



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112019021114-4 B1



(22) Data do Depósito: 14/04/2017

(45) Data de Concessão: 29/11/2022

(54) Título: COMPOSIÇÕES E MÉTODOS ADESIVOS PARA OBJETOS DE REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C09J 175/14; C09J 123/28.

(73) Titular(es): POLYNT COMPOSITES USA, INC.; TRU-DESIGN, LLC.

(72) Inventor(es): RICHARD EARL SPEARS; ROBERT SPRINGFIELD; MURRAY AKERMAN; ALAIN LAFRAMBOISE; MICHAEL ALLEN MATHEWS; RICHARD JOSEPH PAUER; STEVEN L. VOEKS.

(86) Pedido PCT: PCT US2017027746 de 14/04/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/190876 de 18/10/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/10/2019

(57) Resumo: Uma composição adesiva compreendendo um éster vinílico de revestimento de núcleo e um acrilato de uretano, que é adequado para ser aplicado a uma superfície áspera ou irregular de um substrato para tornar uma superfície lisa. A presente composição adesiva é particularmente adequada para revestir objetos grandes feitos por meio de fabricação aditiva para formar moldes ou protótipos.

COMPOSIÇÕES E MÉTODOS ADESIVOS PARA OBJETOS DE REVESTIMENTO

ACORDO PESQUISA CONJUNTA

[0001]Aspectos da presente invenção foram feitos por ou em nome das partes listadas abaixo em um acordo de pesquisa conjunta. O acordo de pesquisa conjunta estava em vigor antes ou na data em que os aspectos da presente invenção foram feitos e os aspectos da presente invenção foram feitos em consequência das atividades realizadas no escopo do acordo de pesquisa conjunta. As partes do acordo de pesquisa conjunta são Polynt Composites USA Inc., Polynt Composites Canada Inc., and Tru-Design, LLC.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002]O presente pedido refere-se geralmente a uma composição adesiva útil como revestimento ou selante para objetos. Em particular, a presente composição é útil como revestimento ou selante para objetos com uma superfície áspera ou irregular, como objetos feitos por fabricação aditiva.

[0003]A fabricação aditiva, também conhecida como impressão tridimensional, cresceu em popularidade e agora é usada em uma ampla variedade de indústrias para a fabricação de objetos. No entanto, os objetos feitos por meio de fabricação aditiva têm uma superfície rugosa e, conseqüentemente, não são adequados para uso em muitas aplicações pretendidas, por exemplo, como moldes ou protótipos. Portanto, existe uma necessidade de uma composição e método aprimorados para melhorar a superfície dos objetos feitos por meio de fabricação aditiva.

[0004]As tentativas anteriores de abordar a superfície áspera desses objetos incluíam triturar o objeto para criar uma superfície lisa e depois pintar o objeto para renderizar o produto final. No entanto, a trituração do objeto consome muito tempo, cria uma grande quantidade de poeira que é frequentemente problemática devido ao seu teor de carbono ou outras fibras e limita a utilidade do processo de fabricação aditiva para aplicações no mundo real. Além disso, falhas na pintura são comuns devido à incapacidade da tinta de suportar a expansão e contração do

objeto.

[0005]As composições de revestimento existentes para objetos feitos por meio de fabricação aditiva, particularmente objetos grandes, geralmente não possuem adesão suficiente aos substratos comuns, como acrilonitrila butadieno estireno (ABS), sulfeto de polifenileno (PPS) e outros. Além disso, as composições de revestimento existentes falham devido à expansão e/ou contração do substrato sob várias condições. Assim, existe uma necessidade de uma composição de revestimento que possa aderir suficientemente aos substratos comuns e renderize um objeto com uma superfície lisa.

[0006]Objetos grandes fabricados por manufatura aditiva têm vários outros desafios técnicos, detalhados em parte por Sudbury et al., Int J Adv Manuf Technol. (29 de setembro de 2016), que é incorporado por referência na sua totalidade. Esses desafios incluem, entre outros, o agrupamento de tinta ou selante adesivo e trincamento dos mesmos. Portanto, existe uma necessidade de uma composição de revestimento que possa superar os problemas conhecidos associados a objetos grandes feitos pela fabricação aditiva.

[0007]Objetos fabricados por fabricação aditiva finalizados por composições e métodos conhecidos sofrem com a falta de durabilidade. Os moldes feitos de materiais tradicionais podem suportar trações superiores a 10, superiores a 50 ou superiores a 100. No entanto, os moldes que compreendem objetos feitos por manufatura aditiva podem suportar apenas trações inferiores a 5 ou inferiores a 10. Portanto, existe uma necessidade de uma composição de revestimento que possa suportar forças mecânicas associadas ao uso padrão de moldes.

[0008]Objetos fabricados por manufatura aditiva podem sofrer processamento adicional para adicionar peças aos objetos. Esses objetos são submetidos à autoclave sob vácuo. As composições da técnica anterior falharam em suportar as mudanças de temperatura e pressão associadas à autoclave sob vácuo. Portanto, existe uma necessidade de uma composição de revestimento que possa suportar mudanças de temperatura e pressão associadas a objetos de acabamento feitos por manufatura aditiva.

SUMÁRIO

[0009]A presente divulgação refere-se a uma composição compreendendo uma resina éster vinílica de revestimento de núcleo e um acrilato de uretano. A resina éster vinílica da casca do núcleo pode compreender 25 a 95% do peso total da composição e/ou conter polímero da casca do núcleo com um diâmetro médio de 50 a 350 nm. O acrilato de uretano pode compreender 2 a 25% do peso total da composição.

[0010]A presente composição pode opcionalmente compreender ainda um monômero, um ou mais aditivos e/ou uma ou mais resinas de poliéster não saturadas. Um monômero particularmente adequado é o estireno ou seu derivado. Os aditivos adequados incluem um agente de reticulação, agente de cura, agente tixotrópico, agente de liberação/umectante de ar, agente corante, liberação de ar, carga inorgânica ou orgânica, carga leve, surfactante, nanopartículas inorgânicas ou orgânicas ou combinações dos mesmos.

[0011]A presente composição pode ter um teor de ligação de carbamato de 0,1 a 10%; exibe uma temperatura de deflexão de calor superior a 140° F; e/ou a composição pode alongar mais de 5%.

[0012]A presente divulgação refere-se ainda a um artigo compósito de polímero, produzido preferencialmente por fabricação aditiva, compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície e um revestimento adesivo compreendendo resina éster vinílica de revestimento de núcleo ou a composição atual de resina éster vinílica de revestimento de núcleo e acrilato de uretano. O artigo compósito de polímero é feito de um substrato onde o tipo de substrato pode ser acrilonitrila-butadieno-estireno, sulfeto de polifenileno, polipenilsulfona, polietersulfona, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido polilático ou combinações dos mesmos. Esses tipos de substrato podem ser reforçados com materiais incluindo, entre outros, fibras de vidro, fibras de carbono, bambu ou combinações dos mesmos.

[0013]Quando o revestimento adesivo é aplicado ao artigo compósito de polímero, ele pode ser aplicado de uma maneira que a composição tenha uma

espessura média superior a 0,08 polegadas na superfície do substrato. Uma vez curado, o revestimento adesivo (1) adere à superfície do substrato; (2) a resistência de ligação entre o revestimento adesivo e a superfície do substrato é superior a 300 psi; e/ou (3) o revestimento adesivo, depois de curado, pode ter um perfil de superfície acabado inferior a 0,10 mm.

[0014] A presente divulgação ainda se refere ainda a um método de utilização da presente composição para fabricar um artigo compósito de polímero, como um molde ou protótipo, compreendendo (a) a formação de um substrato compreendendo um corpo de polímero com uma superfície; (b) aplicar um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende resina éster vinílica de revestimento de núcleo; e (c) cura do revestimento adesivo aplicado em (b). A etapa de aplicação pode ser realizada através do uso de um rodo, rolo, colher de pedreiro, espátula, bastão de pintura, pincel ou outros recursos mecânicos. Alternativamente, a etapa de aplicação pode ser realizada através do uso de um pulverizador para pulverizar a composição no objeto. O resultado da etapa de aplicação pode ser uma camada de revestimento adesivo com uma espessura superior a 0,08 polegadas para atingir as propriedades desejadas.

[0015] Em alguns casos, várias aplicações do revestimento adesivo são garantidas. Nestes casos, a aplicação prévia do revestimento adesivo deve esfriar até 10 °F da temperatura inicial da superfície do substrato. Em seguida, uma aplicação adicional do revestimento adesivo pode ser feita sobre a aplicação anterior do revestimento adesivo e permitir a cura.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

[0016] A presente divulgação pode ser melhor compreendida a partir da descrição detalhada a seguir, quando lida com o desenho anexo. Os recursos não são necessariamente desenhados em escala.

[0017] A FIG. 1 ilustra a presente composição aplicada a uma superfície de um substrato como um revestimento adesivo ou selante de uma maneira como divulgada aqui para formar um objeto acabado.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0018]A presente composição adesiva pode ser usada como uma composição adesiva que funciona para preencher espaços vazios de objetos com uma superfície áspera ou irregular presente em certos substratos. A presente
5 composição adesiva pode ainda ser usada como selante capaz de suportar mudanças de temperatura e pressão comuns a objetos que compreendem certos substratos. Ambos os objetos podem ser criados por um processo de fabricação aditivo.

[0019]Uma composição e métodos de uso aqui divulgados são projetados
10 para uso com objetos com uma superfície áspera ou irregular. Como usado aqui, um "objeto" inclui um artigo de fabricação, preferencialmente um artigo de compósito de polímero, e mais preferencialmente um artigo de compósito de polímero feito por meio de fabricação aditiva e, idealmente, um artigo compósito de polímero feito por meio de fabricação de aditivo em larga escala. Em modalidades
15 preferenciais, o objeto pode ser um molde ou protótipo. Os objetos podem compreender uma ampla gama de substratos poliméricos, incluindo, entre outros, acrilonitrila butadieno estireno (ABS), sulfeto de polifenileno (PPS), polifenilsulfona (PPSU), polietersulfona (PES), polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, ácido polilático (PLA) e similares. Estes substratos podem ser opcionalmente reforçados
20 com fibras de vidro, fibras de carbono, bambu ou similares, ou combinações dos mesmos. Um versado na técnica apreciaria que outros substratos similares pudessem ser utilizados com a presente composição.

[0020]Nas modalidades, a presente composição adere a substratos com um perfil de superfície na faixa de 1,0 a 10 mm; alternativamente, 2 a 7,5 mm; ou
25 alternativamente 2,5 a 5,0 mm.

[0021]Quando a presente composição é aplicada a objetos com uma superfície áspera ou irregular como revestimento adesivo ou selante e deixada curar, o resultado é um objeto que é impermeável ou substancialmente impermeável ao gás ou líquido. Em outras palavras, a utilização da presente
30 composição inibe a entrada de gás ou líquido no substrato do objeto.

[0022]A presente composição, quando usada como revestimento adesivo ou selante, demonstrou suportar ciclos térmicos experimentais e padrão sem mostrar os defeitos subjacentes na superfície do substrato ou perder a vedação a vácuo. Sem estar limitado por nenhuma teoria em particular, acredita-se que a capacidade de suportar essas mudanças térmicas sem deformação é pelo menos parcialmente atribuível às propriedades de alongamento da presente composição.

[0023]Nas modalidades, a presente composição, quando usada como revestimento adesivo ou selante, também funciona para preencher todos os defeitos de impressão comuns em objetos feitos por meio de fabricação aditiva. Uma lista não limitativa de defeitos comuns inclui sulcos, imperfeições geométricas, grânulos ausentes ou quebradas, cavidades de preenchimento insuficiente e problemas de contorno/textura/resolução da superfície. Em consequência dessa função, o uso da presente composição resulta em objetos com uma superfície lisa receptiva ao acabamento final (por exemplo, pintura). Esses objetos são ideais para uso como moldes ou protótipos.

[0024]A presente composição compreende uma resina éster vinílica com revestimento de núcleo e um acrilato de uretano. Como usado aqui, uma “resina éster vinílica com revestimento de núcleo” significa uma resina éster vinílica e um polímero de revestimento de núcleo, em que um polímero de revestimento de núcleo é disperso por toda a resina éster vinílica. Um éster vinílico exemplar é divulgado na patente WO1997/043339, que é aqui incorporada por referência na sua totalidade. Tais resinas também foram mencionadas como “resinas ésteres vinílicas endurecidas”. A resina éster vinílica mais conhecida e usada é produzida a partir do éter diglicídico do bisfenol-A (DGEBA) e do ácido metacrílico. Tipicamente, um sal de amina ou trifenilfosfina é usado para catalisar a reação a uma temperatura de cerca de 120°C por 4 a 5 horas. 90 a 95% do ácido metacrílico reage para formar o éster vinílico. Pode ser adicionado estireno para reduzir a viscosidade durante a síntese. Alternativamente, o metacrilato de glicidil pode ser reagido com um fenol multifuncional para formar uma resina éster vinílica.

[0025]Os polímeros de revestimento de núcleo, que são dispersos em

resinas éster vinílicas, de acordo com a presente divulgação, são geralmente produzidos por polimerização em emulsão controlada, durante a qual a composição da alimentação de monômero é alterada, a fim de alcançar uma variação de composição desejada sobre a estrutura do polímero de revestimento de núcleo.

- 5 Embora muitos polímeros de revestimento de núcleo com uma variedade de propriedades estejam disponíveis, os polímeros de revestimento de núcleo adequados para uso na presente composição têm tipicamente um núcleo que é emborrachado em condições ambientais, sendo produzido pela polimerização de monômeros como acrilatos de butadieno e alquil. Será entendido que
- 10 “emborrachado em condições ambientais” significa que o núcleo do polímero de revestimento do núcleo tem uma Tg inferior à temperatura ambiente. Os polímeros de revestimento de núcleo preferenciais incluem, mas não estão limitados a, versões polimerizadas de: butadieno; butadieno e estireno; butadieno, metacrilato de metila e estireno; butadieno, metacrilato de alquila e acrilato de alquila;
- 15 butadieno, estireno, acrilato de alquila, metacrilato de alquila e ácido metacrílico; butadieno, estireno, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, ácido metacrílico e polietileno de baixo peso molecular (como modificador de fluxo); acrilato de butila e metacrilato de metila; metacrilato de alquila, butadieno e estireno; acrilato de alquila, metacrilato de alquila e glicidilmetacrilato; e alquilacrilato e alquilmetacrilato.
- 20 O polímero de revestimento de núcleo pode compreender um diâmetro médio de 50 a 350 nm; alternativamente, 100 a 300 nm; alternativamente, 150 a 250 nm; alternativamente, cerca de 200 nm; ou alternativamente, 200 nm. Polímeros de revestimento de núcleo particularmente preferenciais para uso na presente composição são polímeros de revestimento de núcleo que incorporam butadieno
- 25 como um componente de núcleo. Um componente de revestimento preferencial é o poli(metacrilato de metila) (PMMA). O polímero de revestimento do núcleo pode ser nanopartículas de borracha nitrílica de butadieno terminada em amina (ATBN). Um polímero de revestimento de núcleo adequado é o núcleo de polibutadieno com revestimento de poli(metilmetacrilato de metila de co-estireno). O polímero de
- 30 revestimento do núcleo pode ser opcionalmente disposto dentro de uma resina

transportadora. A resina transportadora pode ser uma resina epóxi de bisfenol de uso geral ou seus derivados conhecidos pelos versados na técnica. Por exemplo, uma resina transportadora preferencial é um éter diglicídico de bisfenol A e suas versões estendidas. A resina transportadora pode ser uma resina diepóxi, por exemplo, Novalac.

[0026] Nas modalidades, a resina éster vinílica de revestimento principal compreende cerca de 25 a cerca de 95%; alternativamente, 25 a 95%; alternativamente, 50 a 95%; alternativamente, 60 a 95%; ou alternativamente 75 a 95% do peso total da presente composição.

[0027] Como usado aqui, “acrilato de uretano” significa um produto de reação de di-isocianato, uma molécula funcional -OH com ligação dupla olefínica e material opcional contendo OH mono-, di- ou multifuncional. Um exemplo de acrilato de uretano para uso na presente composição é divulgado nas Patentes US N° 4.485.226 e 4.507.458, que são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Como usado aqui, “di-isocianatos” significa qualquer tipo de poli-isocianatos aromáticos, alifáticos, alicíclicos e aromáticos-alifáticos, dois ou mais grupos isocianatos em cada molécula; incluindo dímeros e trímeros. Exemplos de poli-isocianatos aromáticos incluem di-isocianato de difenilmetano (MDI) e di-isocianato de tolueno (TDI). Exemplos de poli-isocianatos alifáticos incluem di-isocianato de hexametileno (HDI) e di-isocianato de isoforona (IPDI). A “molécula funcional -OH com ligação dupla olefínica” pode incluir ésteres parciais de álcoois poli-hídricos com ácido acrílico ou ácido metacrílico, como, por exemplo, monoacrilato ou monometilacrilato de etileno glicol, monoacrilato ou monometacrilato de 1,2- ou 1,3-propanodiol, monoacrilato ou monometacrilato de 1,4-butanodiol, monoacrilato ou monometacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol e mono(N-metilolacrilamida)-éteres e mono-(N-metilolacrilamida)-éteres de etilenoglicol, propilenoglicol, butanodiol, hexanodiol e neopentil glicol. O “material contendo OH mono, di ou multifuncional” pode incluir álcoois polifuncionais, como diois de 2 a 8 átomos de carbono, por exemplo, etilenoglicol, propanodiois, butanodiois,

pentanodíois, hexanodíois, tríois, como, por exemplo, glicerol, trimetilolpropano e hexanotíois, pentaeritritol e semelhantes; ou poliéter-políois preparados por reação de 1 molécula de álcool com 1 a 50, preferencialmente, 15 a 30 moléculas, moléculas de óxido de etileno ou óxido de propileno. Os políois de poliéster podem

5 incluir o produto da reação da policondensação de ácidos polibásicos, como ácido adípico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebático, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico, com álcoois poli-hídricos, como 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, etilenoglicol, dietilenoglicol, propileno glicol, 1,2-propileno glicol, dipropileno glicol, 1,6-hexaneglicol e neopentil glicol.

10 **[0028]** Nas modalidades, o acrilato de uretano possui um ou mais dos seguintes atributos: um teor de ligação de carbamato de 0,1 a 10%, alternativamente, 0,5 a 5%, alternativamente, 0,5 a 4%, ou alternativamente, 0,5 a 3%; um peso molecular nominal de 600 a 5000, preferencialmente 1500 a 3000; viscosidade de cerca de 4000 cps a 60°C.

15 **[0029]** Nas modalidades, o acrilato de uretano compreende cerca de 2 a cerca de 25%; alternativamente, 2 a 25%; ou alternativamente 5 a 20% do peso total da presente composição.

[0030] A presente composição pode ainda compreender um ou mais aditivos selecionados de um agente de liberação/umectante de ar, modificador de reologia,

20 sinergista tixotrópico, inibidor, iniciador, catalisador, surfactante, agente de enchimento e cera de parafina. A presente composição pode compreender mais de um aditivo do mesmo tipo (por exemplo, um ou mais agentes de enchimento) ou uma combinação de aditivos de tipos diferentes (por exemplo, pelo menos um catalisador e pelo menos um surfactante).

25 **[0031]** Quando presentes, os um ou mais aditivos podem compreender cerca de 0,1 a cerca de 40%; alternativamente 0,1 a 40%; alternativamente, 0,1 a 20%; ou alternativamente, 0,1 a 15% do peso total da presente composição.

[0032] A presente composição pode ainda compreender um monômero. Monômeros exemplares incluem, mas não estão limitados a, estireno, metacrilato

30 de metila, vinil tolueno, hidroximetilmetacrilato, hidroximetil acrilato, hidroxietil

metacrilato, hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxipropil metacrilato, alfa metil estireno e divinil benzeno. Outros monômeros exemplares incluem o-metil estireno, m-metil estireno, p-metil estireno, acrilato de metila, t-butilestireno, ftalato de dialil, cianurato de trialil, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano; triacrilato de trimetilolpropano etoxilado; triacrilato de glicerilpropoxi; diacrilato de propilenoglicol; diacrilato de etilenoglicol; dimetacrilato de etilenoglicol; diacrilato de etilenoglicol; diacrilato de tetraetileno glicol; dimetacrilato de trietileno glicol; dimetacrilato de tripropileno glicol; diacrilato de polipropileno glicol; dimeacrilato de polietileno glicol; diacrilato de butanodiol; dimetacrilato de butano-diol; triacrilato de pentaeritritol; tetra-acrilato de pentaeritritol; diacrilato de bisfenol A etoxilado; diacrilato de hexano diol; mono-hidroxipenta-acrilato de dipentaeritritol; diacrilato de neopentil glicol; dimetacrilato de neopentil glicol; e triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato. Em modalidades preferenciais, o monômero é estireno ou um de seus derivados.

[0033] O monômero pode compreender 0,1 a cerca de 40%; alternativamente, 0,1 a 40%; alternativamente, 0,1 a 30%; ou alternativamente 0,1 a 20% do peso total da presente composição.

[0034] A presente composição pode compreender uma composição de várias partes, em que cada parte é preparada separadamente e depois combinada para chegar à presente composição. Nestas modalidades, a presente composição compreende uma primeira parte compreendendo a resina éster vinílica de revestimento do núcleo; e uma segunda parte compreendendo um acrilato de uretano. A presente composição pode opcionalmente compreender ainda uma terceira parte compreendendo um monômero como aqui descrito.

[0035] A primeira parte pode compreender cerca de 25 a cerca de 95%; alternativamente, 25 a 95%; alternativamente, 30 a 95%; alternativamente, 50 a 90%; alternativamente, 55 a 85%; alternativamente, 60 a 80%; alternativamente, 65 a 75%; ou alternativamente, 70 a 75% do peso total da presente composição.

[0036] A segunda parte pode compreender cerca de 2 a cerca de 25%; alternativamente, 2 a 25%; alternativamente, 5 a 20%; alternativamente, 5 a 15%;

ou alternativamente, 10 a 15% do peso total da presente composição.

[0037]A terceira parte pode compreender cerca de 1 a cerca de 75%; alternativamente, 1 a 75%; alternativamente, 2 a 40%; alternativamente, 10 a 30%; alternativamente, 10 a 20%; ou alternativamente, 15 a 20% do peso total da presente composição.

[0038]A primeira parte pode compreender uma resina éster vinílica de revestimento de núcleo descrita aqui. A primeira parte pode compreender um produto de reação de uma resina epóxi e um ácido metacrílico ou seu derivado, em que os polímeros de revestimento de núcleo são aplicados na resina epóxi. A resina epóxi pode compreender uma resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina. Por exemplo, uma resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina adequada é D.E.R.TM 331 disponibilizada pela Dow (Midland, MI 48674). Outra resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina adequada é a resina EPONTM 828 disponibilizada pela Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH 43215). Nas modalidades, a resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina é uma resina com um peso equivalente a epóxido (g/eq) variando de 185-192, uma viscosidade a 25°C de 110 a 150P, uma densidade a 25°C de 9,7 lbs/gal, uma pressão de vapor a 77°C de cerca de 0,03 mm Hg, um índice refrativo a 25°C de cerca de 1,5 e/ou um calor específico de cerca de 0,5 BTU/lb/°F. Nas modalidades, a resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina é uma resina com um peso equivalente a epóxido (g / eq) variando de 182-192, uma porcentagem de epóxido variando de 22,4 a 23,6%, um teor de grupo epóxido variando de 5200 a 5500, uma viscosidade variando de 11000 a 14000 mPa-s e/ou uma densidade a 25°C de cerca de 1,16 g/ml. Em modalidades preferenciais, a resina epóxi é uma mistura de dois ou mais resina epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloridrina descrita aqui.

[0039]A resina epóxi pode compreender cerca de 10 a cerca de 55%; alternativamente, 10 a 40%; alternativamente, 15 a 35%; alternativamente, 20 a 30%; ou alternativamente, 25 a 30% do peso total da primeira parte.

[0040]A resina éster vinílica de revestimento de núcleo resultante da

primeira parte pode compreender cerca de 60 a cerca de 95%; alternativamente, 60 a 95%; alternativamente, 65 a 95%; alternativamente, 70 a 95%; ou, alternativamente, 75 a 95% do peso total da primeira parte.

[0041] Nas modalidades, a primeira parte pode ainda compreender um monômero descrito aqui, que pode compreender cerca de 10 a cerca de 80%; alternativamente, 10 a 70%; alternativamente, 20 a 40%; ou, alternativamente, 25 a 35% do peso total da primeira parte. Em modalidades preferenciais, o monômero é estireno ou um de seus derivados.

[0042] A primeira parte pode ainda compreender um ou mais aditivos. Aditivos particularmente adequados são estabilizadores que facilitam a vida útil ou a estabilidade da primeira parte e/ou, finalmente, a composição atual total. Um aditivo adequado para a primeira parte é a hidroquinona disponibilizada pela Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO 63103). Quando presente, a hidroquinona compreende menos de 1%; alternativamente, menos de 0,05%; alternativamente, 0,01 a 0,05%; alternativamente, cerca de 0,03%; ou, alternativamente, 0,03% do peso total da primeira parte. Outro aditivo adequado para a primeira parte é o 4-metoxifenol disponibilizado pela Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO 63103). Quando presente, o 4-metoxifenol compreende menos de 0,1%; alternativamente, menos de 0,05%; alternativamente, 0,001 a 0,015%; alternativamente, cerca de 0,01%; ou, alternativamente, 0,01% do peso total da primeira parte. Outro aditivo adequado para a primeira parte é a p-benzoquinona disponibilizado pela Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO 63103). Quando presente, a p-benzoquinona compreende menos de 1%; alternativamente, menos de 0,5%; alternativamente, 0,2 a 0,4% do peso total da primeira parte. Outro aditivo adequado para a primeira parte é o anidrido maleico disponibilizado pela Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO 63103). Quando presente, o anidrido maleico compreende menos de 1%; alternativamente, 0,2 a 0,6%; alternativamente, 0,3 a 0,5% do peso total da primeira parte. Outro aditivo adequado para a primeira parte é o 2-hidroxietilmetacrilato disponibilizado pela Sigma-Aldrich Co., LLC (St. Louis, MO 63103). Quando presente, 2-hidroxietilmetacrilato compreende cerca de 1 a cerca de 10%;

alternativamente, 1 a 10%; alternativamente, 2 a 8%; alternativamente, 3 a 6%; alternativamente, cerca de 5%; ou alternativamente, 5 % em peso do peso total da primeira parte.

5 **[0043]** O acrilato de uretano pode compreender cerca de 40 a cerca de 90%; alternativamente, 40 a 90%; alternativamente, 50 a 90%; alternativamente, 60 a 90%; ou alternativamente, 70 a 90% do peso total da segunda parte.

10 **[0044]** A segunda parte pode ainda compreender um ou mais aditivos. Um aditivo adequado para a segunda parte é a metil-hidroquinona. Quando presente, a metil hidroquinona pode compreender 100 a 500 ppm; ou alternativamente, 300 a 400 ppm. Um monômero também pode ser adicionado à segunda parte. Quando presente, o monômero pode compreender 0,5 a 60%; alternativamente, 5 a 40%; ou, alternativamente, 10 a 25% do peso total da segunda parte.

[0045] Em uma modalidade, a presente composição compreende os componentes listados na Tabela 1.

15 Tabela 1:

Componente	Percentual em Peso da Composição Total
Resina éster vinílica de revestimento de núcleo	25 – 95%
Acrilato de uretano	2 – 25%
Monômero	0 – 40%
Aditivos	0 – 40%

[0046] Os aditivos observados na Tabela 1 podem ser adicionados diretamente a um componente individual, conforme descrito na divulgação de várias partes ou à composição total. Em outra modalidade, a presente composição pode compreender os componentes listados na Tabela 2.

20 Tabela 2:

Componente	Percentual em Peso da Composição Total
Resina éster vinílica de revestimento	75 – 95%

de núcleo	
Acrilato de uretano	5 – 25%
Estireno	0 – 20%
Aditivos	0 – 10%

[0047] Os aditivos observados na Tabela 2 podem ser adicionados diretamente a um componente individual, conforme descrito na divulgação de várias partes ou à composição total.

[0048] Em ainda outra modalidade, a presente composição pode
5 compreender os componentes listados na Tabela 3.

Tabela 3:

Componente	Quantidade
Composição dos Tabela 1 ou 2	10 – 99,9% em peso da composição total
Monômero	0 – 90% em peso da composição total
Agente de liberação de ar	0 – 5% em peso da composição total
Inibidor	10 – 2000 ppm
Catalisador	0,01 – 3% em peso da composição total
Co-catalisador	0 – 1% em peso da composição total
Agente de ponte	0 – 5% em peso da composição total
Modificador de reologia	0 – 5% em peso da composição total
Agente de enchimento	0 – 80% em peso da composição total
Agente de Coloração	0 – 25% em peso da composição total

[0049] A resina éster vinílica de revestimento de núcleo ou a primeira parte pode ser feita de acordo com o procedimento a seguir. Em um reator de vidro seco e limpo, equipado com agitador, aspersão de ar seco e manta de aquecimento,
10 carregue o epóxi bisfenol A e o polímero de revestimento de núcleo dispersos em epóxi e misture. A mistura é então aquecida a aproximadamente 115 °C. Cloreto de tetrametilamônio e bisfenol A são adicionados lentamente mantendo a temperatura entre 115 e 120 °C até que o número de epóxi seja estável.

Monômero, hidroquinona e 2, 4, 6- tri(dimetilaminometil)fenol podem ser adicionados neste momento e misturados. O ácido metacrílico é então adicionado gradualmente e misturado durante um período de duas horas mantendo a temperatura a aproximadamente 115 °C até que o valor do ácido seja estável. A
5 mistura é então resfriada à temperatura ambiente. Os aditivos divulgados neste documento podem ser adicionados à mistura resfriada para formar a primeira parte.

[0050] O acrilato de uretano ou a segunda parte pode ser feita de acordo com o procedimento a seguir. Em um reator de vidro limpo, livre de umidade, equipado com uma aspersão e agitador de ar seco, adicione di-isocianato de tolueno e
10 trifenilantimônio ao reator para iniciar a agitação. Em seguida, inicie a aspersão de ar seco e adicione acrilato de hidroxietil por um período de duas horas, mantendo a temperatura inferior a 130 °F. A mistura é então mantida por 30 minutos a 125 °F. Metil-hidroquinona é então adicionada e misturada. Em seguida, o poliol é adicionado gradualmente durante um período de uma hora a 130 °F. Quando a
15 reação do isocianato estiver completa, adicione 100 ppm de metil-hidroquinona e monômero e misture. A mistura é então resfriada à temperatura ambiente. Os aditivos divulgados neste documento podem ser adicionados à mistura resfriada para formar a segunda parte.

[0051] A presente composição pode ser fabricada usando um misturador de
20 alto cisalhamento (por exemplo, um misturador helicoidal). Nas modalidades, a resina éster vinílica do revestimento de núcleo ou a primeira parte é adicionada juntamente com o acrilato de uretano ou a segunda parte e misturada por aproximadamente 3 minutos por meio de um misturador de alto cisalhamento em um intervalo de temperatura abaixo de 120 °F. O monômero ou terceira parte e/ou
25 um ou mais aditivos são então adicionados à mistura e misturados para atingir as propriedades físicas desejadas. Nas modalidades preferenciais, a primeira parte e a segunda parte são adicionadas e misturadas por aproximadamente três minutos através de um misturador de alto cisalhamento em um intervalo de temperatura abaixo de 65-85 °F. Em seguida, monômeros e aditivos podem ser adicionados à
30 mistura para obter as propriedades físicas ideais. Por exemplo, monômero e

aditivos podem ser adicionados até a presente composição exibir uma ou mais das seguintes características: viscosidade de 10.000 a 30.000 cPs a 20 rpm; viscosidade de 16.000 a 20.000 cPs a 20rpm; índice tixotrópico maior que 3; índice tixotrópico maior que 4; tempo de gel de 6 a 10 minutos em temperatura ambiente; 5 uma densidade variando de 0,50 a 1,0 g/cm³; ou uma densidade variando de 0,70 a 0,80 g/cm³. Os aditivos particularmente adequados para atingir essas características incluem um agente de liberação de ar/molhante, um ou mais modificadores de reologia, sinergista tixotrópico, um ou mais inibidores, um ou mais iniciadores, um ou mais catalisadores, um ou mais surfactantes, um ou mais 10 agentes de enchimento, cera de parafina.

[0052] Quando presente, o agente de liberação de ar/molhante é selecionado a partir de poliacrilato, silicone, óleo mineral ou combinações dos mesmos. Quando presente, o modificador de reologia é selecionado a partir de sílica pirogenada; argila, particularmente argila tratada com organo; óleo de mamona; 15 poliamidas; e combinações dos mesmos. Quando presente, o catalisador é selecionado a partir de naftenato de cobalto, octoato de cobalto, hidróxido de cobalto, octoato de potássio, nafenato de potássio, sais de manganês, sais de ferro, NN-dimetil anilina, NN-dimetil-p-toluidina. Nas modalidades preferenciais, a presente composição utiliza uma combinação de dois catalisadores, descritos neste 20 documento de outra forma como catalisador e co-catalisador. Nas modalidades preferenciais, um ou mais catalisadores e co-catalisadores são adicionados à presente composição antes da aplicação para o desempenho de cura desejado, dependendo do uso pretendido. Quando presente, o inibidor pode ser um produto químico capaz de prolongar o tempo de gel e/ou prolongar a vida útil da presente 25 composição. Os inibidores exemplares incluem, mas não estão limitados a, t-butil catecol, hidroquinona, metil hidroquinona, éter monometílico da hidroquinona, naftenato de cobre, antimônio trifenil. Quando presente, o material de enchimento pode ser um ou mais materiais orgânicos, um ou mais materiais inorgânicos ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de materiais de enchimento orgânicos 30 incluem, mas não estão limitados a, aditivos de baixo encolhimento, polietileno,

poliésteres reticulados, acrílico reticulado, uretano reticulado, abs, grafite, grafeno, nanotubos de carbono e fibras de carbono. Exemplos de aditivos de baixo encolhimento incluem acetato de polivinil, poliestireno, polietileno e similares. Exemplos de materiais de enchimento inorgânicos incluem, mas não estão

5 limitados a, carbonato de cálcio, argila, talco, volastonita, cinzas volantes, microbalões de vidro, sulfato de zinco, nano argila, nano sílica, nano zinco e fibras de vidro. Quando presente, o agente corante pode ser qualquer aditivo de pigmento padrão conhecido por modificar a cor de uma composição de resina. Exemplos de agentes corantes incluem, mas não estão limitados a, óxido de ferro, negro de fumo

10 e óxido de titânio.

[0053]A cura da presente composição pode ser facilitada através do uso de um composto organometálico, UV, feixe de elétrons, calor ou outros sistemas de peróxido conhecidos na técnica. Nas modalidades preferenciais, onde é utilizado um sistema de peróxido, o sistema de peróxido pode ser um peróxido ou

15 hidroperóxido, preferencialmente em concentrações de 0,5 a 4%. Exemplos de peróxidos ou hidroperóxidos incluem, mas não estão limitados a, peróxido de benzoil, peróxido de lauroil, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butil, peróxido de metiletilcetona (MEKP), perbenzoato de t-butil e similares. Ao curar por calor, a presente composição pode curar a uma temperatura de 50 a 350 °C,

20 dependendo do iniciador utilizado. Quando curada, a presente composição pode exibir uma ou mais características que são particularmente notáveis para os usos aqui descritos. Como um primeiro exemplo ilustrativo, quando curada, a presente composição pode exibir uma temperatura de deflexão de calor superior a 140 °F; alternativamente, maior que 160 °F; ou, em alternativa, superior a 180 °F. Como

25 um segundo exemplo ilustrativo, quando curada, a presente composição pode alongar mais de 5%; alternativamente, superior a 6%; ou, em alternativa, superior a 7% determinado de acordo com a metodologia de teste estabelecida na ASTM D638, que é incorporada neste documento por referência na sua totalidade. Como um versado na técnica apreciaria, esta métrica de alongamento é ilustrativa da

30 elasticidade da presente composição. Como um terceiro exemplo ilustrativo,

quando curado, a presente composição pode ser capaz de suportar mais de 4 trações; alternativamente, mais de 10 trações; alternativamente, mais de 20 trações; alternativamente, mais de 50 trações; alternativamente, mais de 100 trações; ou, em alternativamente, mais de 200 trações. Um versado na técnica
5 apreciaria que uma métrica de tração é um valor padrão para determinar a durabilidade. Um protocolo experimental para determinar o número de trações é divulgado no Exemplo 1 deste documento. Nas modalidades preferenciais, quando curada, a presente composição exibe uma combinação das propriedades de deflexão por calor, durabilidade e elasticidade descritas neste documento. Um
10 versado na técnica achará surpreendente que a presente composição exiba uma combinação dessas características. Por exemplo, é difícil projetar na técnica uma composição que seja durável e elástica.

[0054] A presente composição descrita até agora pode ser combinada com um pacote de pré-gel e/ou promoção para formar uma composição adesiva
15 particularmente adequada para ser pulverizada sobre um objeto e formar um selante resistente a mudanças de temperatura e pressão associadas à autoclave sob vácuo.

[0055] O pré-gel pode compreender estireno, uma composição de argila e um ou mais aditivos. O estireno do pré-gel pode compreender cerca de 10 a cerca
20 de 40%; alternativamente, 10 a 40%; alternativamente, 15 a 35%; alternativamente, 15 a 30%; alternativamente, 15 a 25%; ou alternativamente, 20 a 25% do peso total da presente composição. Um ou mais aditivos podem compreender um ou mais dos aditivos descritos neste documento. A composição de argila do pré-gel compreende uma composição em que a argila está presente. Um versado na
25 técnica apreciaria os tipos de composições de argila que seriam adequados para uso nas aplicações descritas neste documento. Por exemplo, a composição de argila pode compreender nano-argila, um exemplo disponível na Neutrino Corporation (Teerã, Irã) sob o nome comercial Cloisite® 10A.

[0056] Como um método ilustrativo para fazer esta composição, estireno e
30 metacrilato de metila são adicionados juntos e aquecidos a aproximadamente 80

°F. Uma composição de argila é então lenta e incrementalmente adicionada à mistura e submetida a uma mistura de alto cisalhamento. Quando nenhuma aglomeração ou aglomeração mínima está presente, a mistura está pronta para processamento adicional. A mistura é então combinada com estireno e a presente
5 composição é sujeita a mistura de alto cisalhamento por 10 minutos. Se um ou mais aditivos estiverem sendo usados como agente de cura químico, como octoato de cobalto ou hidróxido de cobalto, o agente de cura químico pode ser adicionado à mistura e sujeito a outros 10 minutos de mistura de alto cisalhamento. Finalmente, e opcionalmente, um ou mais aditivos são adicionados à mistura e
10 submetidos a uma mistura de alto cisalhamento por 10 minutos no total ou por aditivo, dependendo do aditivo introduzido.

[0057] Nas modalidades em que a presente composição é combinada com um pacote de pré-gel e/ou promoção, a composição total pode ter uma ou mais das seguintes características: tempo de gel de aproximadamente 75 minutos;
15 viscosidade de 75-100 cps a 25°C; e/ou uma percentual de material não volátil variando de 20 a 40%; de preferência 30-40%; ou idealmente 30-35%.

[0058] A presente composição também pode ser combinada com uma ou mais resinas adicionais. Um exemplo ilustrativo de uma resina adicional é uma resina de poliéster insaturada. A resina de poliéster insaturada pode ser qualquer
20 resina que é preparada pela poliesterificação de um poliol com um ácido policarboxílico, pelo menos uma porção da qual contém insaturação etilênica. As resinas de poliéster insaturadas úteis típicas contêm como poliol qualquer um dos glicóis de baixo peso molecular, como etilenoglicol, propilenoglicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, butileno glicol, neopentil
25 glicol e similares; e contêm ácido maleico, anidrido maleico ou ácido fumárico ou possivelmente outros ácidos dicarboxílicos insaturados, tais como ácido itacônico, ácido citracônico; e pode conter quantidades de outros ácidos dicarboxílicos ou ácidos policarboxílicos que não contêm insaturação etilênica, como ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido azelaico e
30 similares. Os poliésteres também podem ser modificados, por exemplo, pela adição

de ciclopentadieno ou dicitlopentadieno. A adição de uma ou mais resinas adicionais à presente composição não deve afetar a capacidade da composição de aderir aos substratos identificados neste documento.

[0059]A resina éster vinílica de revestimento de núcleo, a primeira parte da presente composição ou a presente composição de qualquer modalidade anteriormente descrita pode ser utilizada em vários métodos prontamente aparentes para os versados na técnica. Por exemplo, os sulcos em um substrato podem ser preenchidos usando a resina éster vinílica de revestimento de núcleo, a primeira parte da presente composição ou a presente composição como um revestimento adesivo descrito neste documento de várias maneiras. O substrato pode ser um objeto impresso bruto ou um objeto que tenha sido usinado até certo ponto. Como primeiro exemplo ilustrativo, o material misturado à mão (curativo e matéria-prima em proporções apropriadas, adequadamente misturadas em um copo ou balde) pode ser aplicado com rodo, rolo, colher de pedreiro, espátula, bastão de pintura, pincel ou qualquer outro meio mecânico que facilite imprimir totalmente o material de revestimento no sulco. Como um segundo exemplo ilustrativo, a ponta de pulverização pode ser removida do aparelho de pulverização sem a remoção dos misturadores estáticos. Essa configuração pode ser usada para extrudar o material de revestimento iniciado adequadamente nos sulcos do objeto. Dependendo do tamanho, forma e número de sulcos presentes na superfície do substrato, uma combinação do primeiro e do segundo exemplos ilustrativos pode ser usada com maior eficácia, representando substancialmente um terceiro método de aplicação exemplar. Em casos de sulcos muito grandes ou profundos, pode ser necessário usar uma fonte de energia vibratória para garantir que o material de revestimento adesivo preencha totalmente os sulcos na superfície do substrato sem que o material de revestimento adesivo contenha sulcos de ar.

[0060]Nas modalidades, a resina éster de vinil do invólucro principal, a primeira parte da presente composição ou a presente composição pode ser aplicada à superfície de um substrato como um revestimento adesivo de uma forma aditiva, em que a presente composição é aplicada à superfície da permitido a cura

e, em seguida, outra camada da resina éster de vinil do invólucro principal, a primeira parte da presente composição ou a presente composição é aplicada à camada curada do revestimento adesivo. Este método pode ser repetido até que a superfície desejada seja alcançada. Este método de aplicação é particularmente preferencial quando grandes sulcos estão presentes na superfície do substrato. Nestas modalidades, é preferencial permitir que o material curado atinja uma temperatura dentro de aproximadamente 10 °F da temperatura inicial da superfície do substrato antes que outra camada da presente composição seja aplicada. A aplicação e a subsequente cura do revestimento adesivo, quando aplicada na superfície de um substrato, podem resultar em uma reação exotérmica. Portanto, é necessário um período de resfriamento para obter características físicas ideais do revestimento adesivo. Cada camada do revestimento adesivo pode ser aplicada onde a espessura média por camada varia de 0,025 a 0,25 polegadas; ou, alternativamente, 0,08 a 0,12 polegadas. Uma vez que o revestimento esteja completamente curado, o objeto poderá ser suavizado e/ou modelado conforme necessário, de acordo com as técnicas de processamento padrão (eliminando bordas afiadas, etc.).

[0061]A espessura média do revestimento adesivo na superfície do substrato pode variar de 0,05 a 0,50 polegadas; alternativamente, 0,1 a 0,45 polegadas; alternativamente, 0,15 a 0,40 polegadas; alternativamente, 0,20 a 0,40 polegadas; alternativamente, 0,20 a 0,35 polegadas; alternativamente, 0,20 a 0,30 polegadas; ou alternativamente; cerca de 0,25 polegadas; ou, em alternativa, 0,25 polegadas para alcançar o desempenho observado neste documento.

[0062]Em modalidades preferenciais, o revestimento adesivo curado é aplicado à superfície de um substrato (ou a outra camada de revestimento adesivo conforme o caso), em que o revestimento adesivo curado mostra nenhuma evidência ou evidência mínima de alterações dimensionais térmicas. Um versado na técnica apreciaria prontamente o que nenhuma evidência ou evidência mínima de mudanças dimensionais térmicas representa. Por exemplo, nenhuma evidência ou evidência mínima de alterações dimensionais térmicas significa que o olho

humano não pode identificar picos ou vales presentes no revestimento adesivo curado. Como outro exemplo, nenhuma evidência ou evidência mínima de alterações dimensionais térmicas representa um perfil de superfície acabado menor que 0,10 mm, menor que 0,05 mm; alternativamente, menos de 0,04 mm; ou, alternativamente, menos de 0,03 mm.

[0063]Embora a composição adesiva exiba propriedades de autonivelamento, que por sua vez evitam a necessidade de um processamento pós-cura significativo, o revestimento adesivo pode ser finalizado usando os meios convencionais de pintura, lixamento e/ou polimento. Quando terminada, a superfície do objeto não apresenta nenhuma evidência ou evidência mínima de alterações dimensionais térmicas, conforme definido neste documento.

[0064]Em métodos de aplicação em que a presente composição está sendo empregada como selante, particularmente em combinação com um pacote de pré-gel e/ou promoção, a presente composição pode ser pulverizada sobre o substrato em uma única ou uma série de aplicações para obter uma camada na faixa de 0,004 a 0,01 polegadas, de preferência 0,006 a 0,008 polegadas. Após cada aplicação, o revestimento é curado por uma hora à temperatura ambiente e depois é pós-curado a 120 °C por mais uma hora. Quando a presente composição está sendo usada como selante, a presente composição é particularmente adequada para suportar ciclos térmicos.

[0065]A presente composição pode ser utilizada em um método de fabricação de um molde ou protótipo compreendendo (a) a formação de um substrato compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície; (b) aplicar um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende uma resina de éster vinílico de revestimento de núcleo; e (c) cura do revestimento adesivo. O método pode ainda compreender (d) resfriar o revestimento adesivo curado até 10 °F da temperatura inicial do substrato; (e) aplicar o revestimento adesivo; e (f) cura do revestimento adesivo aplicado na etapa (e). As etapas (d) a (e) podem ser repetidas conforme necessário até que a espessura desejada do revestimento adesivo ou do selante seja alcançada. Nas

modalidades preferenciais, cada aplicação do adesivo no substrato resulta em uma espessura média do revestimento adesivo superior a 0,08 polegadas. O revestimento adesivo pode ainda compreender acrilato de uretano. O revestimento adesivo também pode compreender qualquer modalidade da presente composição descrita neste documento. Depois que o revestimento adesivo é aplicado e subsequentemente curado, o perfil da superfície do revestimento adesivo é menor que o perfil da superfície original da superfície do substrato. Nas modalidades, a etapa de formação (a) é um método de fabricação aditiva, preferencialmente métodos de fabricação aditiva em larga escala.

[0066] O método de fabricação de um molde ou protótipo pode compreender ainda a aplicação de tinta ou outro selante ao revestimento adesivo.

[0067] Voltando agora à figura em que uma modalidade da presente composição é aplicada a um substrato de uma maneira descrita neste documento para formar um objeto, particularmente um artigo de fabricação. Embora a figura divulgue uma modalidade da presente composição aplicada a um substrato para formar um objeto, um versado na técnica apreciaria que os ensinamentos da presente divulgação não se limitariam a essas modalidades.

[0068] A FIG. 1 mostra um diagrama esquemático, em seção transversal, de um substrato de polímero **1**, cuja superfície foi coberta pela presente composição para formar um revestimento adesivo **2**. Revestimento **2** contém ainda partículas de revestimento de núcleo **3**. O substrato **1** tem uma superfície conforme fabricada **4** com um perfil de superfície característico **5**. Visto que o revestimento **2** tem um grau de autonivelamento, a superfície externa **6** do revestimento tem um perfil de superfície **7** que é substancialmente menor que o perfil da superfície **5** do substrato **1**, conforme descrito em mais detalhes neste documento. Será apreciado que o revestimento **2** pode ser aplicado em mais de uma demão e será ainda mais apreciado que, em geral, o perfil da superfície dos revestimentos subsequentes será progressivamente menor (ou seja, a superfície se torna mais lisa à medida que mais demãos são aplicados).

[0069] Embora modalidades específicas tenham sido descritas em detalhes,

será apreciado pelos versados na técnica que várias modificações e alternativas a esses detalhes podem ser desenvolvidas à luz dos ensinamentos gerais da divulgação. Em particular, a presente composição descrita neste documento pode ser utilizada de várias maneiras diferentes e em diferentes aplicações, não necessariamente envolvendo objetos feitos por fabricação aditiva. Por conseguinte, a divulgação aqui apresentada pretende ser apenas ilustrativa e não limitativa quanto ao seu escopo e deve receber toda a extensão das reivindicações anexas e quaisquer equivalentes das mesmas.

EXEMPLOS

10 **[0070]**Exemplo 1. Durabilidade. A durabilidade da presente composição foi testada através da avaliação do número de trações que um revestimento adesivo foi capaz de suportar antes do revestimento falhar. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 3. Comparador A é um produto comercialmente disponibilizado pela Valvoline (Lexington, KY) vendido sob o nome comercial

15 Plástico de Reparo 3 PiloGrip®. Comparador B é um produto comercialmente disponibilizado pela Valvoline (Lexington, KY) vendido sob o nome comercial Creme de Acabamento PlioGrip®. Comparador C é um produto comercialmente disponibilizado pela Valvoline (Lexington, KY), vendido sob o nome comercial Painel 60 PlioGrip®. Comparador D é um produto comercialmente disponibilizado

20 pela Clausen (Fords, NJ) vendido sob o nome comercial Z-Glas Comparador E é um produto comercialmente disponibilizado pela 3M (St. Paul, MN) vendido sob o nome comercial Adesivo de reparo de peças flexíveis EZ sand. Comparador F é um produto comercialmente disponibilizado pela 3M (St. Paul, MN) vendido sob o nome comercial Dent Filling Compound Body Filler. Neste teste, cada revestimento

25 adesivo foi aplicado ao ABS preenchido com fibra de carbono e a falha de suas propriedades adesivas ou coesivas foi avaliada.

Tabela 3.

	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Composição
	A	B	C	D	E	F	Atual
Nº	4	4	1	4	4	3	>60

Tensões							
---------	--	--	--	--	--	--	--

[0071] Os resultados anteriores mostram que a presente composição é significativamente mais durável do que os substitutos comercialmente disponíveis.

[0072] Exemplo 2. Adesão. A adesão da presente composição foi testada de acordo com a norma ASTM D4541, que é incorporada neste documento por referência na sua totalidade. Em resumo, a composição adesiva é aplicada no verso de um carrinho, que é então colocado em um substrato para teste. Após as condições apropriadas de cura, conforme estabelecido na folha de dados de cada produto, uma serra de fita ou cortador foi usada para cortar em torno do carrinho através do revestimento para ou apenas no substrato. Em seguida, a pressão manual foi exercida através do uso de um testador de aderência PosiTest, comercialmente disponibilizado pela DeFelsko (Ogdensburg, NY). A pressão que resultou na falha da composição adesiva é mostrada na Tabela 4. O adesivo de silicone usado neste exemplo é comercialmente disponibilizado pela Devco (Tulsa, OK), vendido sob o nome comercial S120. A Modalidade A e a Modalidade B observadas na Tabela 4 diferem apenas em viscosidade devido ao uso de um monômero diferente na composição.

Tabela 4.

	Adesivo de Silicone	Apenas Resina Éster Vinílica de Revestimento de Núcleo	Modalidade A da Composição Atual	Modalidade B da Composição Atual
psi	277	229	1313	1104

[0073] Os resultados anteriores mostram que ambas as modalidades da presente composição aderem ao substrato significativamente melhor do que o adesivo de silicone disponível comercialmente. Além disso, os resultados anteriores mostram que a presente composição adere ao substrato significativamente melhor do que uma composição que contém apenas uma resina éster vinílica de revestimento de núcleo. A partir desses resultados, mostra-se que

os componentes atuam em um efeito sinérgico e surpreendente para alcançar as propriedades de adesão relatadas.

[0074]Exemplo 3. Elasticidade. A elasticidade da presente composição foi testada de acordo com a norma ASTM D638, que é incorporada neste documento por referência na sua totalidade. Em resumo, a composição adesiva curada é colocada entre um membro fixo e um membro móvel preso por garras. O membro móvel é então afastado do membro fixo de uma maneira controlada, exercendo uma tensão elástica na presente composição. O teste mediu o alongamento máximo, mostrado na Tabela 5.

Tabela 5:

Apenas Resina Éster Vinílica de Revestimento de Núcleo	Composição Atual
5%	Maior ou igual a 8%

[0075] Os resultados anteriores mostram que a presente composição é mais elástica do que um aspecto da presente composição. Um versado na técnica apreciaria prontamente que a presente composição é surpreendentemente elástica, dadas as outras propriedades físicas descritas neste documento, particularmente as propriedades de adesão e durabilidade descritas nos Exemplos 1 e 2.

MODALIDADES

[0076] A descrição anterior descreve, ilustra e exemplifica uma ou mais modalidades particulares de uma composição adesiva. Esta descrição não é fornecida para limitar a divulgação às modalidades descritas neste documento, mas para explicar e ensinar vários princípios para permitir que um versado na técnica compreenda esses princípios e, com esse entendimento, seja capaz de aplicá-los para praticar não somente as modalidades descritas neste documento, mas também outras modalidades que podem vir à mente de acordo com esses princípios. O escopo da presente divulgação destina-se a cobrir todas essas modalidades que podem estar dentro do escopo das reivindicações anexas, literalmente ou sob a doutrina de equivalentes. A presente divulgação observa que várias modalidades são divulgadas neste documento, pelo menos incluindo:

A. Uma composição compreendendo um éster vinílico de revestimento de núcleo e um acrilato de uretano.

5 A.1. A composição de A, em que o éster vinílico de revestimento de núcleo compreende uma resina éster vinílica e um ou mais polímeros de revestimento de núcleo.

A.2. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a resina éster vinílica de revestimento de núcleo compreende 25 a 95%; de preferência 50 a 95%; mais preferencialmente, 60 a 95%; ou otimamente 75 a 95% do peso total da composição atual.

10 A.3. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano compreende 2 a 25%; de preferência 5 a 20% do peso total da presente composição.

A.4. A composição de qualquer modalidade anterior, compreendendo ainda um monômero.

15 A.4.a. A composição de A.4, em que o monômero compreende 0,1 a 40%; de preferência 0,1 a 30%; e mais preferencialmente 0,1 a 20% do peso total da presente composição.

A.5. A composição de qualquer modalidade anterior, compreendendo ainda um ou mais aditivos.

20 A.5.a. A composição de A.5., em que o um ou mais aditivos compreendem 0,1 a 40%; de preferência 0,1 a 20%; e mais preferencialmente 0,1 a 15% do peso total da presente composição.

B. Uma composição compreendendo uma primeira parte compreendendo um éster vinílico de revestimento de núcleo e uma segunda parte compreendendo um acrilato de uretano.

B.1. A composição de B, em que a primeira parte compreende 25 a 95%; de preferência 30 a 95%; mais preferencialmente, 50 a 90%; e idealmente, 65 a 75% do peso total da presente composição.

30 B.1.a. A composição de B ou B.1., em que o éster vinílico de revestimento de núcleo compreende 60 a 95%; de preferência 65 a 95%; mais

preferencialmente, 70 a 95%; e de maneira ideal, 75 a 95% do peso total da primeira parte.

B1.b. A composição de B ou B.1.a., em que a primeira parte compreende ainda um monômero e/ou um ou mais aditivos.

5 B.1.b.i. A composição de B.1.b., em que o monômero compreende 10 a 80%; de preferência 10 a 70%; e mais preferencialmente, 20 a 40%; e de maneira ideal, 25 a 35% do peso total da primeira parte.

10 B.2. A composição de B ou B.1., em que a segunda parte compreende 2 a 25%; de preferência 5 a 20%; mais preferencialmente, 5 a 15%; e idealmente, 10 a 15% do peso total da presente composição.

B.2.a. A composição de B.2, em que o acrilato de uretano compreende 40 a 90%; de preferência 50 a 90%; mais preferencialmente, 60 a 90%; e idealmente, 70 a 90% do peso total da presente composição.

15 B.2.b. A composição de B.2 ou B.2.a., em que a segunda parte compreende ainda um monômero e/ou um ou mais aditivos.

B.2.b.i. A composição de B.2.b., em que o um ou mais aditivos facilitam a cura da composição e/ou a reticulação dos componentes da composição.

20 B.3. A composição de qualquer modalidade B-B.2.b.i., compreendendo ainda uma terceira parte compreendendo um monômero.

B.3.a. A composição de B.3., em que a terceira parte compreende 1 a 75%; de preferência 2 a 40%; mais preferencialmente, 2 a 40%; e ainda mais preferencialmente, 10 a 30%; e idealmente, 10 a 20% do peso total da presente composição.

A composição de qualquer modalidade anterior, em que o éster vinílico de revestimento de núcleo compreende 45 a 95%, 50 a 95%, 50 a 90%, 55 a 85%, 60 a 80%, 65 a 75% ou 70 a 75% do peso total da composição.

30 B.4. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano compreende 5 a 25%, 5 a 20%, 5 a 15% ou 10 a 15% do peso

total da composição.

B.5. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano compreende 40 a 80%, 50 a 70% ou 60 a 70% do peso total da segunda parte.

5 B.6. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a segunda parte compreende 2 a 25%, 5 a 20%, 5 a 15% ou 10 a 15% do peso total da composição.

C.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a resina éster vinílica é produzida a partir do éter diglicídico do bisfenol-A (DGEBA) e
10 ácido metacrílico.

C.2. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a resina éster vinílica é produzida a partir de uma reação entre metacrilato de glicidil com um fenol multifuncional.

C.3. A composição de qualquer modalidade anterior, em que os
15 polímeros de revestimento de núcleo são selecionados a partir de versões polimerizadas de: butadieno; butadieno e estireno; butadieno, metacrilato de metila e estireno; butadieno, metacrilato de alquila e acrilato de alquila; butadieno, estireno, acrilato de alquila, metacrilato de alquila e ácido metacrílico; butadieno, estireno, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, ácido metacrílico e polietileno
20 de baixo peso molecular (como modificador de fluxo); acrilato de butila e metacrilato de metila; metacrilato de alquila, butadieno e estireno; acrilato de alquila, metacrilato de alquila e glicidilmetacrilato; e alquilacrilato e alquilmetacrilato, preferencialmente butadieno.

C.4. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o polímero
25 de revestimento de núcleo tem um diâmetro médio de 50 a 350 nm, preferencialmente, 100 a 300 nm, mais preferencialmente, 150 a 250 nm; e idealmente 200 nm.

D.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano é um produto de reação de um di-isocianato, uma molécula funcional –
30 OH com uma ligação dupla olefínica e um material opcional contendo OH mono-,

di- ou multifuncional.

D.1.a. A composição de D.1., em que o di-isocianato é aromático ou alifático.

5 D.1.a.i. A composição de D.1. ou D.1.a., em que o di-isocianato é selecionado a partir de di-isocianato de difenilmetano (MDI), di-isocianato de tolueno (TDI), di-isocianato de hexametileno (HDI), di-isocianato de isoforona (IPDI) ou uma combinação dos mesmos.

D.2. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano tem um teor médio de hidroxí de 100 a 115.

10 D.3. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano tem um teor de ligação de carbamato de 0,1 a 10%; de preferência 0,5 a 5%; mais preferencialmente, 0,5 a 4%; e idealmente 0,5 a 3%.

D.4. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano tem um peso molecular de 600 a 5000, preferencialmente 1500 a 3000.

15 D.5. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano tem uma viscosidade de 4000 cps a 60° C.

D.6. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano compreende dois ou mais atributos das modalidades D.2. através de D.5.

20 D.7. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o acrilato de uretano compreende três ou mais atributos das modalidades D.2. através de D.5.

E.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que o monômero é selecionado a partir de estireno, metacrilato de metila, vinil tolueno, metacrilato de hidroximetil, acrilato de hidroximetil, metacrilato de hidroxietil, metacrilato de hidroxietil, acrilato de hidroxí etil, acrilato de hidroxí propil, metacrilato de hidroxípropil, metil alfa estireno e divinil benzeno. Outros monômeros exemplares incluem o-metil estireno, m-metil estireno, p-metil estireno, acrilato de metila, t-butilestireno, ftalato de dialil, cianurato de trialil, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano; triacrilato de trimetilolpropano etoxilado; triacrilato de glicerilpropoxi; diacrilato de propilenoglicol; diacrilato de etilenoglicol; dimetacrilato de etilenoglicol; diacrilato

25

30

de etilenoglicol; diacrilato de tetraetileno glicol; dimetacrilato de trietileno glicol; dimetacrilato de tripropileno glicol; diacrilato de polipropileno glicol; dimeacrilato de polietileno glicol; diacrilato de butanodiol; dimetacrilato de butano-diol; triacrilato de pentaeritritol; tetra-acrilato de pentaeritritol; diacrilato de bisfenol A etoxilado; diacrilato de hexano diol; mono-hidroxipenta-acrilato de dipentaeritritol; diacrilato de neopentil glicol; dimetacrilato de neopentil glicol; e triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato; preferencialmente estireno.

E.2. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a composição compreende ainda um pré-gel.

10 E.2.a. A composição de I.1., em que o pré-gel compreende 10 a 40%; de preferência, 15 a 35%; mais preferencialmente, 15 a 30%; e ainda mais preferencialmente, 15 a 25%; e idealmente, 20 a 25% do peso total da composição.

15 E.2.b. A composição de I.1 ou I.1.a, em que o pré-gel compreende estireno, uma composição de argila e um ou mais aditivos.

F.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que um ou mais aditivos são selecionados a partir de um agente de liberação de ar/molhante, modificador de reologia, sinergista tixotrópico, inibidor, iniciador, catalisador, surfactante, agente de enchimento e cera de parafina.

20 F.1.a. A composição de F.1., em que o inibidor é selecionado a partir de t-butil catecol, hidroquinona, metil hidroquinona, éter monometílico da hidroquinona, naftenato de cobre e antimônio trifetil; ou uma combinação dos mesmos.

25 F.1.b. A composição de F.1., em que o catalisador é selecionado a partir de naftenato de cobalto, octoato de cobalto, hidróxido de cobalto, octoato de potássio, nafenato de potássio, um sal de manganês, um sal de ferro, N, N-dimetilanilina e N, N-dimetil- p-toluidina; ou uma combinação dos mesmos.

30 F.1.c. A composição de F.1., em que o modificador de reologia é selecionado a partir de sílica pirogênica, argila, argila tratada com organo, óleo de mamona e uma poliamida; ou uma combinação dos mesmos.

F.1.d. A composição de F.1., em que o agente de liberação de ar/umectante é selecionado a partir de poliacrilato, silicone e óleo mineral; ou uma combinação dos mesmos.

5 F.1.e. A composição de F.1., em que o agente corante é selecionado a partir de óxido de ferro, negro de carbono e óxido de titânio; ou uma combinação dos mesmos.

F.1.g. A composição de F.1., em que o material de enchimento compreende um material de enchimento orgânico ou inorgânico.

10 F.1.g.i. A composição de F.1.g, em que o material de enchimento orgânico é selecionado a partir de polietileno, um poliéster reticulado, um acrílico reticulado, um uretano reticulado, abs, grafite e fibras de carbono; ou uma combinação dos mesmos.

15 F.1.g.ii. A composição de F.1.g., em que o material de enchimento inorgânico é selecionado a partir de carbonato de cálcio, argila, talco, volastonita, cinzas volantes, microbalões de vidro, sulfato de zinco, nano argila, nano sílica, nano zinco e fibras de vidro; ou uma combinação dos mesmos.

G.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a composição compreende ainda uma ou mais resinas adicionais.

20 G.1.a. A composição de G.1, em que a uma ou mais resinas adicionais são uma ou mais resinas de poliéster não saturadas.

G.1.a.i. A composição de G.1.a., em que a resina de poliéster não saturada é preparada pela poliesterificação de um poliol com um ácido policarboxílico.

25 G.1.a.ii. A composição de G.1.a. ou G.1.ai, em que a resina de poliéster insaturada compreende etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, butileno glicol ou neopentil glicol.

30 G.1.a.iii. A composição de qualquer modalidade G.1.a. a G.1.a.ii, em que a resina de poliéster insaturada é selecionada a partir de ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido

ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico e ácido azelaico .

G.1.a.iv. A composição de qualquer modalidade G.1.a. a G.1.a.iii, em que pelo menos uma porção da resina de poliéster insaturada contém insaturação etilênica.

G.1.a.v. A composição de qualquer modalidade G.1.a. a G.1.a.iv, em que a resina de poliéster insaturada foi modificada por ciclopentadieno ou dicitopentadieno.

H.1. A composição de qualquer modalidade anterior, em que quando a composição é curada, a composição exibe uma temperatura de deflexão de calor maior que 140 °F, preferencialmente maior que 160 °F; e mais preferencialmente, superior a 180 °F.

H.2. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a composição pode alongar mais que 5%, preferencialmente mais que 6%; mais preferencialmente, mais que 8%.

H.2.a. A composição de H.2., em que o alongamento é determinado de acordo com a norma ASTM D638.

H.3. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a presente composição pode ser capaz de suportar mais de 4 trações; de preferência, superior a 10 trações; mais preferencialmente, superior a 20 trações; ainda mais preferencialmente, superior a 50 trações; ainda mais preferencialmente, mais do que 100 trações; e, idealmente, mais de 200 trações.

H.4. A composição de qualquer modalidade anterior, em que a composição é curada através do uso de um composto organometálico, UV, feixe de elétrons, calor ou outros sistemas de peróxido.

I. Um objeto compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície; e um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende resina éster vinílica de revestimento de núcleo.

I1. O objeto de I, em que o revestimento adesivo compreende ainda um acrilato de uretano.

I2. O objeto de I ou I1, em que a resina éster vinílica de revestimento de núcleo, a primeira parte de qualquer modalidade anterior, ou a composição de qualquer modalidade anterior, tem uma espessura média superior a 0,08 polegadas.

5 I3. O objeto de qualquer modalidade I a I2, em que o revestimento adesivo tem uma espessura média por camada de 0,025 a 0,25 polegadas, de preferência 0,08 a 0,12 polegadas.

I4. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I3, em que a espessura média do revestimento adesivo na superfície do substrato é de 0,05 a 0,50
10 polegadas; de preferência 0,1 a 0,45 polegadas; mais preferencialmente, 0,15 a 0,40 polegadas; ainda mais preferencialmente, 0,20 a 0,40 polegadas; ainda mais preferencialmente, 0,20 a 0,35 polegadas; e de maneira ideal, 0,20 a 0,30 polegadas.

I5. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I4, em que o
15 objeto é impermeável ou substancialmente impermeável ao gás ou líquido quando o revestimento adesivo é aplicado à superfície do corpo do polímero e deixado curar.

I6. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I5, em que o revestimento adesivo inibe a entrada de gás ou líquido no substrato.

20 I7. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I6, em que o revestimento adesivo preenche espaços vazios, imperfeições geométricas, grânulos ausentes ou quebrados, cavidades sub-preenchidas ou contornos ou texturas de superfície do substrato.

I8. O objeto de qualquer modalidade I a I7, em que o
25 revestimento adesivo compreende ainda um ou mais agentes de reticulação, agentes de cura, agentes tixotrópicos, agentes de liberação de ar/molhantes, agentes corantes, agentes de preenchimento inorgânicos, agentes de preenchimento orgânicos, agentes de preenchimento de peso leve, surfactantes, nanopartículas inorgânicas, nanopartículas orgânicas e combinações dos
30 mesmos.

I9. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I8, em que o substrato compreende acrilonitrila-butadieno-estireno, sulfeto de polifenileno, polipenilsulfona, polietersulfona, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido polilático ou combinações dos mesmos.

5 I10. O objeto de qualquer modalidade I a I9, em que o substrato é reforçado com fibras de vidro, fibras de carbono, bambu ou combinações dos mesmos.

I11. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I10, em que a composição adesiva adere à superfície do corpo do polímero e forma uma ligação
10 entre o revestimento adesivo e o substrato, em que a resistência da ligação entre o revestimento e o substrato é superior a 300 psi.

I12. O objeto de qualquer modalidade I a I11, em que a superfície do corpo de polímero tem um primeiro perfil de superfície e a superfície do revestimento após a cura tem um segundo perfil de superfície menor que o
15 primeiro perfil de superfície.

I13. O objeto de qualquer modalidade I a I12, em que o substrato tem um perfil de superfície de 1,0 a 10 mm; de preferência 2 a 7,5 mm e mais preferencialmente 2,5 a 5,0 mm antes da adição da composição.

I14. O objeto de qualquer modalidade I a I13, em que o
20 revestimento adesivo, quando curado na superfície do corpo de polímero, tem um perfil de superfície acabado inferior a 0,1 mm; de preferência menos de 0,08 mm; mais preferencialmente, menos de 0,05 mm; ainda mais preferencialmente, menos de 0,04 mm; e idealmente, menos de 0,03 mm.

I15. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I14, em que o
25 objeto é um artigo compósito de polímero.

I16. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I15, em que o objeto ou artigo composto de polímero é gerado por meio de um método de fabricação aditivo.

I17. O objeto de qualquer uma das modalidades I a I16, em que o
30 objeto ou artigo composto de polímero é produzido através do método de

fabricação de aditivos em larga escala.

I18. O objeto de qualquer modalidade I a I17, em que o revestimento adesivo compreende uma composição de qualquer modalidade A a H4.

5 J. Um método para fabricar um objeto, compreendendo:

(a) formar um substrato compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície;

(b) aplicar um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende resina éster vinílica de
10 revestimento de núcleo;

(c) curar o revestimento adesivo aplicado em (b).

J1. O método de J, em que o revestimento adesivo compreende ainda acrilato de uretano.

J2. O método de J ou J1, em que a etapa de aplicação
15 compreende a aplicação da composição com um rodo, rolo, colher de pedreiro, espátula, bastão de pintura, pincel ou outros meios mecânicos.

J3. O método de qualquer modalidade J a J2, em que a etapa de aplicação compreende a pulverização do revestimento adesivo na superfície do corpo do polímero.

20 J3.a. O método de J3, em que o revestimento adesivo forma uma camada com uma espessura de 0,004 a 0,01 polegadas, preferencialmente 0,006 a 0,005 polegadas.

J3.b. O método de J3 de J3.a., em que a composição adesiva compreende ainda um pacote de pré-gel e/ou promoção, conforme
25 definido por qualquer modalidade de E2 a E2.b.

J4. O método de qualquer uma das modalidades J a J3.b, em que o revestimento adesivo é aplicado e deixado curar e, em seguida, outra camada do revestimento adesivo é aplicada à camada curada.

J5. O método de qualquer modalidade J a J4, em que a etapa de
30 aplicação compreende a aplicação da composição para alcançar uma camada da

composição com uma espessura superior a 0,08 polegadas.

J6. O método de qualquer modalidade J a J5, em que a cura é realizada usando luz UV, um feixe de elétrons, um composto organometálico, um peróxido ou calor.

5 J7. O método de qualquer modalidade J a J6, em que a cura é realizada pelo aquecimento do substrato a uma temperatura de 50 a 350° C.

J8. O método de qualquer modalidade J a J7, em que quando o revestimento adesivo é curado, o revestimento adesivo exibe uma temperatura de deflexão de calor superior a 140° F; de preferência, maior que 160° F; e mais
10 preferencialmente, superior a 180° F.

J9. O método de qualquer uma das modalidades J a J8, em que o método compreende ainda:

(d) resfriar o revestimento adesivo curado até 10 °F da temperatura inicial da superfície do substrato;

15 (e) aplicar uma camada adicional do revestimento adesivo; e

(f) curar pelo menos uma camada de revestimento adesivo aplicada na etapa (e) e, opcionalmente

(g) repetir as etapas (d) a (f) até que a espessura média desejada do revestimento adesivo seja alcançada.

20 J10. O método de qualquer uma das modalidades J a J9, em que o objeto é um artigo compósito de polímero.

J11. O método de qualquer modalidade J a J10, em que o objeto ou artigo compósito de polímero é gerado por meio de um método de fabricação aditivo.

25 J12. O objeto de qualquer uma das modalidades J a J11, em que o objeto ou artigo compósito de polímero é produzido através do método de fabricação de aditivos em larga escala.

J13. O método de qualquer modalidade J a J12, em que o objeto ou artigo compósito de polímero é um molde ou protótipo.

30 J14. O método de qualquer modalidade J a J13, em que o

revestimento adesivo compreende uma composição de qualquer modalidade A a H4.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, **caracterizada por** uma primeira parte que compreende um núcleo de resina de éster vinílico, em que o polímero do núcleo está disperso pela resina de éster vinílico, e

uma segunda parte que compreende um acrilato de uretano,

em que a resina de éster vinílico do núcleo de revestimento compreende de 60 a 95% do peso total da composição,

onde a primeira parte e a segunda parte são preparadas separadamente e combinadas para chegar à composição adesiva, e

em que a resina éster vinílica de revestimento de núcleo compreende polímero de revestimento de núcleo com um diâmetro médio variando de 50 a 350 nm.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a resina éster vinílica de revestimento de núcleo compreende 75 a 95% do peso total da composição.

3. Composição, de acordo com qualquer reivindicação anterior, **caracterizada pelo** fato de que o acrilato de uretano compreende 2 a 25% do peso total da composição.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** compreender ainda uma ou mais resinas de poliéster insaturadas.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição tem um teor de ligação de carbamato de 0,1 a 10%.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada pelo** fato de que quando a composição é curada, a composição exibe uma temperatura de deflexão de calor superior a 60°C e/ou a composição pode alongar mais de 5%.

7. Artigo compósito de polímero, **caracterizado pelo** fato de que compreende:

um substrato compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície com um perfil superficial na faixa de 1,0 a 10mm; e,

um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende resina éster vinílica de revestimento de núcleo, no qual o polímero do núcleo está disperso pela resina de éster vinílico, e no qual o

revestimento adesivo tem um perfil de superfície acabado de menos de 0,10 mm.

8. Artigo compósito, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** fato de que o revestimento adesivo compreende ainda um acrilato de uretano e, opcionalmente, um ou mais aditivos.

9. Artigo compósito, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, **caracterizado pelo** fato de que o revestimento adesivo, quando curado, tem uma espessura média superior a 2,0 mm.

10. Artigo compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, **caracterizado pelo** fato de que o substrato compreende acrilonitrila butadieno estireno, sulfeto de polifenileno, polifenilsulfona, polietersulfona, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido polilático ou combinações dos mesmos, cada um dos quais pode ser opcionalmente reforçado com fibras de vidro, fibras de carbono, bambu ou combinações dos mesmos.

11. Artigo compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a resistência de ligação entre a superfície do substrato e o revestimento adesivo após a cura do revestimento adesivo é de pelo menos 300 psi.

12. Artigo compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 11, **caracterizado pelo** fato de que o revestimento adesivo após o revestimento adesivo ser curado tem um perfil de superfície acabado inferior a 0,10 mm.

13. Método para fabricar um artigo compósito de polímero, **caracterizado pelo** fato de que compreende:

(a) formar um substrato compreendendo um corpo de polímero tendo uma superfície com um perfil superficial na faixa de 1,0 a 10mm;

(b) aplicar um revestimento adesivo na superfície do corpo de polímero, em que o revestimento adesivo compreende o núcleo de resina éster vinílica, no qual o polímero do núcleo está disperso por toda a resina de éster vinílica, e

(c) curar o revestimento adesivo, no qual o revestimento adesivo tem um perfil de superfície acabado de menos de 0,10mm.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo** fato de compreender ainda:

(d) resfriar o revestimento adesivo curado até 5,6 °C da temperatura inicial da superfície do substrato;

(e) aplicar uma camada adicional do revestimento adesivo;

(f) curar o revestimento adesivo aplicado na etapa (e); e opcionalmente,

(g) repetir as etapas (d) – (f) até que a espessura média desejada do revestimento adesivo seja alcançada.

FIG. 1

