



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115811939 A

(43) 申请公布日 2023.03.17

(21) 申请号 202180049329.5

(22) 申请日 2021.07.13

(30) 优先权数据

2020-120845 2020.07.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/026204 2021.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/014549 JA 2022.01.20

(71) 申请人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 角高育实 桥本直树

(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 鲁雯雯 金龙河

(51) Int.Cl.

A01P 3/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

含有聚酯树脂的组合物

(57) 摘要

本发明提供在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性的聚酯树脂水性分散组合物。更具体而言,提供含有吡啶硫酮或其盐的聚酯树脂水性分散组合物。

1. 一种聚酯树脂水性分散组合物,其含有吡啶硫酮或其盐。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,含有100~1000ppm的吡啶硫酮或其盐。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,还含有聚乙烯醇。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,聚酯为二羧酸与二醇的共聚物。
5. 根据权利要求4所述的组合物,其中,  
二羧酸为选自由对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸组成的组中的至少1种,  
二醇为选自由乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇组成的组中的至少1种。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的组合物,其中,聚酯树脂为含有聚酯的树脂或者含有聚酯和聚乙烯醇的树脂。

## 含有聚酯树脂的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚酯树脂的组合物等。需要说明的是，本说明书中记载的所有文献的内容通过参照而整合到本说明书中。

### 背景技术

[0002] 聚酯树脂水性分散组合物可用于例如粘合剂、纤维用处理剂等各种用途。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2001-310944号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 将聚酯树脂水性分散组合物作为粘合剂、纤维用处理剂等使用时，优选在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性。

[0008] 本发明人为了提供在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性的聚酯树脂水性分散组合物而进行了研究。发现：粘接性高时防腐性会变得不良，反之，提高防腐性时粘接性变差的情况较多（即，粘接性与防腐性似乎为权衡关系）。

[0009] 本发明人获得该发现后，为了得到在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性的聚酯树脂水性分散组合物而进一步反复进行了研究。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 接着本发明人发现，通过使聚酯树脂水性分散组合物含有特定的防腐剂，能够得到在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性的聚酯树脂水性分散组合物，进而反复进行了改良。

[0012] 本发明包括例如以下的项中记载的主题。

[0013] 项1.

[0014] 一种聚酯树脂水性分散组合物，其含有吡啶硫酮或其盐。

[0015] 项2.

[0016] 根据项1所述的组合物，其中，含有100~1000ppm的吡啶硫酮或其盐。

[0017] 项3.

[0018] 根据项1或2所述的组合物，其中，还含有聚乙烯醇。

[0019] 项4.

[0020] 根据项1~3中任一项所述的组合物，其中，聚酯为二羧酸与二醇的共聚物。

[0021] 项5.

[0022] 根据项4所述的组合物，其中，

[0023] 二羧酸为选自由对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸组成的组中的至少1种，

[0024] 二醇为选自由乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二

醇组成的组中的至少1种。

[0025] 项6。

[0026] 根据项1~5中任一项所述的组合物,其中,聚酯树脂为含有聚酯的树脂或者含有聚酯和聚乙烯醇的树脂。

[0027] 发明效果

[0028] 可提供在长时间内防腐性高并且还能保持粘接性的聚酯树脂水性分散组合物。该水性分散组合物作为各种用途、例如粘合剂、纤维用处理剂等有用。

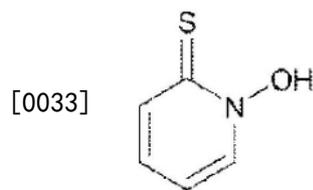
### 具体实施方式

[0029] 以下对本发明中包括的各实施方式进一步详细地进行说明。本发明优选包括聚酯树脂水性分散组合物及其用途等,但是当然不限于这些,本发明包括本说明书中公开的、本领域技术人员能够意识到的全部内容。

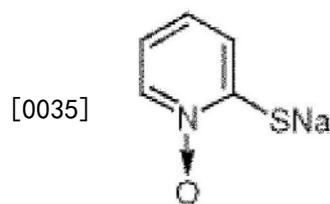
[0030] 本发明中包括的聚酯树脂水性分散组合物含有吡啶硫酮或其盐。本说明书中,有时将本发明中包括的该聚酯树脂水性分散组合物称为“本发明的组合物”。

[0031] 本发明的组合物含有吡啶硫酮或其盐。吡啶硫酮或其盐已知可作为防腐剂使用。

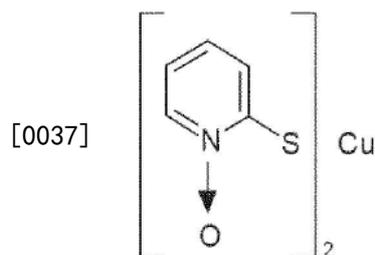
[0032] 吡啶硫酮为以下的结构式所示的化合物。



[0034] 作为吡啶硫酮的盐,可优选列举金属盐,更具体而言,可优选列举吡啶硫酮钠、吡啶硫酮钾、吡啶硫酮镁、吡啶硫酮钡、吡啶硫酮铋、吡啶硫酮锶、吡啶硫酮铜、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮镉、吡啶硫酮钴等。其中,优选吡啶硫酮钠、吡啶硫酮钾和吡啶硫酮锌。以下示出吡啶硫酮钠和吡啶硫酮铜的结构式。需要说明的是,吡啶硫酮钠也称为2-吡啶硫醇-1-氧化物钠。



[0036] <吡啶硫酮钠>



[0038] <吡啶硫酮铜>

[0039] 吡啶硫酮或其盐可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0040] 本发明的组合中,优选含有例如100~1000ppm的吡啶硫酮或其盐。该范围的上限或下限可以为例如150ppm、200ppm、250ppm、300ppm、350ppm、400ppm、450ppm、500ppm、550ppm、600ppm、650ppm、700ppm、750ppm、800ppm、850ppm、900ppm或950ppm。例如,该范围可以为150~950ppm。

[0041] 本发明的组合优选还含有聚乙烯醇。作为聚乙烯醇,优选例如重均分子量为约500~约2500的聚乙烯醇。该重均分子量范围的上限或下限可以为例如600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300或2400。例如,重均分子量可以为600~2400。另外,优选皂化度为70~99摩尔%的聚乙烯醇。即,聚乙烯醇在通过对聚乙酸乙烯酯进行皂化而制造时,优选其皂化度为70~99摩尔%。该皂化度的上限或下限可以为例如71摩尔%、72摩尔%、73摩尔%、74摩尔%、75摩尔%、76摩尔%、77摩尔%、78摩尔%、79摩尔%、80摩尔%、81摩尔%、82摩尔%、83摩尔%、84摩尔%、85摩尔%、86摩尔%、87摩尔%、88摩尔%、89摩尔%、90摩尔%、91摩尔%、92摩尔%、93摩尔%、94摩尔%、95摩尔%、96摩尔%、97摩尔%或98摩尔%。例如,该皂化度可以为71~8摩尔%。

[0042] 在本发明的组合含有聚乙烯醇的情况下,优选相对于聚酯树脂100质量份含有例如0.5~20质量份的聚乙烯醇。该范围的上限或下限可以为例如1质量份、2质量份、3质量份、4质量份、5质量份、6质量份、7质量份、8质量份、9质量份、10质量份、11质量份、12质量份、13质量份、14质量份、15质量份、16质量份、17质量份、18质量份或19质量份。例如,该范围可以为1~19质量份。

[0043] 聚酯树脂只要是含有聚酯的树脂就没有特别限制。可以为含有聚酯和聚乙烯醇的树脂。这样的树脂例如可以通过将聚酯和聚乙烯醇熔融混炼来制备。熔融混炼例如可以使用挤出机(特别是双螺杆挤出机)来进行。作为聚酯树脂中所含的聚乙烯醇,例如可以优选使用与上述的本发明的组合中优选含有的聚乙烯醇相同的聚乙烯醇。需要说明的是,在所使用的聚酯的熔点以上且低于所使用的聚乙烯醇的熔点的温度下进行该熔融混炼时,所得到的聚酯树脂可以成为实质上仅由聚酯构成的树脂。

[0044] 在聚酯树脂为含有聚酯和聚乙烯醇的树脂的情况下,关于聚酯与聚乙烯醇的含有比例,优选相对于聚酯100质量份、聚乙烯醇为0.1~5质量份。该范围的上限或下限可以为0.2质量份、0.3质量份、0.4质量份、0.5质量份、0.6质量份、0.7质量份、0.8质量份、0.9质量份、1质量份、1.1质量份、1.2质量份、1.3质量份、1.4质量份、1.5质量份、1.6质量份、1.7质量份、1.8质量份、1.9质量份、2质量份、2.1质量份、2.2质量份、2.3质量份、2.4质量份、2.5质量份、2.6质量份、2.7质量份、2.8质量份、2.9质量份、3质量份、3.1质量份、3.2质量份、3.3质量份、3.4质量份、3.5质量份、3.6质量份、3.7质量份、3.8质量份、3.9质量份、4质量份、4.1质量份、4.2质量份、4.3质量份、4.4质量份、4.5质量份、4.6质量份、4.7质量份、4.8质量份或4.9质量份。例如,该范围可以为0.2~4质量份。

[0045] 另外,聚酯树脂中优选含有90~100质量%的聚酯。该范围的上限或下限可以为例如91质量%、92质量%、93质量%、94质量%、95质量%、96质量%、97质量%、98质量%或99质量%。例如,该范围可以为91~99质量%。聚酯树脂中,除了聚酯和聚乙烯醇以外,还可以以不损害本发明的组合的效果的范围含有其它树脂。例如,可以含有聚酯以外的通常的热塑性树脂(聚烯烃及其共聚物、聚酰胺、聚氨酯等)。另外,可以含有聚乙烯醇以外的高分

子系的乳化剂(环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、聚乙烯基醚、聚丙烯酰胺、羟乙基纤维素)、防腐剂等。这些成分例如可以在熔融混炼阶段混合到聚酯树脂中。

[0046] 需要说明的是,虽然没有特别限制,但是聚酯树脂优选实质上仅由聚酯构成的树脂或者仅由聚酯和聚乙烯醇构成的树脂,更优选实质上仅由聚酯构成的树脂。

[0047] 需要说明的是,作为聚酯,优选二羧酸与二醇的共聚物。该共聚物可以通过二羧酸与二醇的缩聚而得到。该缩聚例如可以通过公知的方法或能够由公知的方法容易地想到的方法来进行。

[0048] 另外,聚酯优选熔点为约50℃~约200℃的聚酯。该熔点的上限或下限可以为例如60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃或190℃。例如,该熔点可以为60~190℃。另外,聚酯优选重均分子量为约5000~约60000的聚酯。该范围的上限或下限可以为例如6000、7000、8000、9000、10000、11000、12000、13000、14000、15000、16000、17000、18000、19000、20000、21000、22000、23000、24000、25000、26000、27000、28000、29000、30000、31000、32000、33000、34000、35000、36000、37000、38000、39000、40000、41000、42000、43000、44000、45000、46000、47000、48000、49000、50000、51000、52000、53000、54000、55000、56000、57000、58000或59000。该范围可以为例如6000~59000。

[0049] 作为前述二羧酸,可优选列举例如对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸等。二羧酸可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0050] 作为前述二醇,可优选列举例如乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇等。二醇可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0051] 本发明的组合物中,优选含有例如约20~80质量%的聚酯树脂。该范围的上限或下限可以为例如约21质量%、22质量%、23质量%、24质量%、25质量%、26质量%、27质量%、28质量%、29质量%、30质量%、31质量%、32质量%、33质量%、34质量%、35质量%、36质量%、37质量%、38质量%、39质量%、40质量%、41质量%、42质量%、43质量%、44质量%、45质量%、46质量%、47质量%、48质量%、49质量%、50质量%、51质量%、52质量%、53质量%、54质量%、55质量%、56质量%、57质量%、58质量%、59质量%、60质量%、61质量%、62质量%、63质量%、64质量%、65质量%、66质量%、67质量%、68质量%、69质量%、70质量%、71质量%、72质量%、73质量%、74质量%、75质量%、76质量%、77质量%、78质量%或79质量%。例如,该范围可以为30~70质量%或40~60质量%。

[0052] 作为本发明的组合物的水性介质,优选水,可以使用自来水、工业用水、离子交换水、去离子水、纯水等各种水。特别优选去离子水或纯水。

[0053] 本发明的组合物例如可以通过将聚酯树脂加入到水性介质中并进行混合、分散来制备。只要是不损害本发明的组合物的上述效果的范围,则可以在该混合时使用表面活性剂(乳化剂)来帮助分散。作为该乳化剂,优选例如聚乙烯醇。另外,或者也可以使用该技术领域公知的乳化剂。

[0054] 如上所述,本发明的组合物优选还含有聚乙烯醇,可以优选通过在制备中的该混合时加入聚乙烯醇作为乳化剂并进行混合来制备还含有聚乙烯醇的组合物。

[0055] 需要说明的是,本说明书中的“含有”也包括“实质上由……构成”和“由……构成”(The term “comprising” includes “consisting essentially of” and “consisting of.”)。

另外,本发明包括本说明书中说明的构成要件的所有任意组合。

[0056] 另外,在限定本发明所包括的主题时,上述的本发明的各实施方式中说明的各种特性(性质、结构、功能等)可以任意组合。即,本发明中包括含有本说明书中记载的可组合的各特性的任意组合的所有主题。

[0057] 实施例

[0058] 以下示出例子来更具体地说明本发明的实施方式,但是本发明的实施方式不限于下述例子。

[0059] 需要说明的是,在以下的研究中,聚乙烯醇均使用可乐丽株式会社的商品名“Poval 40-80E”(皂化度79~81摩尔%)。

[0060] 实施例1

[0061] 在双螺杆挤出机(株式会社池贝制造的PCM-30、L/D=41.5、机筒长度1260mm)的上游侧的距前端80mm的位置处设置的第一供给口设置2个料斗,从2个料斗分别以40kg/小时投入聚酯(熔点95℃)、以0.48kg/小时投入聚乙烯醇。

[0062] 至设置于双螺杆挤出机的上游侧的距前端480mm的位置处的第二供给口为止,以机筒温度140℃、转速450rpm进行熔融混炼,然后,使用柱塞泵从第二供给口以9.2kg/小时供给8质量%的聚乙烯醇水溶液。

[0063] 从第二供给口至设置于双螺杆挤出机的上游侧的距前端1000mm的位置处的第三供给口为止,以机筒温度120℃、转速450rpm的条件进行混炼、乳化,然后,使用柱塞泵从第三供给口以29.5kg/小时供给纯水,从第三供给口至双螺杆挤出机的出口为止,以机筒温度90℃、转速450rpm的条件进行混炼,然后从双螺杆挤出机排出。在进行10分钟该运转、直至运转稳定后,打开转换阀,将聚酯树脂水性分散液投入到具备螺旋桨型搅拌棒(螺旋桨直径58mm、3片叶片)的内容积为5L的搅拌槽中,以500rpm搅拌分散液。

[0064] 将在前述搅拌槽中搅拌后的分散液投入冷却管入口,以冷却温度40℃的条件进行冷却后,从设置于距冷却管入口10800mm的位置处的冷却管出口排出。

[0065] 向从冷却管出口排出的分散液中添加相对于分散液为300ppm的吡啶硫酮钠(大阪燃气化学株式会社的商品名“スラオフ28”),得到聚酯树脂的水性分散液。

[0066] 实施例2

[0067] 除了将实施例1中的吡啶硫酮钠设为500ppm以外,通过同样的方法得到聚酯树脂水性分散液。

[0068] 比较例1

[0069] 除了在实施例1中不添加吡啶硫酮钠以外,通过同样的方法得到聚酯树脂水性分散液。

[0070] 比较例2

[0071] 除了在实施例1中添加300ppm的异噻唑酮系防腐剂(株式会社パーマケム・アジア的商品名“トップサイド240”)来代替吡啶硫酮钠以外,通过同样的方法得到聚酯树脂水性分散液。

[0072] 比较例3

[0073] 除了在比较例2中添加1000ppm异噻唑酮系防腐剂以外,通过同样的方法得到聚酯树脂水性分散液。

[0074] 对于各实施例和比较例中得到的聚酯树脂水性分散液,通过下述方法实施粘接性和保存稳定性(防腐性能)的评价。将得到的结果示于表1。

[0075] (粘接性)

[0076] 使用涂覆机(日本シーダースサービス株式会社の棒涂机No.4)将各实施例和比较例中得到的聚酯树脂水性分散液以使干燥后的被膜的厚度为约4 $\mu$ m的方式涂布到铝箔(宽度:25mm、厚度:30 $\mu$ m)上。将涂布有该分散液的铝箔在100 $^{\circ}$ C的烘箱中加热干燥1分钟,形成被膜。

[0077] 接着,以PVC(聚氯乙烯)(宽度:25mm)作为被粘物,通过热封机(テスター産業株式会社の商品名“TP-701型”)使被粘物与所得到的被膜粘接。热封的条件设为密封温度140 $^{\circ}$ C、密封压力2kg/cm<sup>2</sup>、密封时间3秒,将所得到的热封基材(PVC/前述分散液被膜/铝箔)(宽度:25mm)作为试验片。将试验片冷却后,利用拉伸试验机(岛津制作所株式会社的商品名“Autograph AGS-J”)在拉伸速度为50mm/分钟的条件下进行T型剥离。由此测定被膜的剥离强度,评价粘接性。评价基准如下。

[0078] 粘接性

[0079] ○:剥离强度为15N/25mm以上

[0080] ×:剥离强度小于15N/25mm

[0081] (保存稳定性(防腐性能))

[0082] 将各实施例和比较例中得到的聚酯树脂水性分散液在25 $^{\circ}$ C下放置3个月,目视观察之后的腐烂状态、或者确认臭味,由此来进行评价。评价基准如下。

[0083] ○:没有发霉也没有腐臭味

[0084] ×:发霉或有腐臭味

[0085] [表1]

[0086]

	粘接性	防腐性能
实施例1	○ (16.2N/25mm)	○
实施例2	○ (15.0N/25mm)	○
比较例1	○ (16.6N/25mm)	×
比较例2	○ (16.5N/25mm)	×
比较例3	○ (13.7N/25mm)	×