(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0037131
(43) 공개일자 2020년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/16 (2006.01) *C08G 18/63* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/16 (2013.01)
C08G 18/633 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7033502
(22) 출원일자(국제) 2017년04월14일
심사청구일자 2020년03월25일
(85) 번역문제출일자 2019년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/027746
(87) 국제공개번호 WO 2018/190876
국제공개일자 2018년10월18일

(71) 출원인
폴린트 컴포지츠 유에스에이 인코포레이티드
미국 60110 일리노이주 카펜터스빌 이스트 코티지 애비뉴 99
트루-디자인, 엘엘씨
미국 37938 테네시주 녹스빌 메이나드빌 파이크 7741
(72) 발명자
스피어스, 리차드, 얼
미국 37716 테네시주 클린턴 존슨 서클 348
스프링필드, 로버트
미국 77399 텍사스주 리빙스턴 스피링필드 드라이브 #265
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이상남

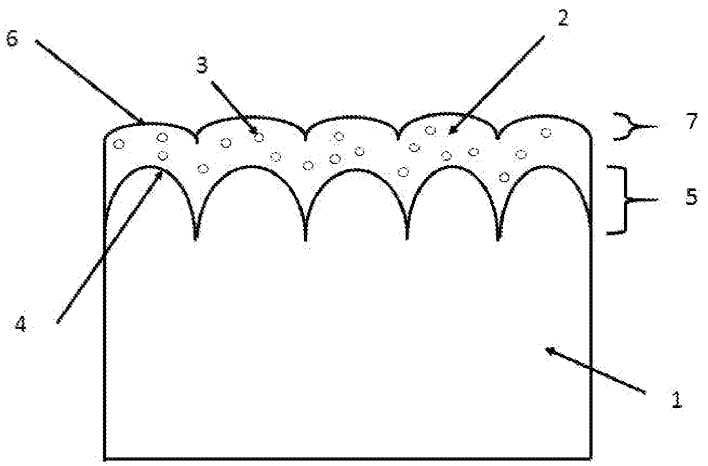
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **접착제 조성물 및 물체를 코팅하는 방법**

(57) 요 약

기판의 거칠거나 또는 고르지 않은 표면에 적용하여 평활 표면을 제공하기에 적합한, 코어 쉘 비닐 에스테르 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 접착제 조성물. 본 발명의 접착제 조성물은 적층 가공을 통해 제조된 대형 물체를 코팅하여 금형 또는 프로토타입을 형성하는데 특히 적합하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 18/672 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)
C08G 18/7621 (2013.01)
C08G 18/7671 (2013.01)
C08J 5/04 (2013.01)
C09D 175/16 (2013.01)
C08G 2190/00 (2013.01)

(72) 발명자
아커만, 머레이
캐나다 케이0엘 1이0 온타리오주 뷰들리 웨이벌리 스트리트 7066 박스 529
라프램보이즈, 알랭
캐나다 제이0씨 1케이0 퀘벡주 생-제르맹-드-그랑섬 쉬멩 드 라 스테이션 177
매튜스, 마이클, 알렌
미국 60026 일리노이주 글렌뷰 롱미도우 드라이브 1605
파우어, 리처드, 조셉
미국 60175 일리노이주 세인트 찰스 헨릭슨 로드 38더블유240
복스, 스티븐, 엘.
미국 64089 미주리주 스미스빌 링컨 레인 2055

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어 쉘 비닐 에스테르 수지 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지가 조성물의 총 중량의 25 내지 95%를 차지하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지가 50 내지 350 ㎚ 범위의 평균 직경을 갖는 코어 쉘 중합체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 조성물의 총 중량의 2 내지 25%를 차지하는 것인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 불포화 폴리에스테르 수지를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 0.1 내지 10%의 카르바메이트 연결기 함량을 갖는 것인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 1종 이상의 첨가제가 가교제, 경화제, 요변성제, 공기 방출제/습윤제, 착색제, 공기 방출제, 무기 또는 유기 충전제, 경량화 충전제, 계면활성제, 무기 또는 유기 나노입자 또는 그의 조합을 포함하는 것인 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 경화될 때, 조성물이 140°F 초과의 열 변형 온도를 나타내고/거나 조성물이 5%를 초과하여 연신할 수 있는 것인 조성물.

청구항 11

하기를 포함하는 중합체 복합체 물품:

표면을 갖는 중합체 본체를 포함하는 기판; 및

중합체 본체의 표면 상의 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 접착 코팅재.

청구항 12

제11항에 있어서, 접착 코팅재가 우레탄 아크릴레이트 및 임의적으로 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것

인 복합체 물품.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 접착 코팅재가, 경화되었을 때, 0.08 인치 초과의 평균 두께를 갖는 것인 복합체 물품.

청구항 14

제11항 또는 제13항에 있어서, 기판이 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리페닐렌 술피드, 폴리페닐술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 또는 그의 조합을 포함하며, 이들은 각각 임의적으로 유리 섬유, 탄소 섬유, 대나무 또는 그의 조합으로 강화될 수 있는 것인 복합체 물품.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 접착 코팅재가 경화된 후 기판의 표면과 접착 코팅재 사이의 결합 강도가 적어도 300 psi인 복합체 물품.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 접착 코팅재가 경화된 후 접착 코팅재가 0.10 ㎜ 미만의 마감된 표면 프로파일을 갖는 것인 복합체 물품.

청구항 17

하기 단계를 포함하는, 중합체 복합체 물품을 제조하는 방법:

(a) 표면을 갖는 중합체 본체를 포함하는 기판을 형성하는 단계;

(b) 중합체 본체의 표면 상에 접착 코팅재를 적용하며, 여기서 접착 코팅재는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 것인 단계;

(c) 접착 코팅재를 경화시키는 단계.

청구항 18

제17항에 있어서, 접착 코팅재가 우레탄 아크릴레이트 및 임의적으로 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 기판이 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리페닐렌 술피드, 폴리페닐술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 또는 그의 조합을 포함하며, 이들은 각각 임의적으로 유리 섬유, 탄소 섬유, 대나무 또는 그의 조합으로 강화될 수 있는 것인 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 적용 단계가 0.08 인치 초과의 두께를 갖는 조성물의 층을 달성하도록 접착 코팅재를 적용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 단계를 추가로 포함하는 방법:

(d) 경화된 접착 코팅재를 기판의 표면의 초기 온도의 10°F 이내로 냉각시키는 단계;

(e) 접착 코팅재의 추가의 층을 적용하는 단계;

(f) 단계 (e)에서 적용된 접착 코팅재를 경화시키는 단계; 및 임의적으로

(g) 접착 코팅재의 목적하는 평균 두께가 달성될 때까지 단계 (d) - (f)를 반복하는 단계.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 공동 연구 협약

[0002] 본 발명의 측면은 하기 열거된 공동 연구 협약 당사자들에 의해 또는 이들을 대리하여 구성되었다. 공동 연구 협약은 본 발명의 측면이 구성된 날짜 또는 그 이전에 발효되었으며, 공동 연구 협약의 범주 내에서 수행된 활동의 결과로서 본 발명의 측면이 구성되었다. 공동 연구 협약 당사자들은 폴린트 컴포지츠 유에스에이 인코포레이티드(Polynt Composites USA Inc.), 폴린트 컴포지츠 캐나다 인코포레이티드(Polynt Composites Canada Inc.), 및 트루-디자인, 엘엘씨(Tru-Design, LLC)이다.

배 경 기 술

[0003] 본 출원은 일반적으로 물체를 위한 코팅재 또는 실란트로서 유용한 접착제 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 조성물은 거칠거나 또는 고르지 않은 표면을 갖는 물체, 예컨대 적층 가공에 의해 제조된 물체를 위한 코팅재 또는 실란트로서 유용하다.

[0004] 3차원 프린팅이라고도 공지된, 적층 가공은 인기가 많아졌으며, 현재 다양한 산업에서 물체의 제작을 위해 사용되고 있다. 그러나, 적층 가공을 통해 제조된 물체는 거친 표면을 가지며, 그 결과, 많은 의도된 적용에서, 예를 들어, 금형 또는 프로토타입으로서 사용하기에 적합하지 않다. 따라서, 적층 가공을 통해 제조된 물체의 표면을 개선시키기 위한 개선된 조성물 및 방법에 대한 요구가 존재한다.

[0005] 이들 물체의 거친 표면을 해결하기 위한 이전의 시도는 물체를 연마하여 평활 표면을 생성하고, 이어서 물체를 페인팅하여 최종 제품을 제공하는 것을 포함하였다. 그러나, 물체의 연마는 매우 시간 소모적이며, 그의 탄소 또는 다른 섬유의 함량으로 인해 종종 문제가 되는 다량의 분진을 생성하며, 실제 적용을 위한 적층 가공 공정의 유용성을 제한한다. 더욱이, 페인트가 물체의 팽창 및 수축을 견디지 못하기 때문에 페인트 파괴가 통상적이다.

[0006] 적층 가공을 통해 제조된 물체, 특히 대형 물체를 위한 기존의 코팅 조성물은 종종 통상의 기판, 예컨대 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS), 폴리페닐렌 술피드 (PPS) 등에 대한 충분한 접착력이 부족하다. 추가로, 기존의 코팅 조성물은 다양한 조건 하에서의 기판의 팽창 및/또는 수축으로 인해 파괴가 일어난다. 따라서, 통상의 기판에 충분히 접착될 수 있으며, 평활 표면을 갖는 물체를 제공하는 코팅 조성물에 대한 요구가 존재한다.

[0007] 적층 가공에 의해 제조된 대형 물체는, 그 전문이 본원에 참조로 포함된 문헌 [Sudbury et al., Int J Adv Manuf Technol. (29 Sept 2016)]에 부분적으로 상술된 다수의 다른 기술적 과제가 있다. 이들 과제는 페인트 또는 접착 실란트의 풀링 및 그의 균열을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 따라서, 적층 가공에 의해 제조된 대형 물체와 연관이 있는 공지된 문제를 극복할 수 있는 코팅 조성물에 대한 요구가 존재한다.

[0008] 공지된 조성물 및 방법에 의해 마감된, 적층 가공에 의해 제조된 물체는 내구성의 부족을 겪는다. 전통적인 재료로 제조된 금형은 10회 초과, 50회 초과, 또는 100회 초과의 인발을 견딜 수 있다. 그러나, 적층 가공에 의해 제조된 물체를 포함하는 금형은 단지 5회 미만 또는 10회 미만의 인발을 견딜 수 있다. 따라서, 금형의 표준적인 사용과 연관된 기계적 힘을 견딜 수 있는 코팅 조성물에 대한 요구가 존재한다.

[0009] 적층 가공에 의해 제조된 물체는 부품을 물체에 추가하기 위한 추가의 가공을 수행할 수 있다. 이들 물체는 진공 하의 오토클레이브에 적용된다. 선행 기술 조성물은 진공 하의 오토블레이빙과 연관된 온도 및 압력 변화를 견디지 못하였다. 따라서, 적층 가공에 의해 제조된 물체의 마감과 연관된 온도 및 압력 변화를 견딜 수 있는 코팅 조성물에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

[0010] 본 개시내용은 코어 쉘 비닐 에스테르 수지 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 코어 쉘 비닐 에스테르 수지는 조성물의 총 중량의 25 내지 95%를 차지할 수 있고/거나 50 내지 350 nm의 평균 직경을 갖는 코어 쉘 중합체를 함유할 수 있다. 우레탄 아크릴레이트는 조성물의 총 중량의 2 내지 25%를 차지할 수 있다.

[0011] 본 발명의 조성물은 임의적으로 단량체, 1종 이상의 첨가제 및/또는 1종 이상의 불포화 폴리에스테르 수지를 추가로 포함할 수 있다. 특히 적합한 단량체는 스티렌 또는 그의 유도체이다. 적합한 첨가제는 가교제, 경화제, 요변성제, 공기 방출제/습윤제, 착색제, 공기 방출제, 무기 또는 유기 충전제, 경량화 충전제, 계면활성제, 무기 또는 유기 나노입자 또는 그의 조합을 포함한다.

[0012] 본 발명의 조성물은 0.1 내지 10%의 카르바메이트 연결기 함량을 가질 수 있고/거나; 140°F 초과의 열 변형 온도를 나타내고/거나; 조성물은 5%를 초과하여 연신할 수 있다.

[0013] 본 개시내용은 추가로 표면을 갖는 중합체 본체 및 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 접착 코팅재 또는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지 및 우레탄 아크릴레이트의 본 발명의 조성물을 포함하는, 바람직하게는 적층 가공에 의해 제조된 중합체 복합체 물품에 관한 것이다. 중합체 복합체 물품은 기판으로부터 제조되며, 여기서 기판 유형은 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리페닐렌 술피드, 폴리페닐술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 또는 그의 조합일 수 있다. 이들 기판 유형은 유리 섬유, 탄소 섬유, 대나무 또는 그의 조합을 비제한적으로 포함한 재료로 강화될 수 있다.

[0014] 접착 코팅재가 중합체 복합체 물품에 적용되는 경우에, 이는 조성물이 기판의 표면 상에서 0.08 인치 초과의 평균 두께를 갖도록 하는 방식으로 적용될 수 있다. 경화되면, 접착 코팅재는 (1) 기판의 표면에 접착되고/거나; (2) 접착 코팅재와 기판의 표면 사이의 결합 강도가 300 psi 초과이고/거나; (3) 접착 코팅재는, 경화된 후, 0.10 ㎜ 미만의 마감된 표면 프로파일을 가질 수 있다.

[0015] 본 개시내용은 또한 추가로 중합체 복합체 물품, 예컨대 금형 또는 프로토타입을 제작하는데 본 발명의 조성물을 사용하는 방법으로서, (a) 표면을 갖는 중합체 본체를 포함하는 기판을 형성하는 단계; (b) 중합체 본체의 표면 상에 접착 코팅재를 적용하며, 여기서 접착 코팅재는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 것인 단계; 및 (c) (b)에서 적용된 접착 코팅재를 경화시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 적용 단계는 스퀴지, 롤러, 트로웰, 스패튤라, 페인트 스틱, 페인트 브러시 또는 다른 기계적 수단의 사용을 통해 수행될 수 있다. 대안적으로, 적용 단계는 물체 상에 조성물을 분무하기 위한 분무기의 사용을 통해 수행될 수 있다. 적용 단계의 결과는 목적하는 특성을 달성하기 위한 0.08 인치 초과의 두께를 갖는 접착 코팅재의 층일 수 있다.

[0016] 일부 경우에, 접착 코팅재의 다회 적용이 정당화된다. 이들 경우에, 접착 코팅재의 이전의 적용은 기판의 표면의 초기 온도의 10°F 이내로 냉각되어야 한다. 이어서, 접착 코팅재의 추가의 적용이 접착 코팅재의 이전의 적용 상에 이루어지며 경화되도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 본 개시내용은 하기 상세한 설명을 첨부 도면과 함께 정독하면 보다 잘 이해될 수 있다. 특색부가 반드시 일정한 비율로 도시되는 것은 아니다.

도 1은 본원에 개시된 바와 같은 방식으로 접착 코팅재 또는 실란트로서 기판의 표면에 적용되어 마감된 물체를 형성하는 본 발명의 조성물을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 접착제 조성물은 특정 기판 상에 존재하는 거칠거나 또는 고르지 않은 표면을 갖는 물체의 공극을 충전하는 기능을 하는 접착제 조성물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 접착제 조성물은 추가로 특정 기판을 포함하는 물체에 통상적인 온도 및 압력 변화를 견딜 수 있는 실란트로서 사용될 수 있다. 이들 물체는 둘 다 적층 가공 공정에 의해 생성될 수 있다.

[0019] 본원에 개시된 조성물 및 사용 방법은 거칠거나 또는 고르지 않은 표면을 갖는 물체와 함께 사용하도록 설계된다. 본원에 사용된 바와 같이, "물체"는 제작 물품, 바람직하게는 중합체 복합체 물품, 보다 바람직하게는 적층 가공을 통해 제조된 중합체 복합체 물품, 최적으로는 대규모 적층 가공을 통해 제조된 중합체 복합체 물품을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 물체는 금형 또는 프로토타입일 수 있다. 물체는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS), 폴리페닐렌 술피드 (PPS), 폴리페닐술폰 (PPSU), 폴리에테르술폰 (PES), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 (PLA) 등을 비제한적으로 포함한 광범위한 중합체 기판을 포함할 수 있다. 이들 기판은 임의적으로 유리 섬유, 탄소 섬유, 대나무 등, 또는 그의 조합으로 강화될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 다른 유사한 기판이 본 발명의 조성물과 함께 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다.

[0020] 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 1.0 내지 10 ㎜; 대안적으로 2 내지 7.5 ㎜; 또는 대안적으로 2.5 내지 5.0 ㎜ 범위의 표면 프로파일로 기판에 접착된다.

[0021] 본 발명의 조성물이 접착 코팅재 또는 실란트로서 거칠거나 또는 고르지 않은 표면을 갖는 물체에 적용되어 경화되도록 할 때, 결과는 기체 또는 액체에 대해 불침투성이거나 또는 실질적으로 불침투성인 물체이다. 다시 말해서, 본 발명의 조성물의 사용은 기체 또는 액체의 물체의 기판으로의 유입을 억제한다.

[0022] 본 발명의 조성물은, 접착 코팅재 또는 실란트로서 사용되는 경우에, 기판 표면 내의 내부 결함을 제시하거나 또는 진공 밀봉을 해제하지 않으면서, 표준 및 실험 열 사이클링을 견디는 것으로 제시되었다. 어떠한 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 변형 없이 이들 열적 변화를 견디는 능력은 적어도 부분적으로 본 발명의 조성물의 연신 특성에 기인하는 것으로 생각된다.

[0023] 실시양태에서, 본 발명의 조성물은, 접착 코팅재 또는 실란트로서 사용되는 경우에, 또한 적층 가공을 통해 제조된 물체에 통상적인 모든 프린트 결함을 충전하는 기능을 한다. 통상적인 결함의 비제한적 목록은 공극, 기하학적 불완전부, 누락 또는 파괴된 비드, 언더필 공동 및 표면 콘투어/텍스처/분해 문제를 포함한다. 이러한 기능의 결과로서, 본 발명의 조성물의 사용은 최종 마감 (예를 들어, 페인팅)을 수용할 수 있는 평활 표면을 갖는 물체를 생성한다. 이러한 물체는 금형 또는 프로토타입으로서 사용하기에 이상적이다.

[0024] 본 발명의 조성물은 코어 쉘 비닐 에스테르 수지 및 우레탄 아크릴레이트를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "코어 쉘 비닐 에스테르 수지"는 비닐 에스테르 수지 및 코어 쉘 중합체를 의미하며, 여기서 코어 쉘 중합체는 비닐 에스테르 수지 전체에 분산되어 있다. 하나의 예시적인 비닐 에스테르는 WO1997/043339에 개시되어 있으며, 이는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 이러한 수지는 또한 "강인화된 비닐 에스테르 수지"로도 지칭되었다. 가장 널리 공지되어 있고 사용되는 비닐 에스테르 수지는 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르 (DGEBA) 및 메타크릴산으로부터 제조된다. 전형적으로, 아민 염 또는 트리페닐포스핀이 4 내지 5시간 동안 약 120℃의 온도에서 반응을 촉매하기 위해 사용된다. 메타크릴산의 90 내지 95%가 반응하여 비닐 에스테르를 형성한다. 스티렌은 합성 동안 점도를 감소시키기 위해 첨가될 수 있다. 대안적으로, 글리시딜 메타크릴레이트가 다관능성 페놀과 반응하여 비닐 에스테르 수지를 형성할 수 있다.

[0025] 본 개시내용에 따라 비닐 에스테르 수지에 분산되는 코어 쉘 중합체는 일반적으로 제어된 유화 중합에 의해 제조되며, 그 동안 단량체 공급물의 조성은 코어 쉘 중합체의 구조에 걸쳐 목적하는 조성 변동을 달성하기 위해 변화된다. 다양한 특성을 갖는 많은 코어 쉘 중합체가 이용가능하지만, 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 코어 쉘 중합체는 전형적으로 주위 조건에서 고무질이며, 부타디엔 및 알킬 아크릴레이트와 같은 단량체를 중합시킴으로써 제조된 코어를 갖는다. "주위 조건에서 고무질"이라는 것은, 코어 쉘 중합체의 코어가 주위 온도보다 낮은 Tg를 갖는다는 것으로 이해될 것이다. 바람직한 코어 쉘 중합체는 부타디엔; 부타디엔 및 스티렌; 부타디엔, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌; 부타디엔, 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트; 부타디엔, 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산; 부타디엔, 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 저분자량 폴리에틸렌 (유동 개질제로서); 부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트; 알킬 메타크릴레이트, 부타디엔 및 스티렌; 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트; 및 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트의 중합된 버전을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 코어 쉘 중합체는 50 내지 350 ㎚; 대안적으로 100 내지 300 ㎚; 대안적으로 150 내지 250 ㎚; 대안적으로 약 200 ㎚; 또는 대안적으로 200 ㎚의 평균 직경을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 특히 바람직한 코어 쉘 중합체는 코어 성분으로서 부타디엔이 혼입된 코어 쉘 중합체이다. 바람직한 쉘 성분은 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)이다. 코어 쉘 중합체는 아민 종결된 부타디엔 니트릴 고무 (ATBN) 나노입자일 수 있다. 하나의 적합한 코어 쉘 중합체는 폴리(메틸 메타크릴레이트 코-스티렌) 쉘을 갖는 폴리부타디엔 코어이다. 코어 쉘 중합체는 임의적으로 담체 수지 내에 배치될 수 있다. 담체 수지는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 범용 비스페놀 에폭시 수지 또는 그의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 바람직한 담체 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 및 그의 확장 버전이다. 담체 수지는 디에폭시 수지, 예를 들어 노발락일 수 있다.

[0026] 실시양태에서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 25 내지 약 95%; 대안적으로 25 내지 95%; 대안적으로 50 내지 95%; 대안적으로 60 내지 95%; 또는 대안적으로 75 내지 95%를 차지한다.

[0027] 본원에 사용된 바와 같이, "우레탄 아크릴레이트"는 디이소시아네이트, 올레핀계 이중 결합을 갖는 -OH 관능성 분자, 및 임의적인 일관능성, 이관능성, 또는 다관능성 -OH 함유 물질의 반응 생성물을 의미한다. 본 발명의 조성물에 사용하기 위한 하나의 예시적인 우레탄 아크릴레이트는 미국 특허 번호 4,485,226 및 4,507,458에 개

시되어 있으며, 이들은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 본원에 사용된 바와 같이, "디이소시아네이트"는 이량체 및 삼량체를 포함한, 방향족, 지방족, 지환족 및 방향-지방족 폴리이소시아네이트의 임의의 유형 (각각의 분자 상의 2개 이상의 이소시아네이트 기)을 의미한다. 예시적인 방향족 폴리이소시아네이트는 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)를 포함한다. 예시적인 지방족 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 및 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)를 포함한다. "올레핀계 이중 결합을 갖는 -OH 관능성 분자"는 다가 알콜의 아크릴산 또는 메타크릴산과의 부분 에스테르, 예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트 또는 모노메틸아크릴레이트, 1,2- 또는 1,3-프로판디올 모노아크릴레이트 또는 모노메틸아크릴레이트, 1,4-부탄디올 모노아크릴레이트 또는 모노메틸아크릴레이트, 1,6-헥산디올 모노아크릴레이트 또는 모노메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 및 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 헥산디올 및 네오펜틸 글리콜의 모노(N-메틸올아크릴아미드)-에테르 및 모노-(N-메틸올메타크릴아미드)-에테르를 포함할 수 있다. "일관능성, 이관능성, 또는 다관능성 OH 함유 물질"은 다관능성 알콜, 예컨대 2 내지 8개의 탄소 원자의 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 트리올, 예컨대, 예를 들어, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 헥산트리올, 펜타에리트리톨 등; 또는 1개 분자의 알콜과 1 내지 50개, 바람직하게는 15 내지 30개 분자의 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 반응에 의해 제조된 폴리에테르-폴리올을 포함할 수 있다. 폴리에스테르 폴리올은 다염기성 산, 예컨대 아디프산, 숙신산, 아젤라산, 세바스산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산과 다가 알콜, 예컨대 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,6-헥산글리콜 및 네오펜틸 글리콜의 중축합의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0028] 실시양태에서, 우레탄 아크릴레이트는 하기 속성 중 하나 이상을 갖는다: 0.1 내지 10%, 대안적으로 0.5 내지 5%, 대안적으로 0.5 내지 4%, 또는 대안적으로 0.5 내지 3%의 카르바메이트 연결기 함량; 600 내지 5000, 바람직하게는 1500 내지 3000의 공칭 분자량; 60℃에서의 약 4000 cps의 점도.

[0029] 실시양태에서, 우레탄 아크릴레이트는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 2 내지 약 25%; 대안적으로 2 내지 25%; 또는 대안적으로 5 내지 20%를 차지한다.

[0030] 본 발명의 조성물은 공기 방출제/습윤제, 레올로지 개질제, 요변성 상승작용제, 억제제, 개시제, 촉매, 계면활성제, 충전제 및 파라핀 왁스로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 동일한 유형의 1종 초과의 첨가제 (예를 들어, 1종 이상의 충전제) 또는 상이한 유형의 첨가제의 조합 (예를 들어, 적어도 1종의 촉매 및 적어도 1종의 계면활성제)을 포함할 수 있다.

[0031] 존재하는 경우에, 1종 이상의 첨가제는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 0.1 내지 약 40%; 대안적으로 0.1 내지 40%; 대안적으로 0.1 내지 20%; 또는 대안적으로 0.1 내지 15%를 차지할 수 있다.

[0032] 본 발명의 조성물은 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 단량체는 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 히드록시 메틸 메타크릴레이트, 히드록시 메틸 아크릴레이트, 히드록시 에틸 메타크릴레이트, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 프로필 아크릴레이트, 히드록시 프로필 메타크릴레이트, 알파 메틸 스티렌 및 디비닐 벤젠을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 추가의 예시적인 단량체는 o-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 메틸 아크릴레이트, t-부틸스티렌, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 글리세릴 프로폭시 트리아크릴레이트; 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트; 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디메아크릴레이트; 부탄디올 디아크릴레이트; 부탄-디올 디메타크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라-아크릴레이트; 에톡실화된 비스페놀 A 디아크릴레이트; 헥산 디올 디아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트; 및 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 단량체는 스티렌 또는 그의 유도체 중 하나이다.

[0033] 단량체는 본 발명의 조성물의 총 중량의 0.1 내지 약 40%; 대안적으로 0.1 내지 40%; 대안적으로 0.1 내지 30%; 또는 대안적으로 0.1 내지 20%를 차지할 수 있다.

[0034] 본 발명의 조성물은 다중-파트 조성물을 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 파트는 별도로 제조된 다음 조합되어 본 발명의 조성물에 이른다. 이들 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 제1 파트; 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 제2 파트를 포함한다. 본 발명의 조성물은 임의적으로 본원에

기재된 바와 같은 단량체를 포함하는 제3 파트를 추가로 포함할 수 있다.

[0035] 제1 파트는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 25 내지 약 95%; 대안적으로 25 내지 95%; 대안적으로 30 내지 95%; 대안적으로 50 내지 90%; 대안적으로 55 내지 85%; 대안적으로 60 내지 80%; 대안적으로 65 내지 75%; 또는 대안적으로 70 내지 75%를 차지할 수 있다.

[0036] 제2 파트는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 2 내지 약 25%; 대안적으로 2 내지 25%; 대안적으로 5 내지 20%; 대안적으로 5 내지 15%; 또는 대안적으로 10 내지 15%를 차지할 수 있다.

[0037] 제3 파트는 본 발명의 조성물의 총 중량의 약 1 내지 약 75%; 대안적으로 1 내지 75%; 대안적으로 2 내지 40%; 대안적으로 10 내지 30%; 대안적으로 10 내지 20%; 또는 대안적으로 15 내지 20%를 차지할 수 있다.

[0038] 제1 파트는 본원에 기재된 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함할 수 있다. 제1 파트는 에폭시 수지 및 메타크릴산 또는 그의 유도체의 반응 생성물을 포함할 수 있으며, 여기서 코어 쉘 중합체는 에폭시 수지에 분산되어 있다. 에폭시 수지는 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 적합한 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지는 다우 (Dow; 미시간주 48674 미들랜드 소재)로부터 입수가능한 D.E.R.™ 331이다. 또 다른 적합한 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지는 헥시온 스페셜티 케미칼스 (Hexion Specialty Chemicals; 오하이오주 43215 콜럼부스 소재)로부터 입수가능한 에폰(EPON)™ 레진 828이다. 실시양태에서, 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지는 185-192 범위의 에폭시드 당량 (g/eq), 25℃에서의 110 내지 150P의 점도, 25℃에서의 9.7 lb/gal의 밀도, 77℃에서의 약 0.03 mm Hg의 증기압, 25℃에서의 약 1.5의 굴절률 및/또는 약 0.5 BTU/lb/°F의 비열을 갖는 수지이다. 실시양태에서, 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지는 182-192 범위의 에폭시드 당량 (g/eq), 22.4 내지 23.6% 범위의 에폭시드 백분율, 5200 내지 5500 범위의 에폭시드 기 함량, 11000 내지 14000 mPa-s 범위의 점도 및/또는 25℃에서의 약 1.16 g/ml의 밀도를 갖는 수지이다. 바람직한 실시양태에서, 에폭시 수지는 본원에 기재된 2종 이상의 비스페놀 A/에피클로로히드린 유래된 액체 에폭시 수지의 혼합물이다.

[0039] 에폭시 수지는 제1 파트의 총 중량의 약 10 내지 약 55%; 대안적으로 10 내지 40%; 대안적으로 15 내지 35%; 대안적으로 20 내지 30%; 또는 대안적으로 25 내지 30%를 차지할 수 있다.

[0040] 제1 파트의 생성된 코어 쉘 비닐 에스테르 수지는 제1 파트의 총 중량의 약 60 내지 약 95%; 대안적으로 60 내지 95%; 대안적으로 65 내지 95%; 대안적으로 70 내지 95%; 또는 대안적으로 75 내지 95%를 차지할 수 있다.

[0041] 실시양태에서, 제1 파트는 본원에 기재된 단량체를 추가로 포함할 수 있으며, 이는 제1 파트의 총 중량의 약 10 내지 약 80%; 대안적으로 10 내지 70%; 대안적으로 20 내지 40%; 또는 대안적으로 25 내지 35%를 차지할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 단량체는 스티렌 또는 그의 유도체 중 하나이다.

[0042] 제1 파트는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 특히 적합한 첨가제는 제1 파트 및/또는 궁극적으로 본 발명의 전체 조성물의 보관 수명 또는 안정성을 촉진하는 안정화제이다. 제1 파트를 위한 하나의 적합한 첨가제는 시그마-알드리치 캄파니, 엘엘씨 (Sigma-Aldrich Co., LLC; 미주리주 63103 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 히드로퀴논이다. 존재하는 경우에, 히드로퀴논은 제1 파트의 총 중량의 1% 미만; 대안적으로 0.05% 미만; 대안적으로 0.01 내지 0.05%; 대안적으로 약 0.03%; 또는 대안적으로 0.03%를 차지한다. 제1 파트를 위한 또 다른 적합한 첨가제는 시그마-알드리치 캄파니, 엘엘씨 (미주리주 63103 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 4-메톡시페놀이다. 존재하는 경우에, 4-메톡시페놀은 제1 파트의 총 중량의 0.1% 미만; 대안적으로 0.05% 미만; 대안적으로 0.001 내지 0.015%; 대안적으로 약 0.01%; 또는 대안적으로 0.01%를 차지한다. 제1 파트를 위한 또 다른 적합한 첨가제는 시그마-알드리치 캄파니, 엘엘씨 (미주리주 63103 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 p-벤조퀴논이다. 존재하는 경우에, p-벤조퀴논은 제1 파트의 총 중량의 1% 미만; 대안적으로 0.5% 미만; 대안적으로 0.2 내지 0.4%를 차지한다. 제1 파트를 위한 또 다른 적합한 첨가제는 시그마-알드리치 캄파니, 엘엘씨 (미주리주 63103 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 말레산 무수물이다. 존재하는 경우에, 말레산 무수물은 제1 파트의 총 중량의 1% 미만; 대안적으로 0.2 내지 0.6%; 대안적으로 0.3 내지 0.5%를 차지한다. 제1 파트를 위한 또 다른 적합한 첨가제는 시그마-알드리치 캄파니, 엘엘씨 (미주리주 63103 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 2-히드록시에틸메타크릴레이트이다. 존재하는 경우에, 2-히드록시에틸메타크릴레이트는 제1 파트의 총 중량의 약 1 내지 약 10%; 대안적으로 1 내지 10%; 대안적으로 2 내지 8%; 대안적으로 3 내지 6%; 대안적으로 약 5%; 또는 대안적으로 5% (중량 퍼센트)를 차지한다.

[0043] 우레탄 아크릴레이트는 제2 파트의 총 중량의 약 40 내지 약 90%; 대안적으로 40 내지 90%; 대안적으로 50 내지 90%; 대안적으로 60 내지 90%; 또는 대안적으로 70 내지 90%를 차지할 수 있다.

[0044] 제2 파트는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 제2 파트를 위한 하나의 적합한 첨가제는 메틸 히드로퀴논이다. 존재하는 경우에, 메틸 히드로퀴논은 100 내지 500 ppm; 또는 대안적으로 300 내지 400 ppm을 차지할 수 있다. 단량체가 또한 제2 파트에도 첨가될 수 있다. 존재하는 경우에, 단량체는 제2 파트의 총 중량의 0.5 내지 60%; 대안적으로 5 내지 40%; 또는 대안적으로 10 내지 25%를 차지할 수 있다.

[0045] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 표 1에 열거된 성분을 포함한다.

[0046] 표 1:

성분	전체 조성물의 중량 퍼센트
코어 쉘 비닐 에스테르 수지	25 - 95%
우레탄 아크릴레이트	2 - 25%
단량체	0 - 40%
첨가제	0 - 40%

[0047]

[0048] 표 1에 언급된 첨가제는 다중-파트 개시내용에서 기재된 바와 같은 개별 성분에 또는 전체 조성물에 직접 첨가될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 표 2에 열거된 성분을 포함할 수 있다.

[0049] 표 2:

성분	전체 조성물의 중량 퍼센트
코어 쉘 비닐 에스테르 수지	75 - 95%
우레탄 아크릴레이트	5 - 25%
스티렌	0 - 20%
첨가제	0 - 10%

[0050]

[0051] 표 2에 언급된 첨가제는 다중-파트 개시내용에서 기재된 바와 같은 개별 성분에 또는 전체 조성물에 직접 첨가될 수 있다.

[0052] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 표 3에 열거된 성분을 포함할 수 있다.

[0053] 표 3:

성분	양
표 1 또는 2의 조성물	전체 조성물의 10 - 99.9% 중량 퍼센트
단량체	전체 조성물의 0 - 90% 중량 퍼센트
공기 방출제	전체 조성물의 0 - 5% 중량 퍼센트
억제제	10 - 2000 ppm
촉매	전체 조성물의 0.01 - 3% 중량 퍼센트
조촉매	전체 조성물의 0 - 1% 중량 퍼센트
가교제	전체 조성물의 0 - 5% 중량 퍼센트
레올로지 개질제	전체 조성물의 0 - 5% 중량 퍼센트
충전제	전체 조성물의 0 - 80% 중량 퍼센트
착색제	전체 조성물의 0 - 25% 중량 퍼센트

[0054]

[0055] 코어 쉘 비닐 에스테르 수지 또는 제1 파트는 하기 절차에 따라 제조될 수 있다. 교반기, 건조 공기 주입기 및 가열 맨틀이 장착된 깨끗한 건조 유리 반응기에, 비스페놀 A 에폭시 및 에폭시에 분산된 코어 쉘 중합체를 충전하고 혼합한다. 이어서, 혼합물을 대략 115℃로 가열한다. 테트라메틸암모늄 클로라이드 및 비스페놀 A를 에폭시가가 안정해질 때까지 온도를 115 내지 120℃에서 유지하면서 천천히 첨가한다. 단량체, 히드로퀴논 및 2, 4, 6-트리(디메틸아미노메틸)페놀을 이 시점에서 첨가하고 혼합할 수 있다. 이어서, 메타크릴산을 산가가 안정해질 때까지 온도를 대략 115℃에서 유지하면서 2시간의 기간에 걸쳐 서서히 첨가하고 혼합한다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 본원에 개시된 바와 같은 첨가제를 냉각된 혼합물에 첨가하여 제1 파트를 형성할 수 있다.

[0056] 우레탄 아크릴레이트 또는 제2 파트는 하기 절차에 따라 제조될 수 있다. 건조 공기 주입기 및 교반기가 장착된 깨끗한 무수분 유리 반응기에서, 톨루엔 디이소시아네이트 및 트리페닐안티모니를 반응기에 첨가하고 교반을 시작한다. 이어서, 건조 공기 주입을 시작하고, 온도를 130°F 미만에서 유지하면서 히드록시에틸 아크릴레이트를 2시간의 기간에 걸쳐 첨가한다. 이어서, 혼합물을 30분 동안 125°F에서 유지한다. 이어서, 메틸 히드로퀴

논을 첨가하고 혼합한다. 이어서, 폴리올을 130°F에서 1시간의 기간에 걸쳐 서서히 첨가한다. 이소시아네이트 반응이 완료되었을 때, 100ppm의 메틸히드로퀴논 및 단량체를 첨가하고 혼합한다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 본원에 개시된 바와 같은 첨가제를 냉각된 혼합물에 첨가하여 제2 파트를 형성할 수 있다.

[0057] 본 발명의 조성물은 고전단 혼합기 (예를 들어, 리본 블렌더)를 사용하여 제조될 수 있다. 실시양태에서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지 또는 제1 파트는 우레탄 아크릴레이트 또는 제2 파트와 함께 첨가되고, 120°F 미만의 온도 범위에서 고전단 혼합기를 통해 대략 3분 동안 함께 혼합된다. 이어서, 목적하는 물리적 특성을 달성하기 위한 단량체 또는 제3 파트 및/또는 1종 이상의 첨가제가 혼합물에 첨가되고 혼합된다. 바람직한 실시양태에서, 제1 파트 및 제2 파트는 함께 첨가되고, 65-85°F 미만의 온도 범위에서 고전단 혼합기를 통해 대략 3분 동안 혼합된다. 이어서, 최적의 물리적 특성을 달성하기 위한 단량체 및 첨가제가 믹스에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 단량체 및 첨가제는 본 발명의 조성물이 하기 특징 중 하나 이상을 나타낼 때까지 첨가될 수 있다: 20rpm에서의 10,000 내지 30,000 cPs의 점도; 20rpm에서의 16,000 내지 20,000 cPs의 점도; 3 초과의 요변성 지수; 4 초과의 요변성 지수; 실온에서의 6 내지 10 min의 겔화 시간; 0.50 내지 1.0 g/cm^3 범위의 밀도; 또는 0.70 내지 0.80 g/cm^3 범위의 밀도. 이들 특징을 달성하기 위한 특히 적합한 첨가제는 공기 방출제/습윤제, 1종 이상의 레올로지 개질제, 요변성 상승작용제, 1종 이상의 억제제, 1종 이상의 개시제, 1종 이상의 촉매, 1종 이상의 계면활성제, 1종 이상의 충전제, 파라핀 왁스를 포함한다.

[0058] 존재하는 경우에, 공기 방출제/습윤제는 폴리아크릴레이트, 실리콘, 미네랄 오일 또는 그의 조합으로부터 선택된다. 존재하는 경우에, 레올로지 개질제는 발연 실리카; 점토, 특히 유기화-처리된 점토; 피마자 오일; 폴리아미드; 및 그의 조합으로부터 선택된다. 존재하는 경우에, 촉매는 코발트 나프테네이트, 코발트 옥토에이트, 코발트 히드록시드, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 나프타네이트, 망가니즈 염, 철 염, N.N-디메틸 아닐린, N.N-디메틸-p-톨루이딘으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 본원에 달리 기재된 2종의 촉매의 조합을 촉매 및 조촉매로서 사용한다. 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 촉매 및 조촉매는 의도된 용도에 따라 목적하는 경화 수행을 위해 적용 전에 본 발명의 조성물에 첨가된다. 존재하는 경우에, 억제제는 본 발명의 조성물의 겔화 시간 연장 및/또는 보관 수명 연장을 가능하게 하는 화학물질일 수 있다. 예시적인 억제제는 t-부틸 카테콜, 히드로퀴논, 메틸 히드로퀴논, 히드로퀴논의 모노메틸 에테르, 구리 나프테네이트, 트리페닐 안티모니를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 존재하는 경우에, 충전제는 1종 이상의 유기 충전제, 1종 이상의 무기 충전제 또는 그의 조합일 수 있다. 예시적인 유기 충전제는 저수축 첨가제, 폴리에틸렌, 가교된 폴리에스테르, 가교된 아크릴, 가교된 우레탄, abs, 흑연, 그래핀, 탄소 나노튜브 및 탄소 섬유를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 예시적인 저수축 첨가제는 폴리비닐 아세테이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 등을 포함한다. 예시적인 무기 충전제는 칼슘 카르보네이트, 점토, 활석, 월라스토나이트, 비산 회분, 유리 중공구체, 아연 술페이트, 나노 점토, 나노 실리카, 나노 아연 및 유리 섬유를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 존재하는 경우에, 착색제는 수지 조성물의 색상을 개질시키는 것으로 공지된 임의의 표준 안료 첨가제일 수 있다. 예시적인 착색제는 산화철, 카본 블랙 및 산화티타늄을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0059] 본 발명의 조성물의 경화는 관련 기술분야에 공지된 유기금속성 화합물, UV, 전자 빔, 열 또는 다른 퍼옥시드 시스템의 사용을 통해 촉진될 수 있다. 퍼옥시드 시스템이 이용되는 바람직한 실시양태에서, 퍼옥시드 시스템은, 바람직하게는 0.5 내지 4% 농도의 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드일 수 있다. 예시적인 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드는 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 히드로퍼옥시드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드 (MEKP), t-부틸 퍼벤조에이트 등을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 열을 통해 경화되는 경우에, 본 발명의 조성물은 사용되는 개시제에 따라 50 내지 350℃의 온도에서 경화될 수 있다. 경화되었을 때, 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 용도를 위해 특히 주목할 만한 하나 이상의 특징을 나타낼 수 있다. 제1의 예시적인 예로서, 경화되었을 때, 본 발명의 조성물은 140°F 초과; 대안적으로 160°F 초과; 또는 대안적으로 180°F 초과의 열 변형 온도를 나타낼 수 있다. 제2의 예시적인 예로서, 경화되었을 때, 본 발명의 조성물은, 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ASTM D638에 제시된 시험 방법론 하에 결정 시, 5%를 초과하여; 대안적으로 6%를 초과하여; 또는 대안적으로 7%를 초과하여 연신할 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자가 인지하게 될 것처럼, 이러한 연신 메트릭은 본 발명의 조성물의 탄성을 예시한다. 제3의 예시적인 예로서, 경화되었을 때, 본 발명의 조성물은 4회 초과의 인발; 대안적으로 10회 초과의 인발; 대안적으로 20회 초과의 인발; 대안적으로 50회 초과의 인발; 대안적으로 100회 초과의 인발; 또는 대안적으로 200회 초과의 인발을 견딜 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 인발 메트릭이 내구성을 결정하는 표준 값이라는 것을 인지할 것이다. 인발 횟수를 결정하기 위한 하나의 실험 프로토콜이 본원 실시예 1에 개시되어 있다. 바람직한 실시양태에서, 경화되었을 때, 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 열 변형, 내구성 및 탄성 특성의 조합을 나타낸다. 관련 기술분야

의 통상의 기술자라면 본 발명의 조성물이 이들 특징의 조합을 나타내는 것이 놀라운 사실이라는 것을 알 것이다. 예를 들어, 관련 기술분야에서는 내구성 및 탄성을 둘 다 갖는 조성물을 설계하기가 어렵다.

[0060] 지금까지 기재된 본 발명의 조성물은 프리-겔 및/또는 촉진 패키지와 조합되어, 물체 상에 분무하기에 특히 적합한 접착제 조성물을 형성하고 진공 하의 오토클레이빙과 연관된 온도 및 압력 변화를 잘 견디는 실란트를 형성할 수 있다.

[0061] 프리-겔은 스티렌, 점토 조성물 및 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 프리-겔의 스티렌은 전체 조성물의 중량의 약 10 내지 약 40%; 대안적으로 10 내지 40%; 대안적으로 15 내지 35%; 대안적으로 15 내지 30%; 대안적으로 15 내지 25%; 또는 대안적으로 20 내지 25%를 차지할 수 있다. 1종 이상의 첨가제는 본원에 기재된 첨가제 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 프리-겔의 점토 조성물은 점토가 존재하는 조성물을 포함한다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 본원에 기재된 적용에 사용하기에 적합할 점토 조성물의 유형을 인지할 것이다. 예를 들어, 점토 조성물은 나노-점토를 포함할 수 있으며, 그의 예는 상표명 클로이사이트(Cloisite)® 10A 하에 뉴트리노 코포레이션 (Neutrino Corporation; 이란 테헤란 소재)으로부터 입수가능하다.

[0062] 상기 조성물을 제조하는 예시적인 방법으로서, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트가 함께 첨가되고, 대략 80°F로 가열된다. 이어서, 점토 조성물이 천천히 및 증분식으로 혼합물에 첨가되고, 고전단 혼합에 적용된다. 응집이 존재하지 않거나 또는 최소한으로 존재하는 경우에, 혼합물은 바로 추가의 가공이 가능하다. 이어서, 혼합물은 스티렌 및 본 발명의 조성물과 조합되고, 10분 동안 고전단 혼합에 적용된다. 화학적 경화제로서 1종 이상의 첨가제, 예컨대 코발트 옥토에이트 또는 코발트 히드록시드가 이용된다면, 화학적 경화제가 혼합물에 첨가되고, 고전단 혼합에 추가로 10분 적용될 수 있다. 최종적으로 및 임의적으로, 1종 이상의 첨가제가 혼합물에 첨가되고, 도입되는 첨가제에 따라 전체로서 또는 첨가제마다 10분 동안 고전단 혼합에 적용된다.

[0063] 본 발명의 조성물이 프리-겔 및/또는 촉진 패키지와 조합되는 실시양태에서, 전체 조성물은 하기 특징 중 하나 이상을 가질 수 있다: 대략 75 min의 겔화 시간; 25℃에서의 75-100 cps의 점도; 및/또는 20-40%; 바람직하게는 30-40%; 또는 최적으로는 30-35% 범위의 비-휘발성 물질 백분율.

[0064] 본 발명의 조성물은 또한 1종 이상의 추가의 수지와 조합될 수 있다. 추가의 수지의 예시적인 예는 불포화 폴리에스테르 수지이다. 불포화 폴리에스테르 수지는 폴리올과 폴리카르복실산의 폴리에스테르화에 의해 제조된 임의의 수지일 수 있으며, 그의 적어도 일부는 에틸렌계 불포화를 함유한다. 전형적인 유용한 불포화 폴리에스테르 수지는 폴리올로서 임의의 저분자량 글리콜 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 등을 함유하고; 말레산, 말레산 무수물 또는 푸마르산, 또는 가능하게는 다른 불포화 디카르복실산 예컨대 이타콘산, 시트라콘산을 함유하며; 에틸렌계 불포화를 함유하지 않는 다른 디카르복실산 또는 폴리카르복실산 예컨대 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 아젤라산 등을 일정량 함유할 수 있다. 폴리에스테르는 또한, 예를 들어, 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔의 첨가에 의해 개질될 수 있다. 1종 이상의 추가의 수지의 본 발명의 조성물에의 첨가는 본원에 확인된 기판에 접착되는 조성물의 능력에 영향을 주지 않아야 한다.

[0065] 임의의 상기 기재된 실시양태의 코어 쉘 비닐 에스테르 수지, 본 발명의 조성물의 제1 파트 또는 본 발명의 조성물은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백한 다수의 방법으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 기판 내 공극이 다수의 방식으로 본원에 기재된 접착 코팅재로서 코어 쉘 비닐 에스테르 수지, 본 발명의 조성물의 제1 파트 또는 본 발명의 조성물을 사용하여 충전될 수 있다. 기판은 미가공 프린팅 물체 또는 어느 정도 기계가공되어 있는 물체일 수 있다. 제1의 예시적인 예로서, 수동 혼합된 재료 (컵 또는 버킷에서 적절히 혼합된 적절한 비의 경화제 및 원료)는, 코팅 재료를 공극 안으로 완전히 눌러 넣는 것을 용이하게 할 스퀴지, 롤러, 트로웰, 스패튤라, 페인트 스틱, 페인트 브러시 또는 임의의 기계적 수단으로 적용될 수 있다. 제2의 예시적인 예로서, 분무 팁이 정적 혼합기의 제거 없이 분무 장치로부터 제거될 수 있다. 이어서, 이러한 구성은 적절히 개시된 코팅 재료를 물체의 공극 안으로 압출시키는데 사용될 수 있다. 기판의 표면에 존재하는 공극의 크기, 형상 및 개수에 따라, 제1 및 제2의 예시적인 예의 조합이 최대의 효능으로 사용될 수 있으며, 이는 실질적으로 제3의 예시적인 적용 방법을 나타낸다. 매우 크거나 또는 깊은 공극의 경우에는, 접착 코팅 재료가 기포를 함유하지 않으면서 접착 코팅 재료가 기판의 표면 내 공극(들)을 완전히 충전하도록 보장하기 위해 진동 에너지원을 사용할 필요가 있을 수 있다.

[0066] 실시양태에서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지, 본 발명의 조성물의 제1 파트 또는 본 발명의 조성물은 접착 코팅재로서 기판의 표면에 적층 방식으로 적용될 수 있으며, 여기서 본 발명의 조성물이 기판의 표면에 적용되고, 경화되도록 한 다음, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지, 본 발명의 조성물의 제1 파트 또는 본 발명의 조성물의 또

다른 층이 접착 코팅재의 경화된 층에 적용된다. 이러한 방법은 목적하는 표면이 달성될 때까지 반복될 수 있다. 이러한 적용 방법은, 기판 표면에 큰 공극이 존재하는 경우에 특히 바람직하다. 이들 실시양태에서, 본 발명의 조성물의 또 다른 층이 적용되기 전에, 경화된 재료가 기판의 표면의 초기 온도의 대략 10°F 이내의 온도에 도달하게 하는 것이 바람직하다. 접착 코팅재의 적용 및 후속 경화는 기판의 표면에 적용되었을 때 발열 반응을 초래할 수 있다. 따라서, 접착 코팅재의 최적의 물리적 특징을 달성하기 위해서는 냉각 기간이 필요하다. 접착 코팅재의 각각의 층이 적용될 수 있으며, 여기서 층당 평균 두께는 0.025 내지 0.25 인치; 또는 대안적으로 0.08 내지 0.12 인치의 범위이다. 코팅재가 완전히 경화되면, 물체는 평활화되고/거나 표준 가공 기술에 따라 필요한 대로 성형될 수 있다 (예리한 에지 제거 등).

[0067] 기판의 표면 상의 접착 코팅재의 평균 두께는 본원에 언급된 성능을 달성하기 위해 0.05 내지 0.50 인치; 대안적으로 0.1 내지 0.45 인치; 대안적으로 0.15 내지 0.40 인치; 대안적으로 0.20 내지 0.40 인치; 대안적으로 0.20 내지 0.35 인치; 대안적으로 0.20 내지 0.30 인치; 또는 대안적으로 약 0.25 인치; 또는 대안적으로 0.25 인치의 범위일 수 있다.

[0068] 바람직한 실시양태에서, 경화된 접착 코팅재는 기판의 표면에 (또는 경우에 따라 접착 코팅재의 또 다른 층에) 적용되며, 여기서 경화된 접착 코팅재는 열 치수 변화의 증거를 전혀 제시하지 않거나 또는 최소한으로 제시한다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 열 치수 변화의 증거가 없거나 또는 최소한이라는 것이 나타내는 바를 용이하게 인지할 것이다. 예를 들어, 열 치수 변화의 증거가 없거나 또는 최소한이라는 것은 경화된 접착 코팅재에 존재하는 임의의 피크 또는 밸리를 인간 육안으로 확인할 수 없다는 것을 의미한다. 또 다른 예로서, 열 치수 변화의 증거가 없거나 또는 최소한이라는 것은 0.10 ㎜ 미만, 0.05 ㎜ 미만; 대안적으로 0.04 ㎜ 미만; 또는 대안적으로 0.03 ㎜ 미만의 마감된 표면 프로파일을 나타낸다.

[0069] 접착제 조성물이 자가-레벨링 특성을 나타내어, 결국에는 상당한 경화후 가공에 대한 필요성을 회피하지만, 접착 코팅재는 페인팅, 샌딩 및/또는 버핑의 통상적인 수단을 사용하여 마감될 수도 있다. 마감되었을 때, 물체의 표면은 본원에 정의된 바와 같은 열 치수 변화의 증거를 전혀 나타내지 않거나 또는 최소한으로 나타낸다.

[0070] 본 발명의 조성물이, 특히 프리-겔 및/또는 촉진 패키지와 조합되어, 실러로서 이용되는 적용 방법에서, 본 발명의 조성물은 0.004 내지 0.01 인치, 바람직하게는 0.006 내지 0.008 인치 범위의 층을 달성하도록 단일 또는 일련의 적용으로 기판 상에 분무될 수 있다. 각각의 적용 후에 코팅재를 실온에서 1시간 동안 경화되도록 한 다음, 120℃에서 추가로 1시간 동안 후-경화시킨다. 본 발명의 조성물이 실러로서 사용되는 경우에, 본 발명의 조성물은 열 사이클링을 견디는데 있어서 특히 적합하다.

[0071] 본 발명의 조성물은 (a) 표면을 갖는 중합체 본체를 포함하는 기판을 형성하는 단계; (b) 중합체 본체의 표면 상에 접착 코팅재를 적용하며, 여기서 접착 코팅재는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 것인 단계; 및 (c) 접착 코팅재를 경화시키는 단계를 포함하는, 금형 또는 프로토타입을 제작하는 방법에 사용될 수 있다. 방법은 (d) 경화된 접착 코팅재를 기판의 초기 온도의 10°F 이내로 냉각시키는 단계; (e) 접착 코팅재를 적용하는 단계; 및 (f) 단계 (e)에서 적용된 접착 코팅재를 경화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 단계 (d) 내지 (e)는 필요에 따라 접착 코팅재 또는 실러의 목적하는 두께가 달성될 때까지 반복될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 접착제의 기판에 대한 각각의 적용은 0.08 인치 초과의 접착 코팅재의 평균 두께를 초래한다. 접착 코팅재는 우레탄 아크릴레이트를 추가로 포함할 수 있다. 접착 코팅재는 또한 본원에 기재된 본 발명의 조성물의 임의의 실시양태를 포함할 수 있다. 접착 코팅재가 적용되고 후속적으로 경화된 후에, 접착 코팅재의 표면 프로파일은 기판의 표면의 원래 표면 프로파일보다 작다. 실시양태에서, 형성 단계 (a)는 적층 가공의 방법, 바람직하게는 대규모 적층 가공의 방법이다.

[0072] 금형 또는 프로토타입을 제작하는 방법은 접착 코팅재에 페인트 또는 또 다른 실란트를 적용하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0073] 이제, 본 발명의 조성물의 한 실시양태가 본원에 기재된 방식으로 기판에 적용되어 물체, 특히 제작 물품을 형성하는 도면을 참조한다. 기판에 적용되어 물체를 형성하는 본 발명의 조성물의 한 실시양태가 도면에 개시되어 있지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 본 개시내용의 교시가 이들 실시양태로 제한되지 않을 것임을 인지할 것이다.

[0074] 도 1은, 그의 표면이 접착 코팅재(2)를 형성하는 본 발명의 조성물에 의해 피복되어 있는 중합체 기판(1)의 개략적인 단면 다이어그램을 제시한다. 코팅재(2)는 코어 쉘 입자(3)를 추가로 함유한다. 기판(1)은 특징적인 표면 프로파일(5)을 갖는 제조된 그대로의 표면(4)을 갖는다. 본원에서 더욱 상세히 기재된 바와 같이, 코팅재

(2)가 어느 정도의 자가-레벨링을 갖기 때문에, 코팅재의 외부 표면(6)은 기판(1)의 표면 프로파일(5)보다 실질적으로 작은 표면 프로파일(7)을 갖는다. 코팅재(2)가 1개 초과의 코트로 적용될 수 있다는 것이 인지될 것이고, 추가로 후속 코트의 표면 프로파일은 일반적으로 점점 더 작아질 것이라는 것이 (즉, 보다 많은 코트가 적용될수록 표면이 더 평활해짐) 인지될 것이다.

[0075] 구체적 실시양태가 상세히 기재되어 있지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 본 개시내용의 전체 교시를 고려하여 이들 세부사항에 대한 다양한 변형 및 대안이 개발될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 특히, 본원에 기재된 본 발명의 조성물은 적층 가공에 의해 제조된 물체를 반드시 수반하지 않더라도 다양한 적용에서 및 많은 다양한 방식으로 사용될 수 있다. 따라서, 본원의 개시내용은 그의 범주와 관련하여 제한적인 것이 아니라 단지 예시적인 것으로 의도되고, 첨부된 청구범위 및 그의 임의의 등가물의 전체 범위가 주어져야 한다.

[0076] 실시예

[0077] 실시예 1. 내구성. 본 발명의 조성물의 내구성을, 접착 코팅재가 코팅재의 파괴 전에 견딜 수 있는 인발 횟수의 평가를 통해 시험하였다. 이러한 분석의 결과는 표 3에 제시되어 있다. 비교자 A는 상표명 플리오그립(PlioGrip)® 플라스틱 리페어 3 하에 판매되는, 발보린 (Valvoline; 켄터키주 렉싱턴 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 비교자 B는 상표명 플리오그립® 피니싱 크림 하에 판매되는, 발보린 (켄터키주 렉싱턴 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 비교자 C는 상표명 플리오그립® 패널 60 하에 판매되는, 발보린 (켄터키주 렉싱턴 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 비교자 D는 상표명 Z-글라스(Z-Glas) 하에 판매되는, 클라우젠 (Clausen; 뉴저지주 포드 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 비교자 E는 상표명 EZ 샌드 플렉서블 파츠 리페어 어드헤시브(EZ sand Flexible Parts Repair Adhesive) 하에 판매되는, 3M (미네소타주 세인트폴 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 비교자 F는 상표명 덴트 필링 컴파운드 바디 필러(Dent Filling Compound Body Filler) 하에 판매되는, 3M (미네소타주 세인트폴 소재)으로부터 상업적으로 입수가능한 제품이다. 이 시험에서, 각각의 접착 코팅재를 탄소 섬유 충전된 ABS에 적용하였고, 그의 접착 또는 응집 파괴 특성을 평가하였다.

[0078] 표 3.

[0079]

	비교자 A	비교자 B	비교자 C	비교자 D	비교자 E	비교자 F	본 발명의 조성물
# 인발	4	4	1	4	4	3	>60

[0080] 상기 결과는 본 발명의 조성물이 상업적으로 입수가능한 대체물보다 상당히 더 내구적이라는 것을 제시한다.

[0081] 실시예 2. 접착력. 본 발명의 조성물의 접착력을 ASTM D4541에 따라 시험하였으며, 이는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 간단히 설명하면, 접착제 조성물을 돌리의 후면에 적용하고, 이를 이어서 시험용 기판 상에 위치시킨다. 각각의 제품의 데이터시트에 제시된 바와 같은 적절한 경화 조건 후에, 홀쏘 또는 커터를 사용하여 돌리 주위를 코팅재를 거쳐 기판까지 또는 기판 바로 안쪽까지 절단하였다. 이어서, 드펠스코 (DeFelsko; 뉴욕주 오그덴스버그 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 포시테스트(PosiTest) 인발 접착력 시험기의 사용을 통해, 수동발생 압력을 가하였다. 접착제 조성물의 파괴를 초래한 압력이 표 4에 제시되어 있다. 본 실시예에서 사용된 실리콘 접착제는 상표명 S120 하에 판매되는, 데브코 (Devco; 오클라호마주 털사 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 것이다. 표 4에 언급된 실시양태 A 및 실시양태 B는 조성물에 상이한 단량체를 사용하였기 때문에 점도에서만 차이가 있다.

[0082] 표 4.

[0083]

	실리콘 접착제	코어 쉘 비닐 에스테르 수지 단독	본 발명의 조성물의 실시양태 A	본 발명의 조성물의 실시양태 B
psi	277	229	1313	1104

[0084] 상기 결과는 본 발명의 조성물의 실시양태가 둘 다 상업적으로 입수가능한 실리콘 접착제보다 기판에 상당히 더 잘 접착된다는 것을 제시한다. 게다가, 상기 결과는 본 발명의 조성물이 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 단독으로 함유하는 조성물보다 기판에 상당히 더 잘 접착된다는 것을 제시한다. 이들 결과로부터, 성분들이 보고된 접착력 특성을 달성하는 놀라운 상승작용적 효과를 발휘한다는 것이 제시된다.

[0085] 실시예 3. 탄성. 본 발명의 조성물의 탄성을 ASTM D638에 따라 시험하였으며, 이는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 간단히 설명하면, 경화된 접착제 조성물을 고정된 부재와 이동가능한 부재 사이에 위치시켜 그립에 의해 정착시킨다. 이어서, 이동가능한 부재를 본 발명의 조성물에 탄성 변형을 가하는 제어된 방식으로 고정된 부재로부터 멀리 이동시킨다. 시험은 최대 연신율을 측정하였고, 이는 표 5에 제시되어 있다.

[0086] 표 5:

[0087]

코어 쉘 비닐 에스테르 수지 단독	본 발명의 조성물
5%	8% 이상

[0088] 상기 결과는 본 발명의 조성물이 본 발명의 조성물의 한 측면보다 더 큰 탄성을 갖는다는 것을 제시한다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 본 발명의 조성물이 본원에 기재된 다른 물리적 특성, 특히 실시예 1 및 2에 기재된 접착력 및 내구성 특성을 고려할 때 놀라운 탄성을 갖는다는 것을 용이하게 인지할 것이다.

[0089] 실시양태

[0090] 상기 설명은 접착제 조성물의 하나 이상의 특정한 실시양태를 기재하고, 예시하며, 예증한다. 이러한 설명은 본 개시내용을 본원에 기재된 실시양태로 제한하려는 것이 아니라, 다양한 원리를 설명하고 교시하여 관련 기술분야의 통상의 기술자가 이들 원리를 이해하고, 그 이해를 바탕으로 이들을 적용하여 본원에 기재된 실시양태뿐만 아니라, 이들 원리에 따라 생각해 낼 수 있는 다른 실시양태를 실시할 수 있도록 하기 위해 제공된 것이다. 본 개시내용의 범주는, 문자 그대로 또는 균등론 하에, 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함될 수 있는 모든 이러한 실시양태를 포괄하도록 의도된다. 본 개시내용은, 적어도 하기를 포함하는 다양한 실시양태가 본원에 개시되어 있다는 것을 주목한다:

[0091] A. 코어 쉘 비닐 에스테르 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 조성물.

[0092] A.1. A에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르가 비닐 에스테르 수지 및 1종 이상의 코어 쉘 중합체를 포함하는 것인 조성물.

[0093] A.2. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지가 본 발명의 조성물의 총 중량의 25 내지 95%; 바람직하게는 50 내지 95%; 보다 바람직하게는 60 내지 95%; 또는 최적으로는 75 내지 95%를 차지하는 것인 조성물.

[0094] A.3. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 본 발명의 조성물의 총 중량의 2 내지 25%; 바람직하게는 5 내지 20%를 차지하는 것인 조성물.

[0095] A.4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 단량체를 추가로 포함하는 조성물.

[0096] A.4.a. A.4에 있어서, 단량체가 본 발명의 조성물의 총 중량의 0.1 내지 40%; 바람직하게는 0.1 내지 30%; 보다 바람직하게는 0.1 내지 20%를 차지하는 것인 조성물.

[0097] A.5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.

[0098] A.5.a. A.5.에 있어서, 1종 이상의 첨가제가 본 발명의 조성물의 총 중량의 0.1 내지 40%; 바람직하게는 0.1 내지 20%; 보다 바람직하게는 0.1 내지 15%를 차지하는 것인 조성물.

[0099] B. 코어 쉘 비닐 에스테르를 포함하는 제1 파트 및 우레탄 아크릴레이트를 포함하는 제2 파트를 포함하는 조성물.

[0100] B.1. B에 있어서, 제1 파트가 본 발명의 조성물의 총 중량의 25 내지 95%; 바람직하게는 30 내지 95%; 보다 바람직하게는 50 내지 90%; 최적으로는 65 내지 75%를 차지하는 것인 조성물.

[0101] B.1.a. B 또는 B.1.에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르가 제1 파트의 총 중량의 60 내지 95%; 바람직하게는 65 내지 95%; 보다 바람직하게는 70 내지 95%; 최적으로는 75 내지 95%를 차지하는 것인 조성물.

[0102] B1.b. B 또는 B.1.a.에 있어서, 제1 파트가 단량체 및/또는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것인 조성물.

[0103] B.1.b.i. B.1.b.에 있어서, 단량체가 제1 파트의 총 중량의 10 내지 80%; 바람직하게는 10 내지 70%; 보다 바람직하게는 20 내지 40%; 최적으로는 25 내지 35%를 차지하는 것인 조성물.

[0104] B.2. B 또는 B.1.에 있어서, 제2 파트가 본 발명의 조성물의 총 중량의 2 내지 25%; 바람직하게는 5 내지 20%; 보다 바람직하게는 5 내지 15%; 최적으로는 10 내지 15%를 차지하는 것인 조성물.

[0105] B.2.a. B.2에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 제2 파트의 총 중량의 40 내지 90%; 바람직하게는 50 내지 90%; 보다 바람직하게는 60 내지 90%; 최적으로는 70 내지 90%를 차지하는 것인 조성물.

[0106] B.2.b. B.2 또는 B.2.a.에 있어서, 제2 파트가 단량체 및/또는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것인 조성물.

[0107] B.2.b.i. B.2.b.에 있어서, 1종 이상의 첨가제가 조성물의 경화 및/또는 조성물의 성분의 가교를 촉진하는 것인 조성물.

[0108] B.3. 실시양태 B-B.2.b.i. 중 어느 하나에 있어서, 단량체를 포함하는 제3 파트를 추가로 포함하는 조성물.

[0109] B.3.a. B.3.에 있어서, 제3 파트가 본 발명의 조성물의 총 중량의 1 내지 75%; 바람직하게는 2 내지 40%; 보다 바람직하게는 2 내지 40%; 보다 더 바람직하게는 10 내지 30%; 최적으로는 10 내지 20%를 차지하는 것인 조성물.

[0110] 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르가 조성물의 총 중량의 45 내지 95%, 50 내지 95%, 50 내지 90%, 55 내지 85%, 60 내지 80%, 65 내지 75%, 또는 70 내지 75%를 차지하는 것인 조성물.

[0111] B.4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 조성물의 총 중량의 5 내지 25%, 5 내지 20%, 5 내지 15%, 또는 10 내지 15%를 차지하는 것인 조성물.

[0112] B.5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 제2 파트의 총 중량의 40 내지 80%, 50 내지 70%, 또는 60 내지 70%를 차지하는 것인 조성물.

[0113] B.6. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제2 파트가 조성물의 총 중량의 2 내지 25%, 5 내지 20%, 5 내지 15%, 또는 10 내지 15%를 차지하는 것인 조성물.

[0114] C.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 비닐 에스테르 수지가 비스페놀-A의 디글리시딜 에테르 (DGEBA) 및 메타크릴산으로부터 제조되는 것인 조성물.

[0115] C.2. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 비닐 에스테르 수지가 글리시딜 메타크릴레이트와 다관능성 페놀 사이의 반응으로부터 제조되는 것인 조성물.

[0116] C.3. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어 쉘 중합체가 부타디엔; 부타디엔 및 스티렌; 부타디엔, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌; 부타디엔, 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트; 부타디엔, 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산; 부타디엔, 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 저분자량 폴리에틸렌 (유동 개질제로서); 부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트; 알킬 메타크릴레이트, 부타디엔 및 스티렌; 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트; 및 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트, 바람직하게는 부타디엔의 중합된 버전으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0117] C.4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어 쉘 중합체가 50 내지 350 nm, 바람직하게는 100 내지 300 nm, 보다 바람직하게는 150 내지 250 nm; 최적으로는 200 nm의 평균 직경을 갖는 것인 조성물.

[0118] D.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 디이소시아네이트, 올레핀계 이중 결합을 갖는 -OH 관능성 분자, 및 임의적인 일관능성, 이관능성, 또는 다관능성 -OH 함유 물질의 반응 생성물인 조성물.

[0119] D.1.a. D.1.에 있어서, 디이소시아네이트가 방향족 또는 지방족인 조성물.

[0120] D.1.a.i. D.1. 또는 D.1.a.에 있어서, 디이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0121] D.2. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 100 내지 115의 평균 히드록시 함량을 갖는 것인 조성물.

[0122] D.3. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 0.1 내지 10%; 바람직하게는 0.5 내지 5%; 보다 바람직하게는 0.5 내지 4%; 최적으로는 0.5 내지 3%의 카르바메이트 연결기 함량을 갖는 것인 조성물.

[0123] D.4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 600 내지 5000, 바람직하게는 1500 내지 3000의 분자량을 갖는 것인 조성물.

[0124] D.5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 60℃에서 4000 cps의 점도를 갖는 것인 조성물.

[0125] D.6. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 실시양태 D.2. 내지 D.5. 중 2개 이상의 속성을 포함하는 것인 조성물.

[0126] D.7. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 우레탄 아크릴레이트가 실시양태 D.2. 내지 D.5. 중 3개 이상의 속성을 포함하는 것인 조성물.

[0127] E.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 단량체가 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 히드록시 메틸 메타크릴레이트, 히드록시 메틸 아크릴레이트, 히드록시 에틸 메타크릴레이트, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 프로필 아크릴레이트, 히드록시 프로필 메타크릴레이트, 알파 메틸 스티렌 및 디비닐 벤젠으로부터 선택되는 것인 조성물. 추가의 예시적인 단량체는 o-메틸 스티렌, m-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 메틸 아크릴레이트, t-부틸스티렌, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 글리세릴 프로폭시 트리아크릴레이트; 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트; 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디메아크릴레이트; 부탄디올 디아크릴레이트; 부탄-디올 디메타크릴레이트; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라-아크릴레이트; 에톡실화된 비스페놀 A 디아크릴레이트; 헥산 디올 디아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트; 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트; 및 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트; 바람직하게는 스티렌을 포함한다.

[0128] E.2. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 프리-겔을 추가로 포함하는 것인 조성물.

[0129] E.2.a. I.1에 있어서, 프리-겔이 전체 조성물의 중량의 10 내지 40%; 바람직하게는 15 내지 35%; 보다 바람직하게는 15 내지 30%; 보다 더 바람직하게는 15 내지 25%, 최적으로는 20 내지 25%를 차지하는 것인 조성물.

[0130] E.2.b. I.1 또는 I.1.a에 있어서, 프리-겔이 스티렌, 점토 조성물 및 1종 이상의 첨가제를 포함하는 것인 조성물.

[0131] F.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 1종 이상의 첨가제가 공기 방출제/습윤제, 레올로지 개질제, 요변성 상승작용제, 억제제, 개시제, 촉매, 계면활성제, 충전제 및 파라핀 왁스로부터 선택되는 것인 조성물.

[0132] F.1.a. F.1.에 있어서, 억제제가 t-부틸 카테콜, 히드로퀴논, 메틸 히드로퀴논, 히드로퀴논의 모노메틸 에테르, 구리 나프테네이트 및 트리페닐 안티모니; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0133] F.1.b. F.1.에 있어서, 촉매가 코발트 나프테네이트, 코발트 옥토에이트, 코발트 히드록시드, 칼륨 옥토에이트, 칼륨 나프타네이트, 망가니즈 염, 철 염, N,N-디메틸아닐린 및 N,N-디메틸-p-톨루이딘; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0134] F.1.c. F.1.에 있어서, 레올로지 개질제가 발연 실리카, 점토, 유기화-처리된 점토, 피마자 오일 및 폴리아미드; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0135] F.1.d. F.1.에 있어서, 공기 방출제/습윤제가 폴리아크릴레이트, 실리콘 및 미네랄 오일; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0136] F.1.e. F.1.에 있어서, 착색제가 산화철, 카본 블랙 및 산화티타늄; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0137] F.1.g. F.1.에 있어서, 충전제가 유기 또는 무기 충전제를 포함하는 것인 조성물.

[0138] F.1.g.i. F.1.g에 있어서, 유기 충전제가 폴리에틸렌, 가교된 폴리에스테르, 가교된 아크릴, 가교된 우레탄, abs, 흑연 및 탄소 섬유; 또는 그의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0139] F.1.g.ii. F.1.g.에 있어서, 무기 충전제가 칼슘 카르보네이트, 점토, 활석, 월라스토나이트, 비산 회분, 유리 중공구체, 아연 술페이트, 나노 점토, 나노 실리카, 나노 아연 및 유리 섬유; 또는 그의 조합으로부터 선택되는

것인 조성물.

[0140] G.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 1종 이상의 추가의 수지를 추가로 포함하는 것인 조성물.

[0141] G.1.a. G.1에 있어서, 1종 이상의 추가의 수지가 1종 이상의 불포화 폴리에스테르 수지인 조성물.

[0142] G.1.a.i. G.1.a.에 있어서, 불포화 폴리에스테르 수지가 폴리올과 폴리카르복실산의 폴리에스테르화에 의해 제조되는 것인 조성물.

[0143] G.1.a.ii. G.1.a. 또는 G.1.a.i.에 있어서, 불포화 폴리에스테르 수지가 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜을 포함하는 것인 조성물.

[0144] G.1.a.iii. 실시양태 G.1.a. 내지 G.1.a.ii 중 어느 하나에 있어서, 불포화 폴리에스테르 수지가 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산 및 아젤라산으로부터 선택되는 것인 조성물.

[0145] G.1.a.iv. 실시양태 G.1.a. 내지 G.1.a.iii 중 어느 하나에 있어서, 불포화 폴리에스테르 수지의 적어도 일부가 에틸렌계 불포화를 함유하는 것인 조성물.

[0146] G.1.a.v. 실시양태 G.1.a. 내지 G.1.a.iv 중 어느 하나에 있어서, 불포화 폴리에스테르 수지가 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔에 의해 개질되어 있는 것인 조성물.

[0147] H.1. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 경화될 때, 조성물이 140°F 초과, 바람직하게는 160°F 초과; 보다 바람직하게는 180°F 초과의 열 변형 온도를 나타내는 것인 조성물.

[0148] H.2. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 5%를 초과하여, 바람직하게는 6%를 초과하여; 보다 바람직하게는 8%를 초과하여 연신할 수 있는 것인 조성물.

[0149] H.2.a. H.2.에 있어서, 연신율이 ASTM D638에 따라 결정되는 것인 조성물.

[0150] H.3. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 본 발명의 조성물이 4회 초과의 인발; 바람직하게는 10회 초과의 인발; 보다 바람직하게는 20회 초과의 인발; 보다 더 바람직하게는 50회 초과의 인발; 훨씬 더 바람직하게는 100회 초과의 인발; 최적으로는 200회 초과이 인발을 견딜 수 있는 것인 조성물.

[0151] H.4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 유기금속성 화합물, UV, 전자 빔, 열 또는 다른 퍼옥시드 시스템의 사용을 통해 경화되는 것인 조성물.

[0152] I. 표면을 갖는 중합체 본체; 및 중합체 본체의 표면 상의 접착 코팅재를 포함하는 물체로서, 여기서 접착 코팅재는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 것인 물체.

[0153] I1. I에 있어서, 접착 코팅재가 우레탄 아크릴레이트를 추가로 포함하는 것인 물체.

[0154] I2. I 또는 I1에 있어서, 코어 쉘 비닐 에스테르 수지, 상기 실시양태 중 어느 하나의 제1 파트 또는 상기 실시양태 중 어느 하나의 조성물이 0.08 인치 초과의 평균 두께를 갖는 것인 물체.

[0155] I3. 실시양태 I 내지 I2 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 0.025 내지 0.25 인치, 바람직하게는 0.08 내지 0.12 인치의 층당 평균 두께를 갖는 것인 물체.

[0156] I4. 실시양태 I 내지 I3 중 어느 하나에 있어서, 기판의 표면 상의 접착 코팅재의 평균 두께가 0.05 내지 0.50 인치; 바람직하게는 0.1 내지 0.45 인치; 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.40 인치; 보다 더 바람직하게는 0.20 내지 0.40 인치; 훨씬 더 바람직하게는 0.20 내지 0.35 인치; 최적으로는 0.20 내지 0.30 인치인 물체.

[0157] I5. 실시양태 I 내지 I4 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 중합체 본체의 표면에 적용되어 경화되도록 할 때, 물체가 기체 또는 액체에 대해 불침투성이거나 또는 실질적으로 불침투성인 물체.

[0158] I6. 실시양태 I 내지 I5 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 기체 또는 액체의 기판으로의 유입을 억제하는 것인 물체.

[0159] I7. 실시양태 I 내지 I6 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 기판의 공극, 기하학적 불완전부, 누락 또는 파괴된 비드, 언더필 공동, 또는 표면 콘투어 또는 텍스처를 충전하는 것인 물체.

[0160] I8. 실시양태 I 내지 I7 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 1종 이상의 가교제, 경화제, 요변성제, 공기 방

출제/습윤제, 착색제, 무기 충전제, 유기 충전제, 경량화 충전제, 계면활성제, 무기 나노입자, 유기 나노입자 및 그의 조합을 추가로 포함하는 것인 물체.

[0161] I9. 실시양태 I 내지 I8 중 어느 하나에 있어서, 기판이 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리페닐렌 술피드, 폴리페닐술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산 또는 그의 조합을 포함하는 것인 물체.

[0162] I10. 실시양태 I 내지 I9 중 어느 하나에 있어서, 기판이 유리 섬유, 탄소 섬유, 대나무 또는 그의 조합으로 강화되는 것인 물체.

[0163] I11. 실시양태 I 내지 I10 중 어느 하나에 있어서, 접착제 조성물이 중합체 본체의 표면에 접착되고 접착 코팅재와 기판 사이의 결합을 형성하며, 여기서 코팅재와 기판 사이의 결합 강도는 300 psi 초과인 물체.

[0164] I12. 실시양태 I 내지 I11 중 어느 하나에 있어서, 중합체 본체의 표면이 제1 표면 프로파일을 가지고, 경화 후의 코팅재의 표면이 제1 표면 프로파일보다 작은 제2 표면 프로파일을 갖는 것인 물체.

[0165] I13. 실시양태 I 내지 I12 중 어느 하나에 있어서, 조성물의 첨가 전에 기판이 1.0 내지 10 ㎜; 바람직하게는 2 내지 7.5 ㎜, 보다 바람직하게는 2.5 내지 5.0 ㎜의 표면 프로파일을 갖는 것인 물체.

[0166] I14. 실시양태 I 내지 I13 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가, 중합체 본체의 표면 상에서 경화되었을 때, 0.1 ㎜ 미만; 바람직하게는 0.08 ㎜ 미만; 보다 바람직하게는 0.05 ㎜ 미만; 보다 더 바람직하게는 0.04 ㎜ 미만; 최적으로는 0.03 ㎜ 미만의 마감된 표면 프로파일을 갖는 것인 물체.

[0167] I15. 실시양태 I 내지 I14 중 어느 하나에 있어서, 물체가 중합체 복합체 물품인 물체.

[0168] I16. 실시양태 I 내지 I15 중 어느 하나에 있어서, 물체 또는 중합체 복합체 물품이 적층 가공 방법을 통해 생성되는 것인 물체.

[0169] I17. 실시양태 I 내지 I16 중 어느 하나에 있어서, 물체 또는 중합체 복합체 물품이 대규모 적층 가공 방법을 통해 제조되는 것인 물체.

[0170] I18. 실시양태 I 내지 I17 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 실시양태 A 내지 H4. 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 것인 물체.

[0171] J. 하기 단계를 포함하는, 물체를 제작하는 방법:

[0172] (a) 표면을 갖는 중합체 본체를 포함하는 기판을 형성하는 단계;

[0173] (b) 중합체 본체의 표면 상에 접착 코팅재를 적용하며, 여기서 접착 코팅재는 코어 쉘 비닐 에스테르 수지를 포함하는 것인 단계;

[0174] (c) (b)에서 적용된 접착 코팅재를 경화시키는 단계.

[0175] J1. J에 있어서, 접착 코팅재가 우레탄 아크릴레이트를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0176] J2. J 또는 J1에 있어서, 적용 단계가 스퀴지, 롤러, 트로웰, 스패튤라, 페인트 스틱, 페인트 브러시 또는 다른 기계적 수단으로 조성물을 적용하는 것을 포함하는 것인 방법.

[0177] J3. 실시양태 J 내지 J2 중 어느 하나에 있어서, 적용 단계가 중합체 본체의 표면 상에 접착 코팅재를 분무하는 것을 포함하는 것인 방법.

[0178] J3.a. J3에 있어서, 접착 코팅재가 0.004 내지 0.01 인치, 바람직하게는 0.006 내지 0.005 인치의 두께를 갖는 층을 형성하는 것인 방법.

[0179] J3.b. J3 또는 J3.a.에 있어서, 접착제 조성물이 실시양태 E2 내지 E2.b. 중 어느 하나에 의해 정의된 바와 같은 프리-겔 및/또는 촉진 패키지를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0180] J4. 실시양태 J 내지 J3.b 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 적용되고, 경화되도록 한 다음, 접착 코팅재의 또 다른 층이 경화된 층에 적용되는 것인 방법.

[0181] J5. 실시양태 J 내지 J4 중 어느 하나에 있어서, 적용 단계가 0.08 인치 초과의 두께를 갖는 조성물의 층을 달성하도록 조성물을 적용하는 것을 포함하는 것인 방법.

[0182] J6. 실시양태 J 내지 J5 중 어느 하나에 있어서, 경화가 UV 광, 전자 빔, 유기금속성 화합물, 퍼옥시드 또는 열

을 사용하여 수행되는 것인 방법.

[0183] J7. 실시양태 J 내지 J6 중 어느 하나에 있어서, 경화가 기판을 50 내지 350℃의 온도에서 가열함으로써 수행되는 것인 방법.

[0184] J8. 실시양태 J 내지 J7 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 경화될 때, 접착 코팅재가 140°F 초과; 바람직하게는 160°F 초과; 보다 바람직하게는 180°F 초과의 열 변형 온도를 나타내는 것인 방법.

[0185] J9. 실시양태 J 내지 J8 중 어느 하나에 있어서, 방법이 하기 단계를 추가로 포함하는 것인 방법:

[0186] (d) 경화된 접착 코팅재를 기판의 표면의 초기 온도의 10°F 이내로 냉각시키는 단계;

[0187] (e) 접착 코팅재의 추가의 층을 적용하는 단계; 및

[0188] (f) 단계 (e)에서 적용된 접착 코팅재의 적어도 1개의 층을 경화시키는 단계, 및 임의적으로

[0189] (g) 접착 코팅재의 목적하는 평균 두께가 달성될 때까지 단계 (d) 내지 (f)를 반복하는 단계.

[0190] J10. 실시양태 J 내지 J9 중 어느 하나에 있어서, 물체가 중합체 복합체 물품인 방법.

[0191] J11. 실시양태 J 내지 J10 중 어느 하나에 있어서, 물체 또는 중합체 복합체 물품이 적층 가공 방법을 통해 생성되는 것인 방법.

[0192] J12. 실시양태 J 내지 J11 중 어느 하나에 있어서, 물체 또는 중합체 복합체 물품이 대규모 적층 가공 방법을 통해 제조되는 것인 물체.

[0193] J13. 실시양태 J 내지 J12 중 어느 하나에 있어서, 물체 또는 중합체 복합체 물품이 금형 또는 프로토타입인 방법.

[0194] J14. 실시양태 J 내지 J13 중 어느 하나에 있어서, 접착 코팅재가 실시양태 A 내지 H4. 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 것인 방법.

도면

도면1

