



(10) 申请公布号 CN 120153007 A

(43) 申请公布日 2025.06.13

(21) 申请号 202380076868.7

(22) 申请日 2023.12.18

(30) 优先权数据

2022-202697 2022.12.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/045232 2023.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/135597 JA 2024.06.27

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池田裕树 东城裕介 梅津秀之

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 赵阳

(51) Int.Cl.

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08J 11/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

聚酯树脂的制造方法及聚酯树脂

(57) 摘要

本发明的课题在于提供流动性良好、模具污染少、机械特性良好、并且成型性、生产率、品质优异的聚酯树脂的制造方法。本发明为聚酯树脂的制造方法，其包括：加热处理[1]工序，相对100质量份的聚酯树脂[A]添加0.1~5.0质量份的亚烷基二醇，于超过聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$  (°C) 的温度进行加热而得到聚酯树脂[B]；及加热处理[2]工序，相对聚酯树脂[B]的熔点 $T_{mB}$  (°C) 而言于 $T_{mB}$  (°C) 以下的温度对所得到的聚酯树脂[B]进行加热，聚酯树脂[B]含有0.05质量%以上4.76质量%以下的未反应的亚烷基二醇。

1. 聚酯树脂的制造方法,其包括:

加热处理[1]工序,相对100质量份的聚酯树脂[A]添加0.1~5.0质量份的亚烷基二醇,于超过聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$ (°C)的温度进行加热而得到聚酯树脂[B];

及加热处理[2]工序,相对聚酯树脂[B]的熔点 $T_{mB}$ (°C)而言于 $T_{mB}$ (°C)以下的温度对所得到的聚酯树脂[B]进行加热,

聚酯树脂[B]含有0.05质量%以上4.76质量%以下的未反应的亚烷基二醇。

2. 如权利要求1所述的聚酯树脂的制造方法,其中,聚酯树脂[A]为回收聚酯树脂。

3. 如权利要求1或2所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述加热处理[1]工序使用挤出机来实施。

4. 如权利要求1或2所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述聚酯树脂[A]至少包含聚对苯二甲酸丁二醇酯。

5. 如权利要求4所述的聚酯树脂的制造方法,其中,所述亚烷基二醇为1,4-丁二醇。

6. 聚酯树脂,其低聚物含有率小于0.30质量%、特性粘度为0.70dL/g以上1.00dL/g以下。

7. 如权利要求6所述的聚酯树脂,其中,所述聚酯树脂为聚对苯二甲酸丁二醇酯。

## 聚酯树脂的制造方法及聚酯树脂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯树脂的制造方法及聚酯树脂。

### 背景技术

[0002] 聚酯树脂具有优异的机械特性、绝缘性、耐热性、成型加工性,因此广泛地用于各种容器、膜、电气·电子设备部件、汽车部件、机械部件等。作为电气·电子设备部件、汽车部件的具体例,作为连接器、继电器、开关等工业用成型品使用。

[0003] 但是,近年来,对工业用成型品的小型化·轻质化的要求越来越高,特别是用于汽车、电气·电子设备用途的聚酯树脂,对于这些要求,期望在不产生机械特性下降、成型时的模具污染的情况下改善熔融时的流动性。

[0004] 特别是聚酯树脂中包含以环状三聚体为主成分的环状低聚物,成型时它们在成型品表面渗出,附着于模具的表面,由此发生模具污染。这样的模具污染成为所得到的成型品的表面粗糙、白化的原因,使得产生不合格品(不良品)。另外,为了频繁地去除模具污染,必须停止生产,存在生产率降低的课题。因此,要求低聚物含有率低的聚酯树脂。

[0005] 另外,近年来,随着进一步向脱碳社会推进,对聚酯树脂的再循环的要求也不断高涨。也要求:通过将从生产工序中的不合格品、消费后废弃的制品回收的回收聚酯树脂再次再生为聚酯树脂制品,从而削减废弃物。

[0006] 作为得到低聚物含有率低的聚酯树脂的方法,公开了:高聚合度聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂的制造方法(专利文献1),其特征在于,将对苯二甲酸作为主成分的二羧酸及/或其烷基酯衍生物与以1,4-丁二醇作为主成分的二醇进行酯化反应或酯交换反应,接着使其熔融聚合,得到末端羧基浓度为10eq/t以下、特性粘度为0.6~0.7dL/g的低聚合度聚对苯二甲酸丁二醇酯,然后进行固相聚合;聚酯树脂的制造方法,其特征在于,在以对苯二甲酸和乙二醇作为主成分的聚酯树脂的制造方法中,将特定的极限粘度、锑元素浓度、磷元素浓度、羧基末端基量、羟基末端基量的预聚物进行固相聚合(专利文献2)。

[0007] 另外,作为将聚酯树脂进行再循环的方法,公开了下述制造方法(专利文献3),其包括:将聚酯树脂和亚烷基二醇于前述聚酯树脂的熔点以上的温度进行加压的聚酯树脂解聚;及将解聚物进行聚合的工序。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2014-181245公报

[0011] 专利文献2:日本特开2002-20473号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2005-97521号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 然而,就专利文献1中公开的发明而言,为了得到低聚物含有率低的聚酯树脂,需

要提高聚酯树脂的聚合度,结果,存在树脂的流动性降低的课题。

[0015] 另外,就专利文献2中公开的发明而言,在为了不使流动性下降而以短的时间实施固相聚合的情况下,低聚物含有率的降低不充分,存在难以同时实现低聚物含有率的降低和良好流动化这样的课题。

[0016] 另外,就专利文献3中公开的发明而言,为了使聚酯树脂再生而需要添加大量来自石油的亚烷基二醇,由于来自原料的二氧化碳排出量、加热所需的能量增加,因此存在效率低这样的课题。另外,所得到的再生聚酯树脂存在因高温熔融聚合时的热分解而使酸值上升、耐水解性等下降这样的课题。

[0017] 本发明的课题在于提供流动性优异并且降低了低聚物含有率的聚酯树脂及其制造方法,还提供将回收聚酯树脂高效地再生、提高其品质的再循环聚酯树脂的制造方法。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 为了解决上述课题,本发明提供以下所示的手段。

[0020] 1. 聚酯树脂的制造方法,其包括:

[0021] 加热处理[1]工序,相对100质量份的聚酯树脂[A]添加0.1~5.0质量份的亚烷基二醇,于超过聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$ (°C)的温度进行加热而得到聚酯树脂[B];

[0022] 及加热处理[2]工序,相对聚酯树脂[B]的熔点 $T_{mB}$ (°C)而言于 $T_{mB}$ (°C)以下的温度对所得到的聚酯树脂[B]进行加热,

[0023] 聚酯树脂[B]含有0.05质量%以上4.76质量%以下的未反应的亚烷基二醇。

[0024] 2.如项1所述的聚酯树脂的制造方法,其中,聚酯树脂[A]为回收聚酯树脂。

[0025] 3.如项1或项2所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述加热处理[1]工序使用挤出机来实施。

[0026] 4.如项1~项3中任一项所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述聚酯树脂[A]至少包含聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0027] 5.如项4所述的聚酯树脂的制造方法,其中,前述亚烷基二醇为1,4-丁二醇。

[0028] 6.聚酯树脂,其低聚物含有率小于0.30质量%、特性粘度为0.70dL/g以上1.00dL/g以下。

[0029] 7.如项6所述的聚酯树脂,其中,前述聚酯树脂为聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0030] 发明的效果

[0031] 通过本发明,能够提供流动性良好、在成型时抑制树脂的分解、成型不良、成型时由低聚物导致的模具污染少、成型性、生产率优异的聚酯树脂及其制造方法。另外,该制造方法不仅能够应用于原生树脂的制造,还能够应用于将回收聚酯树脂再利用的再循环聚酯树脂的制造,能够提供与化学再循环相比为低成本、与材料再循环相比为高品质的再循环聚酯树脂。

## 具体实施方式

[0032] 本发明的聚酯树脂的制造方法包括:加热处理[1]工序,向聚酯树脂[A]添加亚烷基二醇,于超过聚酯树脂[A]的熔点的温度进行加热而得到聚酯树脂[B];及加热处理[2]工序,于聚酯树脂[B]的熔点以下的温度对所得到的聚酯树脂[B]进行加热。

[0033] 在加热处理[1]工序中,通过向聚酯树脂[A]添加规定量的亚烷基二醇,并实施加

热处理[1],从而亚烷基二醇与聚酯树脂[A]反应,在使羟基量增加的同时使聚酯树脂[A]低粘度化,进而能够含有一部分未反应的亚烷基二醇。然后,在加热处理[2]工序中,通过在未反应的亚烷基二醇的存在下实施加热处理[2],从而促进环状低聚物的开环反应和挥发,能够高效地降低低聚物含有率,并且得到流动性优异的聚酯树脂。另外,本发明中使用的亚烷基二醇为少量即可,此外,通过于超过聚酯树脂[A]的熔点的温度进行加热处理,能够在短时间内迅速地使聚酯树脂[A]中含有亚烷基二醇。由此,能够减少所需的亚烷基二醇量、工序中的能量消耗量,能够削减二氧化碳排出量。

[0034] 另外,就通常的再循环方法而言,存在因再循环工序中的热历程而使所得到的聚酯树脂的低聚物含有率及酸值变高、特性粘度不均的倾向,与此相对,通过应用回收聚酯树脂作为聚酯树脂[A],并实施本发明的聚酯树脂的制造方法,从而能够提供低聚物含有率及酸值低、特性粘度的不均小的再循环聚酯树脂。

[0035] 对本发明的制造方法中的各构成要素进行详细描述。

[0036] [聚酯树脂[A]]

[0037] 本发明中可使用的聚酯树脂[A]是以选自由(1)二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物、(2)羟基羧酸或其酯形成性衍生物、及(3)内酯组成的组中的至少一种的残基作为主结构单元的聚合物或共聚物。此处,“作为主结构单元”是指在全部结构单元中,具有50摩尔%以上的选自由(1)~(3)组成的组中的至少一种的残基,具有80摩尔%以上的这些残基是优选的方式。这些之中从机械特性、耐热性更优异的方面考虑,以(1)二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物的残基作为主结构单元的聚合物或共聚物是优选的。

[0038] 作为上述的二羧酸或其酯形成性衍生物,例如,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、双(对羧基苯基)甲烷、1,4-蒎二甲酸、1,5-蒎二甲酸、1,8-蒎二甲酸、2,6-蒎二甲酸、9,10-蒎二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、间苯二甲酸5-四丁基磷、间苯二甲酸5-磺酸钠等芳香族二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、丙二酸、戊二酸、二聚酸等脂肪族二羧酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸等脂环式二羧酸及它们的酯形成性衍生物等。可以使用它们中的两种以上。

[0039] 另外,作为上述的二醇或其酯形成性衍生物,例如,可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、环己烷二甲醇、环己二醇、二聚体二醇等碳原子数2~20的脂肪族或脂环式二醇、聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚1,4-丁二醇等分子量200~100,000的长链二醇、4,4'-二羟基联苯、氢醌、叔丁基氢醌、双酚A、双酚S、双酚F等芳香族二氧基化合物及它们的酯形成性衍生物等。可以使用它们中的两种以上。

[0040] 作为以二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇或其酯形成性衍生物作为结构单元的聚合物或共聚物,例如,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸丙二醇酯、聚间苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚丙二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/5-磺酸钠间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯/5-磺酸钠间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚乙二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚乙二醇、聚对苯二甲酸丙二醇酯/聚1,4-丁二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚1,4-丁二醇、聚丙二

醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/聚1,4-丁二醇、聚丁二醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/聚1,4-丁二醇、聚丁二醇对苯二甲酸酯/琥珀酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/癸二酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/癸二酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/琥珀酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯/癸二酸酯等芳香族聚酯树脂等。这些聚合物及共聚物可以单独使用,也可以并用两种以上。此处,“/”表示包含前后的聚合物成分的共聚物。

[0041] 这些之中,从进一步提高机械特性及耐热性的观点考虑,更优选为以芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物的残基与脂肪族二醇或其酯形成性衍生物的残基作为主结构单元的聚合物或共聚物,进一步优选为以对苯二甲酸、萘二甲酸或其酯形成性衍生物的残基与选自丙二醇、及1,4-丁二醇中的脂肪族二醇或其酯形成性衍生物的残基作为主结构单元的聚合物或共聚物。

[0042] 其中,特别优选为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚丙二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丙二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丁二醇己二酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/癸二酸酯及聚丁二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯等中的至少一种芳香族聚酯树脂,更优选为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二醇间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇癸烷二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁二醇对苯二甲酸酯/萘二甲酸酯、聚丁二醇/乙二醇对苯二甲酸酯中的至少一种。另外,也可以以任意的含量使用它们的2种以上。从机械特性与成型加工性的均衡性优异的方面考虑,进一步优选为聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0043] 从抑制由本发明得到的聚酯树脂的机械特性的降低以及成型性的观点考虑,本发明中可使用的聚酯树脂[A]的酸值优选为100eq/t以下,更优选为60eq/t以下,进一步优选为30eq/t以下,特别优选为20eq/t以下。酸值的下限值为0eq/t。此处所称的酸值是使聚酯树脂[A]溶解于邻甲酚/氯仿溶剂后,用乙醇性氢氧化钾进行滴定而测定的值。

[0044] 就本发明中可使用的聚酯树脂[A]而言,从所得到的聚酯树脂[B]的造粒容易度的方面考虑,于25℃测定其邻氯苯酚溶液时的特性粘度优选为0.30dL/g以上。更优选为0.36dL/g以上。若聚酯树脂[B]被造粒,则能够适当地实施后续的加热处理[2]。另外,从能够提高流动性的方面考虑,优选为2.00dL/g以下,更优选为1.60dL/g以下。

[0045] 从所得到的聚酯树脂[B]的造粒容易度的方面考虑,本发明中可使用的聚酯树脂[A]的重均分子量优选为9000以上,更优选为10000以上。若聚酯树脂[B]被造粒,则能够适当地实施后续的加热处理[2]。另外,从能够提高流动性的方面考虑,优选为40000以下,更优选为30000以下。此处所称的重均分子量是由凝胶渗透色谱(溶剂:六氟异丙醇,标准试样:聚甲基丙烯酸甲酯)算出的值。

[0046] 作为聚酯树脂[A]的形状,可优选举出薄片、粉末、粒料等。从高效地实施后续的加热处理[1]的观点考虑,优选的是粒径也预先缩小至一定程度。因此,在聚酯树脂[A]的形状大的情况下,优选粉碎至1.5~5.0mm左右的适当大小,但不限于此。

[0047] 本发明中的聚酯树脂[A]可以由原料通过聚合反应而得到的原生聚酯树脂[A-1],也可以是由制造工序中的不合格品得到的消费前回收品、通过将使用了市场上流通的

聚酯树脂的树脂制品回收而得到的消费后回收品等回收聚酯树脂[A-2]。能够使用其中的一者、或以任意的比例混合使用两者。

[0048] 本发明的制造方法在使用回收聚酯树脂[A-2]的情况下,能够由品质低的回收聚酯树脂得到品质高的聚酯树脂,回收聚酯树脂所能够使用的用途拓宽,能够削减废弃物、二氧化碳排出量,因此优选使用回收聚酯树脂[A-2]。

[0049] [原生聚酯树脂[A-1]]

[0050] 本发明中使用的原生聚酯树脂[A-1]可利用已知的缩聚法、开环聚合法等制造。制造方法可以为间歇聚合及连续聚合中的任意,另外,酯交换反应及基于直接聚合的反应中的任意均可应用,从生产率的观点考虑,优选为连续聚合,另外,更优选使用直接聚合。

[0051] 在本发明中使用的原生聚酯树脂[A-1]为通过以二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇或其酯形成性衍生物作为主成分的缩合反应而得到的聚合物或共聚物的情况下,可以通过将二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇或其酯形成性衍生物进行酯化反应或酯交换反应,接着进行缩聚反应来制造。

[0052] 为了有效地进行酯化反应或酯交换反应及缩聚反应,优选在这些反应时添加聚合反应催化剂。作为聚合反应催化剂的具体例,可举出钛酸的甲基酯、四正丙基酯、四正丁基酯、四异丙基酯、四异丁基酯、四叔丁基酯、环己基酯、苯基酯、苄基酯、甲苯基酯或它们的混合酯等有机钛化合物、氧化二丁基锡、氧化甲基苯基锡、四乙基锡、氧化六乙基二锡、氧化环六己基二锡、氧化二(十二烷基)锡、氢氧化三乙基锡、氢氧化三苯基锡、乙酸三异丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二苯基锡、三氯化单丁基锡、二氯化二丁基锡、氯化三丁基锡、硫化二丁基锡、氧化丁基羟基锡、甲基锡酸、乙基锡酸、丁基锡酸等烷基锡酸等锡化合物、四正丁醇锆等氧化锆化合物、三氧化铋及乙酸铋等铋化合物等。可以使用它们中的两种以上。

[0053] 这些聚合反应催化剂中,优选为有机钛化合物及锡化合物,进一步优选使用钛酸的四正丁基酯。相对原生聚酯树脂[A-1]100质量份而言,聚合反应催化剂的添加量优选在0.01质量份以上0.2质量份以下的范围内。

[0054] 缩聚后的聚酯树脂从反应容器中取出,冷却而制成固态状。通常,利用下述方法进行造粒而成为粒料:以线束状取出,在冷却水中制成固化或半固态状后,用线束切割机将其切断的方法;一边向水中挤出一边在水中用切割机进行切断的方法等。

[0055] 此外,原生聚酯树脂[A-1]可以包含无机粒子、荧光增白剂、防紫外线剂、红外线吸收剂、热稳定剂、抗氧化剂等添加物。

[0056] [回收聚酯树脂[A-2]]

[0057] 本发明中使用的回收聚酯树脂[A-2]是由制造工序中的不合格品得到的消费前回收品、通过将使用了市场上流通的聚酯树脂的树脂制品回收而得到的消费后回收品,能够削减废弃物、二氧化碳排出量,并且得到高品质的聚酯树脂,因此能够在实施本发明的聚酯树脂的制造方法时合适地使用。

[0058] 回收聚酯树脂[A-2]例如可举出:制造聚酯树脂时、制造包含聚酯树脂的聚酯树脂组合物时产生的不合格的粒料;制造瓶、膜、纤维、注射成型品等树脂制品时的不合格品及碎屑等消费前品;以及从市场上回收包含聚酯树脂的制品而得到的消费后制品等。

[0059] 回收聚酯树脂[A-2]可以在不对所制造的聚酯树脂的特性产生影响的范围内含有聚酯树脂以外的成分。作为聚酯树脂以外的成分的例子,例如可以含有稳定剂、耐候剂、润

滑剂、颜料、染料、结晶成核剂、增塑剂、防静电剂、阻燃剂、防着色剂、纤维状增强材料等无机填充剂、聚酯树脂以外的其他聚合物等。

[0060] [亚烷基二醇]

[0061] 本发明中使用的亚烷基二醇只要为前述的[聚酯树脂[A]]一项中示例的二醇成分即可,从机械特性的观点考虑,优选为构成聚酯树脂[A]的二醇成分。聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂时,优选为乙二醇,聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂时,优选为1,4-丁二醇。从机械特性与成型加工性的均衡性考虑,进一步优选为聚对苯二甲酸丁二醇酯与1,4-丁二醇的组合。

[0062] 另外,相对于聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ),本发明中使用的亚烷基二醇的沸点在 $(T_{mA}-90)^{\circ}\text{C}$ 以上 $(T_{mA}+20)^{\circ}\text{C}$ 以下的范围内是优选的。若亚烷基二醇的沸点为 $(T_{mA}-90)^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为 $(T_{mA}-60)^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为 $(T_{mA}-30)^{\circ}\text{C}$ 以上,则在加热处理[1]工序中,能够将亚烷基二醇的挥发抑制得较少而高效地添加于聚酯树脂[A]中,能够提高后述的聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇的含有率(详细内容如后文所述),故优选。另外,若亚烷基二醇的沸点为 $(T_{mA}+20)^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为 $(T_{mA}+10)^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选为 $T_{mA}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )以下,则在后续的加热处理[2]工序中,未反应的亚烷基二醇等容易挥发,可获得由挥发带来的降低低聚物含有率的效果,故优选。

[0063] 相对于聚酯树脂[A]100质量份而言,本发明中的亚烷基二醇的添加量为0.1~5.0质量份。亚烷基二醇的添加量小于0.1质量份的情况下,无法发挥由后续的加热处理[2]带来的酸值下降效果及低聚物含有率降低效果。从降低低聚物含有率的观点考虑,亚烷基二醇的添加量的下限优选为0.5质量份以上,更优选为1.0质量份以上。另外,若亚烷基二醇的添加量超过5.0质量份,则聚酯树脂[B]的熔融粘度过度降低,难以以均匀的形状回收树脂,无法适当地实施后续的加热处理[2]。从聚酯树脂[B]的造粒容易度的观点考虑,亚烷基二醇的添加量的上限优选为4.0质量份以下,更优选为3.0质量份以下。

[0064] [聚酯树脂[B]]

[0065] 聚酯树脂[B]是通过将聚酯树脂[A]实施后述的加热处理[1]而得到的中间体。

[0066] 聚酯树脂[B]含有0.05质量%以上4.76质量%以下的未反应的亚烷基二醇。未反应的亚烷基二醇是在加热处理[1]中所添加的亚烷基二醇成分中、以未反应的状态残留的物质。未反应的亚烷基二醇的含有率为0.05质量%以上、更优选为0.10质量%以上、进一步优选为0.20质量%以上的情况下,在后续的加热处理[2]时低聚物含有率降低,抑制模具污染。聚酯树脂[B]所含有的未反应的亚烷基二醇含有率的上限与加热处理[1]中添加的亚烷基二醇成分的上限同样地,相对于聚酯树脂[B]100质量份而言为5.0质量份,相对于聚酯树脂[B]100质量%而言为4.76质量%。从造粒容易度的观点考虑,未反应的亚烷基二醇的含有率优选为2.91质量%以下,更优选为1.96质量%以下。

[0067] 就未反应的亚烷基二醇的含有率而言,在使聚酯树脂[B]溶解于六氟异丙醇/氯仿溶剂后,添加乙腈使不溶成分析出,利用聚四氟乙烯制圆盘过滤器(0.45 $\mu\text{m}$ )进行过滤,针对由此得到的滤液,使用气相色谱进行定量。

[0068] 另外,聚酯树脂[B]可以包含聚酯树脂[A]中含有的添加物。

[0069] 就本发明中的聚酯树脂[B]而言,于25 $^{\circ}\text{C}$ 测定其邻氯苯酚溶液时的特性粘度优选为0.30dL/g以上且小于0.70dL/g。更优选为0.30dL/g以上且小于0.60dL/g。若特性粘度为

0.30dL/g以上,则在后续的加热处理[2]工序中,粉状的高熔点化的聚酯树脂不会变多,成型品中不易产生白色异物,故优选。另外,若小于0.70dL/g,则在加热处理[2]工序中能够在特性粘度不变得过高的范围内充分降低低聚物含有率,故优选。

[0070] 本发明中的聚酯树脂[B]的重均分子量优选为7000以上且小于15000。若重均分子量为7000以上、更优选为9000以上,则在后续加热处理[2]工序中,抑制粉状的高熔点化的聚酯树脂变多,成型品中不易产生白色异物,故优选。另外,若小于15000、更优选小于11000,则在加热处理[2]工序中能够在特性粘度不变得过高的范围内充分地降低低聚物含有率,故优选。此处所称的重均分子量是由凝胶渗透色谱(溶剂:六氟异丙醇,标准试样:聚甲基丙烯酸甲酯)算出的值。

[0071] 就本发明中的聚酯树脂[B]而言,从降低低聚物含有率的观点考虑,羟基浓度优选为50eq/t以上。更优选为60eq/t以上,进一步优选为80eq/t以上。若羟基浓度为50eq/t以上,则可获得充分的低聚物含有率降低效果,故优选。羟基浓度的上限没有特别限定,在制造造粒的聚酯树脂[B]的情况下,优选为350eq/t以下,也发挥充分的低聚物含有率降低效果。羟基浓度是通过用氘代六氟异丙醇使聚酯树脂[B]溶解、实施<sup>1</sup>H-NMR测定而算出的。

[0072] 从抑制由本发明的方法制造的聚酯树脂的机械特性下降以及成型性的观点考虑,本发明中的聚酯树脂[B]的酸值优选为100eq/t以下,更优选为60eq/t以下,进一步优选为30eq/t以下,特别优选为20eq/t以下。酸值的下限值为0eq/t。此处所称的酸值是使聚酯树脂[B]溶解于邻甲酚/氯仿溶剂后,用乙醇性氢氧化钾进行滴定而测定的值。

[0073] [加热处理[1]工序]

[0074] 以下,关于对本发明的聚酯树脂[A]进行加热处理、得到聚酯树脂[B]的方法,说明详细情况。

[0075] 就加热处理[1]工序而言,加热至超过聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$ (°C)的温度使聚酯树脂[A]熔融,同时相对100质量份得到聚酯树脂[A]添加0.1~5.0质量份的亚烷基二醇,提供规定时间的剪切。加热处理[1]工序优选使用具备搅拌叶片的聚合槽、具备“uni-melt”或“dulmage”型螺杆的单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、三螺杆挤出机、锥形挤出机及捏合机型的混炼机来实施,但不限于此。挤出机能够在短时间内将聚酯树脂与亚烷基二醇均匀地混合,能够提高未反应的亚烷基二醇的含有率,因而是更优选的。

[0076] 加热处理[1]工序中,添加亚烷基二醇可以在聚酯树脂[A]的刚开始加热之后,也可以在聚酯树脂[A]熔融之后。

[0077] 加热处理[1]的温度的上限相对于聚酯树脂[A]的熔点 $T_{mA}$ (°C)而言优选为( $T_{mA}+40$ )°C以下。通过使加热处理[1]的温度超过 $T_{mA}$ (°C)且为( $T_{mA}+40$ )°C以下,从而能够在不使树脂的特性劣化的情况下提供用于使树脂熔融的最低限度的热量。

[0078] 加热处理[1]工序的实施时间优选为30秒以上20分钟以下。若实施时间为30秒以上,则能够使聚酯树脂[A]均匀地含有亚烷基二醇,故优选。若实施时间为20分钟以下、更优选为10分钟以下、进一步优选为5分钟以下,则所得到的聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇含有率不会过低,故优选。需要说明的是,此处所称的加热处理[1]的实施时间是指从亚烷基二醇添加至聚酯树脂[A]起直至加热处理[1]的实施结束为止所耗费的时间。

[0079] 在利用挤出机实施加热处理[1]的情况下,亚烷基二醇的添加可以使用:在挤出机的主进料部和排出部的中途设置添液喷嘴,使用柱塞泵,与聚酯树脂[A]一起添加的方法;

从主进料部等用定量泵供给的方法等。

[0080] 另外,可以在挤出机中设置排气部,从提高粒料的品质的观点考虑,可以将排气部减压至大气压以下来实施加热处理[1]。另一方面,在将排气部设置在比亚烷基二醇的添加位置更靠下游侧的情况下,排气部的减压使未反应的亚烷基二醇的含有率降低。该情况下,从提高未反应的亚烷基二醇的含有率的观点考虑,在亚烷基二醇的添加量为1.5质量份以下的情况下,优选使排气部处的压力为5000Pa以上大气压以下来实施加热处理[1],在亚烷基二醇的添加量超过1.5质量份且为3.0质量份以下的情况下,优选使排气部处的压力为100Pa以上大气压以下来实施加热处理[1]。在亚烷基二醇的添加量超过3.0质量份的情况下,从抑制排气上升(vent up)的观点考虑,优选使排气部处的压力为大气压来实施加热处理[1]。

[0081] 在利用带有搅拌叶片的聚合槽等实施加热处理[1]的情况下,为了使聚酯树脂[A]熔融,加热的时间优选为5分钟以上90分钟以下。为5分钟以上时,能够使聚酯树脂[A]充分熔融,故优选。若为90分钟以下、更优选60分钟以下、进一步优选30分钟以下,则由所得到的聚酯树脂[B]的热分解导致的酸值上升小,故优选。另外,从所得到的聚酯树脂[B]中包含的未反应的亚烷基二醇含有率变高的方面考虑,优选在聚酯树脂[A]熔融后添加。

[0082] 为了适当地实施后续的加热处理[2],所得到的聚酯树脂[B]优选被造粒。聚酯树脂[B]优选在以线束状挤出后切割、或者一边在水中挤出一边进行切割,制成长度1.00mm以上5.00mm以下、直径1.00mm以上5.00mm以下的粒料,但造粒方法不限于这些。若粒料的长度及直径为1.00mm以上、更优选为1.50mm以上,则在加热处理[2]时,不会导致特性粘度在短时间内过度上升,能够以适当的时间实施加热处理[2],因此高效地发挥降低低聚物含有率的效果,故优选。另外,若粒料的长度及直径为5.00mm以下、更优选为3.70mm以下,则从粒料的中心部至表面的距离不会过长,在加热处理[2]时高效地减少粒料内部的低聚物,故优选。

[0083] [加热处理[2]工序]

[0084] 本发明中得到的聚酯树脂通过对聚酯树脂[B]实施加热处理[2]而得到。本发明中的加热处理[2]工序是在非活性气体流通下、或高真空下,将处理温度设定为相对聚酯树脂[B]的熔点 $T_{mb}$ (°C)为 $T_{mb}$ (°C)以下的条件下实施的。通过使加热处理[2]的温度为 $T_{mb}$ (°C)以下,能够抑制由聚酯树脂[B]熔融导致的低聚物含有率上升及酸值上升。另外,通过使加热处理[2]的温度优选为 $(T_{mb}-60)$ °C以上、更优选为 $(T_{mb}-40)$ °C,能够获得由聚酯树脂[B]中的末端羟基及未反应的亚烷基二醇带来的酸值降低效果及低聚物含有率的降低效果。聚酯树脂[B]为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的情况下,优选在190~250°C的条件下实施加热处理[2],更优选为195~240°C。聚酯树脂[B]为聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂的情况下,优选在180~210°C的条件下实施加热处理[2],更优选为185~200°C。

[0085] 本发明中的加热处理[2]工序中,也可以进行聚酯树脂[B]的固相聚合。固相聚合的进行使所得到的聚酯树脂的机械特性提高,另一方面,使流动性下降。因此,加热处理[2]优选以最终得到的聚酯树脂(以下,有时称为聚酯树脂[C])的特性粘度成为0.70dL/g以上1.00dL/g以下的范围的方式实施。若实施加热处理[2]直至聚酯树脂[C]的特性粘度达到0.70dL/g以上,则未反应的亚烷基二醇会由于与聚酯成分的反应所带来的消耗、挥发而使含有率减少至0.03质量%以下。聚酯树脂的特性粘度表示于25°C测定聚酯树脂的邻氯苯酚

溶液而求出的值。

[0086] 加热处理[2]的实施时间优选为5小时以上20小时以下。实施时间为5小时以上、更优选为10小时以上时,聚酯树脂[C]的特性粘度不会变得过低,能够提高成型品的强度,抑制成型品的毛刺的产生,能够高效地降低低聚物含有率。实施时间为20小时以下时,聚酯树脂[C]的特性粘度不会过高,流动性优异。

[0087] [聚酯树脂[C]]

[0088] 由本发明得到的聚酯树脂[C]可选择[聚酯树脂[A]]中公开的聚酯树脂中的任一者,从机械特性和成型加工性的均衡性优异的方面考虑,优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0089] 从抑制机械特性的降低以及成型性的观点考虑,由本发明得到的聚酯树脂[C]的酸值优选为50eq/t以下,更优选为30eq/t以下,进一步优选为20eq/t以下,进一步优选为15eq/t以下,进一步优选为10eq/t以下。酸值的下限值为0eq/t。此处所称的酸值是使所得到的聚酯树脂溶解于邻甲酚/氯仿溶剂中后利用乙醇性氢氧化钾进行滴定而测定的值。

[0090] 由本发明得到的聚酯树脂[C]的低聚物含有率优选小于0.30质量%。若低聚物含有率小于0.30质量%、更优选小于0.25质量%、进一步优选小于0.20质量%、进一步优选小于0.15质量%,则显著抑制成型时的模具污染,降低生产时的连续成型中的模具清洗的频率。低聚物含有率的下限值为0.00质量%。此处所称的低聚物含有率是指:使聚酯树脂[C]溶解于六氟异丙醇/氯仿溶剂(1/1,体积比)后,用乙腈溶剂使高分子量成分析出,用聚四氟乙烯制圆盘过滤器(0.45 $\mu$ m)进行过滤,针对由此得到的滤液,使用高效液相色谱对环状三聚体进行定量而得到的值。

[0091] 就本发明的聚酯树脂[C]而言,于25 $^{\circ}$ C对其邻氯苯酚溶液进行测定时的特性粘度为0.70dL/g以上1.00dL/g以下。若特性粘度为0.70dL/g以上、更优选为0.80dL/g以上,则能够提高成型品的强度,另外,可抑制成型品的毛刺的产生。若特性粘度为1.00dL/g以下、更优选为0.90dL/g以下,则挤出时及成型时的流动性良好,抑制由树脂的分解导致的成型品的机械特性的降低、成型不良等。

[0092] 本发明的聚酯树脂[C]的重均分子量优选为13000以上18000以下。重均分子量为13000以上、更优选为15000以上时,能够提高成型品的强度,另外,可抑制成型品的毛刺的产生,故优选。若重均分子量为18000以下、更优选为16000以下,则挤出时及成型时的流动性良好,可抑制由树脂的分解导致的成型品的机械特性的降低、成型不良等,故优选。此处所称的重均分子量为由凝胶渗透色谱(溶剂:六氟异丙醇,标准试样:聚甲基丙烯酸甲酯)算出的值。

[0093] 本发明的聚酯树脂可以根据需要与其他成分熔融混炼,制成聚酯树脂组合物。

[0094] 作为熔融混炼的方法,例如,可举出对聚酯树脂及各种添加剂等进行预混合,供给至挤出机等进行熔融混炼的方法;或者,使用重量进料机等定量进料机将规定量的各成分供给至挤出机等进行熔融混炼的方法等。

[0095] 作为上述的预混合的例子,可举出进行干式掺混的方法、使用滚筒式混合器、带式混合器及亨舍尔混合器等机械混合装置进行混合的方法等。另外,纤维状增强材料可以在双螺杆挤出机等多螺杆挤出机的主进料部和排出部的中途设置侧进料机而添加。另外,在液体的添加剂的情况下,可以使用在双螺杆挤出机等多螺杆挤出机的主进料部和排出部的中途设置添液喷嘴而使用柱塞泵进行添加的方法、从主进料部等用定量泵供给的方法等。

[0096] 上述组合物优选在造粒后进行成型加工。作为造粒的方法,例如优选使用具备“uni-melt”或“dulmage”型螺杆的单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、三螺杆挤出机、锥形挤出机及捏合机型的混炼机等,将聚酯树脂及其他添加剂等以线束状挤出后进行切割,或者一边在水中挤出一边切割,制成长度1.5~5.0mm、直径1.5~5.0mm左右的粒料,但造粒方法不限于这些。

[0097] 通过将由本发明涉及的聚酯树脂形成的聚酯树脂组合物进行熔融成型,能够得到膜、纤维及其他各种形状的成型品。作为熔融成型方法,例如,可举出注射成型、挤出成型及吹塑成型等,尤其优选使用注射成型。

[0098] 作为注射成型的方法,除了通常的注射成型方法以外,还已知气辅成型、双色成型、夹层成型、模内成型、嵌件成型及注射压缩成型等,任意成型方法都可应用。

[0099] 由本发明涉及的聚酯树脂形成的成型品能够用于呈现出机械特性及耐水解性优异的特征的机械机构部件、电气部件、电子部件及汽车部件等各种用途。作为机械机构部件、电气部件、电子部件及汽车部件的具体例,可举出断路器、电磁开关、聚焦盒、回扫变压器、复印机、印刷机的固定机用成型品、一般家庭电器制品、OA设备等的外壳、可变电容器壳体部件、各种端子板、变压器、印刷布线板、外壳、接线板、绕线管、连接器、继电器、磁盘驱动器底盘、转换器、开关部件、插座部件、电动机部件、插口、插头、电容器、各种壳体类、电阻器、组装有金属端子或导线的电气/电子部件、计算机相关部件、音响部件等语音部件、照明部件、电信设备相关部件、电话设备相关部件、空调器部件、VTR或电视等家电部件、复印机用部件、传真机用部件、光学设备用部件、汽车点火装置部件、汽车用连接器、及各种汽车用电装部件等。

[0100] 实施例

[0101] 接着,通过实施例对本发明的聚酯树脂的制造方法及聚酯树脂具体地进行说明。

[0102] [各特性的测定方法]

[0103] 在各实施例及比较例中,利用以下记载的测定方法,对其特性进行评价。

[0104] 1. 聚酯树脂的熔点

[0105] 采集约10mg的聚酯树脂,在氮气氛下,使用差示扫描量热仪((株)PerkinElmer制DSC7)进行测定。将聚酯树脂以20°C/min的升温速度升温至280°C而形成熔融状态后,以20°C/min的降温速度降温至30°C,然后以20°C/min的升温速度进行升温,将此时观测到的吸热峰的顶点的温度作为熔点。

[0106] 2. 聚酯树脂的酸值

[0107] 将聚酯树脂约2g溶解于氯仿/邻甲酚(1/2,体积比)调整液50mL中。向该溶液中添加适量的溴百里酚蓝/乙醇溶液后,利用0.02当量的氢氧化钾乙醇溶液进行滴定,由下式算出(单位:eq/t)。

$$[0108] \quad AV = ((V - V_0) \times C) / (W \times 10^{-3})$$

[0109] AV:酸值[eq/t], V:聚酯树脂溶液的滴定量[mL], V<sub>0</sub>:氯仿/邻甲酚(1/2,体积比)调整液的滴定量[mL], C:氢氧化钠/乙醇溶液浓度[mo1/L], W:聚酯树脂的质量[g]。

[0110] 3. 聚酯树脂的特性粘度

[0111] 使聚酯树脂以成为0.5质量%的浓度的方式溶解于邻氯苯酚后,使用乌式粘度计,于温度25°C测定溶液的流出时间和溶剂的流出时间,由下式算出。

[0112]  $[\eta] = 0.25 \times (t/t_0 - 1 + 3 \times \ln(t/t_0)) / c$

[0113]  $[\eta]$ :特性粘度[dL/g]、

[0114]  $t$ :聚酯树脂溶液的流出时间[s]、

[0115]  $t_0$ :邻氯苯酚的流出时间[s]、

[0116]  $c$ :溶液浓度[g/cm<sup>3</sup>]。

[0117] 4. 聚酯树脂的低聚物含有率

[0118] 在使聚酯树脂溶解于六氟异丙醇/氯仿溶剂(1/1,体积比)后,利用乙腈溶剂使高分子量成分析出,利用聚四氟乙烯制圆盘过滤器(0.45 $\mu$ m)进行过滤,针对得到的滤液,使用高效液相色谱((株)岛津制作所制LC-10A,柱:Inertsil OSD-3V,柱温:45 $^{\circ}$ C,流动相:水/乙腈(1/4,体积比),流速1.5mL/min,检测波长:UV242nm)进行分析。制备各种浓度的环状三聚体的乙腈溶液,利用上述色谱仪制作标准曲线,由此将聚酯树脂中含有的环状三聚体进行定量,得到低聚物含有率(单位:质量%)。

[0119] 5. 聚酯树脂的未反应亚烷基二醇含有率

[0120] 使聚酯树脂溶解于六氟异丙醇/氯仿溶剂(1/1,体积比)后,用乙腈溶剂使高分子量成分析出,用聚四氟乙烯制圆盘过滤器(0.45 $\mu$ m)进行过滤,针对得到的滤液,使用气相色谱((株)岛津制作所制GC-2010,柱:DB-5,柱温度:80-300 $^{\circ}$ C,升温速度:6 $^{\circ}$ C/min,气化室温度:300 $^{\circ}$ C,流动相:氮,检测器:FID)进行分析。制备各种浓度的亚烷基二醇的乙腈溶液,利用上述色谱仪制作标准曲线,由此将亚烷基二醇定量,得到亚烷基二醇含有率(单位:质量%)。

[0121] 6. 模具污染的有无

[0122] 针对聚酯树脂[C],使用注射成型机(日精树脂工业(株)制NEX1000),在聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸丁二醇酯的情况下,在成型温度280 $^{\circ}$ C、模具温度80 $^{\circ}$ C、冷却时间10秒的条件下,成型为宽度80mm $\times$ 长度80mm $\times$ 厚度2mm的方板;在聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,在成型温度280 $^{\circ}$ C、模具温度120 $^{\circ}$ C、冷却时间10秒的条件下,成型为宽度80mm $\times$ 长度80mm $\times$ 厚度2mm的方板;在聚酯树脂[C]为聚酯弹性体的情况下,在成型温度280 $^{\circ}$ C、模具温度60 $^{\circ}$ C、冷却时间10秒的条件下,成型为宽度80mm $\times$ 长度80mm $\times$ 厚度2mm的方板。通过目视对连续成型10000条方板后的模具进行观察,将完全没有因低聚物的析出造成的模具污染的情况评价为A,将模具的一部分上薄薄地附着的情况评价为B,将模具整体上薄薄地附着的情况评价为C,将模具整体白浊、在一部分中清晰看到白色的异物的情况评价为D,将A及B判断为模具污染抑制优异。

[0123] 7. 聚酯树脂的流动性

[0124] 使用厚度1mm、宽度10mm的长条型成型品的模具,通过注射成型时的流动长度进行判断。就注射成型条件而言,在聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸丁二醇酯的情况下,为料筒温度250 $^{\circ}$ C、模具温度80 $^{\circ}$ C、注射压力30MPa、注射速度100mm/s。在聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,为料筒温度280 $^{\circ}$ C、模具温度40 $^{\circ}$ C、注射压力30MPa、注射速度100mm/s。在聚酯树脂[C]为聚酯弹性体的情况下,为料筒温度250 $^{\circ}$ C、模具温度60 $^{\circ}$ C、注射压力30MPa、注射速度100mm/s。将流动长度为100mm以上的树脂判断为流动性优异。110mm以上为更优异,120mm以上为进一步优异,140mm以上为特别优异。

[0125] 8. 聚酯树脂的机械特性

[0126] 使用注射成型机(日精树脂工业(株)制NEX1000),得到试验片厚度4mm的ISO-1A哑铃的拉伸物性评价用试验片。聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸丁二醇酯的情况下,在料筒温度250℃、模具温度80℃、注射速度50mm/s、注射时间与保压时间合计10秒、冷却时间10秒的成型循环条件下进行成型。在聚酯树脂[C]为聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,在料筒温度280℃、模具温度80℃、注射速度50mm/s、注射时间与保压时间合计10秒、冷却时间10秒的成型循环条件下进行成型。在聚酯树脂[C]为聚酯弹性体的情况下,在料筒温度250℃、模具温度60℃、注射速度50mm/s、注射时间与保压时间合计10秒、冷却时间10秒的成型循环条件下进行成型。另外,针对所得到的拉伸物性评价用试验片,按照ISO527-1,2(2012年),使用拉伸试验机((株)岛津制作所制Autograph AG-50kNXPlus),测定拉伸最大点强度(拉伸强度)。值设为3个的测定值的平均值。

[0127] 9. 聚酯树脂的耐水解性

[0128] 使用注射成型机(日精树脂工业(株)制NEX1000),在与项8相同的注射成型条件下,得到试验片厚度4mm的ISO-1A哑铃的拉伸物性评价用试验片。将所得到的ISO-1A哑铃投入已设定为121℃×100%RH的温度和湿度的高度加速寿命试验装置(ESPEC(株)公司制EHS-411)50小时,进行湿热处理。针对湿热处理后的成型品,在与项8的拉伸试验相同的条件下测定拉伸强度,将3个的测定值作为平均值。基于下式以百分比表示湿热处理后的拉伸强度相对未进行湿热处理的拉伸强度的值,将得到的值作为拉伸强度保持率。

[0129]  $(\text{湿热处理后的拉伸强度} / \text{未进行湿热处理的拉伸强度}) \times 100 = \text{拉伸强度保持率}(\%)$

[0130] 拉伸强度保持率小于70%的树脂判断为耐水解性差,拉伸强度保持率的值大的材料判断为优异。80%以上判断为更优异,90%以上判断为进一步优异,99%以上判断为特别优异。

[0131] <实施例及比较例中使用的材料>

[0132] (1) 聚酯树脂[A]

[0133] 原生聚酯树脂[A-1]

[0134] • PBT1

[0135] 聚对苯二甲酸丁二醇酯,熔点225℃,东丽(株)制,酸值20eq/t,特性粘度0.88dL/g,重均分子量16100

[0136] • PBT2

[0137] 聚对苯二甲酸丁二醇酯,熔点222℃,东丽(株)制,酸值30eq/t,特性粘度1.30dL/g,重均分子量23000

[0138] • PET1

[0139] 聚对苯二甲酸乙二醇酯,熔点260℃,东丽(株)制,酸值20eq/t,特性粘度0.80dL/g,重均分子量15000

[0140] • TPEE

[0141] 聚酯弹性体,熔点201℃,Celanese制“Hytrel”(注册商标)5556,特性粘度1.46dL/g。

[0142] 回收聚酯树脂[A-2]

[0143] • PBT3

[0144] 聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂制造时的不合格粒料回收品,熔点223°C,酸值20eq/t,特性粘度1.08dL/g,重均分子量19100

[0145] • PBT4

[0146] 包含聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂的树脂组合物的注射成型时的成型碎屑回收品,熔点220°C,酸值70eq/t,特性粘度0.53dL/g,重均分子量11900。

[0147] • PBT6

[0148] 包含聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂的树脂组合物的注射成型时的成型碎屑回收品,熔点223°C,酸值56eq/t,特性粘度0.61dL/g,重均分子量12800。

[0149] (2) 亚烷基二醇

[0150] • 1,4-丁二醇(BD0,沸点228°C,三菱化学(株)制)

[0151] • 乙二醇(EG,沸点198°C,三菱化学(株)制)。

[0152] (3) 二羧酸

[0153] • 对苯二甲酸(三井化学(株)制)。

[0154] (4) 酯交换催化剂

[0155] • 原钛酸四正丁酯(东京化成工业(株)制)。

[0156] (5) 黑色着色用母料

[0157] • MB-9811BLACK(聚对苯二甲酸丁二醇酯,颜料浓度20%,越谷化成工业(株)制)。

[0158] <低粘度的聚酯树脂[A](PBT5、PET2)的制备>

[0159] • PBT5(比较例3、4)

[0160] 向对苯二甲酸2000g与1,4-丁二醇1627g的浆料(对苯二甲酸/1,4-丁二醇的摩尔比=1/1.5)中添加钛酸四正丁酯(对苯二甲酸/钛酸四正丁酯的质量比=1/0.0005),于温度190°C、氮气流下开始酯交换反应。然后,逐渐地升温,在最终温度240°C的条件下进行酯交换反应3小时。向所得到的反应物中添加作为缩聚反应催化剂的三氧化锑(相对于生成的聚酯树脂100g而言为 $1.0 \times 10^{-4}$ 摩尔),在温度250°C、压力100Pa的条件下使其进行聚合反应2小时,然后以线束状排出,从冷却浴中通过,利用线束切割机,调节牵引速度,以成为表3中记载的粒料尺寸的方式进行造粒,得到聚对苯二甲酸丁二醇酯的预聚物(PBT5,酸值26eq/t,特性粘度0.58dL/g)的粒料。利用110°C的温度的热风干燥机将所得到的粒料干燥6小时。

[0161] • PET2(比较例6、7)

[0162] 将1,4-丁二醇变更为乙二醇,并将聚合反应的温度变更为280°C,除此以外,与PBT5的制备同样地操作,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯的预聚物(PET2,酸值20eq/t,特性粘度0.50dL/g)的粒料。利用110°C的温度的热风干燥机将所得到的粒料干燥6小时。

[0163] [实施例1-20、比较例1-14]

[0164] 针对表1~3所示的、与各例对应的各聚酯树脂[A],实施加热处理[1]及加热处理[2]。关于比较例3、4、6、7,不实施加热处理[1],对聚酯树脂[A]直接实施加热处理[2]。就比较例8而言,不实施加热处理[2],将聚酯树脂[B]作为聚酯树脂[C],直接进行各特性的评价。就比较例9及11而言,不实施加热处理[1]及[2],将聚酯树脂[A]作为聚酯树脂[C],直接进行各特性的评价。

[0165] <实施例1-6、9-20、比较例5、8、13、14中的加热处理[1]>

[0166] 在实施例1-6、9-20、比较例5、8、13、14中,实施基于挤出机的加热处理[1]。使用螺

杆直径为30mm、L/D为35的同方向旋转的带有排气口的双螺杆挤出机(日本制钢所制,TEX-30α),将聚酯树脂[A]及亚烷基二醇以表1所示的组成从双螺杆挤出机的主进料部添加。在实施例1-6、9-18及比较例5、8、13中,使排气部为大气压来实施加热处理[1],在实施例19、20及比较例14中,使排气部为减压状态来实施加热处理[1]。需要说明的是,亚烷基二醇利用定量泵进行供给。进而,在聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸丁二醇酯的情况下,在混炼温度为250°C、螺杆转速为200rpm的挤出条件下进行熔融混炼,为聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,在混炼温度为280°C、螺杆转速为200rpm的挤出条件下进行熔融混炼,为聚酯弹性体的情况下,在混炼温度为250°C、螺杆转速为200rpm的挤出条件下进行熔融混炼,以线束状排出,从冷却浴中通过,利用线束切割机,调节牵引速度、以成为表1中记载的粒料尺寸的方式进行造粒,得到聚酯树脂[B]的粒料(表1)。利用110°C的温度的热风干燥机将所得到的粒料干燥6小时。

[0167] 需要说明的是,在制备聚酯树脂[B]时,从挤出机的主进料部,将黑色着色用母料MB-9811BLACK相对聚酯树脂[A]100质量份添加3质量份,从添加的时间点起开始计测时间,在从排出口排出的树脂中确认到来自黑色着色用母料的黑色后,在变得无法再确认到该黑色的时间点结束计测时间,将从计测开始起直至结束为止所耗费的时间作为本实施例中的加热处理时间(表1)。该操作在得到后续的加热处理[2]工序所需的量的聚酯树脂[B]之后进行,添加黑色着色用母料而得到的聚酯树脂不用于后续工序中。

[0168] 就比较例5而言,加热处理[1]后的聚酯树脂[B]的熔融粘度低,难以以线束状排出,因此后续操作无法实施。

[0169] <比较例1、2、10及12中的加热处理[1]>

[0170] 在比较例1、2、10及12中,不添加亚烷基二醇,仅使聚酯树脂[A]从挤出机中通过。除此以外,与实施例1-6、比较例5同样地操作,实施加热处理[1]。

[0171] <实施例7中的加热处理[1]>

[0172] 在实施例7中,实施基于聚合槽的加热处理[1]。向带有搅拌叶片的5L的聚合槽中投入1000g的PBT1,在氮气流下,升温至250°C,搅拌30分钟。在确认了PBT1已熔融后,添加10g的1,4-丁二醇,搅拌1分钟。确认熔融物的粘度稳定,从排出口以线束状排出,从冷却浴中通过,利用线束切割机,调节牵引速度,以成为表1中记载的粒料尺寸的方式进行造粒,得到聚酯树脂[B]的粒料(表1)。利用110°C的温度的热风干燥机将所得到的粒料干燥6小时。

[0173] 需要说明的是,将从向聚酯树脂[A]添加亚烷基二醇起直至开始排出为止的时间设为 $t_1$ ,将从添加亚烷基二醇起直至排出结束为止的时间设为 $t_2$ ,利用下式算出加热处理时间 $t$ 。

[0174]  $t = (t_1 + t_2) / 2 \cdots$  (式)。

[0175] <实施例8中的加热处理[1]>

[0176] 在实施例8中,实施基于聚合槽的加热处理[1]。向带有搅拌叶片的5L的聚合槽中投入1000g的PBT1,在氮气流下升温至250°C,搅拌30分钟。确认了PBT1已熔融后,添加10g的1,4-丁二醇,搅拌5分钟。确认熔融物的粘度稳定,从排出口以线束状排出,从冷却浴中通过,利用线束切割机,调节牵引速度,以成为表1中记载的粒料尺寸的方式进行造粒,得到聚酯树脂[B]的粒料(表1)。利用110°C的温度的热风干燥机将所得到的粒料干燥6小时。

[0177] 需要说明的是,加热处理时间是与实施例7的加热处理[1]中的加热处理时间同样

地算出的。

[0178] <加热处理[2]>

[0179] 针对前述工序中得到的聚酯树脂的粒料,在使用的聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,在温度230°C、压力100Pa的条件下实施加热处理[2],为聚对苯二甲酸丁二醇酯的情况下,在温度170~210°C、压力100Pa的条件下实施加热处理[2],为聚酯弹性体的情况下,在温度180°C、压力100Pa的条件下实施加热处理[2],得到聚酯树脂[C](表1)。需要说明的是,就比较例13而言,于超过聚酯树脂[B]的熔点的240°C实施加热处理[2]。

[0180] 就聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇含有率为0.05质量%以上的实施例1-20而言,聚酯树脂[C]的低聚物含有率低,模具污染抑制优异。另一方面,就聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇含有率小于0.05质量%的比较例1、2、10、12、14而言,聚酯树脂[C]的低聚物含有率高,模具污染抑制差。

[0181] 对于在不添加亚烷基二醇的情况下实施加热处理[1]后实施加热处理[2]的比较例1、2、10、12而言,无法获得由未反应的亚烷基二醇带来的低聚物含有率降低效果,因此无法同时实现低聚物含有率降低和流动性。

[0182] 就添加了6质量份亚烷基二醇的比较例5而言,实施加热处理[1]后的聚酯树脂[B]的熔融粘度变得过低,无法以线束状排出,难以以均匀的形状回收,造粒性明显差。

[0183] 关于对特性粘度低的聚酯树脂[A]不实施加热处理[1]而是直接实施加热处理[2]的比较例3、4、6、7而言,若加热处理[2]的实施时间短,则模具污染抑制差,若加热处理[2]的实施时间长,则流动性差。

[0184] 就不实施加热处理[2]而直接评价各特性的比较例8而言,与实施了加热处理[2]的实施例3相比,模具污染多,耐水解性也差。

[0185] 就于超过聚酯树脂[B]的熔点的温度实施加热处理[2]的比较例13而言,低聚物含有率没有因加热处理[2]而降低,模具污染抑制差。

[0186] 就使用了回收聚酯树脂的实施例5、6、17而言,低聚物含有率低,流动性优异,另外,酸值与回收时相比也能够大幅降低,与使用了原生聚酯树脂的实施例1-4、7-16、18-20相比,也为不逊色的水平。可知通过将本发明应用于回收聚酯树脂,能够削减废弃物,能够减少再生所需的亚烷基二醇、热能,降低二氧化碳排出量。

[0187] 另一方面,关于对回收聚酯树脂不添加亚烷基二醇而实施加热处理[1]的比较例10、12、以及对回收聚酯树脂不实施加热处理[1]及[2]而直接评价各特性的比较例9、11,模具污染抑制差。

[0188] 就利用挤出机实施加热处理[1]的实施例1-3、5、6而言,与在加热处理[1]中使用聚合槽的实施例7、8相比,能够以短的时间实施加热处理,因此挥发、酯交换反应中消耗的亚烷基二醇少,聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇含有率成为高的值。因此,实施例1-3、5、6的低聚物含有率降低效果较高,模具污染抑制更优异。

[0189] 将利用聚合槽实施加热处理[1]的实施例7与实施例8比较时,从添加亚烷基二醇起的加热处理时间短的实施例7一方的亚烷基二醇的挥发、与聚酯的酯交换反应少,聚酯树脂[B]的亚烷基二醇含有率变高,聚酯树脂[C]的低聚物含有率成为低的值。

[0190] 就聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸丁二醇酯、亚烷基二醇使用1,4-丁二醇、从挤出机中通过的实施例1-3、5、6而言,与聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸乙二醇酯、亚烷基二醇使用

乙二醇的实施例4相比,由于聚酯树脂的熔点低,亚烷基二醇的沸点高,因此在利用挤出机的加热处理[1]的实施中,挥发、酯交换反应中消耗的亚烷基二醇少,聚酯树脂[B]的未反应的亚烷基二醇含有率成为高的值。因此,实施例1-3、5、6的低聚物含有率降低效果更高,模具污染抑制更优异。

[0191] 与实施例1相比,粒料尺寸(直径)小的实施例9、10的由加热处理[2]带来的特性粘度的上升大,特别是粒料直径小于1.00mm的实施例10显著,在短的时间内结束处理。因此,实施例1与在短的时间内结束处理的实施例10相比,低聚物含有率的降低效果更高,模具污染抑制更优异。

[0192] 实施例1与粒料尺寸(直径)大的实施例11、12相比,从粒料中心部至表面为止的距离短,加热处理[2]时能够更高效地减少粒料内部的低聚物。特别是与粒料直径大于5.00mm的实施例12相比,该倾向显著。因此,实施例1与实施例12相比,模具污染抑制更优异。

[0193] 与实施例1相比,于低温实施加热处理[2]的实施例13存在加热处理[2]中的特性粘度的上升变小的倾向。

[0194] 与实施例1相比,于高温实施加热处理[2]的实施例14存在加热处理[2]中的特性粘度的上升变大的倾向,在短的时间内结束了处理。因此,与在短的时间内结束了处理的实施例14相比,实施例1的低聚物含有率的降低效果大,模具污染抑制优异。

[0195] 与实施例1相比,在短的时间内结束加热处理[2]的实施例15存在特性粘度低、低聚物含有率变高的倾向。

[0196] 与实施例1相比,长时间实施加热处理[2]的实施例16存在特性粘度高、低聚物含有率变低的倾向。

[0197] 就聚酯树脂[A]为聚对苯二甲酸丁二醇酯的实施例1-3、5、6而言,与聚酯树脂[A]为聚酯弹性体的实施例18相比,可更高效地减少环状低聚物,因此模具污染抑制更优异。

[0198] [表1]

[0199]

[表 1]

		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
聚酯树脂 [A]	聚酯树脂种类	-	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1
	聚酯树脂量	-	PBT1	PBT1	PBT2	PET1	PBT3	PBT4	PBT1	PBT1	PBT1
	低聚物含有率	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	特性粘度	wt%	0.42	0.42	0.32	0.43	0.43	0.47	0.42	0.42	0.42
	酸值	dL/g	0.88	0.88	1.30	0.80	1.08	0.53	0.88	0.88	0.88
	熔点	eq/t	20	20	30	20	20	70	20	20	20
	加热温度	°C	225	225	222	260	223	220	225	225	225
	设备	°C	250	250	250	280	250	250	250	250	250
	加热处理时间	-	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机
	亚烷基二醇种类	s	45	44	46	44	44	46	286	538	45
聚酯树脂 [B]	亚烷基二醇添加量	-	BDO	BDO	BDO	EG	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO
	排气部压力	质量份	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	低聚物含有率	Pa	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压
	特性粘度	wt%	0.42	0.42	0.32	0.44	0.43	0.47	0.45	0.46	0.42
	重均分子量	dL/g	0.43	0.35	0.54	0.51	0.45	0.39	0.45	0.44	0.43
	酸值	-	10800	10300	12000	11700	10900	10500	11100	11100	10800
	亚烷基二醇含有率	eq/t	23	22	33	22	24	55	24	25	23
	颗粒直径	wt%	0.43	1.25	0.36	0.09	0.52	0.63	0.15	0.09	0.43
	颗粒长度	mm	1.97	1.86	2.14	2.08	2.01	1.91	1.99	1.98	1.53
	熔点	mm	3.42	3.56	3.45	3.62	3.51	3.44	3.52	3.55	3.43
聚酯树脂 [C]	处理温度	°C	223	223	220	258	221	219	224	225	223
	处理时间	°C	190	190	190	230	190	190	190	190	190
	低聚物含有率	h	15	15	15	15	15	15	15	15	9
	特性粘度	wt%	0.07	0.06	0.08	0.24	0.08	0.10	0.18	0.23	0.10
	酸值	dL/g	0.75	0.73	0.90	0.77	0.78	0.75	0.78	0.79	0.98
	流动长度	eq/t	7	7	15	17	8	29	17	17	7
	模具污染的有无	mm	140	145	110	138	139	141	138	137	112
	拉伸强度	-	A	A	A	B	A	A	B	B	A
	拉伸强度保持率	MPa	61	62	60	70	62	61	61	61	61
		MPa	61	61	54	59	61	43	52	52	61
	%	99	99	90	85	99	71	85	85	99	

[0200]

[表 2]

[0201]

[表 2]

		单位	实施例																			
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20										
聚酯树脂[A]	聚酯树脂种类	-	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1		
	聚酯树脂量	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	低聚物含有率	wt%	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	
	特性粘度	dL/g	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	
	酸值	eq/t	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	熔点	°C	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225
	加热温度	°C	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	设备	-	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机	挤出机
	加热处理时间	s	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	亚烷基二醇种类	-	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO	BDO
亚烷基二醇添加量	质量份	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
排气部压力	Pa	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	
低聚物含有率	wt%	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	
特性粘度	dL/g	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	
重均分子量	-	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	10800	
酸值	eq/t	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	
亚烷基二醇含有率	wt%	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	
颗粒尺寸	颗粒直径	mm	3.22	5.09	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	
	颗粒长度	mm	3.52	3.63	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	
熔点	°C	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	
加热处理[2]	处理温度	°C	190	190	170	210	210	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	
	处理时间	h	15	20	20	9	9	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	低聚物含有率	wt%	0.10	0.22	0.05	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	
	特性粘度	dL/g	0.72	0.74	0.72	0.99	0.99	0.71	0.71	0.99	0.71	0.99	0.71	0.99	0.71	0.99	0.71	0.99	0.71	0.99	0.71	
	酸值	eq/t	8	12	9	15	14	14	14	10	14	10	23	19	9	9	9	9	9	9	9	
	流动长度	mm	146	140	148	101	150	150	150	101	150	101	139	109	139	109	139	109	139	109	139	
聚酯树脂[C]	模具污染的有无	-	A	B	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
	拉伸强度	MPa	61	60	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61
	拉伸强度	MPa	60	55	60	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	拉伸强度保持率	%	99	92	99	99	90	90	90	90	95	95	77	81	99	99	99	99	99	99	99	99

[0202]

[表 3]

[0203]

[表 3]

		比较例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
单位	聚酯树脂种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-1	A-1
	聚酯树脂量	PBT1	PBT1	PBT5PBT5	PBT1	PBT1	PET2PET2	PBT2	PBT2	PBT3	PBT3	PBT3	PBT4	PBT1	PBT1
	低聚物含有率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	特性粘度	0.42	0.42	0.45	0.45	0.42	0.45	0.45	0.32	0.43	0.43	0.47	0.47	0.42	0.42
	酸值	0.88	0.88	0.58	0.58	0.88	0.50	0.50	1.30	1.08	1.08	0.53	0.53	0.88	0.88
	熔点	20	20	26	26	20	20	20	30	20	20	70	70	20	20
	加热温度	225	225	220	220	225	257	257	222	223	223	220	220	225	225
	设备	250	250	-	-	250	-	-	250	-	250	-	250	250	250
	加热处理时间	-	挤出机挤出机	-	-	挤出机	-	-	挤出机	-	挤出机	-	挤出机挤出机挤出机	-	-
	亚烷基二醇种类	s	46	46	-	41	-	-	46	-	45	-	45	45	45
	亚烷基二醇添加量	-	-	-	-	BDO	-	-	BDO	-	-	-	-	BDO	BDO
	排气部压力	质量份	-	-	-	6.0	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	1.0
	低聚物含有率	Pa	大气压	大气压	-	大气压	-	-	大气压	-	大气压	-	大气压	大气压	大气压
	特性粘度	wt%	0.46	0.46	-	0.39	-	-	0.32	-	0.47	-	0.58	0.42	0.42
	重均分子量	dL/g	0.83	0.83	-	0.25	-	-	0.54	-	1.03	-	0.50	0.43	0.54
	酸值	-	15400	15400	-	6800	-	-	12000	-	18300	-	11600	10800	12000
	亚烷基二醇含有率	eq/t	30	30	-	21	-	-	33	-	30	-	75	23	21
	颗粒直径	wt%	0.00	0.00	-	3.01	-	-	0.36	-	0.00	-	0.00	0.43	0.04
	颗粒长度	mm	2.12	2.12	2.23	2.23	1.82	2.25	2.25	2.14	2.01	2.21	1.98	1.97	1.99
	熔点	mm	3.42	3.42	3.54	3.54	3.43	3.56	3.45	3.55	3.54	3.58	3.47	3.42	3.61
	处理温度	°C	225	225	220	214	257	257	220	223	223	220	220	223	223
	处理时间	°C	190	190	190	190	-	230	230	-	190	-	190	240	190
	低聚物含有率	h	21	15	9	15	-	15	21	-	5	-	15	3	15
	特性粘度	wt%	0.31	0.34	0.32	0.18	-	0.36	0.20	0.32	0.43	0.38	0.47	0.37	0.40
	酸值	dL/g	1.21	0.95	0.79	1.30	-	0.75	1.32	0.54	1.08	1.22	0.53	0.90	0.98
	流动长度	eq/t	17	23	20	12	-	17	11	33	20	28	70	60	32
	模具污染的有无	mm	88	103	136	79	-	140	75	165	95	87	168	110	89
	拉伸强度	-	C	C	C	B	-	D	B	C	D	D	D	D	C
	拉伸强度	MPa	58	60	61	57	-	71	68	53	61	61	52	59	62
	拉伸强度	MPa	49	45	50	54	-	60	66	35	49	50	5	12	41
	拉伸强度	%	85	75	81	95	-	85	98	66	80	83	10	20	66