선권주장
 61/168,342 2009년04월10일 미국(US)
 61/175,485 2009년05월05일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP06063907 U
 US20030170092 A1
 US20080201914 A1
 WO2008129245 A1

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
를 조셉 디
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
레완도우스키 케빈 엠
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
클래퍼 제이슨 디
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

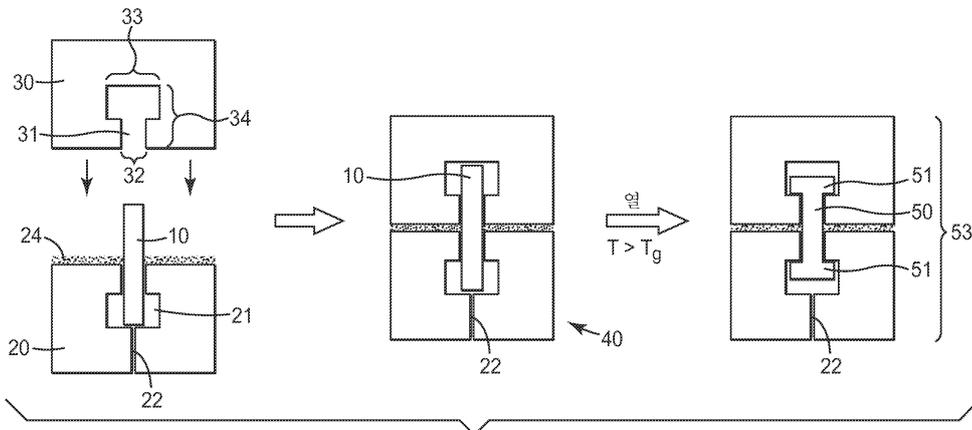
심사관 : 신동혁

(54) 발명의 명칭 **블라인드 체결구**

(57) 요약

체결구가 가시적이거나 접근가능하지 않은 이중 블라인드 조인트를 생성시키기 위한 체결구가 제공된다. 체결구는 형상 기억 중합체를 포함하며, 이는 체결구를 가열하여 체결구의 원래의 영구적 형상의 회복을 유도함으로써 공작물을 체결하기 위해 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

체결 방법으로서,

- a) 제1 공작물 및 제2 공작물을 제공하는 단계 - 각각의 공작물은 각각의 공작물 안에 캐비티를 구비하고, 각각의 캐비티는 각각의 공작물의 표면에 개구를 구비하고, 각각의 캐비티는 각각의 캐비티의 개구에서 제1 너비를 그리고 각각의 캐비티 깊이의 중간 지점 또는 각각의 캐비티의 하부에서 제1 너비보다 넓은 제2 너비를 가진,
- b) 배향된 형상 기억 중합체를 포함하는 체결구를 각각의 캐비티 및 개구 내로 삽입하는 단계, 및
- c) 체결구가 횡방향으로 팽창하여 공작물들의 캐비티에 맞물리도록 그리고 종방향 축을 따라 수축하여 공작물들을 서로 끌어당기도록 체결구를 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 그 안에 관통구를 갖는 하나 이상의 추가의 공작물을 추가로 포함하며, 상기 추가의 공작물(들)을 제1 및 제2 공작물 사이에 삽입하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 형상 기억 중합체가 가교결합된 열경화성 중합체 또는 결정질 열가소성 중합체인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 형상 기억 중합체의 탄성 계수(elastic modulus)가 0°C에서 적어도 90 MPa이고 80°C에서 적어도 0.5 MPa인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 체결구의 길이가 제1 공작물의 캐비티의 깊이를 초과하고 제1 공작물과 제2 공작물의 캐비티들의 깊이의 합 이하인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 각각의 상기 캐비티가 공작물의 표면 상의 개구 및 블라인드(blind) 말단부(distal end)를 갖는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 캐비티의 말단부의 너비가 개구에서의 반경을 초과하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 체결구가 그 안에 내장된 저항 가열 요소(resistive heating element)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 체결구가 유도 가열을 통해 가열되는 전도성 슬리브(conductive sleeve)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제1 공작물, 제2 공작물, 및 배향된 형상 기억 중합체 체결구를 구비한 체결 시스템으로서, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 체결 방법에 따라 배향된 형상 기억 중합체 체결구가 상기 제1 공작물의 캐비티 및 상기 제2 공작물의 캐비티 내로 삽입되어 캐비티들에 부착되는, 체결 시스템.

청구항 11

제1 공작물 및 제2 공작물을 포함하는 조립체로서, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 체결 방법에 따라 제1 공작물 및 제2 공작물이 접근 불가능한 형상 기억 중합체 체결구에 의해 블라인드 조인트로 체결되는, 조립체.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2009년 5월 5일자로 출원된 미국 가출원 제61/175485호, 및 2009년 4월 10일자로 출원된 미국 가출원 제61/168342호에 대한 우선권을 주장하며, 그 개시 내용은 원용에 의해 전체 내용이 본 명세서에 포함된다.

[0003] 본 발명은 체결구가 가시적이거나 접근가능하지 않은 블라인드 조인트의 생성을 위한 체결구에 관한 것이다. 체결구는 형상 기억 중합체를 포함하며, 이는 체결구를 가열함으로써 2개의 공작물을 체결하기 위해 사용될 수 있다.

배경 기술

[0004] 2개의 공작물을 영구적 또는 반영구적으로 연결하는 것이 요구되며, 여기서 접근구가 조립체의 한쪽에만 있는 상황이 많이 존재한다. 예를 들어, 항공기, 선박, 차량 등과 같은 구조에서 기저의 프레임 또는 지지체에 패널 또는 플레이트를 부착하는 것이 포함된다. 캡티브 볼트, 블라인드 리벳, 리벳 너트 등과 같은 배열을 이러한 응용에 사용할 수 있다. 그러나 이러한 배열에는 단점이 있다. 예를 들어, 리벳 및 캡티브 너트의 경우, 리벳 또는 볼트의 헤드가 패널의 표면을 방해한다.

[0005] 간혹 블라인드 조인트를 생성시킬 필요가 있다. 블라인드 조인트는, 조인트가 조립된 후에 체결구 및/또는 공작물의 손상 없이 관찰자에게 체결구가 가시적 및/또는 접근가능하지 않은 조인트이다(그러나, 공작물이 투명한 경우에는 체결구가 가시적일 수 있음). 이들 조인트는 실제 조인트 자체의 외관을 은폐하므로, 다른 유형의 조인트보다 바람직하다. 못 및 나사와 같은 기계적 체결구를 사용하여 조인트를 생성시킬 수도 있다. 일반적으로 기계적 체결구는 사용하기 용이하며(이들은 기술을 거의 필요로 하지 않음), 신속하게 조인트를 생성시키기 위해 사용할 수 있다. 그러나, 기계적 체결구를 단독으로 사용하여 블라인드 조인트를 생성시킬 수는 없다. 다시 말해서, 기계적 체결구를 사용하여 조인트가 조립된 후에, 그러한 기계적 체결구는 일반적으로 노출되며 가시적이다. 일부 조각, 예를 들어 고품질 가구 및 트림워크(trimwork)에서는, 못 및 나사와 같은 노출된 기계적 체결구의 외관이 적절하지 않다. 전자 회로 및 컴퓨터 구성요소와 같은 다른 응용에서는, 작은 크기 및 복잡성으로 인해 구성요소 부품을 체결하기 위한 블라인드 조인트의 사용이 흔히 요구된다.

[0006] 블라인드 조인트가 현재 존재하지만, 선행 기술의 블라인드 조인트는 고가의 공구, 지그(jig), 또는 고정구를 필요로 하며, 통상적으로 만들기 어렵다. 가구 및 다른 산업에서 기존의 블라인드 조인트의 일부 예는 모티스-앤드-테넨 조인트(mortise-and-tenon joint), 하프-블라인드 도브테일 조인트(half-blind dovetail joint), 더블-블라인드 도브테일(double-blind dovetail), 다웰 조인트(dowel joint) 및 비스킷 조인트(biscuit joint)를 포함한다. 다른 블라인드 조인트는 가구 제조에 사용되는 다웰 체결구를 포함하며, 여기서는 다웰이 인접한 부품 내로 삽입되고 압축 및/또는 접착제에 의해 고정된다.

[0007] 선행 기술에 주지된 바와 같이, 이들 조인트는 상당한 기계 가공 및 기술(모티스-앤드-테넨 조인트, 하프-블라인드 도브테일 조인트, 및 더블-블라인드 도브테일의 경우) 또는 고가의 지그 및 고정구, 전문적인 공구 및 접착제(다웰 조인트 및 비스킷 조인트의 경우)를 필요로 한다.

[0008] 조인트를 적절하게 만들기 위해서는, 전문적인 공구에 부가하여 상당한 기술 또한 필요하다. 이들은 또한 이들 조인트를 위해 적절하게 절단하기 위한 다양한 공구를 설계하고 준비하기 위한 상당한 양의 시간을 필요로 한다. 그러므로 이들 선행 기술의 조인트는 하기의 2가지 점에서 시간 소모적이다: 당업자는 조인트를 생성시키기 위해 필요한 기술을 연습하고 개발하기 위한 시간을 필요로 하며, 일단 당업자가 조인트를 만드는 기술을 습득하면, 조인트 자체를 실제로 만드는 단계, 및 흔히 접착제를 경화시키는 단계가 시간 소모적이다.

발명의 내용

[0009] 따라서, 본 발명은 관련 기술의 한계 및 단점 중 하나 이상을 실질적으로 배제하는 블라인드 조인트의 생성을 위한 체결구에 관한 것이다. 본 개시는, 2개의 마주하는 물품들을 연결하여 블라인드 조인트를 제공할 수 있는 체결구를 제공하며, 이는 조인트가 형성된 후에 공작물(들) 또는 체결구의 손상 없이 체결구 자체가 접근가능하지 않음을 의미한다. 추가로, 공작물이 투명하지 않는 한, 일반적으로 체결구는 체결구의 종방향 축을 따라 가시적이지 않다. 본 개시는, 설치가 용이하고 기술을 거의 필요로 하지 않으며 2개의 마주하는 물품을 신속하게 연결시킬 수 있는 체결구를 추가로 제공한다.

[0010] 본 개시는, 그의 표면에 개구를 가진 캐비티를 각각 갖는 2개의 공작물을 제공하는 단계; 체결구를 각각의 캐비티 내에 삽입하는 단계(여기서 체결구는 형상 기억 중합체를 포함함); 및 체결구가 횡방향으로 팽창하고 축방향으로 수축함으로써 캐비티의 표면에 맞물려 2개의 공작물을 함께 고정시키도록 블라인드 체결구를 가열하는 단계를 포함하는, 블라인드 조인트를 만드는 방법을 제공한다. 체결구는 또한, 2개의 공작물이 서로 끌어당기도록, 체결구의 종방향 축을 따라 축방향으로 축소되거나 수축한다.

[0011] 약술하면, 본 개시는 접근 불가능한 형상 기억 중합체 체결구에 의해 블라인드 조인트로 체결된 제1 및 제2 공

작물을 포함하는 조립체를 제공한다. 더욱 구체적으로, 본 개시는 접근 불가능한 형상 기억 중합체 체결구에 의해 블라인드 조인트로 체결된 제1 및 제2 공작물을 포함하는 조립체를 추가로 제공한다. 공작물은 열에 반응하는 형상 기억 중합체의 회복에 의해 확고하게 체결되며, 여기서 체결구는 횡방향으로 팽창하여 공작물의 캐비티에 맞물리고, 블라인드 조인트 내에서 각각의 면들이 서로 끌어당기도록 종방향 축을 따라 축소되거나 수축한다. 제1 및 제2 공작물 사이에 추가의 공작물 또한 삽입될 수 있으며, 추가의 공작물은 판통구를 갖는다.

[0012] 본 개시는 블라인드 조인트로 체결된 제1 및 제2 공작물(각각의 공작물은 각각의 공작물의 표면에 개구를 정의하는 캐비티를 가지며, 추가로 여기서 각각의 캐비티는 캐비티 표면을 포함함); 및 각각의 캐비티의 적어도 일부에 확고하게 부착된 형상 기억 중합체 체결구를 포함하는 조립체를 추가로 제공한다.

[0013] 본 개시는 적어도 2개의 공작물 사이에 부착을 형성하는 방법을 추가로 제공하며, 여기서 2개의 공작물 각각은 내부면 및 각 공작물의 표면에 개구를 가진 캐비티를 포함하고, 본 방법은 제1 변형 형상을 가진 배향된 형상 기억 중합체 체결구를 각각의 캐비티의 적어도 일부 내에 넣는 단계, 및 형상 기억 중합체 체결구의 적어도 일부를 가열함으로써 형상 기억 중합체 체결구를 원래의 영구적 형상으로 회복시키고, 이에 의해 형상 기억 중합체가 횡방향으로 팽창하여 캐비티의 표면에 맞게 맞물림으로써 공작물들을 서로 확고하게 부착시키는 단계를 포함한다. 본 방법에 의해 공작물의 표면 사이에 블라인드 조인트가 생성된다.

[0014] 형상 기억 중합체(SMP: shape memory polymer)는 원래의 영구적 형상을 "기억"하여, 적절한 자극에 노출시 변형되거나 변경된 형상으로부터 영구적 형상으로 다시 바뀌는 독특한 능력을 갖는다. 형상 기억 중합체에 있어서 상업적으로 중요한 여러 용도가 개발되었다. 예를 들어, 형상 기억 중합체는 통상적으로 다양한 의학적, 치과적, 기계적 분야 및 기타 기술 분야에서 매우 다양한 제품용으로 사용된다.

도면의 간단한 설명

[0015] <도 1 및 2>

도 1 및 2는 개시된 방법의 구현예들을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 개시는 체결 시스템 및 블라인드 조인트의 체결 방법을 제공한다.

[0017] 형상 기억 중합체는 사전 설정된 형상으로 설정되고, 변경된 형상으로 변형되고, 이어서 적절한 자극(예를 들어, 온도의 변화, 용매의 적용 등)에 노출될 때 사전 설정된 형상으로 되돌아가는 독특한 능력을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 명세서에 개시되는 체결구는 형상 기억 중합체를 포함하기 때문에, 형상 기억 중합체를 갖는 용품의 일부(또는 완전히 형상 기억 중합체로 제조될 경우 전체 용품)는 이 특성을 이용하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 체결구 용품은 영구적 형상 또는 구성을 갖도록 구조되거나 다르게는 형상화된 형상 기억 중합체 표면을 포함할 수 있다. 이 표면은 변경 또는 변형된 형상으로 변형되고, 이어서 적절하게 촉발되면 영구적 형상으로 다시 바뀌거나 회복될 수 있다. 변형된 형상으로부터 영구적 형상으로서의 바뀐 촉발은 사용되는 특정 중합체 또는 다른 파라미터에 따라 변동될 수 있다. 그러나, 본 명세서에 개시되는 형상 기억 중합체 중 적어도 일부는 승온 및/또는 적절한 용매에의 노출에 의해 바뀔 수 있다.

[0018] 형상 기억 중합체는 탄성중합체로 분류될 수 있다. 분자 수준에서 그들은 넷포인트(netpoint)에 의해 연결된 세그먼트 쌍을 포함하는 중합체 네트워크를 나타낸다. 넷포인트는 중합체 쌍의 얽힘(entanglement) 또는 소정 중합체 블록들의 분자간 상호작용에 의해 형성될 수 있다. 이들 가교결합은 물리적 넷포인트로 불린다. 공유결합 형태의 가교결합은 화학적 넷포인트를 형성한다. 탄성중합체는 만일 재료가 특정 응용에 관련되는 온도 범위에서 변형된 상태로 안정화될 수 있다면 형상 기억 기능을 나타낸다. 이것은 네트워크 쌍을 분자 스위치의 일종으로서 사용함으로써 달성될 수 있다. 이 목적에 있어서, 세그먼트의 가요성은 온도의 함수로 한정하는 것이 가능해야 한다. 이 과정은 가역적인 것으로 추정된다. 재료 내에 제어 기능을 혼입하는 능력은 특정 응용에 있어서 관심 온도 범위에서 네트워크 쌍의 열 전이 온도 T_{trans} 를 제공한다. T_{trans} 초과의 온도에서는 세 세그먼트가 가요성인 반면에, 이 열 전이 온도 미만에서의 쌍의 가요성이 적어도 부분적으로 한정된다. 고무-탄성, 즉 점성으로부터 유리질 상태로의 전이의 경우 전체 세그먼트의 가요성이 한정된다.

[0019] 이론에 구애됨이 없이, 공중합체 네트워크는 탄성중합체성 상 또는 성분 및 "유리질" 또는 고 유리 전이 온도 상 또는 성분을 포함하는 것으로 여겨진다. 유리질 상은 탄성중합체성 성분을 유지 또는 속박하여 기체가 변형된 형상으로 변형되어 지속될 수 있도록 한다. 변형된 형상으로부터 원래의 또는 영구적 형상으로서의 바뀐 일

반적으로 형상 기억 중합체의 유리질 상을 유동화시켜 탄성중합체성 성분이 "되돌아 가거나"(spring back) 또는 다르게는 원래의 영구적 형상으로 바뀌도록 하는 것을 포함한다. 이 이론에 따르면, 유동화는 적절한 외부 자극의 적용을 통해 유리질 상을 유동화시키는 것으로 이해된다.

[0020] SMP는 정의된 용점(T_m) 또는 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 집합적으로, 용점(T_m) 또는 유리 전이 온도(T_g)는 전이 온도 또는 T_{trans} 라고 지칭될 것이다. T_{trans} 초과에서, 중합체는 본질적으로 탄성중합체성이며, 고 변형률 (strain)을 동반하여 변형될 수 있다. 중합체의 탄성중합체성 거동은 화학적 가교결합 또는 물리적 가교결합 (흔히 마이크로상 분리로부터 기인함)으로부터 기인한다. 그러므로, SMP는 유리질 또는 결정질일 수 있으며, 열경화성 물질 또는 열가소성 물질일 수 있다.

[0021] SMP의 영구적 형상은 초기 주조 또는 성형 과정에서 가교결합이 형성될 때 확립된다. SMP는 원래의 형상으로부터 일시적 형상으로 변형될 수 있다. 이 단계는 흔히, 중합체를 그의 T_{trans} 초과로 가열하여 샘플을 변형시킨 후에, SMP가 냉각되는 동안 변형을 그대로 유지함으로써 실행된다. 대안적으로, 일부 경우에, 중합체는 그의 T_{trans} 미만의 온도에서 변형되고 그 일시적 형상을 유지할 수 있다. 이어서, 재료를 용점 또는 유리 전이 온도 초과로 가열함으로써 원래의 형상이 회복된다.

[0022] 온도의 증가에 의해 유도될 수 있는 원래의 형상의 회복은 열 형상 기억 효과라 불린다. 재료의 형상 기억 능력을 기술하는 특성은 원래의 형상의 형상 회복 및 일시적 형상의 형상 고정이다. SMP의 이점은 그의 네트워크 구조 및 강성 상태와 고무질 상태를 분리하는 전이의 급격함(sharpness)과 밀접하게 연관될 것이다. SMP는 수백 퍼센트에 달하는 고 변형률 용량의 이점을 갖는다.

[0023] 체결구의 제조에 임의의 형상 기억 중합체를 사용할 수 있다. 일부 구현예에서, 형상 기억 중합체 조성물은 영구적 형상으로 주조되고 T_{trans} 미만의 온도에서 일시적 형상으로 변형될 수 있으며, 따라서 변형된 일시적 형상이 유지된다. 대안적으로, 형상 기억 중합체 조성물은 영구적 형상으로 캐스팅되고, T_{trans} 초과 온도에서 변형되고, 이어서 T_{trans} 미만의 온도로 냉각될 수 있으며, 따라서 변형된 일시적 형상이 유지된다. 어느 변형 방법을 사용하든, 변형된 용품이 T_{trans} 초과로 가열될 때 변형된 용품은 영구적 형상을 탄성적으로 회복할 것이다.

[0024] 유용한 SMP는 물리적 또는 화학적으로 가교결합될 수 있다. 화학적으로 가교결합된, 열경화성 형상 기억 중합체가 바람직하다. 물리적으로 가교결합된 적합한 SMP의 예는, 영구적 형상으로서의 경성 세그먼트 및 스위칭 일시적 형상으로서의 연성 세그먼트를 가진 열가소성 폴리우레탄 탄성중합체와 같은 선형 블록 공중합체를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 폴리스티렌 및 폴리(1,4-부타다이엔)을 가진 폴리우레탄, 폴리(테트라하이드로피란) 및 폴리(2- 메틸-2-옥사졸린)의 ABA 트라이블록 공중합체, 폴리노르보르넨, 다면체 올리고머성 실세스퀴옥산(POSS)- 개질된 폴리노르보르넨, 및 PE/나일론-6 그래프트 공중합체와 같은 멀티블록 공중합체 또한 SMP로서 작용할 수 있다.

[0025] 형상 기억 중합체의 경성 및 연성 상에 이용되어온 중합체의 예는 폴리우레탄, 폴리노르보르넨, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리실록산, 폴리에테르 아미드, 폴리에테르 에스테르, 트랜스-폴리아이소프렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 가교결합된 트랜스-폴리옥틸렌, 가교결합된 폴리에틸렌, 가교결합된 폴리아이소프렌, 가교결합된 폴리사이클로옥텐, 무기-유기 혼성 중합체, 폴리에틸렌 및 스티렌-부타다이엔 공중합체와의 공중합체 블렌드, 우레탄-부타다이엔 공중합체, PMMA, 폴리카프로락톤 또는 올리고 카프로락톤 공중합체, PLLA 또는 PL/D LA 공중합체, PLLA PGA 공중합체, 및 광가교결합성 중합체, 예를 들어 아조 염료, 쯔비터이온성, 및 다른 광색성(photochromatic) 재료, 예를 들어 원용에 의해 그 전체 내용이 본 명세서에 포함된 문헌["Shape Memory Materials", Otsuka and Wayman, Cambridge University Press 1998]에 기술된 것들을 포함한다. 적합한 화학적 가교결합된 형상 기억 중합체의 예는 HDPE, LDPE, PE 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0026] 적합한 형상 기억 중합체는 제WO 03/084489호; 미국 특허 제5,506,300호(Ward et al.), 미국 특허 제5,145,935호(Hayashi), 미국 특허 제5,665,822호(Bitler et al.), 및 문헌[Gorden, "Applications of Shape Memory Polyurethanes," Proceedings of the First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST International Committee, pp. 115- 19 (1994)]; 미국 특허 제6,160,084호(Langer), 미국 특허 제6,388,043호(Langer), 문헌[Kim, et al., "Polyurethanes having shape memory effect," Polymer 37(26):5781-93 (1996)]; 문헌[Li et al., "Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length," J Applied Polymer 62:631-38 (1996)]; 문헌[Takahashi et al., "Structure

and properties of shape-memory polyurethane block polymers," J. Applied Polymer Science 60:1061-69 (1996)]; 문헌[Tobushi H., et al., "Thermomechanical properties of shape memory polymers of polyurethane series and their applications," J Physique IV (Colloque C1) 6:377-84 (1996)]에 기술된 것들을 포함하나, 이에 한정되지 않으며, 이들의 내용은 원용에 의해 그 전체가 본 명세서에 포함된다. 다른 SMP는 미국 특허 제5,155,199호(Hayashi), 미국 특허 제7,173,096호(Mather et al.), 미국 특허 제4,436,858호(Klosiewicz), 제JP 07126125호, 제JP 2959775호, 미국 특허 제2005/244353호(Lendlein et al.), 및 미국 특허 제2007/009465호(Lendlein et al.)에 기술되어 있으며, 이들의 개시는 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 아크릴 SMP는 미국 특허 제2006/041089호(Mather et al.), 문헌[C.M. Yakachi et al., Advanced Functional Materials, 18 (2008), 2428-2435], 및 문헌[D.L. Safranski et al., Polymer 49 (2008)4446-4455]에 개시되어 있다.

- [0027] 구매가능한 열가소성 SMP는 폴리아크릴레이트, 예를 들어 PMMA 및 JTbu 시리즈(폴리머엑스퍼트(PolymerExpert)), 지환족 폴리테르우레탄 테코플렉스(TFX: Tecoflex (노비온(Noveon)), 폴리테르 폴리올 시리즈의 폴리우레탄 폼- 다이어리(Diary), 예를 들어 MM 유형, MP 유형, MS 유형 및 MB (마이크로비드 분말) 유형 시리즈(다이아플렉스 컴퍼니, 리미티드(Diaplex Co. Ltd.)), 폴리머 테크니칼 그룹(Polymer Technical Group)으로부터의 "칼로-머(Calo-MER)", 컴포지트 테크놀로지 디벨롭먼트, 인코포레이티드(Composite Technology Development, Inc.)로부터의 탄성 기억 복합물("EMC": elastic memory composite) 또는 코너스톤 리서치 그룹("CRG": Cornerstone Research Group)으로부터의 "베리플렉스(Veriflex)"를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0028] 일반적으로 SMP는, T_{trans} 가 공작물을 체결하기에 적합한 온도이고 체결된 공작물이 노출될 것으로 예상될 수 있는 임의의 온도를 초과하도록 선정된다. 일부 구현예에서 T_{trans} 는 적어도 50°C, 적어도 100°C, 또는 적어도 125°C이다. 일반적으로 형상 기억 중합체는 80°C에서 적어도 0.5 MPa의 탄성 계수를 가질 것이다.
- [0029] SMP 체결구는 열가소성 또는 열경화성 중합체에 사용되는 임의의 적합한 기술에 의해 형상 기억 중합체 조성물로부터 제조될 수 있다. 형상화된 용품은 적합한 주형 내로 주조되고 경화되거나, 중합체 조성물이 주형 내로 사출되고 경화되는 반응 사출 성형(RIM: reaction injection molding)과 같은 것에 의해 사출 성형될 수 있다. 대안적으로, 열가소성 중합체의 경우, 용품을 압출할 수 있다.
- [0030] SMP 체결구의 영구적 형상 및 변형된 형상은 일반적으로 막대형이며, 리벳에서와 같이 헤드가 없고, 길이 및 너비를 갖는다. 바람직하게 성형된 체결구의 형상은 원형 단면 및 사전 선택된 길이를 가진 명목상 원통형이다. 정방형, 직사각형, 더 많은 각을 가진 다각형 및 타원형과 같은 다른 단면 또한 고려된다. 일부 구현예에서, SMP 체결구는 캐비티의 사전 형성된 개구 내로의 삽입 및 후속의 팽창에 편의를 도모하기 위하여 원통의 표면 상에 종방향의 홈 또는 릿지를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 체결구는 막대 형상이며, 중공형이 아니고 속이 차있다.
- [0031] 체결구의 원래의 성형된 형상 및 크기는, 체결구(사전 선택된 변형된 형상을 가짐)가 공작물의 캐비티 내로 삽입되고, 가열되어 형상 기억 중합체의 회복을 촉발함으로써, 공작물이 확고하게 부착된 채 유지될 수 있도록 선정된다. 배향된 체결구를 가열하면 체결구가 횡방향(너비 방향)으로 팽창하고 길이 방향으로 수축한다. "확고하게 부착된"은, 공작물 또는 체결구의 손상 없이 2개의 공작물이 정상적으로 분리될 수 없음을 의미한다. 그러나, 체결구를 전이 온도(T_{trans}) 초과로 가열하여 체결구가 가요성이 됨으로써 공작물이 분리될 수 있다.
- [0032] 한 구현예에서는, SMP를 먼저 명목상 막대형 형상으로 형성시킨 후에, 공작물의 캐비티 내로 삽입하기에 적합한 너비 및 길이를 가진 일시적 형상으로 변형시킨다. 가열하거나, 영구적 형상을 회복시키기 위해 다른 방법으로 촉발시킬 경우, 체결구의 SMP가 팽창하여 공작물의 캐비티 표면 및/또는 개구에 횡방향 압력을 가한다.
- [0033] 적합한 주형은 가요성 또는 강성일 수 있다. 주형용으로 유용한 재료는 금속, 강철, 세라믹, 중합체성 재료(열경화성 및 열가소성 중합체성 재료 포함) 또는 그의 조합을 포함한다. 주형을 형성하는 재료는 사용되는 특정 단량체 조성물뿐만 아니라 그에 적용되거나 중합 반응에 의해 발생할 수 있는 임의의 열을 견디기에 충분한 보전성과 내구성을 가져야 한다. 일부 구현예에서, 주형은 사출 주형을 포함할 수 있다. 이 경우에, 주형은 함께 짝을 이루는 2개의 반부를 포함할 수 있다. 사출 성형의 경우, SMP 단량체 조성물은 주입 포트를 통해 주형의 캐비티 또는 캐비티들 내로 사출될 수 있으며, 전형적으로 공기, 질소 등이 빠져나가기 위한 일부 출력 포트가 존재한다. 캐비티의 충전은 출력 포트를 통해 부착된 진공에 의해 촉진될 수 있다.
- [0034] 형상 기억을 갖는 체결구를 제조하기 위하여, 체결구를 성형하고 (적절한 열경화성 SMP와) 임의로 가교결합시켜

영구적 형상을 형성시킬 수 있다. 이어서 체결구가 제2 형상으로 변형되므로, 물체를 T_{trans} 초과로 가열함으로써 체결구가 그의 원래의 영구적 형상으로 돌아갈 수 있다. 다른 구현예에서는, 알킬 알코올, 아세톤 등과 같은 용매가 열가소성 SMP의 결정질 상을 부분적으로 용해시키거나 가소화시켜 동일한 회복을 유발할 수 있다.

[0035] 제1 영구적 형상을 가진 원래의 형성된 용품은 2가지 방법 중 하나에 의해 체결구로 변형될 수 있다. 첫 번째로, 성형된 그대로의 막대형 용품을 T_{trans} 초과로 가열하고 변형시켜 일시적 형상을 부여하고, 이어서 T_{trans} 미만으로 냉각시켜 일시적 형상으로 고정시킨다. 두 번째로, 형상화된 막대형 용품을 기계적 힘의 적용에 의해 T_{trans} 미만의 온도에서 변형시키며, 이에 의해 형상화된 용품은 강제된 변형, 즉 냉간 인발을 통해 제2 일시적 형상을 취한다. 상당한 응력이 적용되어 T_{trans} 미만의 온도에서 강제된 기계적 변형이 유발될 때, 변형물이 중합체 내에 보유하고, 중합체의 탄성에 의한 변형물의 부분 해제 후에도 일시적 형상 변화가 유지된다.

[0036] 이어서, 형성된 용품을 1차원, 2차원, 또는 3차원으로 변형시킬 수 있다. 형상화된 용품의 전부 또는 일부가 기계적 변형에 의해 변형될 수 있다. 형상화된 용품은 엠보싱, 압축, 트위스팅, 전단, 굽힘, 저온 성형, 스탬핑, 연신, 균일 또는 불균일 연신, 또는 그의 조합을 포함하는 임의의 목적하는 방법에 의해 변형될 수 있다. 일반적으로 체결구는 실질적으로 원통형인 제1 형상으로 형성된 후에 축방향 배향(연신)에 의해 변형된다. 축방향 배향은 처음에 형성된 것보다 길고 좁은 원통을 생성시킨다. 특정 블라인드 조인트를 형성시키기에 적합한 사전 선택된 길이로 이를 절단할 수 있다. 막대형으로 형상화된 제1 용품은 축방향 배향(연신)에 의해 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 100%, 더욱 바람직하게는 적어도 200% 변형될 수 있다. 이러한 연신은 또한 원래의 너비보다 좁아짐을 유발할 것이다.

[0037] 원래의 형상 또는 영구적 형상은 체결구를 T_{trans} 초과로 가열함으로써 회복되는데, 이에 의해 응력 및 변형물이 완화되고 재료가 그의 원래의 형상으로 돌아간다. 체결구의 원래의 형상 또는 영구적 형상은 다양한 에너지를 사용하여 회복시킬 수 있다. 체결구(및 연계된 공작물)는 그의 저온 또는 가온 상태에서 체결구를 용해시키거나 팽윤시키지 않을 적합한 불활성 액체(예를 들어, 물 또는 불소화합물계 유체)가 포함된 가열된 배스(bath) 내에 침지될 수 있다. 체결구는 또한 고온 공기 건(hot air gun), 핫 플레이트, 스탬, 관용적인 오븐, 적외선 가열기, 무선주파수(R_f) 공급원 또는 마이크로파 공급원과 같은 열원을 사용하여 연화시킬 수 있다. 조성물을 플라스틱 파우치, 주사기, 또는 다른 용기에 넣고, 이를 다시 가열하거나(예를 들어, 전기적으로) 상기 언급된 가열 방법 중 하나 이상을 적용할 수 있다.

[0038] 일부 구현예에서, 체결구는 가열 및 체결구의 영구적 형상으로의 회복을 촉진하기 위한 전도성 슬리브를 포함할 수 있다. 슬리브는 저항 가열 또는 유도 가열할 수 있는 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 슬리브는 체결구의 회복된 형상에 순응하는 스크립과 같이, 가열시에 회복을 저지하지 않을 형태이다.

[0039] 일부 구현예에서, 조립체의 밀봉을 촉진하기 위해 체결구는 탄성중합체성 슬리브를 포함할 수 있다. 열의 적용 및 체결구의 회복 후에, 탄성중합체성 슬리브는 조립된 공작물과 그의 캐비티의 계면에서 밀봉을 형성할 수 있다.

[0040] 대안적으로, 체결구의 원래의 형상은 가소제로서 작용하는 용매와 같은 저분자량 유기 화합물에 대한 노출에 의해 회복될 수 있다. 저분자량 유기 화합물은 중합체 벌크 내로 확산되고, 열가소성 SMP의 결정성을 파괴함으로써 회복을 촉발한다.

[0041] 일부 구현예에서는, 체결구의 일부만을 회복시키는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 열 및/또는 용매가 기재의 변형된 표면의 일부에만 적용되어 이들 부분에서만 형상 기억 회복을 촉발할 수 있다.

[0042] 한 구현예에서, 체결구는 그에 의해 캡슐화되는 저항 가열 요소와 같은 가열 요소를 포함할 수 있다. 저항 가열 요소는 슬리브의 형태일 수 있다. 변형 후, 저항 가열 요소는 열을 중합체의 벌크에 부여하는 전기의 공급원에 연결될 수 있으며, 이는 온도를 T_{trans} 초과로 상승시키므로, 변형된 용품이 원래의 영구적 형상을 취하게 된다. 전기 도선의 연결이 가능하도록, 공작물은 캐비티 내로의 구멍을 가질 수 있다. 다른 구현예에서는, 구멍을 이용해 고온 요소, 예를 들어 고온 바늘을 체결구 내로 삽입하여 회복을 일으킬 수 있다.

[0043] 다른 구현예에서, 체결구는 그 안에 포매된 고인장(high tensile) 재료와 같이 체결구의 기계적 특성을 개선하기 위한 재료를 가질 수 있다. 이러한 재료는 섬유 또는 가는 와이어의 형태일 수 있다.

[0044] 다른 구현예에서, 가열 단계는 변형된 중합체가 방사, 예를 들어 적외선 방사에 의해 가온되는 간접적 가열 단계일 수 있다. 형상 기억 중합체의 반응성이 열 용량 및 열 전도도에 의해 한정되기 때문에, 전도성 충전제,

예를 들어 전도성 세라믹, 카본 블랙 및 카본 나노튜브의 첨가에 의해 열전달이 향상될 수 있다. 이러한 전도성 충전제는 열 전도성 및/또는 전기 전도성일 수 있다. 전기 전도성 충전제로, 중합체는 그를 통하여 전류를 통과시킴으로써 가열될 수 있다. 일부 구현예에서, 형상 기억 중합체는 전도성 충전제와 혼성될 수 있으며, 중합체는 교류 자계 내에 그것을 두어 전류를 유도함으로써 유도 가열될 수 있다. 일부 구현예에서, 전도성 충전제는 체결구 내의 코어의 형태일 수 있다.

[0045] 공작물은 유리, 세라믹, 석조물, 콘크리트, 자연 석재, 인조 석재, 금속, 목재, 및 플라스틱을 포함하는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 공작물은 그 안에 적어도 하나의 캐비티를 가지며, 캐비티는 각각의 공작물의 표면 상에 개구를 갖는다. 캐비티의 개구는 원형, 정방형, 직사각형, 더 많은 각을 가진 다각형 및 타원형과 같은 임의의 단면 형상일 수 있으며, 바람직하게는 체결구의 단면 형상과 일치하도록 선정된다. 바람직하게는, 캐비티의 개구는 원형이다. 캐비티의 너비는, 체결구가 가열될 때 횡방향으로 팽창하여 체결구와 캐비티의 개구 및 벽 사이의 보이드를 충전하도록 선정된다.

[0046] 일반적으로 캐비티의 너비는 체결구의 너비의 100 내지 200% - 또는 역으로 체결구의 너비는 캐비티의 너비의 50 내지 100%이다. 캐비티의 너비는 깊이에 걸쳐 일정하거나 변동될 수 있다. 한 구현예에서, 캐비티는 공작물의 표면 상의 캐비티의 개구에서 제1 너비를 가지며, 개구에 인접한 캐비티의 부분에서 더 넓은 제2 너비를 갖는다. 다시 말해서, 캐비티는 개구에서 제1 너비를 가지며, 캐비티 깊이의 중간 지점 또는 캐비티의 하부에서와 같이 개구의 말단 지점에서 더 넓은 제2 너비를 갖는다. 유리하게는, 체결구가 개구에서 제1 너비로 캐비티 내에 횡방향으로 팽창하고, 제2 너비에서의 캐비티 부분 내에 추가로 팽창함으로써, 이탈에 저항하는 건부를 형성할 것이다. 동시에, 접합부에서 제1 및 제2 너비에 형성된 건부에 맞물리는 축방향으로 수축된 체결구는, 이에 의해 2개의 공작물을 함께 잡아당긴다. 일부 구현예에서, 캐비티는 개구에서의 제1 너비, 및 캐비티의 말단부에서 더 넓은 제2 너비로 테이퍼를 가질 수 있다.

[0047] 캐비티는 임의의 적합한 깊이일 수 있으며, 각각의 캐비티는 공작물의 표면 상의 개구에서의 개방된 단부 및 블라인드 단부를 갖는다. 캐비티는 관통구가 아니며, 공작물의 두께까지 연장될 수 있다. 캐비티의 블라인드 단부는 체결구의 삽입을 허용하지 않으나, 가열 요소의 삽입은 허용할 수 있다. 일반적으로 캐비티의 깊이는, 개구의 평면에 수직으로 공작물의 두께의 10 내지 90%이다.

[0048] 제2 공작물은 동일한 치수 또는 상이한 치수의 캐비티를 가질 수 있다. 일반적으로, 단면 형상 및 너비는 대략적으로 동일하나, 각각의 깊이는 변동될 수 있다. 일반적으로 각각의 캐비티는 체결구를 확고하게 부착하기 위한 치수를 갖는다. 일반적으로, 삽입 및 종방향의 축소를 허용하기 위하여, 제1 및 제2 캐비티의 깊이의 합은 체결구의 길이 이상이다. 바람직하게는, 각각의 캐비티는 각 표면의 개구에서 제1 너비를 가지며, 개구에 인접한 캐비티의 부분에서 더 넓은 제2 너비를 갖는다.

[0049] 제1 및/또는 제2 공작물은, 가열 요소의 삽입을 위해 공작물의 표면까지 연장된 작은 구멍을 캐비티 내에 가질 수 있다. 구멍의 크기 및 형상은, 저항 가열 요소(또는 이에 따른 전기 도선)가 체결구 내로 삽입될 수 있도록 되어 있으나, 그의 너비는 체결구의 너비보다 좁다. 일반적으로 공작물은 체결구의 삽입에 적합한 크기의 단 하나의 개구를 갖는다.

[0050] 본 발명의 방법에 의해 추가의 공작물 또한 체결될 수 있다. 한 구현예에서는, 제1 및 제2 공작물 사이에 하나 이상의 추가의 공작물이 삽입될 수 있으며, 각각은 그 안에 관통구를 가짐으로써 체결구가 제1 공작물의 캐비티 내로 삽입되어 하나 이상의 추가의 임의의 공작물의 관통구를 통해 제2 공작물의 캐비티 내로 삽입되는 것을 가능하게 한다. 제1 및 제2 공작물 및 체결구를 포함하는 조립체는 캐비티 대신에 관통구를 각각 갖는 하나 이상의 추가의 공작물을 추가로 포함할 수 있으며, 관통구는 추가의 공작물(들)의 제1 표면 상의 제1 개구, 그의 제2 표면 상의 제2 개구, 및 그 사이의 채널을 갖는다. 그의 너비는 일반적으로 제1 공작물의 캐비티의 너비와 동일하다. 체결구는 제1 공작물의 캐비티 내로 삽입되어 관통구 또는 추가의 공작물을 통해 제2 공작물의 캐비티 내로 삽입될 수 있다.

[0051] 체결구를 가열하면 횡방향의 팽창, 및 종방향의 축을 따라 수축이 유발되어 다중의 공작물이 함께 체결된다. 체결구가 원래의 영구적 형상을 회복하면, 체결구를 포함하는 개구 및 캐비티는 더 이상 접근가능하지 않다. 체결구, 및/또는 공작물의 손상 없이는 체결구에 접근할 수 없다.

[0052] 도면을 참조하여 본 발명의 구현예를 도식적으로 예시한다. 도 1에는 2개의 공작물(20 및 30)을 단면으로 예시하며, 각각은 블라인드 캐비티(21 및 31)를 각각 갖는다. 블라인드 캐비티(31)는 공작물의 표면 상의 개구에 제1 너비(32), 및 개구에 인접하고 개구로부터 말단인 캐비티의 부분에 더 큰 제2 너비(33)를 갖는다. 공작물

(20)은 도시한 바와 같은 제1 및 제2 너비를 갖거나, 캐비티의 깊이에 걸쳐 일정한 너비를 가질 수 있다. 캐비티는 깊이(34)를 갖는다. 체결구(10) 내로 저항 가열 요소의 삽입을 허용하기 위한 임의의 구멍(22)을 갖도록 공작물(20)이 추가로 도시된다. 공작물(30) 또한 구멍을 갖도록 구성될 수 있다. 구멍(22)의 너비는 체결구(10)의 너비 미만이다.

[0053] 공작물(20)의 캐비티(21)의 깊이 및 너비는 공작물(30)의 것과 동일하거나 상이할 수 있다. 일반적으로 캐비티의 단면 형상은 동일하다. 체결구(10)가 캐비티(21 및 31) 내로 삽입되고 공작물(20 및 30)이 합체되어 용품(40)을 형성한다. 체결구(10)의 너비는 캐비티(21 및 31)의 개구에서의 너비 이하이다. 체결구(10)의 길이는, 캐비티의 깊이의 합 이하이고 캐비티(21 및 31)의 깊이의 합의 75% 이상이다.

[0054] 도 1은 또한, 임의의 접촉제 층(24)을 예시하며, 이는 체결구(10)에 의해 고정될 때까지 공작물(20 및 30)을 정 위치에 접촉제로 고정시키기 위해 사용될 수 있다.

[0055] 전이 온도 초과와 온도로 가열하면, 체결구(10)가 제1 너비(32)까지 횡방향으로 팽창하고, 체결구(50)에 의해 예시되는 바와 같이 캐비티에 의해 속박됨에 따라 원래의 형상을 부분적으로 회복한다. 제2 너비(33)가 더 크므로, 개구에 인접한 캐비티의 부분 내로 체결구(50)가 추가로 팽창하여 제1 및 제2 너비의 접합부에서 건부(51)를 형성할 것이며, 이는 공작물의 분리를 추가로 저지할 수 있다. 체결구는 축방향 치수를 따라 추가로 수축하여 추가로 공작물을 함께 압축할 것이다.

[0056] 도 1은 접근 불가능한 형상 기억 중합체 체결구에 의해 블라인드 조인트로 체결된 제1 및 제2 공작물을 포함하는 조립체(53)를 추가로 예시한다. 공작물은 열에 반응하는 형상 기억 중합체의 회복에 의해 확고하게 체결되며, 여기서 체결구는 횡방향으로 팽창하여 캐비티의 표면에 맞물리고, 공작물의 각 표면이 블라인드 조인트 내에서 함께 끌어당기도록 종방향 축을 따라 축소되거나 수축한다. 예시된 바와 같이, 체결구는 접근 불가능하다. 또한, 공작물이 투명한 경우를 제외하고는, 체결구는 가시적이지 않다. 추가의 공작물 또한 제1 및 제2 공작물 사이에 삽입될 수 있으며, 추가의 공작물은 관통구를 갖는다.

[0057] 도 2에는 2개의 공작물(61 및 71)이 제공되며, 각각은 블라인드 캐비티(62 및 72)를 각각 갖는다. 캐비티(62 및 72)는, 직사각형 튜브와 같은 중공형 공작물로 조인트를 형성하거나 중공형 벽에 공작물을 장착하는 경우와 같이 큰 캐비티를 갖는 공작물 또는 응용을 대표할 수 있다. 공작물(61)은 그의 표면 상에 제1 너비(63)를 가진 개구를 가지며, 개구에 인접한 공작물의 부분에 제2 너비(64)를 갖는다. 캐비티(62)는 깊이(65)를 갖는다. 공작물(71)은 공작물(61)과 동일하거나(도시한 바와 같음) 상이한 개구, 너비 및 깊이를 가질 수 있다. 체결구(80)는 캐비티(62 및 72)의 개구 내로 삽입된다. 관통구를 가진 임의의 추가의 공작물(75)을 공작물(61 및 71) 사이에 삽입할 수 있다. 하나 이상의 추가의 공작물을 사용할 수 있으며, 이는 임의의 두께, 및 임의의 너비 및 길이일 수 있다.

[0058] 전이 온도 초과와 온도로 가열하면, 체결구(80)가 개구(63)의 너비까지 횡방향으로 팽창하고, 회복된 체결구(90)에 의해 예시되는 바와 같이 캐비티에 의해 속박됨에 따라 원래의 형상을 부분적으로 회복한다. 제2 너비(64)가 더 크므로, 형상 회복된 체결구(90)가 개구에 인접한 캐비티의 부분으로 추가로 팽창하여 제1 및 제2 너비의 접합부에서 건부(91)를 형성할 것이며, 이는 공작물의 분리를 추가로 저지할 수 있다. 체결구는 축방향 치수를 따라 추가로 수축하여 추가로 공작물을 함께 압축할 것이다.

[0059] 도 2는 또한, 저항 스크립과 같은 임의의 슬리브(81)를 예시한다. 예시된 구현예에서, 도시된 바와 같이 슬리브(81)는 체결구(90)의 형상에 순응한다. 슬리브는 또한 비-순응성 튜브를 포함할 수 있다.

[0060] 도 2는 접근 불가능한 형상 기억 중합체 체결구에 의해 블라인드 조인트로 체결된 제1 및 제2 공작물을 포함하는 조립체를 추가로 예시한다. 직사각형 튜브 공작물로 예시된 바와 같이, 체결구는 접근가능하지 않으며, 체결구의 축을 따라 관찰할 때 가시적이지 않다.

[0061] 실시예

[0062] 일반 시험 방법

[0063] 인장 및 전단 시험은 4.4 kN(1000 lbf) 최대 로드 셀을 가진 신텍(Sintech) 로드 프레임에서 실행하였다. 자체 조임형(self-tightening) 그룹을 사용하였다.

[0064] 제조예 1: W 축매 용액의 제조

[0065] 오븐-건조시킨 500 mL 플라스크에 WCl₆ (2.00 g, 0.005 mol, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치

(Sigma-Aldrich)), 및 100 ml의 톨루엔(무수, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치)을 질소 하에 투입하였다. 이 혼합물을 질소로 퍼징하면서 1 시간 동안 교반하였다. 주사기를 통해 노닐페놀(1.1 g, 0.005 mol, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치)을 첨가하고 질소 퍼징을 동반하여 용액을 4 시간 동안 교반하였다. 이어서, 주사기를 사용하여 2,4-펜탄다이온(0.77 g, 0.008 mol, 아크로스 오가닉스(Acros Organics))을 첨가하고, 질소 퍼징을 동반하여 용액을 17 h 동안 교반하였다. 무수 다이사이클로펜타다이엔(250 ml, 1.84 mol (TCI 아메리카(TCI America), 4% 에틸리덴 노르보르넨 포함)을 첨가하였다. 플라스크를 60°C 오일 배스에 넣고 1.5 h 동안 진공을 적용하여 톨루엔(및 다른 휘발성 물질, 예를 들어 일부 다이사이클로펜타다이엔)을 제거하였다. 그 지점에서, 106 ml의 추가의 다이사이클로펜타다이엔을 첨가하여 용액의 총 중량을 247 g까지 되돌리고, 2,4-펜탄다이온(0.77 g, 0.008 mol, 아크로스 오가닉스)의 추가 투입을 첨가하였다.

[0066] 제조예 2: 다이사이클로펜타다이엔-에틸리덴노르보르넨 제형

[0067] 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. 이어서, 주사기를 사용하여 다이사이클로펜타다이엔(16.9 ml, 0.12 mol), 에틸리덴노르보르넨(30.0 ml, 0.22 mol) 및 제조예 1로부터의 촉매 용액 13.1 ml를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 2A로 표기한다.

[0068] 이르가녹스(Irganox) 1010(0.60 g, 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션(Ciba Specialty Chemical Corp)) 및 이르가포스(Irgafos) 168(0.60 g, 시바)을 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크에 넣은 후, 이를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. 에틸리덴노르보르넨(45.7 ml, 0.034 mol) 및 샌티사이저(Santicizer) 261A(12.0 ml, 뉴저지주 브릿지포트 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corporation))를 첨가하였다. 혼합물을 수 분 동안 교반하여 고체를 용해시켰다. 이어서, 다이에틸알루미늄클로라이드(1.1 ml, 0.009 mol, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치)를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 2B로 표기한다.

[0069] 제조예 3: 다이사이클로펜타다이엔 제형

[0070] 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. 이어서, 주사기를 사용하여 다이사이클로펜타다이엔(75 ml, 0.55 mol) 및 제조예 1로부터의 촉매 용액 24.6 ml를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 3A로 표기한다.

[0071] 이르가녹스 1010(1.94 g, 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션)을 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크에 넣은 후, 이를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. DCPD(91 ml, 0.67 mol) 및 부틸 에테르(1.2 ml, 0.007 mol, TCI 아메리카)를 첨가하였다. 이어서, 다이사이클로펜타다이엔 중의 10 부피% 다이에틸알루미늄클로라이드(미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치) 용액 6.1 ml를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 3B로 표기한다.

[0072] 실시예 1: 체결구의 인장 성능

[0073] 6 ml의 혼합물 2A 및 6 ml의 혼합물 2B를 6 ml 주사기에 각각 로딩하였다. 고정식 혼합기를 통해 7.94 mm (5/16")의 내경을 가진 타이곤(Tygon) 튜브 내로 2가지 용액을 주입하였다. 샘플은 2 분 이내에 발열하였다. 생성된 중합체 막대를 튜브로부터 꺼내고 100°C 오븐에 대략 20 분 동안 넣어 후경화시켰다. 최종 직경은 7.1 내지 7.6 mm(~0.28 내지 0.30 인치)의 범위였다.

[0074] 이 샘플의 조각들을 140°C 오븐에서 가열하였다. 뜨거울 동안에, 직경이 4.3 내지 4.6 mm(0.17 내지 0.18 인치)가 될 때까지 막대를 손으로 신장시켰다. 이 재료의 31.75 mm(1.25 인치) 길이의 조각 6개를 절단하였다. 축방향 연장은 대략 200%였다.

[0075] 12개의 폴리카보네이트 공작물(76.2 x 25.4 x 9.5 mm(대략 3 x 1 x 3/8 인치))의 가장 작은 면(25.4 x 9.5 mm(대략 1" x 3/8"))을 드릴링하여 깊이가 15.9 mm(5/8 인치)이고 직경이 4.8 mm (3/16 인치)인 캐비티를 제공하였다. 이어서, 고속 절단 비트(high speed cutting bit)(드레멜(Dremel) #192)를 사용하여, 개구로부터 3.2 mm(1/8 인치) 인접한 지역에 구멍의 직경을 증가시켰다. 이어서, 2개의 공작물의 구멍 내로 체결구를 삽입하여 버트 조인트(butt joint)를 만들었다. 조립체를 138°C 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구가 원래의 성형된 형상을 (부분적으로) 회복하였다(즉, 길이가 감소하고 직경이 증가함). 체결된 조립체를 51 mm/min(2"/min)의 인장 로딩 하에서 파손될 때까지 시험하였다. 6개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 1170 N (대략 263 파운드 힘(1bf))(표준편차 142 N =(32 1bf))이었다.

[0076] 실시예 2: 체결구의 전단 성능

[0077] 15 ml의 혼합물 2A 및 15 ml의 혼합물 2B를 25 ml 주사기에 각각 로딩하였다. 고정식 혼합기를 통해 7.94 mm

(5/16")의 내경을 가진 타이콘 튜브 내로 2가지 용액을 주입하였다. 샘플은 2 분 이내에 발열하였다. 생성된 중합체를 튜브로부터 꺼내고 120℃ 오븐에 대략 10 분 동안 넣어 후경화시켰다.

[0078] 이 샘플을 152 mm(6 인치) 조각으로 절단하였다. 로드 프레임을 사용하여, 이들 조각을 80℃로 가열하고 1 분의 경로에 걸쳐 180% 신장률로 연신하여 변형된 형상을 부여하였다. 로드 프레임의 그림으로부터 막대형 샘플을 꺼내기 전에, 이들을 부분적으로 냉각시켰다. 완전 냉각 후에, 신장된 막대 체결구의 직경은 5.3 mm(0.21 인치) 미만이었다. 이 재료의 6개 조각을 11.2 mm(0.44") 길이로 절단하였다.

[0079] 폴리카르보네이트 공작물(2 × 1 × 3/8, 대략 51 × 25.4 × 9.5mm)을 드릴링하여 깊이가 6.3 mm(¼ 인치)이고 직경이 0.22 mm(7/32 인치)인 캐비티를 제공하였다. 캐비티는 단부로부터 12.7 mm(½ 인치)인 공작물의 면의 중심선 상에 있었다. 이어서, 고속 절단 비트(드레멜 #192)를 사용하여, 캐비티의 개구로부터 3.2 mm(1/8 인치)인 지역에 캐비티의 직경을 증가시켰다. 이들 폴리카르보네이트 공작물 2개를, 그들의 면의 구멍이 정렬 되도록 중첩시키고, 앞 문단에 기술된 바와 같이 신장된 체결구를 정렬된 캐비티 내로 삽입하였다. 조립체를 138℃ 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구가 원래의 영구적 형상을 (부분적으로) 회복함에 따라 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다.

[0080] 이들 완전 블라인드 중첩 조인트의 전단 시험을 위하여, 알루미늄 쿠펜(102 × 25.4 × 1.6 mm(대략 4" × 1" × 1/16"))을 폴리카르보네이트 조립체의 각 단부에 나사를 사용하여 부착하였다. 알루미늄 쿠펜을 로드 프레임의 그림에 고정하고, 샘플을 51 mm/min(2 인치/min)의 전단 하에서 파손될 때까지 시험하였다. 6개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 1072 N(241 lbf)(표준편차 156N(35 lbf))이었다.

[0081] 실시예 3: 강철 보강을 가진 체결구의 인장 성능

[0082] 고정식 혼합기의 한 단부에 7.9 mm(5/16 인치)의 내경을 가진 타이콘 튜빙을 부착하였다. 튜빙의 다른 단부에는, 1.5 mm(0.059 인치) 강철 피아노 선의 89 mm(3.5 인치) 길이의 조각을, 그것이 튜빙의 중심선을 따라 튜빙 내로 연장되도록 클램핑하였다. 6 ml의 혼합물 2A 및 6 ml의 혼합물 2B를 6 ml 주사기에 각각 로딩하였다. 고정식 혼합기를 통해 2가지 용액을 타이콘 튜브 내로 주입하였다. 샘플은 2 분 이내에 발열하였다. 생성된 중합체를 튜브로부터 꺼내고 120℃ 오븐에 대략 10 분 동안 넣어 후경화시켰다. 생성된 샘플은 그 내부에 포매된 와이어 조각을 가진 중합체 막대였다.

[0083] 이 샘플을 152 mm(6 인치) 조각으로 절단하였다. 선택 로드 프레임을 사용하여, 이들 조각을 80℃로 가열하고 1 분의 경로에 걸쳐 180% 신장률로 연신하여 변형된 형상을 부여하였다. 연신 과정에서, 초기에 포매된 와이어 위에 있던 중합체가 와이어를 따라 연신되고 활주하기도 하였다. 로드 프레임의 그림으로부터 샘플을 꺼내기 전에, 이들을 부분적으로 냉각시켰다. 생성된 신장된 막대의 일부는 그 내부에 포매된 와이어를 가지고 있었으며, 막대의 이 부분의 직경은 5.6 mm(0.22 인치) 미만이었다. 포매된 와이어를 가진 이 재료의 조각 6개를 31.75 mm(1.25 인치) 길이의 체결구로 절단하였다.

[0084] 실시예 1에 기술된 바와 같이, 이들 체결구를 폴리카르보네이트 공작물의 캐비티 내로 삽입하였다. 조립체를 138℃ 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였다. 체결된 조립체를 51 mm/min(2"/min)의 인장 로딩 하에서 파손될 때까지 시험하였다. 6개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 921 N(207 lbf, 표준편차 89 N(20 lbf))이었다.

[0085] 실시예 4: 강철 보강을 가진 체결구의 전단 성능

[0086] 실시예 3에 기술된 바와 같이 포매된 와이어를 가진 체결구를 11.2 mm(0.44 인치) 길이로 절단하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 이들 리벳을 폴리카르보네이트 공작물의 캐비티 내로 삽입하였다. 샘플을 138℃ 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 체결된 조립체를 51 mm/min(2"/min)에서 파손될 때까지 시험하였다. 5개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 1117 N(대략 251 lbf)(표준편차 160N(36 lbf))이었다.

[0087] 실시예 5: 6개의 체결구를 가진 조립체

[0088] 폴리카르보네이트 공작물(152 × 38.1 × 9.5 mm(대략 6" × 1.5" × 0.375"))의 대략 152 × 9.5 mm(6 × 0.375 인치)인 표면을 드릴링하여 서로 1 인치 간격으로 떨어져 있는 6개의 캐비티를 제공하였다. 캐비티의 직경은 4.8 mm(0.188 인치)였고 깊이는 16 mm(0.63 인치)였다. 이어서, 고속 절단 비트(드레멜 #192)를 사용하여, 개구에 인접한 3 내지 9.6 mm(0.12 인치 내지 0.38 인치) 깊이의 구멍의 부분에서만 구멍의 직경을 증가시켰다. 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 31.75 mm(1.25 인치) 길이의 체결구 6개를 이들 2개의 폴리카르보네이트 공작물의 구멍 내로 삽입하였다. 이어서, 체결구의 노출된 부분이 없도록 공작물의 표면을 정렬하였

다. 이어서, 조립체를 120℃ 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 개구에 인접한 캐비티의 영역에 건부가 형성되었다.

[0089] 생성된 조립체에 51 mm(2 인치)의 지지 간격(support span) 및 5 mm/min(대략 0.2 인치/분)의 속도로 3점 굽힘 시험을 실행하였다. 2469 n(555 lbf)의 피크 로드가 관찰되었다. 23 mm(0.9 인치)의 변위에 도달한 후에 시험을 중지하였다. 시험 중에 1개의 리벳이 파손되었고, 다른 것들은 조립체의 양쪽 반부 내에 파손되지 않고 남아있었다.

[0090] 실시예 6: 목재 및 알루미늄을 가진 블라인드 체결구

[0091] 외부 치수가 38.1 × 19 mm(1.5 × 0.75 인치)이고 벽 두께가 대략 3.2 mm(0.125 인치)인 알루미늄 직사각형 튜빙의 조각을 102 mm(4 인치) 길이로 절단하였다. 직경이 4.8 mm(0.188 인치)인 4개의 캐비티를 알루미늄 튜빙의 한 면에 드릴링하였다. 이로써 개구에 4.8 mm(0.188 인치)의 제1 너비를 가지며 개구에 인접하여 직사각형 튜빙의 부피에 의해 정의되는 제2 너비를 갖는 캐비티가 제공되었다.

[0092] 76.2 × 63.5 × 12.7 mm(3 × 2.5 × 0.5 인치)의 참나무 목재 조각에 일치하는 패턴(matching pattern)의 4.8 mm(0.188 인치) 직경 캐비티 4개를 드릴링하였다(단, 9.7 mm(0.38 인치)의 깊이로만 드릴링함). 고속 절단 비트(드레멜 #192)를 사용하여 목재의 구멍 직경을 증가시켰다(단, 깊이가 3 mm(0.12 인치) 초과인 캐비티의 부분에서만 증가시킴). 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 4개의 체결구를 목재의 캐비티 내로 삽입하고, 체결구가 알루미늄의 캐비티 내로 들어가도록 알루미늄을 목재에 마주 놓았다. 이어서, 조립체를 히트 건(heat gun)으로 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 냉각 후에, 목재는 알루미늄에 단단히 체결되었으며, 목재의 표면 상에 체결구의 분명한 흔적이 없었다. 알루미늄 공작물의 캐비티의 부분에서 체결구에 건부가 형성되었다.

[0093] 실시예 7: 0.25 mm(0.010") 피아노선을 가진 체결구의 저항 가열:

[0094] 혼합물 3A(12.5 ml)를 주사기 내에 로딩하였다. 별도의 주사기에 혼합물 3B(12.5 ml)를 로딩하였다. 주사기를 주사기 펌프에 로딩하고 고정식 혼합기에 연결하였다. 단일 가닥의 강철 피아노선(직경 0.25 mm(대략 0.010 인치))을 내경이 6.4 mm(0.25 인치)인 날진(Nalgene) 튜브를 통해 꿰었다. 와이어 및 튜빙의 이 조립체를 고정식 혼합기의 단부에 연결하고 팽팽하게 당겨 와이어가 튜브의 중심에 떠 있게 하였다. 30 초 미만의 경로에 걸쳐, 2가지 용액을 가요성 튜빙 내의 와이어 주변에 주입하였다. 샘플은 4 분 이내에 발열하였으며, 이어서 생성된 중합체 막대를 날진 튜브로부터 꺼냈다. 이어서, 중합체를 100℃ 오븐 내에 대략 20 min 동안 넣어 후경화시켰다.

[0095] 이 샘플로부터 각각 102 mm(4 인치) 길이의 3개 부분을 절단하였다. 로드 프레임의 그림을 둘러싼 80℃ 오븐에 이들을 넣었다. 20 분 동안 평형화시킨 후에, 이어서 51 mm(2 인치)의 초기 분리로 그림 내에 샘플을 개별적으로 로딩하였다. 이어서, 각각의 샘플을 로딩한 후 추가의 2 분 동안 샘플을 재평형화시켰다. 그림 내에서의 미끄러짐을 확인하기 위하여 그림의 기부에서 일부 샘플에 잉크 표지를 하였다. 그림 분리가 140 mm(5.5 인치)가 될 때까지 51mm/min(2 인치/min)으로 샘플을 신장시켰다. 4개 샘플은 2.54 내지 5.1 mm(0.10 내지 0.20 인치)의 변위에서 507 내지 636 n(114 내지 143 lbf)의 최대 힘에 도달하였으며, 이 지점에서 이들은 상대적으로 일정한 힘으로 신장률이 증가하고 가늘어지기(neck) 시작했다. 최종 배향에 도달한 후에, 샘플을 <20 초 동안 두었다가, 이어서 51 mm/min(2 인치/min)으로 언로딩하였다. 샘플을 꺼내어 냉각시킨 후에, 샘플의 평균 직경은 6.1 mm에서 4.4 mm로 감소하였다. 와이어는 샘플 내에서 활주하였으며, 샘플 중의 2개에서는 와이어가 한 곳에서 끊어졌다.

[0096] 포매된 와이어를 포함하는 부분만을 포함하도록 주의하면서, 이들 샘플을 각각 19 mm(0.75 인치) 길이의 조각으로 절단하였다. 각 샘플의 각 단부로부터 3.2 mm(1/8 인치)의 중합체를 벗겨내어 12.7 mm(0.5 인치) 길이의 중합체 리벳의 각 단부로부터 돌출된 3.2 mm(1/8 인치)의 와이어를 남겼다.

[0097] Al 공작물의 한 단부에서 접착제 결합이 25.4 × 25.4 mm(1 × 1 인치) 면적이 되도록 DP 100 에폭시(3M)로 폴리카르보네이트 공작물(25.4 × 25.4 × 9.5 mm(대략 1 × 1 × 3/8 인치))을 알루미늄 공작물(102 × 25.4 × 1.6 mm(대략 4 × 1 × 1/16 인치))에 접착시켜 시험 기계를 제조하였다. 샘플의 한 단부에서 9.5 × 25.4 mm(3/8 × 1 인치) 폴리카르보네이트 면의 중심을 드릴링하여 깊이가 9.5 mm(3/8 인치)인 4.8 mm(3/16 인치) 직경의 캐비티를 제공하였다. 이어서, 고속 절단 비트(드레멜 #192)를 사용하여 구멍의 직경을 증가시켰다(단, 개구에 1.6 mm(1/16")를 초과하여 인접한 지역에서만 증가시킴)(즉, 개구에서 직경이 4.8 mm(3/16 인치)이고, 개구에 인접하여 직경이 6.35 mm(¼ 인치)임). 이어서, 노출된 25.4 × 25.4 mm(1 × 1 인치) 폴리카르보네이트

면으로부터 캐비티의 가장 깊은 부분까지 1.6 mm(1/16 인치)의 구멍을 드릴링하였다. 상기와 같은 체결구의 양쪽 단부를 단일 가닥 구리 와이어(~25.4 mm 길이(대략 1"))에 부착하였다. 이어서, 이들 체결구의 각 단부를 폴리카르보네이트 공작물의 4.8 mm(3/16 인치) 캐비티 내로 삽입하고, 구리 와이어를 각 단부에서 1.6 mm(1/16 인치) 구멍을 통해 피드 아웃(feed out)시켰다. 구리 와이어를 단일 AA 배터리(1.5 V)에 90 초 동안 부착하였다. 와이어가 뜨거워지면서 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 냉각시킨 후에 구리 와이어를 조립체로부터 꺼냈다. 4개의 샘플을 제조하고, 이들을 51 mm/min(2"/min)의 장력 하에 실온에서 시험하였다. 샘플 중 2개는 조립체 중 하나로부터 이탈함으로써 실패하였고, 2개의 조립체는 알루미늄-폴리카르보네이트 계면에서의 접착제 파손에 의해 실패하였다. 4개의 샘플에 대한 평균 피크 로드는 351 N(79 lbf)이었다.

[0098] 제조예 4: 광경화성 아크릴 체결구

[0099] 아이소보르닐 아크릴레이트(65g, 펜실베니아 엑스톤 소재의 사토머(Sartomer)), 테트라하이드로피푸릴 아크릴레이트(25g, 펜실베니아 엑스톤 소재의 사토머), 이기능성 지방족 우레탄 올리고머 CN9009(10g, 펜실베니아 엑스톤 소재의 사토머), 및 TPO-L(상표) 광개시제(0.33g, 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프(BASF))를 갈색 병 내에서 자석 교반 막대로 1 시간 동안 완전히 혼합하였다.

[0100] 실시예 8: 아크릴 체결구의 인장 성능

[0101] 길이가 127 mm(5 인치)이고 내경이 6.35 mm(0.25")인 맑은 플라스틱 튜빙을 클립을 사용하여 한 단부에서 밀봉하고, 제조예 4의 아크릴 용액으로 충전한 후, 튜브 내부의 공기 방울 형성을 차단하는 방법으로 제2 클립을 사용하여 밀봉하였다. 충전된 튜브를 LED 어레이(380nm, 100mW/cm², 10 min) 하에 수평으로 놓아 샘플을 후경화시켰다. 중합화 후에, 생성된 중합체 막대로부터 플라스틱 튜빙을 잘라냈다.

[0102] 신택(상표) 로드 프레임을 사용하여, 제조예 4로부터의 중합체 막대를 55℃로 가열하고 2 분의 경로에 걸쳐 100% 신장률로 신장시켰다. 신택 그립으로부터 꺼내기 전에 막대를 약간 냉각시켰다. 신장되는 과정에서 막대의 직경은 6.1 mm(0.24")로부터 4.57 mm(0.18")로 감소하였다. 신장된 막대로부터 6개의 31.75 mm(1.25") 조각을 절단하여, 실시예 1에서 제작된 2개의 폴리카르보네이트 공작물 사이에 삽입하였다. 조립체를 90℃에서 30 분 동안 가열하여 체결구가 원래의 성형된 형상을 회복하게 하였다. 체결된 조립체를 51 mm/min(2"/min)의 인장 로딩 하에서 파손될 때까지 시험하였다. 5개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 372 N(83.7 lbf)였다(표준편차 45.8 N(10.3 lbf)).

[0103] 실시예 9: 아크릴 체결구의 전단 성능

[0104] 길이가 127 mm(5 인치)이고 내경이 6.35 mm(0.25")인 맑은 플라스틱 튜빙을 클립을 사용하여 한 단부에서 밀봉하고, 제조예 4의 아크릴 용액으로 충전한 후, 튜브 내부의 공기 방울 형성을 차단하는 방법으로 제2 클립을 사용하여 밀봉하였다. 충전된 튜브를 LED 어레이(380 nm, 100 MW/cm², 10 min) 하에 수평으로 놓아 샘플을 후경화시켰다. 중합화 후에, 생성된 중합체 막대로부터 플라스틱 튜빙을 잘라냈다.

[0105] 신택 로드 프레임을 사용하여, 제조예 4로부터의 중합체 막대를 55℃로 가열하고 2 분의 경로에 걸쳐 50% 신장률로 신장시켰다. 신택 그립으로부터 꺼내기 전에 막대를 약간 냉각시켰다. 신장되는 과정에서 막대의 직경은 6.1 mm(0.24")로부터 5.1 mm(0.2")로 감소하였다. 신장된 막대로부터 6개의 12.7 mm(0.5") 조각을 절단하여, 실시예 2에서 제작된 2개의 폴리카르보네이트 공작물 사이에 삽입하였다. 조립체를 90℃에서 20 분 동안 가열하여 체결구가 원래의 성형된 형상을 회복하게 하였다. 체결된 조립체를 5.1/min(2"/min)의 인장 로딩 하에서 파손될 때까지 시험하였다. 5개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 490 n(110.2 lbf)였다(표준편차 40.9 N(9.2 lbf)).

[0106] 실시예 10: 열가소성 폴리우레탄 체결구

[0107] 다이어리 MM9020(상표) 열가소성 폴리우레탄 형상 기억 중합체(일본 도쿄 소재의 다이아플렉스 컴퍼니 리미티드(DiAPLEX Co. Ltd))를 2.8 mm 두께의 플라크로 사출 성형하였다. 이 플라크의 일부를 2.9mm × 2.8mm의 직사각형 단면을 가진 명목상 80 mm 길이의 스트립으로 절단하였다. 이들 스트립을 100℃ 오븐에서 가열하여 대략 150%의 신장률까지 손으로 연신하였다. 샘플의 직사각형 단면은 1.8 mm × 1.7 mm로 감소하였다.

[0108] 폴리프로필렌 공작물(88 mm × 25 mm × 0.62 mm)로부터 인장 시험 시편을 제조하였다. 각 공작물(25 mm × 6.2 mm 면)의 한 단부의 중심을 표면에 수직으로 원통형 캐비티(직경 2.3 mm, 깊이 13 mm)로 드릴링하였다. 이어서, 추가의 구멍(직경 2.3 mm, 깊이 7 mm)을 샘플의 면의 동일한 위치에 드릴링하였으나, 원래의 구멍의 보어와는 대략 15° 상이한 각도였다. 이어서, 제3 구멍(직경 2.3 mm, 깊이 7 mm)을 동일한 위치에

드릴링하였으나, 이 또한 원래의 구멍의 보어와는 대략 15° 상이한 각도였으며 제2 구멍의 반대 방향을 향해 배향되었다. 3개 드릴링 단계의 결과는, 표면에서 직경이 대략 2.3 mm이고 표면으로부터 7 mm 깊이에서 너비가 4 mm 내지 5 mm인 단일 캐비티였다.

[0109] 신장된 폴리우레탄 형상 기억 중합체 샘플을 25 mm의 길이로 절단하여 2개의 정렬된 폴리프로필렌 쿠폰의 캐비티 내로 삽입하였다. 이어서, 이들 조립체를 끓는 물에 10 분 동안 넣었으며, 이 시간 동안 체결구는 길이가 감소하고 횡방향으로 팽창하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 51 mm/min(2"/min)의 장력 하에서 샘플을 시험하였다. 2개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 97.9 N(22 lbf)이었다.

[0110] 제조예 5: 다이사이클로펜타다이엔-에틸리텐노르보르넨 제형

[0111] 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. 주사기를 사용하여 에틸리텐노르보르넨(23.2 ml, 0.17 mol) 및 제조예 1로부터의 촉매 용액 24.5 ml를 첨가하였다. 에틸트라이클로로아세테이트(0.32 ml, 0.002 mol)를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 4A로 표기한다.

[0112] 이르가녹스(상표) 1010(0.24 g, 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션) 및 이르가포스(상표) 168(0.72 g, 시바)를 오븐-건조시킨 125 ml 삼각 플라스크에 넣은 후, 이를 셉텀으로 막고 질소로 퍼징하였다. 에틸리텐노르보르넨(35.6 ml, 0.26 mol)을 첨가하고 혼합물을 수 분 동안 교반하여 고체를 용해시켰다. 이어서, 부틸 에테르(2.4 ml) 및 다이사이클로펜타다이엔 중의 10 부피% 다이에틸알루미늄클로라이드 용액 9.1 ml를 첨가하였다. 이 용액을 혼합물 4B로 표기한다.

[0113] 실시예 11: 19.1 mm(3/4 인치) 목재 조립체의 인장 시험

[0114] 동일한 양의 혼합물 4A 및 혼합물 4B를 주사기에 각각 로딩하였다. 고정식 혼합기를 통해 7.94 mm(5/16")의 내경을 가진 타이곤 튜브 내로 2가지 용액을 주입하였다. 샘플이 발열하였으며, 생성된 중합체를 튜브로부터 꺼내어 대략 10 분 동안 100°C 오븐에 넣어 후경화시켰다.

[0115] 이 샘플을 152 mm(6 인치) 조각으로 절단하였다. 로드 프레임을 사용하여, 이들 조각을 100°C로 가열하고 1 분의 경로에 걸쳐 200% 신장물로 연신하여 변형된 형상을 부여하였다. 로드 프레임의 그림으로부터 막대형 샘플을 꺼내기 전에, 이들을 부분적으로 냉각시켰다. 이 재료를 29 mm(1.1") 길이의 조각으로 절단하였다.

[0116] 76.2 mm(3 인치) 치수에 평행한 나뭇결을 가진 참나무 공작물(76.2 × 25.4 × 19.1 mm(대략 3 × 1 × 3/4 인치))을 드릴링하여 깊이가 15.9 mm(5/8 인치)이고 직경이 5.16 mm(13/64 인치)인 캐비티를 제공하였다. 캐비티는 공작물의 가장 작은 면의 중심에 존재하였다. 이어서, 고속 절단 비트(드레멜(상표) #192)를 사용하여, 캐비티의 개구로부터 3.2 mm(1/8 인치)보다 멀리 떨어진 전체 지역에서 캐비티의 직경을 증가시켰다. 앞 문단에 기술된 바와 같이 신장된 체결구를 2개의 공작물의 정렬된 캐비티 내로 삽입하였다. 조립체를 120°C 오븐 내에서 40 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구가 원래의 영구적 형상을 (부분적으로) 회복함에 따라 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 이러한 샘플 3개를 제조하였다.

[0117] 인장 시험을 위해, 각 공작물을 통해 드릴링한 8 mm 직경의 구멍을 통해 로드 프레임에 샘플을 핀 로딩하였다. 51mm/min(2 인치/min)에서 샘플을 파손될 때까지 시험하였다. 3개의 샘플에 대한 평균 피크 로드는 1390 N(313 lbf)이었다.

[0118] 실시예 12: 테이퍼 캐비티를 가진 목재 조립체의 인장 시험

[0119] 76.2 mm(3 인치) 치수에 평행한 나뭇결을 가진 참나무 공작물(76.2 × 25.4 × 12.7 mm(대략 3 × 1 × 1/2 인치))을 드릴링하여 깊이가 15.9 mm(5/8 인치)이고 직경이 5.16 mm(13/64 인치)인 캐비티를 제공하였다. 캐비티는 공작물의 가장 작은 면의 중심에 존재하였다. 이어서, 고속 절단 비트(드레멜 #192)를 사용하여, 캐비티의 개구로부터 3.2 mm(1/8 인치)보다 멀리 떨어져 있고 공작물의 가장 큰 면에 평행한 평면에서만 캐비티의 직경을 증가시켰다. 실시예 12에 기술된 바와 같이 신장된 체결구를 2개의 공작물의 정렬된 캐비티 내로 삽입하였다. 조립체를 145°C 오븐 내에서 20 분 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 체결구가 원래의 영구적 형상을 (부분적으로) 회복함에 따라 체결구의 길이가 감소하고 직경이 증가하였다. 이러한 샘플 8개를 제조하였다.

[0120] 인장 시험을 위해, 각 공작물을 통해 드릴링한 8 mm 직경의 구멍을 통해 로드 프레임에 샘플을 핀 로딩하였다. 51mm/min(2 인치/min)에서 샘플을 파손될 때까지 시험하였다. 8개 샘플에 대한 평균 피크 로드는 787 N(177 lbf)(표준편차 214 N(48 lbf))이었다.

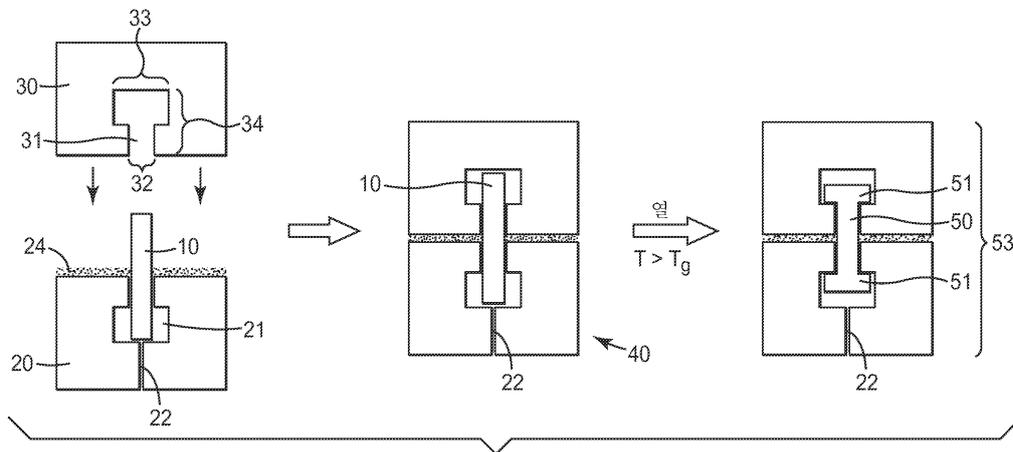
[0121] 실시예 13: 유도 가열을 가진 폴리카르보네이트의 조립체

[0122] 12개의 폴리카르보네이트 공작물(76.2 × 25.4 × 9.5mm(대략 3 × 1 × 3/8 인치))의 가장 작은 면(25.4 × 9.5mm(대략 1" × 3/8"))을 표면에 수직으로 깊이가 15.9 mm(5/8 인치)이고 직경이 4.8mm(3/16 인치)인 원통형 캐비티로 드릴링하였다. 이어서, 추가의 구멍(직경 4.8 mm, 깊이 15.9 mm)을 샘플의 면의 동일한 위치에 드릴링하였으나, 원래의 구멍의 보어와는 대략 15° 상이한 각도였다. 이어서, 제3 구멍(직경 4.8 mm, 깊이 15.9 mm)을 동일한 위치에 드릴링하였으나, 이 또한 원래의 구멍의 보어와는 대략 15° 상이한 각도였으며 제2 구멍의 반대 방향을 향해 배향되었다.

[0123] 실시예 12에 기술된 바와 같이 신장된 체결구를 0.025 mm(0.001 인치) 두께의 알루미늄 포일로 포장하였다. 2개의 공작물의 정렬된 캐비티 내로 체결구를 삽입하였다. 조립체의 중심을 미니-덕터(Mini-Ductor) 유도 가열기(모델 # IDIMD-600)의 코일 가까이에 놓았다. 코일은 평평하고 4개의 완전 회전(complete turn) 및 대략 38 mm(1.5 인치)의 직경을 가지고 있었다. 유도 가열기를 45 초 동안 작동시켰으며, 이 시간 동안 체결구가 원래의 영구적 형상을 (부분적으로) 회복함에 따라 체결구의 길이가 감소하고 두께가 증가하였다. 이러한 샘플 4개를 제조하였다. 냉각 후에, 516 N(116 lbf)의 평균 피크 로드로 이들을 파손될 때까지 시험하였다.

도면

도면1



도면2

