

(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
2016 年 5 月 6 日 (06.05.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/066071 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 69/675 (2006.01) B01J 27/188 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) B01J 27/22 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/092839
- (22) 国际申请日: 2015 年 10 月 26 日 (26.10.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410592933.4 2014 年 10 月 28 日 (28.10.2014) CN
- (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: 王爱琴 (WANG, Aiqin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐刚 (XU, Gang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张涛 (ZHANG, Tao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 郑明远 (ZHENG, Mingyuan); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 庞纪峰 (PANG, Jifeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王华 (WANG, Hua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GLYCOLATE FROM CARBOHYDRATE

(54) 发明名称: 一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing glycolate from carbohydrate including cellulose, starch, hemicelluloses, sucrose, glucose, fructose, fructosan, xylose, soluble xylooligosaccharide, and natural wood fiber raw materials containing the carbohydrate compositions. The method uses carbohydrate or natural wood fiber raw materials containing carbohydrate compositions as reaction materials, and uses one or more than two of tungsten oxides, tungsten sulfides, tungsten chlorides, tungsten carbides, tungsten hydroxides, tungsten bronze, tungstic acid, tungstate, metatungstic acid, metatungstate, ammonium paratungstate, paratungstate, peroxotungstic acid, peroxotungstate, tungsten heteropoly acid, heteropoly tungstate as a catalyst. Through a catalytic conversion process in a 100-400°C alcoholic solution, the method achieves high selectivity of the carbohydrate, and prepares the glycolate with high yield. The reaction provided in the present invention has the following significant advantages: the raw materials are renewable resources and the atom economy is high.

(57) 摘要: 本发明提供了一种碳水化物, 包括纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖、以及含有上述碳水化物成分的天然木质纤维原材料制乙醇酸酯的方法。该方法以碳水化物或含有碳水化物成分的天然木质纤维原材料为反应原料, 以钨的氧化物, 钨的硫化物, 钨的氯化物, 钨的碳化物, 钨的氢氧化物, 钨青铜, 钨酸, 含钨酸盐, 偏钨酸, 偏钨酸盐, 仲钨酸, 仲钨酸盐, 过氧钨酸, 过氧钨酸盐, 含钨杂多酸, 含钨杂多酸盐中的一种或两种以上为催化剂, 在 100-400°C 醇溶剂中经过一步催化转化过程, 实现碳水化物高选择性, 高收率制备乙醇酸酯。本发明所提供的反应具有原料为可再生资源, 原子经济性高的显著优点。

WO 2016/066071 A1

一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法

技术领域

5 本发明涉及乙醇酸酯的制备方法，具体地说是碳水化合物在醇溶液中经过含钨催化剂一步催化制乙醇酸酯的方法。

背景技术

乙醇酸酯广泛应用于化工、医药、农药、饲料、香料及染料等许多领域，是作为有机合成和药物合成的重要中间体，同时也是重要的化工中间体。乙醇酸酯作为化工中间
10 体有以下用途：加氢还原制乙二醇，水解制乙醇酸，可用于生产聚酯纤维及用作清洗剂；羰化制丙二酸酯；氨解制甘氨酸；氧化脱氢制乙醛酸酯，进而生产乙醛酸，可用于生产香兰素、口服青霉素及尿囊素等，从而形成以乙醇酸酯为中心的下游产品分支，具有广阔的应用前景。

目前乙醇酸酯的工业生产主要采用氯乙酸与氢氧化钠反应再酯化等一系列过程【文献 1：王保伟，乙醇酸甲酯的合成及应用，天然气化工 2005, 4(30):64-68】，该方法对环境的危害较大，对生产条件的要求较为苛刻。美国 Texaco 公司 Yeakey 等人采用 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ (甲缩醛) 和 HCOOH 为原料，在一种有机过氧化物存在的情况下，并于非酸性条件下制备乙醇酸酯，但反应需分段进行，且产物分离困难【文献 2：Production of Alkyl glycolates, Patent No. US 4602102】。另外还有乙二醛甲醇一步法【文献 3：羟基乙酸酯的制造方法, Patent No. JP 08-104665】，甲酸甲酯与甲醛 (或聚甲醛等) 偶联法等【文献 4：杞卫东，乙醇酸甲酯偶联反应的研究进展，云南化工，2002, 29 (4):33-35】。在这些方法中，乙二醛有剧毒，强烈刺激皮肤黏膜，且价格昂贵，不利于工业生产，而偶联法需要用到多聚甲醛和固体强酸，成本较高。目前较新颖的方法是 C1 合成路线，由合成气合成草酸酯，通过控制加氢过程制备乙醇酸酯【文献 5：Catalyst
15 for hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate, comprises copper as active component, auxiliary active component and aluminum as structural carrier, in specified weight ratio, patent No. CN103801303-A；文献 6：张旭，草酸二乙酯气相加氢催化剂助剂的研究[D]，天津大学，2008】，但容易过度加氢到乙二醇导致选择性降低。

上述方法除了各自缺点外还有个共同的弊端，即原料均来自于石化资源。而利用可再生生物质资源制备乙醇酸酯，可以减少人类对化石资源的依赖，有利于实现环境友好和经济可持续发展。多羟基化合物，包括纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖在自然界中广泛存在。随着农业技术的发展，其产量日益增长。发展碳水化合物制备乙醇酸酯不仅能部分降低对石油资源的依赖，同时有
20 助于实现农产品深加工制高附加值化学品。从目前文献的调研结果看，尚未有任何报道是以碳水化合物为原料高效、高选择性地催化降解制取乙醇酸酯。

发明内容

40 本发明的目的在于提供一种催化转化的方法，利用该方法可使碳水化合物（包括纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖、以及含有上述碳水化合物的天然木质纤维原材料）经过逆羟醛缩合和酯化反应，一锅法高收率、高选择性地制备乙醇酸酯。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：以碳水化合物，包括纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖、以及含有上述碳水

化合物的天然木质纤维原材料为反应原料，以醇为溶剂，在密闭高压反应釜内进行催化反应，催化剂为钨的氧化物，钨的硫化物，钨的氯化物，钨的碳化物，钨的氢氧化物，钨青铜，钨酸，含钨酸盐，偏钨酸，偏钨酸盐，仲钨酸，仲钨酸盐，过氧钨酸，过氧钨酸盐，含钨杂多酸，含钨杂多酸盐中的一种或两种以上；

- 5 钨酸盐、偏钨酸盐、仲钨酸盐、过氧钨酸盐和含钨杂多酸盐的阳离子为锂、钠、钾、镁、钙离子及铵根离子中的一种或两种以上，含钨杂多酸盐的阴离子为磷钨酸根离子、硅钨酸根离子中的一种或两种以上。

在反应釜内搅拌反应，反应温度 100-400℃，反应时间不少于 0.5 分钟；在使用过程中，催化剂中活性组分钨金属的量为反应原料碳水化合物质量的 0.05-50%。

- 10 所述反应醇溶剂为甲醇，乙醇，正丙醇，2-丙醇中的一种或两种以上。反应原料碳水化合物与醇的用量以反应条件下反应物料部分或完全为液态即可，在此条件下进行搅拌，可以使反应物受热均匀，避免局部温度过高引起原料烧焦现象发生。较佳的反应条件下反应原料碳水化合物与醇的质量比为 1:200-1:1，优选 1:100-1:10。

本发明具有如下优点：

- 15 1. 以碳水化合物（包括纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖、以及含有上述碳水化合物的天然木质纤维原材料）为反应原料制备乙醇酸酯，相对于现有的乙醇酸酯工业合成路线中的原料，具有原料资源可再生无污染的优点，符合可持续发展的要求。
2. 所使用的钨基催化剂简单易得，分离方便，且具有良好的催化循环性能，具有很好的工业应用前景。
- 20 3. 本发明实现碳水化合物高选择性，高收率制备乙醇酸酯。

具体实施方式

- 25 下面通过具体实施例对本发明进行详细说明，但这些实施例并不对本发明的内容构成限制。

实施例 1

$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的制备

- 分别把 2.5 g CS_2CO_3 和 18.12g 预处理得到的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液， $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CS_2CO_3 溶液以 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率在室温下滴加到 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中。滴加完毕，继续搅拌 0.5 h 后，于室温下静置 20 h。然后在 323 K 下缓慢蒸发水分，得白色固体，然后在 110℃ 左右烘干，用前在 300℃ 焙烧 2 h，比表面积为 $108\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。
- 30

实施例 2

- $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ 的制备：称 50g 活性炭（AC），250mL 33wt% HNO_3 ，置于 500mL 三口烧瓶中，80℃ 水浴处理 24h，洗涤至中性，120℃ 烘干 24h。将 1 g 预处理过的 AC 倒入含 0.588 g 偏钨酸铵的水溶液中，经 120℃ 烘箱干燥后，将此催化剂前体于氢气中进行程序升温还原，具体反应过程为：由室温以 $8.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 550℃，然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900℃ 并保持 1 h，氢气流速为 120 mL/min。所制备的催化剂中 W 的理论担载量为 30wt%。
- 35

- 40 实施例 3

$\text{W}_2\text{C}/\text{CMK-3}$ 的制备：制备过程类似于实施例 2，不同之处在于 AC 载体替换为 CMK-3。CMK-3 制备过程为：取 1.25 g 蔗糖溶于 5 g 去离子水中，加入 0.14 g 浓硫酸，在得到的混合溶液加入 1 g SBA-15，室温下浸渍 6 h 后分别在 100℃ 和 160℃ 下干燥 6 h。将得到的灰褐色粉末再次浸渍在由 0.8 g 蔗糖、0.09 g 浓硫酸和 5 g 去离子水组成的溶

液中，重复干燥步骤。转入管式炉中于氮气气氛下 900℃恒温 6 h，使蔗糖完全炭化。向得到的黑色粉末中加入 50 ml 4 wt% 氢氟酸，室温下搅拌 2 h、过滤/洗涤，此过程重复三次以彻底去除二氧化硅，最后于 120 °C 烘箱中过夜干燥，得到有序介孔炭 CMK-3。

实施例 4

- 5 催化转化实验：将 0.5 g 碳水化合物，0.2 g 催化剂，和 50 ml 甲醇加入到 100 ml 反应釜中，以 800 转/min 的速度进行搅拌，同时升温到 260℃，反应 2 h。反应结束后，降至室温、离心分离液体产物与催化剂，液体产物采用气相色谱分析。产物的收率为（产物中来自碳水化合物的碳摩尔数）/（碳水化合物中碳总摩尔数）×100%，其中仅对目标产物乙醇酸甲酯，乳酸甲酯，2 羟基丁酸甲酯，乙酰丙酸甲酯进行计算，其它液体产物包括乙酸甲酯，甲酸甲酯，1, 1, 2-3 甲氧基乙烷，2 甲氧基乙醇，甲基葡萄糖苷以及
- 10 气体产物（CO, CO₂, CH₄ 等）未计算其收率。

实施例 5

- 替换催化剂的种类，反应条件同实施例 4，比较各类含钨催化剂 H₂WO₄，WO₃，Na₂WO₄，AMT，W₂C/CMK-3，H₃O₄₀PW₁₂，H₃O₄₀SiW₁₂，CS_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 催化下纤维素的催化转化结果，见表
- 15 1。

表 1 各种催化剂上纤维素催化转化性能的比较

催化剂	转化率%	收率%			
		乙醇酸甲酯	乳酸甲酯	2 羟基丁酸甲酯	乙酰丙酸甲酯
H ₂ WO ₄	100	48.7	16.1	6.5	1.6
WO ₃	47	31.3	3.7	1.8	0.5
Na ₂ WO ₄	58	36.5	2.8	1.6	0.4
AMT	53	32.6	5.0	2.3	9.6
W ₂ C/AC	61	35.6	10.8	1.5	1.4
W ₂ C/CMK-3	65	57.8	12.2	1.1	1.1
H ₃ O ₄₀ PW ₁₂	100	22.0	3.8	8.8	31.3
H ₃ O ₄₀ SiW ₁₂	100	28.8	4.9	12.4	43.9
CS _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	100	30.8	2.5	3.7	24.9

如表所示，纤维素能够在本发明中所涉及的各种含钨催化剂上高收率地转化为乙醇酸甲酯，其中，H₂WO₄上的收率可以达到 38.7%。

实施例 6

- 20 替换溶剂种类，反应条件同实施例 4，比较甲醇，乙醇，正丙醇体系中纤维素催化转化结果，见表 2。

表 2 各种醇溶剂中纤维素催化转化性能的比较

溶剂	转化率%	收率%			
		乙醇酸酯	乳酸酯	2 羟基丁酸酯	乙酰丙酸酯
甲醇	100	48.7	16.1	6.5	1.6
乙醇	85	30.4	2.4	0.8	0.7
正丙醇	49	25.5	1.3	0.4	0.2

如表所示，纤维素能在本发明所涉及的各类醇溶剂中有效转化为乙醇酸酯。

实施例 7

- 25 替换碳水化合物种类，反应条件同实施例 4，比较纤维素，纤维二糖，葡萄糖，淀粉的催化转化结果，见表 3。

表 3 各种碳水化合物催化转化性能的比较

反应物	转化率%	收率%			
		乙醇酸甲酯	乳酸甲酯	2 羟基丁酸甲酯	乙酰丙酸甲酯
纤维素	100	48.7	16.1	6.5	1.6
纤维二糖	100	39.5	1.0	4.2	0
葡萄糖	100	37.2	1.2	3.3	0
淀粉	100	38.7	0.9	3.6	0
菊芋	100	24.3	0.6	3.1	0
秸秆	87	32.1	0.4	2.6	1.2
芒草	91	29.3	0.3	2.2	1.5
木薯	95	39.8	0.7	2.7	1.1
甘蔗渣	84	30.9	0.8	2.0	0.7

如表所示,各种碳水化合物均能够在本发明所涉及的含钨催化体系中有效的转化为乙醇酸甲酯。该体系具有比较广泛的应用领域。

实施例 8

不同反应温度下 H_2WO_4 催化剂上纤维素催化转化性能的比较。见表 4, 除反应温度不同外, 反应条件同实施例 4。

表 4 不同反应温度下 H_2WO_4 催化剂上纤维素催化转化性能的比较

温度 $^{\circ}C$	转化率%	收率%			
		乙醇酸甲酯	乳酸甲酯	2 羟基丁酸甲酯	乙酰丙酸甲酯
140	27	17	4.3	2.1	1.2
180	55	27.1	7.1	5.2	1.8
220	87	35.4	11.7	6.0	1.8
240	98	48.7	16.1	6.5	1.6
260	100	43.8	16.2	5.0	1.2
280	100	31.2	12.7	6.9	3.0

从表中可以看出,在一定的温度范围内,用 H_2WO_4 催化纤维素均有优良的乙醇酸甲酯收率, 较佳温度是 220-260 $^{\circ}C$ 。

实施例 9

不同反应时间下 H_2WO_4 催化剂上纤维素催化转化性能的比较。见表 5, 除反应时间不同外, 反应条件同实施例 4。

表 5 不同反应时间下 H_2WO_4 催化剂上纤维素催化转化性能的比较

时间	转化率%	收率%			
		乙醇酸甲酯	乳酸甲酯	2 羟基丁酸甲酯	乙酰丙酸甲酯
10min	52	28.6	7.1	0.4	3.1
1 h	82	37.3	13.5	1.0	5.2
2 h	98	48.7	15.1	1.5	8.3
3 h	100	46.5	14.4	0.9	5.6
5 h	100	38.4	12.8	0.7	3.7
10 h	100	30.1	10.3	0.5	2.8

从表中可以看出,在一定的的时间范围内,用 H_2WO_4 催化纤维素均有优良的乙醇酸甲酯收率, 较佳时间是 1-5h。

权利要求书

1. 一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法，其特征在于：以碳水化合物为反应原料，以醇为溶剂，以含钨化合物为催化剂在密闭高压反应釜内进行催化反应，得到产物乙醇酸酯。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述碳水化合物为纤维素、淀粉、半纤维素、蔗糖、葡萄糖、果糖、果聚糖、木糖、可溶性低聚木糖、以及含有上述碳水化合物成分的天然木质纤维原材料中的一种或两种以上。

3. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述天然木质纤维原材料为稻秆、麦秆、麻秆、苇秆、高粱秆，甘蔗渣，锯末，芒草，柳枝稷，芦竹，菊芋中的一种或两种以上；可溶性低聚木糖为木二糖、木三糖、木四糖中的一种或两种以上。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述醇溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇中的一种或两种以上。

5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述产物乙醇酸酯为乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丙酯、乙醇酸异丙酯中的一种或两种以上。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述含钨化合物为钨的氧化物，钨的硫化物，钨的氯化物，钨的碳化物，钨的氢氧化物，钨青铜，钨酸，钨酸盐，偏钨酸，偏钨酸盐，仲钨酸，仲钨酸盐，过氧钨酸，过氧钨酸盐，含钨杂多酸，含钨杂多酸盐中的一种或两种以上。

7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应温度为 100-400℃，优选的反应温度为 180-300℃，反应时间不少于 0.5 分钟，优选反应时间为 1h-5h。

8. 按照权利要求 1、2、4、6 或 7 所述的方法，其特征在于：所述碳水化合物与醇的质量比为 1:200-1:1，优选 1:100-1:10；催化剂中活性组分钨金属的量为反应原料碳水化合物质量的 0.05-50%，优选 5-15%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/092839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 69/675 (2006.01) i; C07C 67/08 (2006.01) i; B01J 27/188 (2006.01) i; B01J 27/22 (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)

C07C 69; C07C 67; B01J 27

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)

CPRS, CNKI, EPO, WPI, VEN: glycolate ester, glycolatesalkyl, W, cellulose, esterif+, dailian inst. of che., wang aiqin (in Chinese word)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1752066 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 29 March 2006 (29.03.2006) claim 1	1-8
A	US 4602102 A (TEXACO INC.) 22 July 1986 (22.07.1986) the whole document	1-8
A	US 4824997 A (MONSANTO CO.) 25 April 1989 (25.04.1989) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 December 2015	Date of mailing of the international search report 5 January 2016
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 ZHANG, Jing Telephone No. (86-10) 62084584

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/092839

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1752066 A	29 March 2006	CN 100408544 C	06 August 2008
US 4602102 A	22 July 1986	None	
US 4824997 A	25 April 1989	DE 68913314 T2	11 August 1994
		ES 2011219 T3	16 December 1994
		EP 0326538 A3	19 September 1990
		JPH 0667875 B2	31 August 1994
		EP 0326538 A2	02 August 1989
		CA 1321208 C	10 August 1993
		DE 68913314 D1	07 April 1994
		EP 0326538 B1	02 March 1994
		JPH 01246243 A	02 October 1989

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/092839

A. 主题的分类

C07C 69/675(2006.01)i; C07C 67/08(2006.01)i; B01J 27/188(2006.01)i; B01J 27/22(2006.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C69; C07C67; B01J27

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CPRS, CNKI, EPO, WPI, VEN: 乙醇酸酯, 钨, 纤维素, 酯化, 中国科学院大连化学物理研究所, 王爱琴, glycolate ester, glycolatesalkyl, W, cellulose, esterif+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1752066 A (上海大学) 2006年 3月 29日 (2006 - 03 - 29) 权利要求1	1-8
A	US 4602102 A (TEXACO INC) 1986年 7月 22日 (1986 - 07 - 22) 全文	1-8
A	US 4824997 A (MONSANTO CO) 1989年 4月 25日 (1989 - 04 - 25) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 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

国际检索实际完成的日期

2015年 12月 11日

国际检索报告邮寄日期

2016年 1月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

授权官员

张靖

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084584

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/092839

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	1752066	A	2006年 3月 29日	CN	100408544	C	2008年 8月 6日
US	4602102	A	1986年 7月 22日	无			
US	4824997	A	1989年 4月 25日	DE	68913314	T2	1994年 8月 11日
				ES	2011219	T3	1994年 12月 16日
				EP	0326538	A3	1990年 9月 19日
				JP	H0667875	B2	1994年 8月 31日
				EP	0326538	A2	1989年 8月 2日
				CA	1321208	C	1993年 8月 10日
				DE	68913314	D1	1994年 4月 7日
				EP	0326538	B1	1994年 3月 2日
				JP	H01246243	A	1989年 10月 2日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)