

(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
2020年5月22日 (22.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/097879 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/84 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/115722
- (22) 国际申请日: 2018年11月15日 (15.11.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 袁丹华 (YUAN, Danhua); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 邢嘉成 (XING, Jiacheng); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 徐云鹏 (XU, Yunpeng); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM); 中国北京市西城
- 区德胜门外大街36号德胜凯旋大厦B座1713室, Beijing 100120 (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, 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)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYESTER POLYOL

(54) 发明名称: 一种聚酯多元醇的制备方法

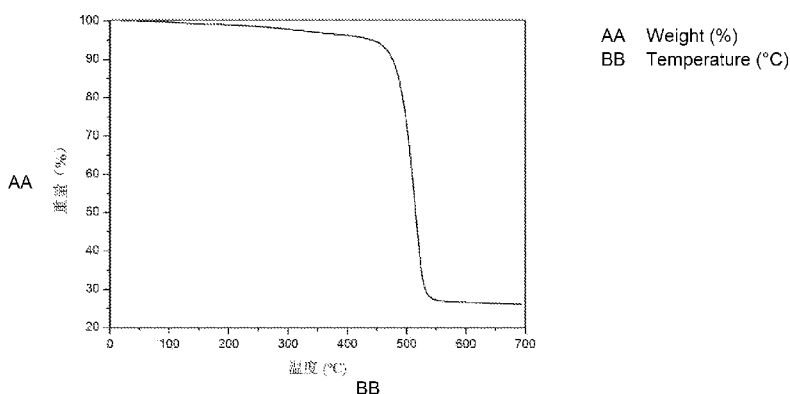


图 1

(57) Abstract: Disclosed by the present application is a method for preparing a polyester polyol, comprising the step of carrying out a transesterification reaction on a raw material containing an inorganic oxyacid ester and a polyol to obtain the polyester polyol. The polyester polyol obtained by the method described in the present application has high heat resistance.

(57) 摘要: 本申请公开了一种聚酯多元醇的制备方法, 包括: 含有无机含氧酸酯和多元醇的原料, 酯交换反应, 获得所述聚酯多元醇。本申请中所述方法得到的聚酯多元醇具有较高的耐热性。



WO 2020/097879 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种聚酯多元醇的制备方法

技术领域

本申请涉及一种聚酯多元醇的制备方法，属于聚合物合成领域。

背景技术

聚酯多元醇是二元有机羧酸、羧酸酐与多元醇缩聚制得，相对分子量一般都小于 4500。其中二元酸有苯二甲酸或苯二甲酸酐或其酯、己二酸、卤代苯二甲酸等，多元醇有乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。聚酯多元醇的种类一般以羧酸分类，通常有以下几种：己二酸系聚酯多元醇、醇酸系聚酯多元醇、己内酯系聚酯多元醇、丙烯酸系聚酯多元醇。聚酯多元醇的生产方法有真空脱水法和高温氮气脱水法。真空脱水法，即在真空条件下以醋酸盐为催化剂，二元酸和二元醇进行缩聚反应，合成一定分子量的聚酯多元醇。高温氮气脱水法是在氮气保护下，高温合成聚酯多元醇。

传统的聚酯多元醇都是以有机酸、酐或有机酸酯为原料得到，耐热性较差，起始分解温度一般都低于 300 °C (CN106660252A; 丙烯海松酸聚酯多元醇的合成及其性质研究[J]. 林产化学与工业,1999,(02):63-67.), 难以在要求高耐热性的领域中应用。

发明内容

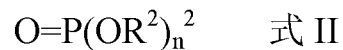
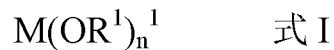
根据本申请的一个方面，提供了一种聚酯多元醇的制备方法，该方法制备得到的聚酯多元醇具有较高的耐热性。

本申请的聚酯多元醇聚合物是以无机含氧酸酯和多元醇为原料进行酯交换反应得到的一种新型的聚酯多元醇聚合物，而传统的聚酯多元醇是以有机酸和多元醇为原料进行脱水酯化反应得到。

所述聚酯多元醇的制备方法，其特征在于，包括：含有无机含氧酸酯和多元醇的原料，酯交换反应，获得所述聚酯多元醇。

可选地，所述无机含氧酸酯选自具有如式 I 所示化学式的化合物、如

式 II 所示化学式的化合物中的至少一种：



其中，M 为金属元素或不包括 P 的非金属元素，R¹，R² 独立地选自 C₁~C₈ 的烷基中的至少一种，n¹=2~8，n²=2~8。

可选地，n¹=2、3、4、5、6、7 或 8。

可选地，n²=3。

可选地，所述 M 包括 B、Si、Ge、P、Al、Ti、Fe、Sn、V、Ga、Zr、Cr、Sb、W 中的至少一种。

可选地，所述 M 选自 B、Si、Ge、P、Al、Ti、Fe、Sn、V、Ga、Zr、Cr、Sb 或 W。

可选地，M 为 B，Si，Ge，P，Al，Ti，Fe，Sn，V，Ga，Zr，Cr，Sb，W 等。

可选地，式 I 中 R¹，R² 独立地选自 C₁~C₄ 的烷基中的至少一种。

可选地，所述无机含氧酸酯包括硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三正己酯、硼酸三异辛酯、硼酸三辛酯、正硅酸甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯、正锆酸乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三正戊酯、磷酸三己酯、三乙醇铝、异丙醇铝、正丁醇铝、叔丁醇铝、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四己酯、钛酸四异辛酯、铁酸四丁酯、锡酸四丁酯、原钒酸丁酯、乙醇镓、锆酸四正丙酯、锆酸四丁酯、铬酸叔丁酯、亚铋酸乙酯、亚铋酸丁酯、乙醇钨、异丙醇钨中的至少一种。

可选地，所述无机含氧酸酯和多元醇的摩尔比满足：

$$\text{无机含氧酸酯} : \text{多元醇} = (0.8 \sim 1.2)n^3/x$$

其中，x 为每摩尔所述无机含氧酸酯中含有的烷氧基的摩尔数；

n³ 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地，所述无机含氧酸酯和多元醇的摩尔比上限选自 0.85n³/x、0.9 n³/x、0.95 n³/x、1 n³/x、1.05 n³/x、1.1 n³/x、1.15 n³/x 或 1.2 n³/x；下限选自 0.8n³/x、0.85 n³/x、0.9 n³/x、0.95 n³/x、1 n³/x、1.05 n³/x、1.1 n³/x 或 1.15 n³/x。其中，x 为每摩尔所述无机含氧酸酯中含有的烷氧基的摩尔数；n³

为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地，所述多元醇中羟基的数量不少于两个。

可选地，所述多元醇包括乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇中的至少一种。

可选地，所述多元醇的通式为 $R^2-(OH)_x$ ，其中 $x \geq 2$ 。

可选地，无机含氧酸酯与多元醇具有如下摩尔配比： $(0.8 \sim 1.2)n/x$ ；

其中， x 为每摩尔所述无机含氧酸酯中含有的烷氧基的摩尔数； n 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

可选地，所述酯交换反应在酯交换催化剂的存在下进行。

可选地，所述酯交换催化剂的加入量为所述无机含氧酸酯的 0.1wt%~5wt%。

可选地，所述酯交换催化剂的加入量为所述无机含氧酸酯的质量百分含量上限选自 0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%、3.5wt%、4.0wt%、4.5wt% 或 5.0wt%；下限选自 0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%、3.5wt%、4.0wt% 或 4.5wt%。

可选地，所述酯交换催化剂选自酸性催化剂、碱性催化剂中的至少一种。

可选地，所述酸性催化剂包括溶于醇的酸、固体酸、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯中的至少一种；

所述碱性催化剂包括溶于醇的碱、固体碱中的至少一种。

可选地，所述溶于醇的酸为易溶于醇的酸。

可选地，所述溶于醇的碱为易溶于醇的碱。

可选地，所述溶于醇的酸包括硫酸、磺酸等。

可选地，所述溶于醇的碱包括 NaOH、KOH、 $NaOCH_3$ 、有机碱等。

可选地，所述酯交换反应催化剂为：碱性催化剂包括易溶于醇的碱（如

NaOH、KOH、NaOCH₃、有机碱等)和各种固体碱催化剂、酸性催化剂包括易溶于醇的酸(如硫酸、磺酸等)和各种固体酸催化剂、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯等,催化剂用量为无机含氧酸酯的0.1wt%~5wt%。

可选地,所述酯交换反应的条件为:在非活性气氛下,80~180°C反应2~10小时。

可选地,所述非活性气氛选自氮气、惰性气体中的至少一种。

可选地,所述非活性气氛为氮气。

可选地,所述酯交换反应在搅拌条件下进行。

可选地,所述反应的温度上限选自85°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、175°C或180°C;下限选自80°C、85°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C或175°C。

可选地,所述反应的时间上限选自3小时、4小时、5小时、6小时、7小时、8小时、9小时或10小时;下限选自2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、7小时、8小时或9小时。

可选地,所述酯交换的转化率介于60%~80%。

可选地,所述酯交换的条件还包括:反应后进行减压蒸馏。

可选地,所述减压蒸馏的条件包括:在真空度为0.01~5KPa的条件下,170~230°C反应0.5~5小时。

可选地,所述减压蒸馏过程中,体系的真空度的上限选自0.02KPa、0.05KPa、0.1KPa、0.5KPa、1KPa、2KPa、3KPa、4KPa、4.5KPa或5KPa;下限选自0.01KPa、0.02KPa、0.05KPa、0.1KPa、0.5KPa、1KPa、2KPa、3KPa、4KPa或4.5KPa。

可选地,所述减压蒸馏过程中,反应的温度上限选自175°C、180°C、190°C、200°C、210°C、220°C、225°C或230°C;下限选自170°C、175°C、180°C、190°C、200°C、210°C、220°C或225°C。

可选地,所述减压蒸馏过程中,反应的时间上限选自0.8小时、1小时、2小时、3小时、4小时、4.5小时或5小时;下限选自0.5小时、0.8小时、1小时、2小时、3小时、4小时或4.5小时。

可选地，所述酯交换反应的转化率大于 90%。

可选地，所述方法包括：

a) 将无机含氧酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂混合，搅拌状态下进行酯交换反应，通入非活性气氛保护，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时；

b) 将步骤 a) 反应后进行减压蒸馏，控制体系真空度在 0.01~5KPa，反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时。

作为一种具体的实施方式，所述方法包括：

1) 将无机含氧酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂在三口烧瓶中混合均匀，搅拌状态下进行酯交换反应，接上蒸馏装置，通氮气保护，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时，酯交换反应的转化率介于 60%~80%；

2) 将步骤 1) 反应后的装置接上水泵或油泵进行减压蒸馏使酯交换反应进行的更完全，控制体系真空度在 0.01~5KPa，反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时，酯交换反应的转化率大于 90%。

可选地，所述聚酯多元醇的起始分解温度高于 300°C。

可选地，所述聚酯多元醇的起始分解温度达到 500°C。

本申请中，“C₁~C₈”等均指基团中所包含的碳原子数。

本申请中，“烷基”是由烷烃化合物分子上失去任意一个氢原子所形成的基团。

本申请中，“起始分解温度”是指通过热重分析，聚酯多元醇出现明显失重峰所在的温度。

本申请能产生的有益效果包括：

1) 本申请采用无机的含氧酸酯和多元醇为原料进行酯交换反应得到一种新型的聚酯多元醇聚合物；

2) 本申请制备的聚酯多元醇聚合物具有较好的耐热性，起始分解温度可以达到 500°C，可以应用在对耐热性要求较高的领域。

附图说明

图 1 为本申请实施例 1 合成的产物的热分析图。

图 2 为本申请实施例 2 合成的产物的热分析图。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明，本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

本申请的实施例中分析方法如下：

利用 TA Instruments 公司生产，型号为 TA Q-600 的热重分析仪进行热重分析。氮气流速为 100ml/min，以 10°C/min 的升温速率升至 700°C。

本申请的实施例中，酯交换反应的转化率通过以下方式进行计算：

根据反应过程中馏出的副产品醇类的摩尔数 n ，确定参与酯交换反应中参与反应的基团数为 n ，反应原料中酯类的摩尔数总和为 m ，则酯交换反应的转化率为： n/xm 。 x 取决于酯类中与中心原子相连的烷氧基的个数。

根据本申请的一种实施方式，所述聚酯多元醇聚合物及其合成方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

a) 将无机含氧酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂在三口烧瓶中混合均匀，搅拌状态下进行酯交换反应，接上蒸馏装置，通氮气保护，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时，酯交换反应的转化率介于 60%~80%。

b) 将步骤 a) 反应后的装置接上水泵或油泵进行减压蒸馏使酯交换反应进行的更完全，控制体系真空度在 0.01~5KPa，反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时，酯交换反应的转化率大于 90%。

可选地，所述步骤 a) 中的无机含氧酸酯的通式为 $M(OR)_n$ ，其中 M 为 B, Si, Ge, P, Al, Ti, Fe, Sn, V, Ga, Zr, Cr, Sb, W 等；R 是碳原子 1-8 的烷基基团；包括硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三正己酯、硼酸三异辛酯、硼酸三辛酯、正硅酸甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯、正锆酸乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三

丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三正戊酯、磷酸三己酯、三乙醇铝、异丙醇铝、正丁醇铝、叔丁醇铝、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四己酯、钛酸四异辛酯、铁酸四丁酯、锡酸四丁酯、原钒酸丁酯、乙醇镓、锆酸四正丙酯、锆酸四丁酯、铬酸叔丁酯、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯、乙醇钨、异丙醇钨等中的一种或任意几种的混合物。

可选地，所述步骤 a) 中的多元醇的通式为 $R-(OH)_x$ ，其中 $x \geq 2$ ；包括乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇等中的一种或任意几种的混合物。

可选地，所述步骤 a) 中无机含氧酸酯与多元醇具有如下摩尔配比：

$$M(OR)_n/R-(OH)_x = (0.8 \sim 1.2)x/n$$

可选地，所述步骤 a) 中使用的酯交换反应催化剂为：碱性催化剂包括易溶于醇的碱（如 NaOH、KOH、 $NaOCH_3$ 、有机碱等）和各种固体碱催化剂、酸性催化剂包括易溶于醇的酸（如硫酸、磺酸等）和各种固体酸催化剂、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯等，催化剂用量为无机含氧酸酯的 0.1wt%~5wt%。

可选地，所述步骤 a) 中反应是在氮气保护条件下进行，反应温度介于 80~180°C，反应时间介于 2~10 小时。

可选地，所述步骤 a) 中酯交换反应的转化率介于 60%~80%。

可选地，所述步骤 b) 是在减压蒸馏条件下进行，控制体系真空度在 0.01~5KPa。

可选地，所述步骤 b) 中反应温度介于 170~230°C，反应时间介于 0.5~5 小时。

可选地，所述步骤 b) 中酯交换反应的转化率大于 90%。

实施例 1

在三口烧瓶中加入 10g 1,3-丙二醇、6.84g 正硅酸乙酯和 5g 正硅酸甲酯，接上蒸馏装置，在搅拌状态下滴加 0.12g 浓硫酸作催化剂，氮气保护

条件下升温至 100℃，反应时间为 6 小时，此过程中有大量的甲醇和乙醇蒸馏出来，酯交换反应的转化率为 75%；然后接上抽真空装置，在减压蒸馏条件下进行反应，控制体系真空度在 1KPa，并升温至 170℃，反应一小时后，停止反应，自然降温至室温后，取出样品，酯交换反应的转化率为 93%。

实施例 2

在三口烧瓶中加入 5g 乙二醇和 8.7g 三乙醇铝，其中三乙醇铝既作为无机含氧酸盐原料使用，同时也作为酯交换催化剂使用，接上蒸馏装置，在搅拌状态、氮气保护条件下升温至 175℃，反应时间为 5 小时，此过程中有大量的乙醇蒸馏出来，酯交换反应的转化率为 73%；然后接上抽真空装置，在减压蒸馏条件下进行反应，控制体系真空度在 0.1KPa，并升温至 210℃，反应一小时后，停止反应，自然降温至室温后，取出样品，酯交换反应的转化率为 92%。

实施例 3

在三口烧瓶中加入 10g 对苯二甲醇和 9.07g 硼酸三丙酯，接上蒸馏装置，在搅拌状态下滴加 0.05g 钛酸四丁酯作催化剂，氮气保护条件下升温至 180℃，反应时间为 6 小时，此过程中有大量的丙醇蒸馏出来，酯交换反应的转化率为 75%；然后接上抽真空装置，在减压蒸馏条件下进行反应，控制体系真空度在 1KPa，并升温至 230℃，反应一小时后，停止反应，自然降温至室温后，取出样品，酯交换反应的转化率为 93%。

实施例 4

具体配料种类、用料及反应条件见下表 1，合成过程中其他操作同实施例 1。

表 1 实施例 4-13 的原料组成、配比和晶化条件

实施例编号	酯交换					减压蒸馏		
	无机含氧酸酯	多元醇	催化剂	反应温度	反应时间	真空度	反应温度	反应时间
4	钛酸四己酯, 0.1mol	一缩二乙二醇, 0.2mol	NaOH, 0.03g	80℃	10 小时	5KPa	180℃	2 小时
5	磷酸三乙酯, 0.2mol	聚乙二醇 200, 0.3mol	Na ₂ CO ₃ , 0.1g	100℃	5 小时	2KPa	200℃	0.5 小时
6	锡酸四丁	三羟甲基丙	磺酸, 0.06g	150℃	2 小时	0.01KPa	175℃	5 小时

	酯, 0.15mol	烷, 0.2mol						
7	乙醇铈, 0.2mol	木糖醇, 0.1mol	锡酸四丁酯, 0.02g	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
8	铁钨四丁酯, 0.1mol	1,4-丁二醇, 0.2mol	亚铈酸乙酯, 0.04g	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
9	原钨酸丁酯, 0.1mol	丙三醇, 0.2mol	亚铈酸丁酯, 0.02g	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
10	乙醇铈, 0.4mol	戊四醇, 0.3mol	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
11	钨酸四正丙酯, 0.2mol	环己二醇, 0.4mol	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
12	钨酸叔丁酯, 0.1mol	同实施例 1, 0.1mol	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1
13	亚铈酸乙酯, 0.4mol	同实施例 1, 0.3mol	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1	同实施例 1

实施例 5 热分析

对实施例 1 至实施例 13 中制备得到的聚酯多元醇进行热分析, 典型的如图 1 和图 2 所示。图 1 对应实施例 1 制备得到的聚酯多元醇的热分析曲线, 从图中可以看出, 实施例 1 中制备得到的聚酯多元醇的起始分解温度为 500°C。

图 2 对应实施例 2 制备得到的聚酯多元醇的热分析曲线, 从图中可以看出, 实施例 2 中制备得到的聚酯多元醇的起始分解温度为 500°C。

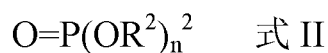
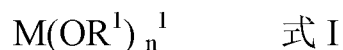
其他实施例中聚酯多元醇的测试结果与上述类似, 聚酯多元醇的起始分解温度高于 300°C。

以上所述, 仅是本申请的几个实施例, 并非对本申请做任何形式的限制, 虽然本申请以较佳实施例揭示如上, 然而并非用以限制本申请, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本申请技术方案的范围, 利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例, 均属于技术方案范围内。

权利要求

1、一种聚酯多元醇的制备方法，其特征在于，包括：含有无机含氧酸酯和多元醇的原料，酯交换反应，获得所述聚酯多元醇。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述无机含氧酸酯选自具有如式 I 所示化学式的化合物、如式 II 所示化学式的化合物中的至少一种：



其中，M 为金属元素或不包括 P 的非金属元素，R¹，R² 独立地选自 C₁~C₈ 的烷基中的至少一种，n¹=2~8，n²=2~8。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述 M 选自 B、Si、Ge、Al、Ti、Fe、Sn、V、Ga、Zr、Cr、Sb 或 W。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述无机含氧酸酯包括硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三正己酯、硼酸三异辛酯、硼酸三辛酯、正硅酸甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯、正锆酸乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三正戊酯、磷酸三己酯、三乙醇铝、异丙醇铝、正丁醇铝、叔丁醇铝、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四己酯、钛酸四异辛酯、铁酸四丁酯、锡酸四丁酯、原钒酸丁酯、乙醇镓、锆酸四正丙酯、锆酸四丁酯、铬酸叔丁酯、亚铈酸乙酯、亚铈酸丁酯、乙醇钨、异丙醇钨中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述无机含氧酸酯和多元醇的摩尔比满足：

$$\text{无机含氧酸酯：多元醇}=(0.8\sim 1.2)n^3/x$$

其中，x 为每摩尔所述无机含氧酸酯中含有的烷氧基的摩尔数；

n³ 为每摩尔所述多元醇中含有的羟基摩尔数。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多元醇中羟基的数量不少于两个。

7、根据权利要求 1 或 6 所述的方法，其特征在于，所述多元醇包括乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇中的至少一种。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酯交换反应在酯交换催化剂的存在下进行。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述酯交换催化剂的加入量为所述无机含氧酸酯的 0.1wt%~5wt%。

10、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述酯交换催化剂选自酸性催化剂、碱性催化剂中的至少一种。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述酸性催化剂包括溶于醇的酸、固体酸、烷氧基铝、苯氧基铝、锡酸四丁酯、烷氧基钛、烷氧基锆、亚锑酸乙酯、亚锑酸丁酯中的至少一种；

所述碱性催化剂包括溶于醇的碱、固体碱中的至少一种。

12、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酯交换反应的条件为：在非活性气氛下，80~180°C 反应 2~10 小时。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述酯交换反应在搅拌条件下进行。

14、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述酯交换的条件还包括：反应后进行减压蒸馏。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述减压蒸馏的条件包括：在真空度为 0.01~5KPa 的条件下，170~230°C 反应 0.5~5 小时。

16、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述方法包括：

a) 将无机含氧酸酯、多元醇与酯交换反应催化剂混合，搅拌状态下进行酯交换反应，通入非活性气氛保护，反应温度介于80~180°C，反应时间介于2~10小时；

b) 将步骤a)反应后进行减压蒸馏，控制体系真空度在0.01~5KPa，反应温度介于170~230°C，反应时间介于0.5~5小时。

17、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述聚酯多元醇的起始分解温度高于300°C。

18、根据权利要求17所述的方法，其特征在于，所述聚酯多元醇的起始分解温度达到500°C。

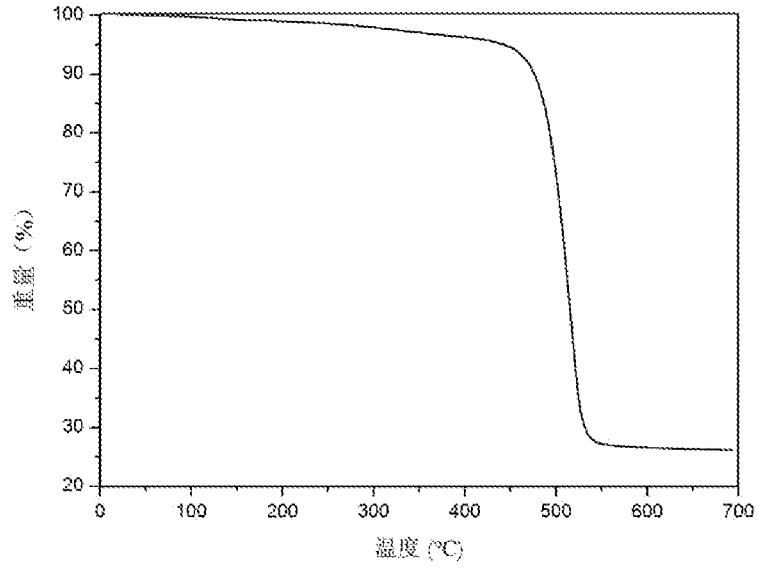


图 1

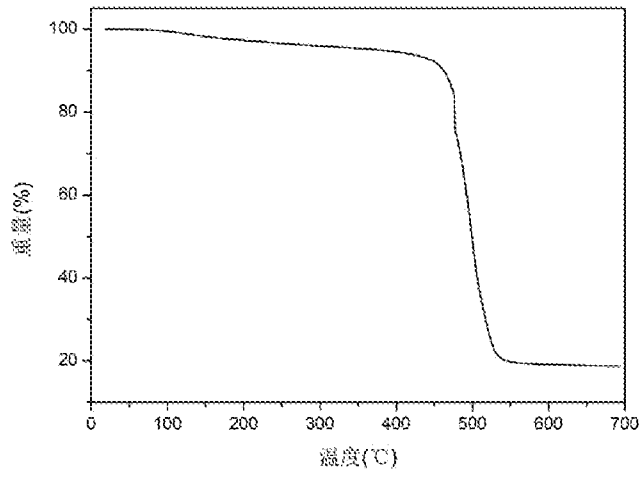


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/115722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 63/84(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 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) VEN; CNABS; CNTXT; CNKI: 聚酯多元醇, 无机含氧酸酯, 酯交换, 硼酸 3w 酯, 硅酸 3w 酯, 磷酸3w 酯, 钛酸 3w 酯, 醇铝, 耐热, 热分解温度, polyester, silicate, borate, phosphate, titanate, aluminum, transesterification, ester, +change, interesterification, heat, decomposition temperature		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101735436 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 June 2010 (2010-06-16) embodiment 1	1-4, 6-8, 17
X	WO 02059178 A1 (MITSUBISHI CHEM CORPORATION et al.) 01 August 2002 (2002-08-01) comparison examples 1-3	1-4, 6-8
X	CN 101747499 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY, PETROCHINA COMPANY LIMITED) 23 June 2010 (2010-06-23) embodiment 1	1-4, 6-8, 17
A	JP 06122756 A (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND et al.) 06 May 1994 (1994-05-06) entire document	1-18
A	GB 2360777 A (COUNCIL SCIENT IND RES et al.) 03 October 2001 (2001-10-03) entire document	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 July 2019		Date of mailing of the international search report 17 July 2019
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/115722

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101735436	A	16 June 2010	None			
WO	02059178	A1	01 August 2002	EP	1281725	A4	06 April 2005
				CN	1271111	C	23 August 2006
				US	2003144459	A1	31 July 2003
				US	2004086733	A1	06 May 2004
				CN	1455793	A	12 November 2003
				EP	1281725	A1	05 February 2003
				AU	2002226728	B2	26 July 2007
				US	6703474	B2	09 March 2004
				US	7048995	B2	23 May 2006
				JP	2002294056	A	09 October 2002
				JP	4715876	B2	06 July 2011
				AU	2002226728	A1	06 August 2002
				KR	844304	B1	07 July 2008
				JP	4251827	B2	08 April 2009
				KR	20020087424	A	22 November 2002
				JP	2003171456	A	20 June 2003
				JP	2007284696	A	01 November 2007
				JP	2008231442	A	02 October 2008
CN	101747499	A	23 June 2010	None			
JP	06122756	A	06 May 1994	JP	H06122756	A	06 May 1994
				JP	3176448	B2	18 June 2001
GB	2360777	A	03 October 2001	GB	2360777	B	15 September 2004
				DE	10015840	A1	18 October 2001

<p>A. 主题的分类 C08G 63/84 (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) C08G</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)) VEN;CNABS;CNTXT;CNKI: 聚酯多元醇, 无机含氧酸酯, 酯交换, 硼酸 3w 酯, 硅酸 3w 酯, 磷酸3w 酯, 钛酸 3w 酯, 醇铝, 耐热, 热分解温度, polyester, silicate, borate, phosphate, titanate, aluminum, transesterification, ester, +change, interesterification, heat, decomposition temperature</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 101735436 A (北京工业大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 实施例1</td> <td>1-4, 6-8, 17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 02059178 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2002年 8月 1日 (2002 - 08 - 01) 比较例1-3</td> <td>1-4, 6-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101747499 A (中国石油天然气股份有限公司 北京化工大学) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 实施例1</td> <td>1-4, 6-8, 17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 06122756 A (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND等) 1994年 5月 6日 (1994 - 05 - 06) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 2360777 A (COUNCIL SCIENT IND RES等) 2001年 10月 3日 (2001 - 10 - 03) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101735436 A (北京工业大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 实施例1	1-4, 6-8, 17	X	WO 02059178 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2002年 8月 1日 (2002 - 08 - 01) 比较例1-3	1-4, 6-8	X	CN 101747499 A (中国石油天然气股份有限公司 北京化工大学) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 实施例1	1-4, 6-8, 17	A	JP 06122756 A (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND等) 1994年 5月 6日 (1994 - 05 - 06) 全文	1-18	A	GB 2360777 A (COUNCIL SCIENT IND RES等) 2001年 10月 3日 (2001 - 10 - 03) 全文	1-18
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 101735436 A (北京工业大学) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 实施例1	1-4, 6-8, 17																		
X	WO 02059178 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2002年 8月 1日 (2002 - 08 - 01) 比较例1-3	1-4, 6-8																		
X	CN 101747499 A (中国石油天然气股份有限公司 北京化工大学) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 实施例1	1-4, 6-8, 17																		
A	JP 06122756 A (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND等) 1994年 5月 6日 (1994 - 05 - 06) 全文	1-18																		
A	GB 2360777 A (COUNCIL SCIENT IND RES等) 2001年 10月 3日 (2001 - 10 - 03) 全文	1-18																		
<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</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理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>																				
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 7月 10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 7月 17日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 吴进高 电话号码 (86-10)62084414</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/115722

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	101735436	A	2010年 6月 16日	无	
WO	02059178	A1	2002年 8月 1日	EP	1281725 A4 2005年 4月 6日
				CN	1271111 C 2006年 8月 23日
				US	2003144459 A1 2003年 7月 31日
				US	2004086733 A1 2004年 5月 6日
				CN	1455793 A 2003年 11月 12日
				EP	1281725 A1 2003年 2月 5日
				AU	2002226728 B2 2007年 7月 26日
				US	6703474 B2 2004年 3月 9日
				US	7048995 B2 2006年 5月 23日
				JP	2002294056 A 2002年 10月 9日
				JP	4715876 B2 2011年 7月 6日
				AU	2002226728 A1 2002年 8月 6日
				KR	844304 B1 2008年 7月 7日
				JP	4251827 B2 2009年 4月 8日
				KR	20020087424 A 2002年 11月 22日
				JP	2003171456 A 2003年 6月 20日
				JP	2007284696 A 2007年 11月 1日
				JP	2008231442 A 2008年 10月 2日
CN	101747499	A	2010年 6月 23日	无	
JP	06122756	A	1994年 5月 6日	JP	H06122756 A 1994年 5月 6日
				JP	3176448 B2 2001年 6月 18日
GB	2360777	A	2001年 10月 3日	GB	2360777 B 2004年 9月 15日
				DE	10015840 A1 2001年 10月 18日