



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114269973 B

(45) 授权公告日 2024.10.11

(21) 申请号 202080058220.3  
 (22) 申请日 2020.08.18  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114269973 A  
 (43) 申请公布日 2022.04.01  
 (30) 优先权数据  
 62/889,647 2019.08.21 US  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.02.17  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/IB2020/057778 2020.08.18  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/033138 EN 2021.02.25  
 (73) 专利权人 3M创新有限公司  
 地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 瓦萨瓦·萨尼 马克·W·埃默森  
 雅各布·D·扬 肖恩·M·韦斯特  
 托马斯·Q·查斯特克  
 贾森·D·克拉珀  
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
 责任公司 11219  
 专利代理师 郭国清 宫方斌  
 (51) Int.Cl.  
 D01F 8/06 (2006.01)  
 D01D 5/34 (2006.01)  
 B29C 64/118 (2017.01)  
 B33Y 10/00 (2015.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 102666714 A, 2012.09.12  
 CN 104769172 A, 2015.07.08  
 审查员 宋恒欢

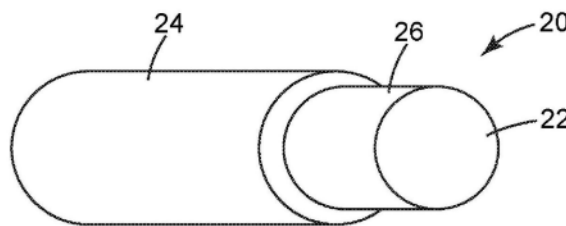
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

包含聚异丁烯组合物的皮芯长丝及其打印方法

(57) 摘要

本发明提供了无定形聚烯烃组合物,所述无定形聚烯烃组合物可以作为皮芯构造中的芯进行数字分配。除了提供在许多应用中有益的对空气和水分的高屏障之外,这些制剂还提供对极性和非极性表面两者的可靠粘附。这些制剂和加工这些制剂的方法提供许多益处,包括低VOC,避免模切、设计灵活性、实现复杂的非平面粘结图案、在薄的和/或精细的基底上打印以及在不规则和/或复杂的形貌特征上打印、无需剥离衬垫或低粘附性背胶层、以及无需后加工步骤。



1. 一种皮芯长丝,所述皮芯长丝包括:  
非粘性皮,其中所述非粘性皮表现出小于15克/10分钟(g/10min)的熔体流动指数;以及  
粘合剂芯,其中所述粘合剂芯包含:  
聚异丁烯聚合物,所述聚异丁烯聚合物具有125000克/摩尔(g/mol)至800000g/mol的重均分子量。
2. 根据权利要求1所述的皮芯长丝,其中所述非粘性皮包含LDPE。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中基于所述皮芯长丝的总重量,所述皮芯长丝包括1重量%至10重量%的皮和90重量%至99重量%的可热熔加工的粘合剂芯。
4. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中所述聚异丁烯聚合物具有150000g/mol至790000g/mol的重均分子量。
5. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中基于所述粘合剂芯的总重量,所述粘合剂芯包含10重量%至60重量%的所述聚异丁烯聚合物。
6. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中所述聚异丁烯聚合物包含重均分子量为3000000克/摩尔(g/mol)至2500000g/mol的第一聚异丁烯聚合物和重均分子量小于300000g/mol的第二聚异丁烯聚合物。
7. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中所述粘合剂芯还包含选自以下的添加剂:增粘剂、增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂、交联剂以及它们的组合物。
8. 根据权利要求7所述的皮芯长丝,其中基于所述粘合剂芯的总重量,所述粘合剂芯包含1重量%至60重量%的所述增粘剂。
9. 根据权利要求8所述的皮芯长丝,其中所述增粘剂包含环脂族烃。
10. 根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,其中所述粘合剂芯为压敏粘合剂。
11. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含根据权利要求1或权利要求2所述的皮芯长丝,所述粘合剂组合物是由所述皮芯长丝通过加热式挤出机喷嘴配混得到的产物。
12. 根据权利要求11所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物具有在150°C处通过Tan $\delta$ 测试方法测得的0.1至0.99的Tan $\delta$ 。
13. 根据权利要求12所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物表现出通过剪切强度测试方法测得的大于1000分钟的静态剪切性能。
14. 一种制备皮芯长丝的方法,所述方法包括:
  - a) 形成包含根据权利要求1所述的粘合剂芯的芯组合物;
  - b) 形成包含非粘性热塑性材料的皮组合物;以及
  - c) 将所述皮组合物包裹在所述芯组合物周围以形成所述皮芯长丝,其中所述皮芯长丝的平均最长横截面距离在1毫米至20毫米的范围内。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中将所述皮组合物包裹在所述芯组合物周围包括共挤出所述芯组合物和所述皮组合物,使得所述皮组合物包围所述芯组合物。

## 包含聚异丁烯组合物的皮芯长丝及其打印方法

### 技术领域

### 背景技术

[0001] 长期以来已知使用熔融长丝加工(“FFF”)来生产三维制品,并且这些方法一般被称为所谓的3D打印(或增材制造)的方法。在FFF中,塑料长丝在移动打印头中熔融以逐层、增材方式形成打印制品。长丝通常由聚乳酸、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(通常为二醇改性的)或丙烯腈丁二烯苯乙烯构成。

### 发明内容

[0002] 本公开描述了可以数字分配的无定形聚烯烃组合物。这些制剂可以在皮芯构造中作为芯分配。除了提供在许多应用中有益的对空气和水分的高屏障之外,这些制剂还提供对极性和非极性表面两者的可靠粘附。这些制剂和加工这些制剂的方法至少提供以下益处:低VOC,避免模切、设计灵活性、实现复杂的非平面粘结图案、在薄的和/或精细的基底上打印以及在不规则和/或复杂的形貌特征上打印、无需剥离衬垫或低粘附性背胶层、以及无需后加工步骤(例如,加热、紫外线辐照)。

[0003] 在第一方面,提供了一种皮芯长丝,该皮芯长丝包括:

[0004] 非粘性价,其中所述非粘性价表现出小于15克/10分钟(g/10min)的熔体流动指数;以及

[0005] 粘合剂芯,其中所述粘合剂芯包含:

[0006] 聚异丁烯聚合物,所述聚异丁烯聚合物具有125000克/摩尔(g/mol)至800000g/mol的重均分子量。

[0007] 在另一方面,提供了一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物构成本公开的皮芯长丝,该粘合剂组合物是由皮芯长丝通过加热式挤出机喷嘴配混得到的产物。

[0008] 在另一方面,提供了一种制备皮芯长丝的方法,该方法包括:

[0009] a) 形成包含本公开的粘合剂芯的芯组合物;

[0010] b) 形成包含非粘性热塑性材料的皮组合物;以及

[0011] c) 将所述皮组合物包裹在所述芯组合物周围以形成所述皮芯长丝,其中所述皮芯长丝的平均最长横截面距离在1毫米至20毫米的范围内。

[0012] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书时,将进一步理解本公开的特征和优点。

### 附图说明

[0013] 图1为根据本公开的实施方案的皮芯长丝的节段的示意性分解透视图。

[0014] 图2为根据本公开的实施方案的皮芯长丝的示意性剖视图。

[0015] 在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开的相同或类似的特征结构或元件。应当理解,本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多

其他修改形式和实施方案。附图可不按比例绘制。

[0016] 在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开的相同或类似的特征结构或元件。应当理解,本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多其他修改形式和实施方案。附图可不按比例绘制。

### 具体实施方式

[0017] 粘合剂转移带已经广泛用于将第一基底粘附到第二基底。粘合剂转移带通常以辊形式提供,并且含有位于剥离衬垫上或两个剥离衬垫之间的压敏粘合剂层,并且因为转移粘合带通常需要在施加到基底之前被模切到期望的大小和形状,所以在模切区域之外的转移粘合带作为废物丢弃。本文所述的皮芯长丝可以用于在不使用剥离衬垫和产生较少废物的情况下递送压敏粘合剂(在本文中也称为“可热熔加工的粘合剂”)。非粘性皮允许在沉积在基底上之前易于处理可热熔加工的粘合剂。此外,由于不需要模切,本文所述的皮芯长丝作为粘合剂组合物的使用可以大幅减少通常与粘合剂转移带相关联的废物,因为仅在期望区域中沉积粘合剂。

[0018] 所公开的皮芯长丝可用于使用熔融长丝加工(“FFF”)打印可热熔加工的粘合剂。FFF分配所需的材料特性通常与压敏粘合剂组合物的热熔分配所需的材料特性显著不同。例如,在传统的熔融粘合剂分配的情况下,粘合剂在罐内被熔融成液体并且通过软管和喷嘴泵送出去。因此,传统的熔融粘合剂分配需要低熔体粘度粘合剂,其通常被量化为高熔体流动指数(“MFI”)粘合剂。如果粘度太高(或MFI太低),则熔融粘合剂无法有效地从罐输送到喷嘴。相比之下,FFF涉及在分配时使长丝仅在喷嘴内熔融,并且因此不限于可以轻松泵送的低熔体粘度粘合剂(高熔体流动指数粘合剂)。实际上,高熔体粘度粘合剂(低熔体流动指数粘合剂)可以有利地在分配之后提供可热熔加工的粘合剂的几何稳定性,这允许粘合剂的精确和受控的放置,因为粘合剂在打印后不会过度扩散。

[0019] 此外,用于FFF的合适长丝通常需要至少一定的最小拉伸强度,使得可将大线轴的长丝连续地馈送至喷嘴而不会断裂。FFF长丝通常卷绕成水平缠绕的辊。当将长丝卷绕成水平缠绕的辊时,则最靠近中心的材料可经受高压缩力。优选地,皮芯长丝对永久性横截面变形(即,压缩永久变形)和自粘附(即,储存期间的粘连)具有抗性。

[0020] 本文提供了包含压敏粘合剂(“PSA”)的粘合剂体系,该压敏粘合剂是可热熔加工的,即,可热熔加工的粘合剂。可热熔加工的粘合剂为具有芯和非粘性皮的长丝芯/皮形式因数。可以经由热熔分配完成可热熔加工的粘合剂的递送,包括用于基于长丝的增材制造的技术。

[0021] 所公开的皮芯长丝包含由皮封装的芯,该皮防止缠绕的长丝粘附到自身,从而能够在增材制造和其他分配期间轻松解开,并且提供结构完整性,使得皮芯长丝可通过机械手段推进到加热式挤出机喷嘴。通常,皮是薄的,具有一种组合物,使得其在施加到基底上之前在打印机/挤出机喷嘴处与可热熔加工的粘合剂芯一起熔融并混合,并且在正常储存条件下没有表面粘性。

[0022] 本文所公开的基于聚异丁烯的粘合剂提供某些独特的属性,包括例如可热熔加工性、对氧气和水分的高屏障、低且稳定的介电常数、高粘性和光学透明度。这些属性为本文所述组合物的预期应用提供了性能优势。

[0023] 皮芯长丝

[0024] 图1中示意性地示出了示例性皮芯长丝20。长丝包含芯22和围绕(包住)芯22的外表面26的皮24。图2以剖视图示出了皮芯长丝30。芯32由皮34包围。任何期望的横截面形状都可以用于芯。例如,横截面形状可以是圆形、椭圆形、正方形、矩形、三角形等。芯32的横截面积通常大于皮34的横截面积。

[0025] 皮芯长丝通常具有相对窄的最长横截面距离(例如,具有圆形横截面形状的芯的直径),因此它可以用于需要精确沉积粘合剂或精确沉积粘合剂有利的应用中。例如,皮芯长丝通常具有在1毫米至20毫米(mm)的范围内的平均最长横截面距离。长丝的平均最长横截面距离可以是至少1mm、至少2mm、至少3mm、至少4mm、至少5mm、至少6mm、至少8mm或至少10mm,并且可以是至多20mm、至多18mm、至多15mm、至多12mm、至多10mm、至多8mm、至多6mm或至多5mm。此平均长度可以例如在2mm至20mm、5mm至15mm或8mm至12mm的范围内。

[0026] 通常,皮芯长丝的最长横截面距离(例如,直径)的1%至10%为皮,而皮芯长丝的最长横截面距离(例如,直径)的90%至99%为芯。例如,最长横截面距离的至多10%、至多8%、至多6%或至多4%和至少1%、至少2%或至少3%可归因于皮,而其余部分可归因于芯。皮完全围绕芯延伸,以防止芯粘附到自身上。然而,在一些实施方案中,长丝的端部可以仅含有芯。

[0027] 通常,皮芯长丝具有50:1或更大、100:1或更大或250:1或更大的长度与最长横截面距离(例如,直径)的长径比。具有至少约20英尺(6米)的长度的皮芯长丝可用于打印可热熔加工的粘合剂。取决于皮芯长丝的应用或使用,在其长度上具有相对一致的最长横截面距离(例如,直径)可为期望的。例如,操作员可以基于每个预定长度的长丝的预期质量计算被熔融和分配的材料量;但是,如果单位长度的质量变化很大,则所分配材料的量可能不匹配所计算的量。在一些实施方案中,皮芯长丝在50厘米(cm)的长度上具有20%的最长横截面距离(例如,直径)的最大变化,或甚至在50cm的长度上具有15%的最长横截面距离(例如,直径)的最大变化。

[0028] 本文所述的皮芯长丝可表现出多种期望的性质,如所制备和作为可热熔加工的粘合剂组合物两者。在形成时,皮芯长丝有利地具有符合处置而不会使皮压裂或撕裂的强度。皮芯长丝所需的结构完整性根据使用的特定应用而变化。优选地,皮芯长丝具有符合一个或多个增材制造装置(例如,3D打印系统)的要求和参数的强度。然而,当将长丝馈送到沉积喷嘴时,与不同设备相比,一种增材制造设备可使皮芯长丝经受更大的力。

[0029] 有利地,皮芯长丝的皮材料的断裂伸长率通常为50%或更高、60%或更高、80%或更高、100%或更高、250%或更高、400%或更高、750%或更高、1000%或更高、1400%或更高或1750%或更高,以及2000%或更低、1500%或更低、900%或更低、500%或更低或200%或更低。换句话讲,皮芯长丝的皮材料的断裂伸长率可在50%至2000%的范围内。在一些实施方案中,断裂伸长率为至少60%、至少80%或至少100%。断裂伸长率可例如通过ASTM D638-14中概述的方法,使用测试样本类型IV来测量。

[0030] 一旦皮芯长丝被熔融并混合,由采用该皮芯长丝作为压敏粘合剂的至少某些实施方案提供的优点包括以下中的一个或多个:低挥发性有机化合物(“VOC”)特性、避免模切、设计灵活性、实现复杂的非平面粘结图案、在薄的和/或精细的基底上打印以及在不规则和/或复杂的形貌特征上打印。

[0031] 可以使用相关领域技术人员已知的任何合适的方法来制备皮芯长丝。大多数方法包括形成可热熔加工的粘合剂的芯组合物。芯中的可热熔加工的粘合剂包含重均分子量为125000克/摩尔(g/mol)至800000g/mol的聚异丁烯聚合物。这些方法还包括形成包含非粘性热塑性材料的皮组合物。这些方法还包括将皮组合物包裹在芯组合物周围。

[0032] 在许多实施方案中,制备皮芯长丝的方法包括通过同轴模头共挤出芯组合物和皮组合物,使得皮组合物包围芯组合物。可将用于芯组合物的任选添加剂(可热熔加工的粘合剂)添加到配备有侧填充机的挤出机(例如,双螺杆挤出机),该侧填充机允许容纳添加剂。相似地,可将任选的添加剂添加到挤出机中的皮组合物中。可热熔加工的粘合剂芯可挤出穿过具有适当最长横截面距离(即,直径)的同轴模头的中心部分,而非粘性皮可挤出穿过同轴模头的外部部分。一种合适的模头为如美国专利号7,773,834(Ouderkirk等人)中所描述的长丝纺丝模头。任选地,长丝可在挤出时使用水浴冷却。可使用带式牵引机使长丝加长。可调整带式牵引机的速度以实现期望的长丝横截面距离(例如,直径)。

[0033] 在其他实施方案中,芯可以通过挤出芯组合物形成。所得芯可以在具有足以围绕芯的尺寸的皮组合物内滚动。在又一些实施方案中,芯组合物可以形成为片材。可以形成具有适合于长丝的厚度的片材堆叠。皮组合物可以定位在堆叠周围,使得皮组合物包围堆叠。

[0034] 皮芯长丝的合适组分在下文中详细描述。

[0035] 皮

[0036] 皮为皮芯长丝提供结构完整性,以及分离粘合剂芯,使得其不会粘附到自身上(诸如当长丝以线轴或辊形式提供时)或因此不会过早粘附到另一表面。皮通常被选择为足够厚以支持长丝形状因数,并且允许将皮芯长丝递送至沉积位置。另一方面,选择皮的厚度,使得其存在不会不利地影响皮芯长丝的整体粘合剂性能。

[0037] 当根据ASTM D1238在190°C和2.16千克的负载下测量时,皮材料通常被选择为具有小于或等于15克/10分钟的熔体流动指数(“MFI”)。此类低熔体流动指数指示一种皮材料,该皮材料具有足够的强度(稳健性)以允许皮芯长丝耐受处置所需的物理操纵,诸如用于与增材制造设备一起使用。在此类方法期间,皮芯长丝通常需要从线轴上退绕,引入增材制造设备中,并且然后推进到喷嘴中以用于熔融和共混而不断裂。与具有较高熔体流动指数的皮材料相比,熔体流动指数小于或等于15克/10分钟的皮材料不太易于断裂(拉伸应力断裂)并且可以缠绕在具有相对小的曲率半径的线轴或辊中。在某些实施方案中,皮材料表现出14克/10分钟或更小、13克/10分钟或更小、11克/10分钟或更小、10克/10分钟或更小、8克/10分钟或更小、7克/10分钟或更小、6克/10分钟或更小、5克/10分钟或更小、4克/10分钟或更小、3克/10分钟或更小、2克/10分钟或更小或1克/10分钟或更小的熔体流动指数。如果需要,可以将各种皮材料共混(例如,熔融和共混),以提供具有期望熔体流动指数的皮组合物。

[0038] 低熔体流动指数值往往会与高熔体粘度和高分子量相关。较高分子量的皮材料往往会导致更好的机械性能。也就是说,皮材料倾向于更稳健(即,皮材料更坚韧,并且不太可能经历拉伸应力断裂)。这种增加的稳健性通常是聚合物链缠结水平增加的结果。出于另外的原因,较高分子量的皮材料通常有利。例如,这些皮材料倾向于在最终制品中较少迁移到粘合剂/基底界面中;此类迁移可能不利地影响粘合剂性能,尤其是在老化条件下。然而,在一些情况下,具有相对低分子量的嵌段共聚物由于物理交联而表现为像高分子量材料。也

就是说,尽管嵌段共聚物分子量相对较低,但是其可以具有低MFI值和良好的韧性。

[0039] 随着熔体流动指数降低(诸如至小于或等于15克/10分钟),需要较少的皮材料来获得期望的机械强度。也就是说,可以减小皮层的厚度并且可以减少其对皮芯长丝的总最长横截面距离(例如,直径)的贡献。这是有利的,因为如果皮材料以大于长丝总重量的约10重量%的量存在,则皮材料可能不利地影响芯压敏粘合剂的粘合性能。

[0040] 为了应用于基底,在沉积在基底上之前,皮芯长丝通常熔融并混合在一起。期望将皮材料与芯中的可热熔加工的粘合剂共混,而不会不利地影响可热熔加工的粘合剂的性能。为了有效地共混两种组合物,通常期望皮组合物与芯组合物相容。

[0041] 如果通过芯组合物和皮组合物共挤出形成皮芯长丝,则期望将皮组合物的熔体粘度选择为相当类似于芯组合物的熔体粘度。如果熔体粘度没有足够类似(诸如,如果芯组合物的熔体粘度显著低于皮组合物的熔体粘度),则皮可能不围绕长丝中的芯。然后,长丝可以具有暴露的芯区,并且长丝可以粘附到自身上。另外,如果皮芯组合物的熔体粘度显著高于芯组合物,在分配期间芯组合物和皮组合物的熔融共混期间,非粘性皮可以保持暴露(不与芯充分共混)并不利地影响与基底的粘合剂粘结的形成。皮组合物的熔体粘度与芯组合物的熔体粘度在100:1至1:100的范围内,在50:1至1:50的范围内,在20:1至1:20的范围内,在10:1至1:10的范围内,或在5:1至1:5的范围内。在许多实施方案中,皮组合物的熔体粘度大于芯组合物的熔体粘度。在这种情况下,皮组合物对芯组合物的粘度通常在100:1至1:1的范围内,在50:1至1:1的范围内,在20:1至1:1的范围内,在10:1至1:1的范围内,或在5:1至1:1的范围内。

[0042] 除表现出强度之外,皮材料为非粘性的。如果材料通过“自粘性测试”,则该材料为非粘性的,在该自粘性测试中将材料从其自身剥离所需的力等于或小于预先确定的最大阈值量,而不会使材料压裂。采用非粘性皮允许处置并任选地打印长丝,而不会在沉积到基底上之前不期望地粘附到任何事物上。

[0043] 在某些实施方案中,皮材料表现出低MFI(例如,小于或等于15克/10分钟)、中等断裂伸长率(例如,通过ASTM D638-14使用测试样本类型IV所确定的100%或更高)、低断裂拉伸应力(例如,通过ASTM D638-14使用测试样本类型IV所确定的10MPa或更多)和中等肖氏D硬度(例如,通过ASTM D2240-15所确定的30-70)中的至少两者的组合。具有这些特性中的至少两种特性的皮往往会具有适用于FFF型应用的韧性。

[0044] 在一些实施方案中,为了实现提供结构完整性和非粘性表面的目标,皮包含选自苯乙烯共聚物(例如,苯乙烯嵌段共聚物,诸如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯以及它们的共聚物)、乙酸乙烯酯、聚氨酯、丙烯酸甲酯共聚物、乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、尼龙、(甲基)丙烯酸嵌段共聚物、聚(乳酸)、酸酐改性的乙烯丙烯酸酯树脂等的材料。取决于制备皮芯长丝的方法,至少稍微匹配皮聚合物材料的极性与芯中的聚合物的极性可以是有利的。

[0045] 用于皮中的合适的苯乙烯材料是可商购获得的并且包括例如但不限于以商品名KRATON(例如,KRATON D116 P、D1118、D1119和A1535)购自科腾高性能聚合物公司(美国德克萨斯州,休斯顿)(Kraton Performance Polymers (Houston, TX, USA))、以商品名SOLPRENE(例如,SOLPRENE S-1205)购自达盛(美国德克萨斯州,休斯顿)(Dynasol (Houston, TX, USA))、以商品名QUINTAC购自瑞翁化学(美国肯塔基州,路易斯维尔)(Zeon

Chemicals(Louisville,KY,USA))、以商品名VECTOR和TAIPOL购自台橡股份有限公司(美国路易斯安那州,新奥尔良)(TSRC Corporation(New Orleans,LA,USA))和以商品名K-RESIN(例如,K-RESIN DK11)购自英力士公司(美国伊利诺伊州奥罗拉)(Ineos Styrolution(Aurora,IL,USA))的苯乙烯材料。

[0046] 合适的聚烯烃不受特别限制。合适的聚烯烃树脂包括例如但不限于聚丙烯(例如,聚丙烯均聚物、聚丙烯共聚物和/或包括聚丙烯的共混物)、聚乙烯(例如,聚乙烯均聚物、聚乙烯共聚物、高密度聚乙烯(“HDPE”)、中等密度聚乙烯(“MDPE”)、低密度聚乙烯(“LDPE”)以及它们的组合物)。例如,合适的可商购获得的LDPE树脂包括购自利安德巴塞尔公司(荷兰鹿特丹)(LyondellBasell(Rotterdam,Netherlands))且MFI为5.6克/10分钟的PETROTHENE NA217000、购自雪佛龙菲利普斯化工有限公司(德克萨斯州伍德兰兹)(Chevron Phillips(The Woodlands,TX))的MARLEX 1122。合适的HDPE树脂包括购自陶氏化学公司(美国密歇根州米德兰)(Dow Chemical Company(Midland,MI,USA))的ELITE 5960G和购自埃克森美孚公司(美国德克萨斯州休斯顿)(ExxonMobil(Houston,TX,USA))的HDPE HD 6706系列。聚烯烃嵌段共聚物可以商品名INFUSE(例如,INFUSE 9807)购自陶氏化学公司。

[0047] 合适的可商购获得的热塑性聚氨酯包括例如但不限于可购自路博润公司(俄亥俄州威克利夫)(Lubrizol Corporation(Wickliffe,OH))的ESTANE 58213和ESTANE ALR 87A。

[0048] 用于皮中的合适的乙烯乙酸乙烯酯(“EVA”)聚合物(即,乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物)包括以商品名ELVAX购自陶氏化学公司(密歇根州米德兰)(Dow,Inc.(Midland,MI))的树脂。典型的乙酸乙烯酯含量在9重量%至40重量%的等级范围内并且熔体流动指数低至0.3克/10分钟。(根据ASTM D1238)。一种示例性材料是ELVAX3135SB,其中MFI为0.4克/10分钟。合适的EVA还包括可以商品名ULTRATHENE购自利安德巴塞尔公司(德克萨斯州休斯敦)(LyondellBasell(Houston,TX))的高乙酸乙烯酯乙烯共聚物。典型的乙酸乙烯酯含量在12重量%至18重量%的等级范围内。合适的EVA还包括可以商品名ATEVA购自塞拉尼斯公司(德克萨斯州达拉斯)(Celanese Corporation(Dallas,TX))的EVA共聚物。典型的乙酸乙烯酯含量在2重量%至26重量%的等级范围内。

[0049] 用于皮中的合适的尼龙材料包括以商品名NYCOA CAX购自美国尼龙公司(Nylon Corporation of America)的尼龙三元共聚物材料。

[0050] 用于皮中的合适的聚(乙烯丙烯酸甲酯)包括以商品名ELVALOY(例如,含有30%丙烯酸甲酯且MFI为3.0克/10分钟的ELVALOY 1330、含有24%丙烯酸甲酯且MFI为2.0克/10分钟的ELVALOY 1224和含有9%丙烯酸甲酯且MFI为6.0克/10分钟的ELVALOY 1609)购自陶氏化学公司(美国密歇根州米德兰)的树脂。

[0051] 合适的酸酐改性的乙烯丙烯酸酯树脂可以商品名BYNEL购自陶氏化学公司,诸如MFI为7.3克/10分钟的BYNEL 21E533和MFI为2.1克/10分钟的BYNEL 30E753。

[0052] 用于皮中的合适的乙烯(甲基)丙烯酸共聚物包括以商品名NUCREL(例如,MFI为25.0克/10分钟的NUCREL 925和MFI为10.0克/10分钟的NUCREL 3990)购自陶氏化学公司的树脂。

[0053] 用于皮中的合适的(甲基)丙烯酸嵌段共聚物包括可以商品名KURARITY(例如,KURARITY LA2250和KURAITY LA4285)购自可乐丽株式会社(日本东京千代田区)(Kuraray



(Chiyoda-ku, Tokyo, JP)) 的嵌段共聚物。MFI为22.7克/10分钟的KURARITY LA2250是含有作为A嵌段的聚(甲基丙烯酸甲酯)和作为B嵌段的聚(丙烯酸正丁酯)的ABA嵌段共聚物。约30重量%的此聚合物为聚(甲基丙烯酸甲酯)。MFI为1.8克/10分钟的KURAITY LA4285是含有作为A嵌段的聚(甲基丙烯酸甲酯)和作为B嵌段的聚(丙烯酸正丁酯)的ABA嵌段共聚物。约50重量%的此聚合物为聚(甲基丙烯酸甲酯)。改变嵌段共聚物中聚(甲基丙烯酸甲酯)的量改变其玻璃化转变温度和其韧性。

[0054] 用于皮中的合适的聚(乳酸)包括可以商品名INGEO(例如,INGEO 6202D纤维级)购自奈琪沃克有限责任公司(美国明尼苏达州迷妮唐卡市)(Natureworks, LLC (Minnetonka, MN, USA))的聚(乳酸)。

[0055] 皮通常占皮芯长丝总重量的1重量%至10重量%。该量可以为至少1重量%、至少2重量%、至少3重量%、至少4重量%、至少5重量%,并且可为至多10重量%、至多9重量%、至多8重量%、至多7重量%、至多6重量%或至多5重量%。

[0056] 芯

[0057] 本公开的芯可通过相关领域的普通技术人员已知的方法制备,并且包含基于芯的总重量重均分子量为125000克/摩尔(g/mol)至800000g/mol的聚异丁烯聚合物。此类聚异丁烯聚合物可以为均聚物和/或共聚物。除非另外指明,否则如本文所用,“聚异丁烯聚合物”是指均聚物和共聚物两者。

[0058] 在一些实施方案中,在使多官能组分交联之前和/或之后,粘合剂组合物为压敏粘合剂。压敏粘合剂的特征通常在于在1Hz的频率下,在施加温度(通常为室温(例如25°C))下具有小于 $3 \times 10^5$ Pa (0.3MPa)的储能模量(G')。如本文所用,储能模量(G')和Tan $\delta$ 是指根据实施例中所述的测试方法,利用动态力学分析(DMA)获得的值。在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物具有小于 $2 \times 10^5$ Pa、 $1 \times 10^5$ Pa、 $9 \times 10^4$ Pa、 $8 \times 10^4$ Pa、 $7 \times 10^4$ Pa、 $6 \times 10^4$ Pa、 $5 \times 10^4$ Pa、 $4 \times 10^4$ Pa或 $3 \times 10^4$ Pa的储能模量。在一些实施方案中,组合物具有至少 $2 \times 10^4$ Pa、 $3 \times 10^4$ Pa或 $4 \times 10^4$ Pa的储能模量(G')。在一些实施方案中,压敏粘合剂在70°C下具有不大于0.7、0.6、0.5或0.4的Tan $\delta$ 。压敏粘合剂组合物在70°C下通常具有至少0.01或0.05的Tan $\delta$ 。

[0059] 通常,压敏粘合剂的特征通常在于具有低于25°C的玻璃化转变温度“Tg”;而其他粘合剂可以具有25°C或更高,通常范围至多50°C的Tg。如本文所用,Tg是指根据实施例中所述的测试方法,利用动态力学分析(DMA)获得的值。在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物具有不大于20°C、15°C、10°C、5°C、0°C或-5°C的Tg。压敏粘合剂的Tg通常为至少-40°C、-35°C、-30°C、-25°C或-20°C。

[0060] 压敏粘合剂通常被表征为具有足够的粘附力。在一些实施方案中,根据实施例中所述的测试方法测量的剥离粘附力(例如,对玻璃的剥离粘附力)为至少0.1N/cm、0.5N/cm、1N/cm、2N/cm、3N/cm、4N/cm或5N/cm,范围至多例如15N/cm、16N/cm、17N/cm、18N/cm、19N/cm或20N/cm或更大。

[0061] 在一些实施方案中,粘合剂芯包含聚异丁烯聚合物,所述聚异丁烯聚合物包含至少90摩尔%、91摩尔%、92摩尔%、93摩尔%、94摩尔%、95摩尔%、96摩尔%、97摩尔%、98摩尔%或99摩尔%的异丁烯的聚合单元。

[0062] 在其他实施方案中,粘合剂芯包含聚异丁烯共聚物,所述聚异丁烯共聚物包含至少50摩尔%、55摩尔%或60摩尔%的聚异丁烯的聚合单元。在一些实施方案中,共聚物还包

含衍生于1-丁烯和/或2-丁烯的聚合单元。衍生于1-丁烯和/或2-丁烯的聚合单元通常以聚异丁烯共聚物的至少1摩尔%、5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%或20摩尔%，范围至多30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%的量存在。还包含衍生于1-丁烯和/或2-丁烯的聚合单元的聚异丁烯共聚物的特征可以在于“聚丁烯”。

[0063] 在其他示例中，聚异丁烯共聚物包括异丁烯和异戊二烯的共聚物、异丁烯和丁二烯的共聚物以及通过溴化或氯化这些共聚物而获得的卤化丁基橡胶。然而，聚异丁烯共聚物可以不含卤化丁基橡胶，卤素（例如氯化物、溴化物）的含量小于聚异丁烯聚合物的1摩尔%、0.5摩尔%、0.25摩尔%、0.1摩尔%、0.01摩尔%或0.001摩尔%。

[0064] 在一些实施方案中，聚异丁烯聚合物可被表征为丁基橡胶。丁基橡胶是异丁烯和少量异戊二烯的共聚物，从而提供高度饱和的主链。在一些实施方案中，丁基橡胶的异戊二烯的摩尔%为至少0.5摩尔%或1摩尔%。在一些实施方案中，丁基橡胶的异戊二烯的摩尔%不大于3摩尔%、2.5摩尔%、2摩尔%或1.5摩尔%。在一些实施方案中，丁基橡胶在125°C下的门尼粘度ML 1+8 (ASTM D1646) 通常为至少25、30、35或40。在一些实施方案中，丁基橡胶在125°C下的门尼粘度ML 1+8通常不大于60或55。丁基橡胶可从各个供应商诸如埃克森美孚公司 (Exxon) 商购获得。

[0065] 聚异丁烯共聚物通常不含衍生于苯乙烯的结构单元。此外，聚异丁烯共聚物通常为无规共聚物。在典型的实施方案中，粘合剂组合物不包含嵌段共聚物，诸如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 和苯乙烯-异丁烯-苯乙烯 (SIBS) 嵌段共聚物。

[0066] 一种或多种聚异丁烯聚合物可以包含痕量的C8-C28低聚物。基于聚异丁烯聚合物的总重量计，此类低聚物的浓度通常小于0.15重量%、0.10重量%或0.05重量%。

[0067] 应当理解，一种或多种聚异丁烯聚合物可以具有极低浓度的制备聚异丁烯聚合物的聚合方法中残余的反应性双键或其它官能团。此类反应性双键或其它官能团的浓度通常小于5摩尔%、4摩尔%、3摩尔%或2摩尔%。

[0068] 一种或多种聚异丁烯聚合物通常具有0.92g/cc的密度。然而，根据1-丁烯和/或2-丁烯和/或一种或多种其它烯烃共聚单体的含量，密度可以为0.91或更低。此外，通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的此类聚合物的玻璃化转变温度通常为-64°C至-65°C。一种或多种聚异丁烯聚合物通常在室温下冷流。

[0069] 因此，根据对聚异丁烯聚合物的选择，粘合剂芯包含至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或更多的聚异丁烯的聚合单元。

[0070] 聚异丁烯聚合物可以从若干制造商商购获得。均聚物可例如以商品名OPPANOL (例如, OPPANOL B12、B15、B30、B50、B80、B100、B150、B200、N80、N100、N150) 从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF Corp. (Florham Park, N.J.)) 商购获得。这些聚合物通常具有在约40,000克/摩尔至1,000,000克/摩尔或更大范围内的重均分子量。其他聚异丁烯聚合物可以宽泛的分子量范围从俄罗斯圣彼得堡的United Chemical Products公司 (UCP) (United Chemical Products (UCP), St. Petersburg, Russia) 商购获得；以商品名VISTANEX™从埃克森化工公司 (Exxon Chemical Company) 商购获得；以及以商品名“Hycar”从B.F. 古德里奇公司 (B.F. Goodrich) 商购获得。此类聚异丁烯聚合物的特征在于未官能化

的聚异丁烯聚合物,该未官能化的聚异丁烯聚合物不含诸如胺、酰亚胺、酸酐、(甲基)丙烯酸酯和乙烯基醚的官能团。

[0071] 在一些实施方案中,粘合剂芯包含具有官能团的聚异丁烯(“PIB”)聚合物。各种官能化PIB材料可商购获得。例如,数均分子量( $M_n$ )为约1,000克/摩尔且摩尔质量分布 $M_w/M_n=1.6$ 的聚异丁烯胺可以商品名“KEROCOM PIBA03”从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司商购获得。此外,聚异丁烯琥珀酰亚胺可以商品名“KEROCOM PIBSI”购自巴斯夫公司。 $(M_n)$ 为约1,000克/摩尔的酸酐封端的聚异丁烯可以商品名“GLISSOPAL SA”购自巴斯夫公司。此类材料可以任选地以下述范围内的浓度存在于粘合剂组合物中:粘合剂组合物的1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%,范围至多40重量%。根据官能团,聚烯烃共聚物可以共价键合到或不可共价键合到官能化聚异丁烯聚合物。

[0072] 在其它实施方案中,粘合剂组合物包含很少或不包含具有官能团的聚异丁烯聚合物。因此,一种或多种官能化聚异丁烯聚合物的浓度通常小于粘合剂组合物的1重量%。

[0073] 由于在该实施方案中聚异丁烯不包含(甲基)丙烯酸酯和乙烯基醚官能团,因此推测多官能组分未共价键合到聚异丁烯聚合物组分。

[0074] 聚异丁烯聚合物可通过分子量来表征。如本文所用,重均分子量基于根据先前引用的2017年3月31日提交的美国专利申请序列号62/479,527中所述的测试方法的利用聚苯乙烯标准品的凝胶渗透色谱法(GPC)。

[0075] 在一些实施方案中,粘合剂芯包含重均分子量为至少125,000克/摩尔(“g/mol”)、至少150000g/mol、至少200000g/mol或至少245000g/mol的聚异丁烯聚合物。在一些实施方案中,聚异丁烯聚合物的重均分子量小于800000g/mol、小于790000g/mol、小于780000g/mol或小于770000g/mol。在一些实施方案中,聚异丁烯聚合物具有150000g/mol至790000g/mol、200000g/mol至780000g/mol、或245000g/mol至770000g/mol的重均分子量。

[0076] 在一些实施方案中,粘合剂芯包含两种或更多种聚异丁烯聚合物的共混物,其中每种聚异丁烯聚合物具有不同的重均分子量( $M_w$ )。

[0077] 例如,在一些实施方案中,粘合剂芯包含重均分子量为3000000克/摩尔(g/mol)至2500000g/mol的第一聚异丁烯聚合物(即,高分子量聚异丁烯聚合物)和重均分子量小于300000g/mol的第二聚异丁烯聚合物(即,低分子量聚异丁烯聚合物)。

[0078] 当粘合剂芯包含两种或更多种聚异丁烯聚合物时,粘合剂芯的平均重均分子量可以通过下述值来估计:将每种聚异丁烯聚合物的平均分子量乘以聚异丁烯组分内每种聚异丁烯聚合物的重量分数再加和。例如,如果聚异丁烯组分包含约58重量%的重均分子量为75,000的第一聚异丁烯聚合物和约25重量%的重均分子量为500,000克/摩尔的第二聚异丁烯聚合物,则平均重均分子量可以被估计为 $75,000 \times 0.58 + 500,000 \times 0.25 = 168,500$ 克/摩尔。因此,在一些实施方案中,聚异丁烯聚合物组分可以包含一种或多种聚异丁烯聚合物,使得聚异丁烯聚合物组分的平均重均分子量( $M_w$ )为至少125,000克/摩尔、至少150,000克/摩尔、至少200,000克/摩尔或至少245,000克/摩尔,且范围至多800,000克/摩尔;至多790,000克/摩尔、至多780,000克/摩尔或至多770,000克/摩尔。在一些实施方案中,可使用多于一种低分子量聚异丁烯聚合物和多于一种高分子量聚异丁烯聚合物。

[0079] 粘合剂芯通常包含至少20重量%、30重量%或40重量%的聚异丁烯聚合物。在一

些实施方案中,粘合剂芯包含至少45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的聚异丁烯聚合物。聚异丁烯聚合物组分提供期望的水蒸汽透过率(WVTR)特性。在一些实施方案中,51微米的粘合剂层在40°C和90%相对湿度梯度下的WVTR小于20克/平方米/天(g/sq.m/天)或15g/sq.m/天或10g/sq.m/天。换句话说,每微米厚度的粘合剂的WVTR可以为至少0.2g/sq.m/天、0.25g/sq.m/天、0.3g/sq.m/天、0.35g/sq.m/天或0.4g/sq.m/天。在其它实施方案中,20微米的粘合剂层在40°C和相对湿度梯度下的WVTR小于100g/m<sup>2</sup>/天、75g/m<sup>2</sup>/天、50g/m<sup>2</sup>/天、25g/m<sup>2</sup>/天、20g/m<sup>2</sup>/天或15g/m<sup>2</sup>/天。

[0080] 低分子量聚异丁烯树脂和高分子量聚异丁烯树脂的组合物可以是特别有利的,因为该组合物可提供宽范围的期望特征。低分子量聚异丁烯聚合物通过降低配混的粘合剂混合物的熔体粘度而促进热熔融挤出期间的加工。在溶剂加工中,低分子量有利于溶剂在干燥期间更快地扩散,从而能够形成更厚的涂层。而且,低分子量聚异丁烯聚合物赋予粘合剂适形能力,这实现油墨阶梯覆盖和不同表面上的适当润湿。高分子量赋予粘合剂体系内聚力,这改善了粘合力、剪切强度、拉伸强度、室温和高温尺寸稳定性。

[0081] 粘合剂组合物可以任选地包含一种或多种添加剂,诸如增粘剂、增塑剂(例如油、在25°C下为液体的聚合物)、抗氧化剂(例如受阻酚化合物、磷酸酯、或它们的衍生物)、紫外线吸收剂(例如苯并三唑、噁唑酸酰胺(oxazolic acid amide)、二苯甲酮、或它们的衍生物)、加工稳定剂(in-process stabilizer)、热稳定剂、抗腐蚀剂、钝化剂、加工助剂、弹性体聚合物(例如嵌段共聚物)、清除剂填料(scavenger filler)、纳米级填料、透明填料、干燥剂、交联剂、颜料等。这些添加剂可以单独使用,而且可以其两种或更多种的组合使用。此类添加剂的总浓度通常在总粘合剂组合物的1重量%至70重量%的范围内。

[0082] 当期望粘合剂组合物是透明的时,粘合剂芯通常不含粒度大于100nm的填料,其可能降低粘合剂组合物的透明度。在该实施方案中,粘合剂组合物的填料的总量不大于粘合剂组合物的10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%或2重量%固体。在一些有利的实施方案中,粘合剂组合物包含不大于1重量%、0.5重量%、0.1重量%或0.05重量%的填料。

[0083] 本文所公开的粘合剂芯组合物可任选地包含增粘剂。增粘剂的添加使得组合物具有更高的粘附性,这对于粘附到不同基底是关键要求的一些应用是有益的。增粘剂的添加增加了组合物的Tg,并且可减小其在室温下的储能模量,从而使其弹性降低和更具流动性,这是诸如在层合期间遵从油墨阶梯所需的。然而,增粘剂的相同添加可能使粘弹性平衡向粘性行为转变过多,诸如在需要最小蠕变并因此需要更小的可流动性的那些情况下。因此,增粘剂的添加是任选的,并且其存在和浓度取决于特定应用。在一些实施方案中,基于粘合剂芯的总重量,芯包含1重量%至60重量%的增粘剂。

[0084] 合适的增粘剂包括烃树脂和氢化烃树脂,例如氢化脂环族树脂、氢化芳族树脂或它们的组合物。合适的增粘剂为可商购获得的并包括例如以商品名ARKON(例如ARKON P或ARKON M)购自日本大阪的荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. (Osaka, Japan))的那些;以商品名ESCOREZ(例如ESCOREZ 1315、1310LC、1304、5300、5320、5340、5380、5400、5415、5600、5615、5637和5690)购自美国德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation, Houston, TX)的那些;和以商品名REGALREZ(例如REGALREZ 1085、1094、1126、1139、3102和6108)购自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工

公司(Eastman Chemical, Kingsport, TN)的那些。由于它们的低颜色和环境稳定性,这些增粘剂对于OCA型应用特别有利。

[0085] 增粘剂可具有任何合适的软化温度或软化点。软化温度通常低于200°C、低于180°C、低于160°C、低于150°C、低于125°C或低于120°C。然而,在趋于产生热量的应用中或在粘合剂粘结暴露于热量的应用中,通常选择软化点为至少75°C的增粘剂。当粘合剂组合物经受诸如来自电子设备或部件的热量时,此类软化点有助于将增粘剂与粘合剂组合物其余部分的分离降至最低。软化温度通常被选择为至少80°C、至少85°C、至少90°C或至少95°C。然而,在不产生热量的应用中或在粘合剂粘结不暴露于热量的应用中,增粘剂可具有低于75°C的软化点。

[0086] 在一些实施方案中,粘合剂组合物包含增粘剂。增粘剂的浓度可根据预期粘合剂组成而变化。在一些实施方案中,增粘剂的量为至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%。增粘剂的最大量通常不大于60重量%、55重量%、50重量%、45重量%、40重量%、35重量%或30重量%。增加增粘剂浓度通常会提高粘合剂的T<sub>g</sub>。

#### [0087] 打印方法

[0088] 提供了一种打印可热熔加工的粘合剂的方法。该方法包括如上所述形成皮芯长丝。该方法还包括使皮芯长丝熔融并且将皮与芯共混以形成熔融组合物。该方法还包括将熔融组合物通过喷嘴分配到基底上。熔融组合物可以在到达喷嘴之前形成,可以通过在喷嘴中混合形成,或者可以在通过喷嘴分配期间形成,或它们的组合。优选地,在整个芯组合物中均匀地共混皮组合物。

[0089] 熔融长丝加工(“FFF”),也以商品名“熔融沉积成型(FUSED DEPOSITION MODELING)”购自明尼苏达州伊登普雷利的斯特塔西公司(Stratasys, Inc., Eden Prairie, Minn),是一种使用通过热盒馈送的热塑性股线来从挤出头产生材料的熔融等分试样的方法。挤出头按规划或绘图(例如,计算机辅助绘图(“CAD”)文件)的要求在3D空间中挤出材料珠。挤出头通常以层的形式铺设材料,并且在材料沉积之后,其熔合。

[0090] 用于将包括粘合剂的皮芯长丝打印到基底上的一种合适的方法是连续的非泵送式长丝馈送分配单元。在这种方法中,分配吞吐量由允许进入分配头的皮芯长丝的线性馈送速率调节。在大多数当前可商购获得的FFF分配头中,将未加热的长丝机械地推入加热区中,这提供足够的力以将长丝从喷嘴推出。该方法的变型是将输送螺杆结合在加热区中,该输送螺杆用于从线轴拉动长丝并且还用于形成压力以通过喷嘴分配材料。尽管将输送螺杆添加到分配头中增加了成本和复杂性,但这确实使吞吐量增加并且获得使期望水平的组分混合和/或共混的机会。长丝馈送分配的特性在于它是真正的连续方法,在分配头中的任何给定点处仅具有一段短长丝。

[0091] 与传统的热熔融粘合剂沉积方法相比,长丝馈送分配方法可存在若干益处。首先,长丝馈送分配方法通常允许更快更换到不同的粘合剂。而且,这些方法不会与熔融罐一起使用半成批模式,并且这使粘合剂热降解的机会以及沉积的粘合剂中相关联的缺陷最小化。长丝馈送分配方法可使用具有更高熔体粘度的材料,这提供可以更高几何精度和稳定性沉积的粘合剂珠,而无需单独的固化或交联步骤。此外,由于更高的可允许熔体粘度,可在粘合剂内使用更高分子量的原材料。这是有利的,因为含有更高分子量的原材料的未固

化热熔融压敏粘合剂可在维持应力耗散能力的同时具有显著改善的高温保持力。

[0092] FFF长丝的形状因数通常是令人关注的问题。例如,一致的横截面形状和最长横截面距离(例如,直径)有助于皮芯长丝与现有标准化FFF长丝诸如ABS或聚乳酸(“PLA”)的交叉相容性。另外,因为FFF分配速率通常由长丝的线性长度的馈送速率确定,所以一致的最长横截面距离(例如,直径)帮助确保粘合剂具有恰当吞吐量。当用于FFF中时,根据至少某些实施方案的皮芯长丝的合适的最长横截面距离变化包括在50cm的长度上具有20%的最大变化,或甚至在50cm的长度上具有15%的最大变化。

[0093] 基于挤出的分层沉积系统(例如,熔融长丝加工系统)可用于在本公开的方法中制备包含打印粘合剂的制品。具有各种挤出类型的沉积系统是可商购获得的,具有各种挤出类型的沉积系统包括单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、热端挤出机(例如,用于长丝馈送系统)和直接驱动热端挤出机(例如,用于弹性体长丝馈送系统)。沉积系统还可具有用于材料沉积的不同运动类型,包括使用XYZ台、龙门起重机和机械臂。增材制造沉积系统的常见制造商包括斯特拉塔西斯公司(Stratasys)、阿提玛斯特公司(Ultimaker)、马克尔博特(MakerBot)、空狼公司(Airwolf)、WASP、马克弗巨德公司(MarkForged)、蒲璐萨公司(Prusa)、卢尔茨博特公司(Lulzbot)、比格里普公司(BigRep)、科斯添加剂公司(Cosin Additive)和辛辛那提股份有限公司(Cincinnati Incorporated)。合适的可商购获得的沉积系统包括例如但不限于:BAAM,其具有粒料馈送螺杆挤出机和龙门式运动类型,可购自辛辛那提股份有限公司(俄亥俄州哈里逊)(Cincinnati Incorporated(Harrison,OH)); BETABRAM型P1,其具有加压糊剂挤出机和龙门型运动类型,可购自英特赖博都(斯洛文尼亚申想)(Interlab d.o.o.(Senovo,Slovenia)); AM1,其具有粒料馈送螺杆挤出机或齿轮传动的长丝挤出机以及XYZ级运动类型,可购自科斯添加剂公司(德克萨斯州休斯顿)(Cosine Additive Inc.(Houston,TX)); KUKA机器人,其具有机械臂运动类型,可购自库卡(密歇根州斯特灵海茨)(KUKA(Sterling Heights,MI)); 以及AXIOM,其具有齿轮传动的长丝挤出机和XYZ级运动类型,可购自空狼3D(加利福尼亚州喷泉谷)(AirWolf 3D(Fountain Valley, CA))。

[0094] 包含打印粘合剂的三维制品可例如以逐层方式通过将熔融粘合剂挤出到基底上由计算机辅助绘图(“CAD”)模型制备。挤出头相对于基底(粘合剂被挤出到其上)的移动根据代表最终制品的构建数据,在计算机控制下执行。通过将三维制品的CAD模型初始切成多个水平切片的层来获得构建数据。然后,对于每个切片层,主计算机生成构建路径用于获得组合物的沉积道路,以形成在其上具有打印粘合剂的三维制品。在选择实施方案中,打印粘合剂包括形成于打印粘合剂表面上的至少一个沟槽。任选地,打印粘合剂在基底上形成不连续图案。

[0095] 熔融粘合剂沉积在其上的基底不受特别限制。在许多实施方案中,基底包括聚合物部件、玻璃部件或金属部件。当基底具有非平面表面(例如具有不规则或复杂表面形貌的基底)时,使用增材制造来将粘合剂打印在基底上可能尤其有利。如上所述,在将熔融粘合剂沉积到基底的表面之前,用一种或多种底漆处理基底。底漆通常通过任何合适的方法作为溶剂型液体施加,该方法可包括例如刷涂、喷涂、浸涂等。在一些实施方案中,可以在施加底漆之前用一种或多种有机溶剂(例如,甲基乙基酮、异丙醇水溶液、丙酮)处理基底表面。

[0096] 皮芯长丝可通过由挤出头承载的喷嘴挤出,并且以x-y平面中基底上的一系列道

路形式来沉积。挤出的熔融粘合剂随其在温度下降时固化而与先前沉积的熔融粘合剂融合。这可提供打印粘合剂的至少一部分。挤出头相对于基底的位置接着沿z轴(垂直于x-y平面)递增,并且重复该过程以在第一层的至少一部分上形成熔融粘合剂的至少第二层。改变挤出头相对于沉积层的位置可例如通过降低其上沉积层的基底来进行。该过程可根据需要重复多次,以形成类似于CAD模型的包含打印粘合剂的三维制品。更多细节可见于例如Turner, B.N.等人,“熔融挤出增材制造工艺的综述:I.工艺设计和建模”;快速成型期刊20/3(2014)192-204(“A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. process design and modeling”;Rapid Prototyping Journal20/3(2014)192-204)。在某些实施方案中,打印粘合剂包括厚度在正交于基底的轴线上变化的整体形状。这在期望不能使用粘合剂的模切形成粘合剂形状的情况下特别有利。在一些实施方案中,期望仅施加单个粘合剂层,因为例如使材料使用最小化和/或减小最终粘结线的大小可能是有利的。

[0097] 多种熔融长丝制造3D打印机可用于实施根据本公开的方法。这些中的许多可以商品名“FDM”从明尼苏达州伊甸草原的斯特拉塔斯公司(Stratasys, Inc., Eden Prairie, MN)及其附属公司商购获得。用于创意和设计开发的桌面3D打印机和用于直接数字制造的大型打印机可例如以商品名“MAKERBOT REPLICATOR”、“UPRINT”、“MOJO”、“DIMENSION”和“FORTUS”从斯特拉塔斯公司(Stratasys)及其附属公司获得。用于熔融长丝制造的其他3D打印机可从例如南卡罗来纳州洛克希尔的3D系统公司(3D Systems, Rock Hill, SC)和加利福尼亚州科斯塔梅萨的空狼3D公司(Airwolf 3D, Costa Mesa, CA)商购获得。

[0098] 在某些实施方案中,该方法还包括在分配熔融组合物之前混合(例如,机械地)熔融组合物。在其他实施方案中,在喷嘴中熔融并通过喷嘴进行分配的过程可向组合物提供充分的混合,使得熔融组合物在喷嘴中混合、在分配期间通过喷嘴、或两者兼有。

[0099] 粘合剂可沉积于其上的基底的温度也可进行调节以促进沉积粘合剂的熔融。在根据本公开的方法中,基底的温度可为例如至少约100°C、110°C、120°C、130°C或140°C,至多175°C或150°C。

[0100] 由根据本公开的方法制备的打印粘合剂可为可用于各种工业的制品,例如,航空航天、服装、建筑、汽车、商用机器产品、消费、防御、牙科、电子器件、教育机构、重型设备、珠宝、医疗和玩具工业。可以选择皮和芯的组成,使得如果需要,打印粘合剂是透明的。

[0101] 实施例

[0102] 除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。除非另外指明,否则所有其他试剂均得自或购自精细化学品供应商诸如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri),或者可通过已知的方法合成。在此部分使用以下缩写:min=分钟,s=秒,g=克,mg=毫克,kg=千克,m=米,cm=厘米,mm=毫米, $\mu\text{m}$ =微米,°C=摄氏度,°F=华氏度,N=牛顿,oz=盎司,Pa=帕斯卡,MPa=兆帕斯卡,rpm=每分钟转数,phr=每一百份的份数,psi=每平方英寸的压力,cc/rev=立方厘米/转, $\text{cm}^3$ =立方厘米,mol=摩尔。

[0103] 表1(下文)列出了实施例中使用的材料及其来源。

[0104] 表1:材料列表

名称	说明
OPPANOL B15	聚异丁烯（分子量为约 75Kg/mol），以商品名“OPPANOL B15”购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
OPPANOL N80	聚异丁烯（分子量为约 750Kg/mol），以商品名“OPPANOL N80”购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
OPPANOL N100	聚异丁烯（分子量为约 1000Kg/mol），以商品名“OPPANOL N100”购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
OPPANOL N150	聚异丁烯（分子量为约 1500Kg/mol），以商品名“OPPANOL N150”购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
ESCOREZ 5340	氢化烃树脂，以商品名“ESCOREZ 5340”购自美国德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司
BR 268	丁基橡胶（分子量为约 350Kg/Mol），以商品名“BR 268”购自美国德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司
LDPE	低密度聚乙烯，以商品名“PETROTHENE NA217000”购自美国德克萨斯州休斯顿的利安德巴塞公司（Lyondell Bassell, Houston, TX）

[0105] 测试工序

[0107] 熔体流动指数测试方法

[0108] 根据ASTM D1238在190°C下以2.16kg的负载测试样品,收集在10分钟时间段内排出的总克数并以g/10min(克/10分钟)报告。报告值使用至少8个样品的平均值。

[0109] 长丝可挤出性测试方法

[0110] 对于皮芯制备方法1:如果芯在剪切和温度条件(200RPM,300°F)下不能熔融和/或挤出,则认为样品不可挤出。

[0111] 对于皮芯制备方法2:如果芯在剪切和温度条件(60RPM,320°F)下在5分钟内熔融并混合成均匀混合物,则认为样品不可挤出。

[0112] 长丝稳定性测试方法

[0113] 将皮芯长丝(使用两种制备方法制备)在25°C处储存一周,在此期间观察到稳定性;如果芯看起来渗漏通过圆柱形长丝的表面或面,则认为长丝是不稳定的。

[0114] 剪切强度测试方法

[0115] 剪切测试采用实施例中所制的12.7mm宽粘合剂胶带进行。将不锈钢面板擦拭(首先用庚烷,然后用丙酮)并干燥以进行清洁。将胶带施加到该面板上,使得每个粘合剂胶带的12.7mm×25.4mm部分与该面板牢固接触,并且每个胶带的后端部分是自由的(即,未附接到该面板上)。将粘有胶带的面板固定在支架中,使得面板与伸展的自由端形成180°角,并将500g的砝码附接至自由端。测试在受控的温度和湿度条件下进行,并将每个胶带从测试面板分离所花费的时间记录为以分钟为单位的剪切强度。每个粘合剂样品进行三次剪切测试,并将结果取平均值。

[0116] G' (25°C)和Tanδ (150°C)的测试方法

[0117] 如“由皮芯长丝形成粘合剂”部分中所述,测试使用Carver压机压制为40密耳的粘合剂样品的G'和Tanδ。所用的设备是在ECT(环境室)内配备有8mm 0度上板和下板的Discovery混合流变仪(Discovery Hybrid Rheometer)(购自美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments,New Castle,DE))或等效应力或应变控制型空气轴承流变仪。以30g/-40g的法向力保持样品,并且通过以3°C/min从-50°C到150°C的温度扫描进行采样。记录25°C处的G'和150°C处的Tanδ。



## [0118] 样品制备

[0119] 使用制备方法1制备的芯1-6 (C1-C6) 汇总于表2中,并且使用制备方法2制备的芯7-14 (C7-C14) 汇总于表3中,其中制剂如下所述。

[0120] 表2:使用制备方法1的芯组合物

实施例	芯	N80 (重量%)	B15 (重量%)	N100 (重量%)	B268 (重量%)	Escorez 5340 (重量%)
E1	C1	50	25			25
E2	C2	70				30
CE1	C3	10	65			25
CE2	C4			80		20
E3	C5	50			25	25
E4	C6		25	50		25

[0122] 表3:使用制备方法2的芯组合物

实施例	芯	B268 (重量%)	N80 (重量%)	N150 (重量%)	B15 (重量%)	Escorez 5340 (重量%)
E5	C7		50		25	25
E6	C8			50	25	25
E7	C9		50			50
E8	C10			50		50
E9	C11		75		25	
CE3	C12				50	50
E10	C13			30	70	
E11	C14	70				30

[0124] 实施例1-11 (E1-E11) 和比较例1-3 (CE1-CE3) 汇总于表4中,其中制剂如下所述。

[0125] 制备方法1:实施例1-4 (E1-E4) 和比较例1-2 (CE1-CE2)

[0126] 通过围绕内部PSA芯共挤出非粘性外部皮层来制备皮芯长丝,其中示例性组合物描述于下表4中。将PSA芯 (C1-C6) 作为切割块馈送到Bono进料器(购自美国俄亥俄州阿克伦的Bonnot公司(The Bonnot Company, Akron, Ohio))中,并且使用3cc/rev齿轮泵(购自美国马里兰州安纳波利斯章克申的科尔法公司(Colfax Corporation, Annapolis Junction, MD))计量熔融流(200rpm, 300°F)。使用19.1mm的单螺杆挤出机(HAAKE牌,购自美国马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA))熔融并挤出非粘性外部皮(LDPE)。将两种熔融流进料到具有约15mm出口直径的同轴模头中。将PSA芯馈送到同轴模头的内部芯层中,而非粘性皮材料LDPE馈送到模头的外部皮中;最终产生皮芯长丝。在室温(22°C)下通过水浴将长丝拉制至8mm直径。将长丝缠绕在75mm直径的管上以用于储存。

[0127] 制备方法2:实施例5-11 (E5-E11) 和比较例3 (CE3)

[0128] a) 制备方法2:芯的制备

[0129] 使用配备有容量为约55cm<sup>3</sup>的电加热三部分混合器和高剪切反向旋转刀片的Plasti-corder单元(购自美国新泽西州南哈肯萨克的布拉本德公司(Brabender, South Hackensack, NJ))进行PSA芯C7-C14的批量制备。将混合器预热至160°C并以60rpm的混合速度设置,并且将总共50g的PSA芯组分直接添加到混合料筒的顶部。进行混合操作5分钟,此时混合物看起来均匀且透明。

[0130] b) 制备方法2:皮的制备和皮芯长丝的形成

[0131] 通过在140°C (284°F) 的4389型热压机 (沃巴什的卡弗公司 (Carver, Inc., Wabash)) 中将LDPE (或其他成膜剂) 颗粒热熔加压到7密耳-10密耳 (0.1778mm-0.254mm) 的平均厚度来制备非粘性皮的膜。切割宽度为1.5英寸 (3.77cm) 且长度为2.7英寸-5.9英寸 (7cm-15cm) 的矩形, 并且手动滚动以环绕配混的芯制剂 (如部分a所述), 以制成直径为12mm的芯/皮长丝。

[0132] 由皮芯长丝形成粘合剂:所有实施例1-11 (EX1-11) 和所有比较例1-3 (CE1-CE3)

[0133] 为了由皮芯长丝制备粘合剂, 将使用制备方法1和制备方法2制备的皮芯长丝馈送到配备有容量为约55cm<sup>3</sup>的电加热三部分混合器和高剪切反向旋转刀片的Brabender Plasti-corder (美国新泽西州南哈肯萨克) 单元中。将混合器预热至160°C并以60rpm的混合速度设置, 并且将皮芯长丝作为总共50g的三个单独长丝直接添加到混合料筒的顶部。进行混合操作5分钟, 此时混合物看起来均匀且透明。在此之后, 将混合物在Carver压机中在140°C处压制为5密耳的平均厚度以用于进行静态剪切测量, 并且压制为40密耳以进行流变特性 (G' 和Tanδ) 测量。

[0134] 表4:实施例1-11 (E1-E11) 和比较例1-3 (CE1-CE3)

[0135]

实施例	芯	制备方法	皮
E1	C1	1	LDPE
E2	C2	1	LDPE
CE1	C3	1	LDPE
CE2	C4	1	LDPE
E3	C5	1	LDPE
E4	C6	1	LDPE
E5	C7	2	LDPE
E6	C8	2	LDPE
E7	C9	2	LDPE
E8	C10	2	LDPE
E9	C11	2	LDPE
CE4	C12	2	LDPE
E10	C13	2	LDPE
E11	C14	2	LDPE

[0136] 结果

[0137] 熔体流动指数测量

[0138] 对于皮芯长丝中使用的皮材料, 使用上述熔体流动指数测试方法测量熔体流动指数, 并在文献中如下记录:

[0139] 表5:皮材料的熔体流动指数值

皮	MFI 方法	MFI (g/10min)
NA217000 LDPE	文献	5.6

[0141] 配混皮芯长丝PSA性能

[0142] 根据上面测试方法部分中描述的方法,对最终配混PSA样品进行若干测试。使用制备方法1制得的那些样品(实施例1-4(E1-E4)和比较例1-2(CE1-2))的结果和测量值报告于下表6中,使用制备方法2制得的那些样品(实施例5-11(E5-E11)和比较例3(CE3))的结果和测量值报告于表7中。

[0143] 表6:方法1实施例的配混长丝PSA性能

样品 id	重均分子量 (g/mol)	长丝可挤出性	长丝稳定性	25℃处的分配长丝的 G' (kPa)	150℃处的分配长丝的 Tan $\delta$	静态剪切 (min)
E1	393,925	是	是	179	0.51	8657
E2	525,210	是	是	261	0.42	>10000
CE1	123,925	是	否	NA	NA	NA
CE2	800,140	否	NA	NA	NA	NA
E3	462,675	是	是	218	0.44	9293
E4	518,925	是	是	232	0.46	>10000

[0145] 表7:方法2实施例的配混长丝PSA性能

样品	重均分子量 (g/mol)	Cigar 稳定性	25℃处的粘合剂的 G' (kPa)	150℃处的粘合剂的 Tan $\delta$	静态剪切 (min)
E5	393,925	是	187	0.48	9303
E6	768,925	是	219	0.38	>10000
E7	375,350	是	179	0.54	6971
E8	750,350	是	286	0.41	>10000
E9	581,250	是	233	0.68	5312
CE3	37,850	否	NA	NA	NA
E10	502,500	是	237	0.69	4812
E11	245,210	是	119	0.72	3119

[0147] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

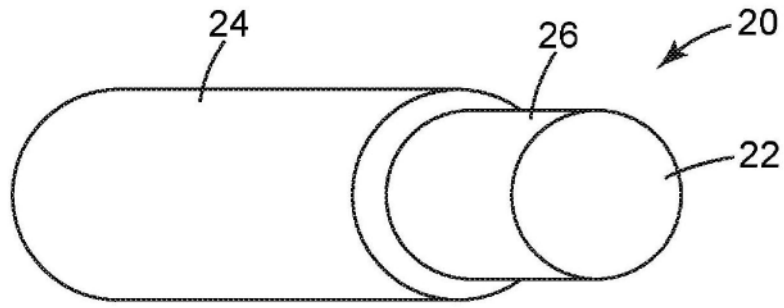


图1

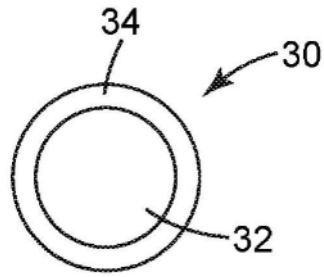


图2