

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年6月14日 (14.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/103575 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 63/183 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/185 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113754

(22) 国际申请日: 2017年11月30日 (30.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611112719.X 2016年12月7日 (07.12.2016) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司(KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 珠海万通化工有限公司(ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市金湾区南水镇南水桥头洋洲酒店320房, Guangdong 519050 (CN)。

(72) 发明人: 王伟伟(WANG, Weiwei); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 袁志敏(YUAN, Zhimin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 蔡彤旻(CAI, Tongmin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong

510663 (CN)。 黄险波(HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 曾祥斌(ZENG, Xiangbin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 苑仁旭(YUAN, Renxu); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 郭志龙(GUO, Zhilong); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 唐美军(TANG, Meijun); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州致信伟盛知识产权代理有限公司(GUANGZHOU WISON I.P. LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区东风东路767号东宝大厦1501-02室, Guangdong 510600 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POLYTERTEREPHTHALATE-CO-SEBACATE RESIN AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed in the invention are a polyterephthalate-co-sebacate resin and a method for preparing same. The resin is prepared by polymerizing a diacid and diols. The diacid comprises, by molar percentage, 45 mol% - 55 mol% of terephthalic acid and 45 mol% - 55 mol% of sebacic acid; the diol is 1,4-butanediol. The polyterephthalate-co-sebacate resin has thermal parameters satisfying the following relation: $\frac{\text{Half width of crystallizing peak}}{(\text{Tmelting point} - \text{Tcrystallizing temperature})} = 0.05 - 0.26$. A film with a thickness of $25 \pm 1 \mu\text{m}$ made from the polyterephthalate-co-sebacate resin has a static friction coefficient of 0.2 to 0.3 and a light transmittance of 90% or more, resulting in a balance between the light transmittance and static friction coefficient of the film by having a low static friction coefficient while maintaining a high light transmittance. The film can be processed successfully without adding an anti-block agent or compatibilizer, and the prepared polyterephthalate-co-sebacate resin demonstrates high transparency and processability.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂及其制备方法, 由二元酸和二元醇聚合而成, 按摩尔百分比计, 所述二元酸由45mol%-55mol%的对苯二甲酸和45mol%-55mol%的癸二酸组成; 所述二元醇为1,4-丁二醇, 所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足如下关系式: $\frac{\text{T结晶峰半峰宽}}{(\text{T熔点}-\text{T结晶温度})} = 0.05-0.26$; 由该聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂在制成 $25 \pm 1\mu\text{m}$ 厚度的薄膜时, 其静摩擦系数为0.2-0.3, 且其透光率为90%以上, 平衡了膜材的透光率与静摩擦系数, 在维持了较高的透光性能的同时也具有较低的静摩擦系数, 无需添加开口剂或相容剂也能顺利加工, 使制备得到的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂表现出良好的透明性和加工性能。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子合成领域，具体涉及一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂是由癸二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物，聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂中含柔性的脂肪链和刚性的芳香链因而具有高韧性和耐高温性，而由于酯键的存在，促使其同时具有生物可降解性，是目前生物降解塑料研究中非常活跃和市场应用最好降解材料之一。

[0003] 但实际使用时发现聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的结晶速度在影响膜材的透明性的同时也会影响膜的加工。结晶速率过慢，刚吹出的膜被卷到卷轴上时它们趋于自粘，而销售和运输大部分环节需要卷到卷轴上，不利于大批量加工；结晶速度过快，膜材的透明性会有所下降。

[0004] 现有技术通常添加开口剂和爽滑剂来改善上述问题，如专利 CN 103627151 B 中添加了 0.5-1% 爽滑剂和 0.5-3% 的开口剂。爽滑剂通常为硬脂酸盐类、有机羧酸酰胺类或蜡类中的一种或多种，其中硬脂酸盐类为：硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸钡，有机羧酸酰胺类为：芥酸酰胺、油酸酰胺、N,N-乙撑双硬脂酰胺，蜡类为：聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、石蜡；开口剂通常使用：二氧化硅、滑石粉、碳酸钙、晶须硅、氧化镁、氢氧化铝或氢氧化镁。上述爽滑剂和开口剂均为非食品添加剂，对于开发食品包装膜材不利。

[0005] 差示扫描量热分析 (DSC) 是最常用的热分析仪器之一, 用于表征聚合物熔融结晶过程, 反应了分子链结构与结晶之间的关系, 分子链结构的变化, 直接决定了 DSC 在升温或降温的过程中熔融或结晶行为。本发明经研究发现, 当聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足特定关系式时, 由于具有特定的分子链的结构及结晶状态, 从而展现出了良好的产品品质, 又具有良好的加工性能。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂, 该树脂的热性能参数满足特定的关系式, 具有较高的透光性能且具有较低的静摩擦系数。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂, 由二元酸和二元醇聚合而成, 按摩尔百分比计, 所述二元酸由 45mol%-55mol%的对苯二甲酸和 45mol%-55 mol%的癸二酸组成; 所述二元醇为 1,4-丁二醇, 其特征在于, 所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足如下关系式:

$T \text{ 结晶峰半峰宽} / (T \text{ 熔点} - T \text{ 结晶温度}) = 0.05 - 0.26$;

其中, T 结晶峰半峰宽为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的半峰宽, T 熔点为 DSC 测试第二次升温曲线上熔融峰的峰值, T 结晶温度为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的峰值。

[0008] T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点-T 结晶温度) 实际反映的是聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的结晶行为。结晶行为与晶体熔融行为和分子链的结构特征具有密切联系。影响 T 结晶峰半峰宽、T 熔点、T 结晶温度的因素有很多, 比如由于原料单体比例的不同, 单体自聚程度的大小, 分子量和分子链序列结构的变化, 分子链段是否均匀及分子链是否规整, 分子链

的缠结或支化程度的高低，分子链内旋转能力的高低，分子链的运动能力，制备工艺过程等诸多因素的影响，从而影响了最终制备得到的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的分子链结构存在较大区别，从而导致其宏观的透光率和静摩擦系数产生变化。

[0009] 本发明通过研究发现，当聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足： T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) =0.05-0.26 时，树脂吹膜时可以平衡透光率与膜材的静摩擦系数，表现出较高的透光率且具有较低的静摩擦系数，无需添加开口剂或相容剂也能顺利加工，保证了产品品质又具有良好的加工性能。膜材的静摩擦系数太大，趋于自粘；静摩擦系数太小，产品过滑不宜加工收卷。当 T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) 低于 0.05 时，由于分子链结构的变化，结晶速率过快，导致其透光率较低，影响产品的品质；当 T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) 高于 0.26 时，由于分子链结构的变化，结晶速率过慢，导致其静摩擦系数较大，不利于加工的顺利进行。优选的，本发明聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足： T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) =0.1-0.21。

[0010] 优选的，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂中的羧基含量为 30 摩尔/吨以下。该羧基含量变多时，聚酯树脂保存或加工时耐水性变差，使产品质量有变差的倾向，羧基含量过低时工艺路线变得复杂，设备投入过高，在经济上不利。

[0011] 优选的，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的熔融指数在 190°C，2.16Kg 砝码的条件测试为 3.0 g/10min -20.0 g/10min。

[0012] 优选的，基于整个聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的总质量，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂中的水含量为 50ppm-800ppm。水含量过少时，工艺路线变得复杂，烘干时间也过长，在经济上不利，且可能对颜色及其它品种产生负面影响。另一方面，水含量过高时，聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂保存时水解，使产品质量有变差的倾向。

[0013] 本发明还提供了上述的一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 在高纯氮气保护下，将计量的对苯二甲酸、1,4-丁二醇、四(2-乙基己基)钛酸酯投入反应釜中升温至 240-250°C，在压力为 0.15-0.3MPa 下反应 2 小时，再加入癸二酸控制温度为 240-250°C，在 10-30KPa 的真空下反应 1-2 小时；

(2) 再将反应釜内压力降至 100Pa 以下，于 230-260°C 反应 2-4 小时，停止搅拌，向反应釜内充入高纯氮气，将树脂从反应釜中压出造粒，即得到树脂。

[0014] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明通过研究发现，本发明的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂热性能参数满足关系式： T 结晶峰半峰宽 / (T 熔点 - T 结晶温度) = 0.05-0.26，由于有效控制了树脂的结晶速率，将聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂在制成 $25 \pm 1 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜时，其静摩擦系数为 0.2-0.3，且其透光率为 90% 以上，平衡了膜材的透光率与静摩擦系数，在维持了较高的透光性能的同时也具有较低的静摩擦系数，无需添加开口剂或相容剂也能顺利加工，使制备得到的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂表现出良好的透明性和加工性能。

具体实施方式

[0015] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明，以下实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

[0016] 聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂 (PBSeT) 的合成：

在高纯氮气保护下，将计量的对苯二甲酸、1,4-丁二醇、四(2-乙基己基)钛酸酯投入反应釜中升温至 240-250°C，在压力为 0.15-0.3MPa 下反应 2 小时，再加入癸二酸控制温为 240-

250°C，在 10-30KPa 的真空下反应 1-2 小时；再将反应釜内压力降至 100Pa 以下，于 230-260°C 反应 2-4 小时，停止搅拌，向反应釜内充入高纯氮气，将树脂从反应釜中压出造粒，即得到聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂。性能结果如表 1 所示。

[0017] 实施例 1：癸二酸的质量为 2616.5g、1,4-丁二醇的质量为 3395.8g、对苯二甲酸的质量为 2024.0g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0018] 实施例 2：癸二酸的质量为 2625.9g、1,4-丁二醇的质量为 3394.7g、对苯二甲酸的质量为 2015.1g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0019] 实施例 3：癸二酸的质量为 2639.9g、1,4-丁二醇的质量为 3393.2g、对苯二甲酸的质量为 2001.6g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0020] 实施例 4：癸二酸的质量为 2611.8g、1,4-丁二醇的质量为 3396.3g、对苯二甲酸的质量为 2028.5g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0021] 实施例 5：癸二酸的质量为 2779.6g、1,4-丁二醇的质量为 3377.9g、对苯二甲酸的质量为 1868.1g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0022] 实施例 6：癸二酸的质量为 2309.0g、1,4-丁二醇的质量为 3429.5g、对苯二甲酸的质量为 2318.1g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0023] 实施例 7：癸二酸的质量为 2607.1g、1,4-丁二醇的质量为 3396.8g、对苯二甲酸的质量为 2033.0g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0024] 实施例 8：癸二酸的质量为 2602.4g、1,4-丁二醇的质量为 3397.3g、对苯二甲酸的质量为 2037.4g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0025] 实施例 9：癸二酸的质量为 2356.7g、1,4-丁二醇的质量为 3424.3g、对苯二甲酸的质量为 2272.5g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0026] 实施例 10：癸二酸的质量为 2361.4g、1,4-丁二醇的质量为 3423.7g、对苯二甲酸的质量为 2267.9g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0027] 对比例 1：在高纯氮气保护下，将计量的癸二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇投入反应釜中，加入四(2-乙基己基)钛酸酯，升温至 200-230℃反应 1-3 小时，抽真空，在 2 小时内将反应釜内压力降至 100Pa 以下，于 230-260℃反应 2-4 小时，停止搅拌，向反应釜内充入高纯氮气，将树脂从反应釜中压出造粒，即得到树脂。

[0028] 其中，癸二酸的质量为 2616.5g、1,4-丁二醇的质量为 3395.8g、对苯二甲酸的质量为 2024.0g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。

[0029] 对比例 2：癸二酸的质量为 2356.7g、1,4-丁二醇的质量为 3424.3g、对苯二甲酸的质量为 2272.5g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。 制备工艺同对比例 1。

[0030] 对比例 3：癸二酸的质量为 2756.4g、1,4-丁二醇的质量为 3380.4g、对苯二甲酸的质量为 1890.2g、四(2-乙基己基)钛酸酯的质量为 6.0g。制备工艺同实施例 1。

[0031] 性能评价方法：

羧基含量的测试方法：按 GB/T14190-2008 中方法 A 规定进行测试。

[0032] 水含量的测试方法：按 GB/T12006.2-2009 中方法 B 规定进行测试。

[0033] 熔融指数测试方法：在 190℃，2.16Kg 砝码的条件测试。

[0034] DSC 测试方法：仪器为德国 NETZSCH 204 F1，扫描温度 0-200℃，升降温速率 10

°C/分钟，升降温两个循环，熔点和结晶温度均采用第二个循环曲线上的数据。

[0035] 透过率测试方法：仪器为上海申光仪器仪表有限公司 WGT-S 透光率/雾度测定仪，将合成树脂制成 $25 \pm 1 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜，采用 GB/T2410-2008 方法进行测试。

[0036] 静摩擦系数测试方法：将合成树脂制成 $25 \pm 1 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜，采用 GB 10006-88 方法进行测试。

[0037] 表 1

	对苯二甲酸 (mol%)	羧基 含量： mol/T	水 含量 ppm	熔融指 数 (g/10min)	T 熔点 (°C)	T 结 晶温 度 (°C)	T 结 晶峰 半峰 宽	T 结晶 峰半峰 宽/ (T 熔点-T 结晶温 度)	透光率 (%)	静摩 擦系 数
实施 例 1	48.5%	15.3	52	3.3	117	35.6	5.7	0.07	90.80%	0.23
实施 例 2	48.3%	16.5	120	3.7	116.5	34.8	4.9	0.06	91.10%	0.22
实施 例 3	48.0%	17.4	210	5.6	115.0	33.5	4.1	0.05	91.00%	0.23
实施 例 4	48.6%	19.8	330	8.4	117.3	35.8	20.4	0.25	93.00%	0.29
实施 例 5	45.0%	20.3	420	4.7	104	29.8	3.8	0.051	90.50%	0.21
实施 例 6	55.0%	22.1	550	10.5	135	88	12.2	0.26	92.70%	0.28
实施 例 7	48.7%	22.5	650	12.3	118.1	36.7	8.1	0.1	92.10%	0.25
实施 例 8	48.8%	29.6	710	9.8	118.5	37.1	12.3	0.15	92.50%	0.26
实施 例 9	54.0%	23.7	780	7.6	134	87.3	7	0.15	92.00%	0.24

实施 例 10	53.9%	28.9	230	19.2	133.5	85.7	10	0.21	92.20%	0.25
对比 例 1	48.5%	19.7	250	13.0	117	35.6	22	0.27	93.20%	0.32
对比 例 2	54.0%	26.8	460	6.7	134	86.2	13.4	0.28	93.10%	0.31
对比 例 3	45.5%	24.9	570	3.2	106	30.4	3.5	0.046	88.6%	0.25

由表 1 结果可以看出，聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足关系式： T 结晶峰半峰宽/ $(T$ 熔点- T 结晶温度) $=0.05-0.26$ 时，由于有效控制了树脂的结晶速率，将聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂在制成 $25\pm 1\mu\text{m}$ 厚度的薄膜时，其静摩擦系数为 $0.2-0.3$ ，且其透光率为 90% 以上，平衡了膜材的透光率与静摩擦系数，表现出良好的透明性和加工性能。对比例 1-2 中，当 T 结晶峰半峰宽/ $(T$ 熔点- T 结晶温度) 高于 0.26 时，虽然膜材表现出较高的透光率，但其静摩擦系数却较高，不利于加工的顺利进行；对比例 3 中，当 T 结晶峰半峰宽/ $(T$ 熔点- T 结晶温度) 低于 0.05 时，膜材表现出较低的静摩擦系数，但其透明性能较差。

权利要求书

1. 一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂，由二元酸和二元醇聚合而成，按摩尔百分比计，所述二元酸由 45mol%-55mol%的对苯二甲酸和 45mol%-55 mol%的癸二酸组成；所述二元醇为 1,4-丁二醇，其特征在于，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足如下关系式：

T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) =0.05-0.26；

其中， T 结晶峰半峰宽为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的半峰宽， T 熔点为 DSC 测试第二次升温曲线上熔融峰的峰值， T 结晶温度为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的峰值。

2. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂，其特征在于，DSC 测试的方法为：仪器为德国 NETZSCH 204 F1，扫描温度 0-200℃，升降温速率 10℃/分钟，升降温两个循环，熔点和结晶温度均采用第二个循环曲线上的数据。

3. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂，其特征在于，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的热性能参数满足如下关系式：

T 结晶峰半峰宽/ (T 熔点- T 结晶温度) =0.1-0.21；

其中， T 结晶峰半峰宽为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的半峰宽， T 熔点为 DSC 测试第二次升温曲线上熔融峰的峰值， T 结晶温度为 DSC 测试第二次降温曲线上结晶峰的峰值。

4. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂，其特征在于，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯中的羧基含量为 30 摩尔/吨以下，羧基含量的测试方法 GB/T14190-2008 中方法 A 规定进行测试。

5. 根据权利要求 1 所述的聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂组合物，其特征在于，所述聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的熔融指数在 190℃，2.16Kg 砝码的条件测试为 3.0 g/10min - 20.0 g/10min。

6. 根据权利要求 1 所述的一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂，其特征在于，基于整个聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的总质量，聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯中的水含量为 50ppm~800ppm，水含量的测试方法按 GB/T12006.2-2009 中方法 B 规定进行测试。

7. 根据权利要求 1-5 任一项所述的一种聚对苯二甲酸酯-共-癸二酸酯树脂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 在高纯氮气保护下，将计量的对苯二甲酸、1,4-丁二醇、四(2-乙基己基)钛酸酯投入反应釜中升温至 240-250℃，在压力为 0.15-0.3MPa 下反应 2 小时，再加入癸二酸控制温为 240-250℃，在 10-30KPa 的真空下反应 1-2 小时；

(2) 再将反应釜内压力降至 100Pa 以下，于 230-260℃反应 2-4 小时，停止搅拌，向反应釜

内充入高纯氮气，将树脂从反应釜中压出造粒，即得到树脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/183 (2006.01) i; C08G 63/185 (2006.01) i; C08G 63/78 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

cnki, cnpat, cntxt, ven: 金发科技股份有限公司 or 珠海万通化工有限公司, 王伟伟 or 袁志敏 or 蔡彤旻 or 黄险波 or 曾祥斌 or 苑仁旭 or 郭志龙 or 唐美军, 对苯二甲酸 or 对苯二酸 or 对酞酸, 癸二酸, 丁二醇, terephthalic w acid?, (sebacic w acid?) or (decanedioic w acid?), butanediol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101142256 A (NOVAMONT S.P.A.), 12 March 2008 (12.03.2008), see embodiment 1	1-7
A	CN 102443149 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.; SHANGHAI KINGFATECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.; ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.), 09 May 2012 (09.05.2012), see entire document	1-7
A	CN 104558549 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION; SINOPEC SHANGHAI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 29 April 2015 (29.04.2015), see entire document	1-7
A	JP 07216107 A (TOYO BOSEKI), 15 August 1995 (15.08.1995), see entire document	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

09 February 2018

Date of mailing of the international search report

27 February 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

HUO, Yanli

Telephone No. (86-10) 62084553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113754

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101142256 A	12 March 2008	ES 2310913 T3 DE 602006001856 D1 EP 1858951 A1 AU 2006224682 A1 WO 2006097355 A8 CA 2601522 C US 8193299 B2 CA 2601183 A1 CA 2601519 C US 8476378 B2 ES 2342192 T5 CN 103087299 B US 2008188593 A1 US 8193300 B2 JP 5011274 B2 DE 602006003078 D1 AT 401374 T EP 1863860 B1 US 2012219740 A1 EP 2163567 A3 WO 2006097353 A1 KR 101216846 B1 US 2009005472 A1 CN 101142256 B JP 2008533256 A US 8193301 B2 HK 1118845 A1 EP 1863861 B1 EP 1858978 A1 CN 103087299 A EP 2163567 A2 EP 1858951 B2 US 2008194770 A1 US 2008214702 A1 WO 2006097354 A1 ES 2316056 T3 CN 101142276 A HK 1118846 A1 EP 1858951 B1 WO 2006097355 A1 DE 602006013287 D1 HK 1118850 A1 AT 509057 T CN 101142276 B IT MI20050452 A1 EP 2287224 A1 WO 2006097356 A1 CN 101283020 B AT 462744 T CN 102443149 B	16 January 2009 28 August 2008 28 November 2007 21 September 2006 26 April 2007 23 July 2013 05 June 2012 21 September 2006 23 July 2013 02 July 2013 11 October 2017 01 April 2015 07 August 2008 05 June 2012 29 August 2012 20 November 2008 15 August 2008 08 October 2008 30 August 2012 28 April 2010 21 September 2006 31 December 2012 01 January 2009 21 December 2011 21 August 2008 05 June 2012 14 September 2012 11 May 2011 28 November 2007 08 May 2013 17 March 2010 14 June 2017 14 August 2008 04 September 2008 21 September 2006 01 April 2009 12 March 2008 19 October 2012 31 March 2010 21 September 2006 12 May 2010 08 March 2013 15 May 2011 04 July 2012 19 September 2006 23 February 2011 21 September 2006 06 March 2013 15 April 2010 10 September 2014
CN 102443149 A	09 May 2012	CN 102443149 B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113754

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104558549 A	29 April 2015	None	
JP 07216107 A	15 August 1995	JP 3379189 B2	17 February 2003
		JP H07216107 A	15 August 1995

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113754

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/185(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08G63/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>cnki, cnpat, cntxt, ven: 金发科技股份有限公司 or 珠海万通化工有限公司, 王伟伟 or 袁志敏 or 蔡彤旻 or 黄险波 or 曾祥斌 or 苑仁旭 or 郭志龙 or 唐美军, 对苯二甲酸 or 对苯二酸 or 对酞酸, 癸二酸, 丁二醇, terephthalic w acid?, (sebacic w acid?) or (decanedioic w acid?), butanediol</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101142256 A (诺瓦蒙特股份公司) 2008年 3月 12日 (2008 - 03 - 12) 参见实施例1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102443149 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司 珠海万通化工有限公司) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 参见全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104558549 A (中国石油化工股份有限公司 中国石化上海石油化工股份有限公司) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 参见全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 07216107 A (TOYO BOSEKI) 1995年 8月 15日 (1995 - 08 - 15) 参见全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101142256 A (诺瓦蒙特股份公司) 2008年 3月 12日 (2008 - 03 - 12) 参见实施例1	1-7	A	CN 102443149 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司 珠海万通化工有限公司) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 参见全文	1-7	A	CN 104558549 A (中国石油化工股份有限公司 中国石化上海石油化工股份有限公司) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 参见全文	1-7	A	JP 07216107 A (TOYO BOSEKI) 1995年 8月 15日 (1995 - 08 - 15) 参见全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 101142256 A (诺瓦蒙特股份公司) 2008年 3月 12日 (2008 - 03 - 12) 参见实施例1	1-7															
A	CN 102443149 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司 珠海万通化工有限公司) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 参见全文	1-7															
A	CN 104558549 A (中国石油化工股份有限公司 中国石化上海石油化工股份有限公司) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 参见全文	1-7															
A	JP 07216107 A (TOYO BOSEKI) 1995年 8月 15日 (1995 - 08 - 15) 参见全文	1-7															
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2018年 2月 9日	2018年 2月 27日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	霍艳丽																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084553																

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113754

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101142256	A	2008年 3月 12日	ES	2310913	T3	2009年 1月 16日
				DE	602006001856	D1	2008年 8月 28日
				EP	1858951	A1	2007年 11月 28日
				AU	2006224682	A1	2006年 9月 21日
				WO	2006097355	A8	2007年 4月 26日
				CA	2601522	C	2013年 7月 23日
				US	8193299	B2	2012年 6月 5日
				CA	2601183	A1	2006年 9月 21日
				CA	2601519	C	2013年 7月 23日
				US	8476378	B2	2013年 7月 2日
				ES	2342192	T5	2017年 10月 11日
				CN	103087299	B	2015年 4月 1日
				US	2008188593	A1	2008年 8月 7日
				US	8193300	B2	2012年 6月 5日
				JP	5011274	B2	2012年 8月 29日
				DE	602006003078	D1	2008年 11月 20日
				AT	401374	T	2008年 8月 15日
				EP	1863860	B1	2008年 10月 8日
				US	2012219740	A1	2012年 8月 30日
				EP	2163567	A3	2010年 4月 28日
				WO	2006097353	A1	2006年 9月 21日
				KR	101216846	B1	2012年 12月 31日
				US	2009005472	A1	2009年 1月 1日
				CN	101142256	B	2011年 12月 21日
				JP	2008533256	A	2008年 8月 21日
				US	8193301	B2	2012年 6月 5日
				HK	1118845	A1	2012年 9月 14日
				EP	1863861	B1	2011年 5月 11日
				EP	1858978	A1	2007年 11月 28日
				CN	103087299	A	2013年 5月 8日
				EP	2163567	A2	2010年 3月 17日
				EP	1858951	B2	2017年 6月 14日
				US	2008194770	A1	2008年 8月 14日
				US	2008214702	A1	2008年 9月 4日
				WO	2006097354	A1	2006年 9月 21日
				ES	2316056	T3	2009年 4月 1日
				CN	101142276	A	2008年 3月 12日
				HK	1118846	A1	2012年 10月 19日
				EP	1858951	B1	2010年 3月 31日
				WO	2006097355	A1	2006年 9月 21日
				DE	602006013287	D1	2010年 5月 12日
				HK	1118850	A1	2013年 3月 8日
				AT	509057	T	2011年 5月 15日
				CN	101142276	B	2012年 7月 4日
				IT	MI20050452	A1	2006年 9月 19日
				EP	2287224	A1	2011年 2月 23日
				WO	2006097356	A1	2006年 9月 21日
				CN	101283020	B	2013年 3月 6日
				AT	462744	T	2010年 4月 15日
CN	102443149	A	2012年 5月 9日	CN	102443149	B	2014年 9月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/113754

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104558549	A	2015年 4月 29日	无			
JP	07216107	A	1995年 8月 15日	JP	3379189	B2	2003年 2月 17日
				JP	H07216107	A	1995年 8月 15日