

(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 1 月 28 日 (28.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/011939 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/16 (2006.01) C08G 63/85 (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/084742
- (22) 国际申请日: 2015 年 7 月 22 日 (22.07.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410349247.4 2014 年 7 月 22 日 (22.07.2014) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 李弘 (LI, Hong); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张全兴 (ZHANG, Quanxing); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 成娜 (CHENG, Na); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张天荣 (ZHANG, Tianrong); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 江伟 (JIANG, Wei); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 潘丙才 (PAN, Bingcai); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三高永信知识产权代理有限公司 (BEIJING SAN GAO YONG XIN INTELLECTU-

AL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区学院路蓟门里和景园 A 座 1 单元 102 室, Beijing 100088 (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: PROCESS METHOD FOR SYNTHESIZING POLY(BUTYLENE SUCCINATE-CO-BUTYLENE ADIPATE) CATALYZED BY BIOMASS CREATININE

(54) 发明名称: 生物质肌酐催化法合成聚(丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯)的工艺方法

(57) Abstract: A process method for synthesizing poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) using biomass creatinine as the primary catalyst. The method uses succinic acid, adipic acid and 1,4-butylene glycol as the raw materials, and adopts the effective complex catalyst system consisting of biomass bionic organic guanidine creatinine compounds (the primary catalyst) and ortho titanate esters (the cocatalyst). The present invention has the following characters: the catalytic efficiency of the two-component catalyst system is high, and the amount of catalysts used is less and is only one ten-thousandth to one ten-millionth of the starting monomer added, and thus greatly reduces the residue of catalysts in the PBSA polymer, improves the heat stability of the materials, broadens the application range thereof in the fields of food, medicine and agriculture, and reduces the production cost.

(57) 摘要: 一种以生物质肌酐为主催化剂合成聚(丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯)(PBSA)的工艺方法, 该方法以丁二酸, 己二酸, 1,4-丁二醇为原料, 采用生物质仿生有机胍肌酐类化合物(主催化剂)和原钛酸酯(助催化剂)组成的高效复合催化剂体系。本发明特点: 该双组份催化体系催化效率高、催化剂用量少, 仅为所加原料单体的万分之一到千万分之一, 从而大大降低了 PBSA 聚合物中催化剂的残留, 提高了材料的热稳定性, 拓宽了其在食品、医药、农业等领域的应用范围, 降低了生产成本。

WO 2016/011939 A1

生物质肌酐催化法合成聚（丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯）的工艺方法

技术领域

本发明属于生物可降解高分子材料制造领域，特别涉及采用生物质仿生有机胍催化剂体系合成生物降解性 PBSA 的新型工艺方法。具体地说，是采用一种生物质仿生有机胍肌酐类化合物（主催化剂）及原钛酸酯（助催化剂）的高效复合催化体系，通过脱水寡聚和脱醇酯交换反应工艺路线，制备生物可降解聚（丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯）（PBSA）的方法。

背景技术

近年来，由于不可降解石油基塑料引起的“白色污染”问题日益受到世界范围的关注。因此，基于环境可降解的各种环境友好材料的研究和应用得到了广泛的重视。

PBSA 是一种脂肪族聚酯，在微生物的作用及天然环境下最终降解成为二氧化碳和水等物质。由于 PBSA 具有良好的热机械性能，可用于制作各种日用包装塑料制品、农用塑料制品及生物医用材料等。

目前 PBSA 的合成主要采用原钛酸四丁酯为催化剂，催化剂用量大（0.05 Mol %），而且产品色泽欠佳，并且重金属催化剂会污染产品、影响材料热性能（Panayiotou, C, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 367-376）。本发明采用双组份催化体系催化效率高、催化剂用量少，仅为所加原料单体的万分之一到千万分之一，从而大大降低了 PBSA 聚合物中催化剂的残留，提高了材料的热稳定性，拓宽了其在食品、医药、农业等领域的应用范围。

发明内容

本发明目的是解决现有技术存在重金属催化剂污染产品及影响材料热性能等问题，提供一种生物质肌酐催化法合成聚（丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯）的工艺方法。

本发明提供的生物质肌酐催化法合成聚（丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯）的工艺方法，以丁二酸，己二酸，1,4-丁二醇为原料，采用高效复合催化剂生物质仿生有机胍肌酐类化合物（主催化剂）及原钛酸酯体系，首先通过脱水缩聚反应得到 PBSA 的寡聚物(4000-6000)，然后通过脱醇酯交换反应得到 PBSA 共聚物。本发明催化合成 PBSA

的工艺具体包括以下步骤：

第 1 步、脱水缩聚反应：将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.2:0.8 - 0.8:0.2，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.05: 1.0 - 1.5: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 170-200℃，常压条件下，脱水反应 1-3 小时，得到重均分子量为 4000-6000Da 的 PBSA 寡聚物；

第 2 步、脱醇酯交换反应：将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化剂物质仿生有机胍肌酐类化合物及原钛酸酯（摩尔比例 1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的万分之一到千万分之一，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 0.5-2h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 200-240℃，反应 10-20h，得到分子量 10 万以上的 PBSA 共聚物。

所述的物质仿生有机胍肌酐类化合物作为主催化剂，包括肌酐、肌酐盐酸盐、肌酐醋酸盐、肌酐乳酸盐、肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐中的一种或多种。

所述的原钛酸酯类化合物作为助催化剂，包括原钛酸四乙酯 TEOP、原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT、原钛酸四丁酯 TBOT、原钛酸四叔丁酯 Ti-BOT 中的一种或多种。

本发明的优点和有益效果：

1. 所用高效复合催化体系主催化剂为无毒无金属的物质仿生有机胍肌酐类化合物，避免了使用重金属类催化剂合成的共聚物金属残留污染聚合物及降低材料热性能等问题。

2. 所用复合催化剂催化效率高，所用催化剂含量少，为所加原料的万分之一到千万分之一，大大降低了 PBSA 共聚物中催化剂的残留，提高了材料的耐热性，扩大了 PBSA 在食品、医药用材料方面的应用。

具体实施方式：

实施例 1：

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.2:0.8，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为

1.05: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 170℃，常压条件下，脱水反应 3 小时，得到重均分子量为 4000Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐，助催化剂为原钛酸四乙酯 TEOP，二者的摩尔比例为 1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的万分之一，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 0.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 200℃，反应 20h，得到分子量为 11.5 万的 PBSA 共聚物。

实施例 2:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.4:0.6，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.1: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 180℃，常压条件下，脱水反应 2 小时，得到重均分子量为 4500Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐盐酸盐，助催化剂为原钛酸四乙酯 TEOP，二者的摩尔比例为 1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的十万分之五，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 210℃，反应 15h，得到分子量为 10.3 万的 PBSA 共聚物。

实施例 3:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.5:0.5，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.2: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 190℃，常压条件下，脱水反应 1 小时，得到重均分子量为 5000Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐醋酸盐，助催化剂为原钛酸四丙酯 PPOP，二者的摩尔比例为 1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的十万分之一，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度

220℃,, 反应 15h, 得到分子量为 12.8 万的 PBSA 共聚物。

实施例 4:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中, 所述的丁二酸: 己二酸的摩尔比例为 0.6:0.4, 其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.3: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃, 搅拌至原料充分互溶, 然后保持反应釜温度 200℃, 常压条件下, 脱水反应 2 小时, 得到重均分子量为 5500Da 的 PBSA 寡聚物;

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃, 加入复合催化体系(主催化剂为肌酐乳酸盐, 助催化剂为原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT, 二者的摩尔比例为 1:1), 催化剂投加总量为原料总质量分数的百万分之五, 在惰性气体氛围下, 搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后, 在 2h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下, 然后升高温度至反应温度 230℃,, 反应 20h, 得到分子量为 12.6 万的 PBSA 共聚物。

实施例 5:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中, 所述的丁二酸: 己二酸的摩尔比例为 0.8:0.2, 其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.4: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃, 搅拌至原料充分互溶, 然后保持反应釜温度 190℃, 常压条件下, 脱水反应 1 小时, 得到重均分子量为 5000Da 的 PBSA 寡聚物;

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃, 加入复合催化体系(主催化剂为肌酐乙醇酸盐, 助催化剂为原钛酸四丁酯 TBOT, 二者的摩尔比例为 1:1), 催化剂投加总量为原料总质量分数的百万分之一, 在惰性气体氛围下, 搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后, 在 1.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下, 然后升高温度至反应温度 240℃,, 反应 10h, 得到分子量为 10.8 万的 PBSA 共聚物。

实施例 6:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中, 所述的丁二酸: 己二酸的摩尔比例为 0.6:0.4, 其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.5: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃, 搅拌至原料充分互溶, 然后保持反应釜温度 200℃, 常压条件下, 脱水反应 3 小时, 得到重均分子量为 6000Da 的 PBSA 寡聚物;

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃, 加入复合催化体系(主催化剂

为肌酐苯甲酸盐，助催化剂为原钛酸四叔丁酯 *Tt*-BOT，二者的摩尔比例为 1:1)，催化剂投加总量为原料总质量分数的千万分之五，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 220℃，，反应 15h，得到分子量为 12.4 万的 PBSA 共聚物。

实施例 7:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.5:0.5，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.2: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 180℃，常压条件下，脱水反应 2 小时，得到重均分子量为 5000Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐，助催化剂为原钛酸四丙酯 PPOP，二者的摩尔比例为 1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的千万分之一，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 0.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 220℃，，反应 15h，得到分子量为 11.8 万的 PBSA 共聚物。

实施例 8:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.4:0.6，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.1: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 180℃，常压条件下，脱水反应 3 小时，得到重均分子量为 4500Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐、肌酐盐酸盐，助催化剂为原钛酸四乙酯 TEOP、原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 *Ti*-PEOT，五者的摩尔比例为 1:1:1:1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的千万分之五，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 230℃，，反应 15h，得到分子量为 12.2 万的 PBSA 共聚物。

实施例 9:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.2:0.8，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为

1.05: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 170℃，常压条件下，脱水反应 3 小时，得到重均分子量为 4000Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐醋酸盐，助催化剂为原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT、原钛酸四丁酯 TBOT、原钛酸四叔丁酯 Tt-BOT，五者的摩尔比例为 1:1:1:1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的百万分之一，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 210℃，反应 12h，得到分子量为 11.3 万的 PBSA 共聚物。

实施例 10:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.4:0.6，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.05: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 175℃，常压条件下，脱水反应 2.5 小时，得到重均分子量为 4800Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐乳酸盐、肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐，助催化剂为原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四丁酯 TBOT，五者的摩尔比例为 1:1:1:1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的百万分之五，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 0.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 240℃，反应 10h，得到分子量为 13.4 万的 PBSA 共聚物。

实施例 11:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中，所述的丁二酸：己二酸的摩尔比例为 0.5:0.5，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.4: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 180℃，常压条件下，脱水反应 3 小时，得到重均分子量为 5000Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐、肌酐盐酸盐、肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐，助催化剂为原钛酸四叔丁酯 Tt-BOT，五者的摩尔比例为 1:1:1:1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的十万分之一，在惰性

气体氛围下,搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后,在 2h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下,然后升高温度至反应温度 220℃,, 反应 14h, 得到分子量为 11.9 万的 PBSA 共聚物。

实施例 12:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中,所述的丁二酸:己二酸的摩尔比例为 0.5:0.5, 其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.5: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃, 搅拌至原料充分互溶, 然后保持反应釜温度 200℃, 常压条件下, 脱水反应 2 小时, 得到重均分子量为 5500Da 的 PBSA 寡聚物;

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃, 加入复合催化体系(主催化剂为肌酐、肌酐盐酸盐、肌酐醋酸盐, 助催化剂为原钛酸四乙酯 TEOP、原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT、原钛酸四丁酯 TBOT, 七者的摩尔比例为 1:1:1:1:1:1:1), 催化剂投加总量为原料总质量分数的十万分之一, 在惰性气体氛围下, 搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后, 在 0.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下, 然后升高温度至反应温度 240℃,, 反应 12h, 得到分子量为 12.0 万的 PBSA 共聚物。

实施例 13:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中,所述的丁二酸:己二酸的摩尔比例为 0.6:0.4, 其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.5: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃, 搅拌至原料充分互溶, 然后保持反应釜温度 180℃, 常压条件下, 脱水反应 3 小时, 得到重均分子量为 5100Da 的 PBSA 寡聚物;

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃, 加入复合催化体系(主催化剂为肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐, 助催化剂为原钛酸四乙酯 TEOP、原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT、原钛酸四丁酯 TBOT、原钛酸四叔丁酯 Ti-BOT, 七者的摩尔比例为 1:1:1:1:1:1:1), 催化剂投加总量为原料总质量分数的十万分之一, 在惰性气体氛围下, 搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后, 在 1.5h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下, 然后升高温度至反应温度 200℃,, 反应 20h, 得到分子量为 11.6 万的 PBSA 共聚物。

实施例 14:

①将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中,所述的丁二酸:己二酸

的摩尔比例为 0.8:0.2，其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.2: 1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃，搅拌至原料充分互溶，然后保持反应釜温度 170℃，常压条件下，脱水反应 3 小时，得到重均分子量为 4400Da 的 PBSA 寡聚物；

②将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃，加入复合催化体系（主催化剂为肌酐、肌酐盐酸盐、肌酐醋酸盐、肌酐乳酸盐、肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐，助催化剂为原钛酸四丙酯 PPOP，七者的摩尔比例为 1:1:1:1:1:1:1），催化剂投加总量为原料总质量分数的百万分之五，在惰性气体氛围下，搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后，在 1h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下，然后升高温度至反应温度 230℃，反应 15h，得到分子量为 12.5 万的 PBSA 共聚物。

权利要求书

1. 一种生物质肌酐催化法合成聚聚(丁二酸丁二醇酯-共-己二酸丁二醇酯)(PBSA)的工艺方法,其特征在于该方法以丁二酸,己二酸,1,4-丁二醇为原料,采用高效复合催化剂生物质仿生有机胍肌酐类化合物及原钛酸酯体系,所用复合催化剂的主催化剂为无毒无金属的生物质仿生有机胍肌酐类化合物,助催化剂为原钛酸酯类化合物;首先通过脱水缩聚反应得到 PBSA 的寡聚物,然后通过脱醇酯交换反应得到 PBSA;具体合成步骤包括:

第 1 步、脱水缩聚反应:将原料丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇放入反应釜。其中,所述的丁二酸:己二酸的摩尔比例为 0.2:0.8 - 0.8:0.2,其中所述的 1,4-丁二醇的投加摩尔与二种羧酸总摩尔数的比例为 1.05:1.0 - 1.5:1.0。在惰性气体保护条件下升温至 130℃,搅拌至原料充分互溶,然后保持反应釜温度 170-200℃,常压条件下,脱水反应 1-3 小时,得到重均分子量为 4000-6000Da 的 PBSA 寡聚物;

第 2 步、脱醇酯交换反应:将上步进行常压反应后的反应体系降温至 100℃,加入复合催化剂生物质仿生有机胍肌酐类化合物及原钛酸酯(摩尔比例 1:1),催化剂投加总量为原料总质量分数的万分之一到千万分之一,在惰性气体氛围下,搅拌保证催化剂与反应物混合均匀后,在 0.5-2h 内缓慢抽真空至绝对压力 200pa 以下,然后升高温度至反应温度 200-240℃,,反应 10-20h,得到分子量 10 万以上的 PBSA 共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述高效复合催化体系主催化剂为无毒无金属的生物质仿生有机有机胍肌酐类化合物,包括肌酐、肌酐盐酸盐、肌酐醋酸盐、肌酐乳酸盐、肌酐乙醇酸盐、肌酐苯甲酸盐中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述高效复合催化剂助催化剂为原钛酸酯类化合物,包括原钛酸四乙酯 TEOP、原钛酸四丙酯 PPOP、原钛酸四异丙酯 Ti-PEOT、原钛酸四丁酯 TBOT、原钛酸四叔丁酯 Tt-BOT 中的一种或多种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/084742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/16 (2006.01) i; C08G 63/87 (2006.01) i; C08G 63/85 (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; CNABS; VEN: NANKAI UNIVERSITY, NANJING UNIVERSITY; LI, Hong; adipic acid, polyester, succinic, butanedioic, butanediol, adipic, carbamidine, creatinine, +titanat+, +titanic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104119518 A (NANJING UNIVERSITY), 29 October 2014 (29.10.2014), claims 1-3	1-3
A	CN 101508771 A (MA, Shijin), 19 August 2009 (19.08.2009), the whole document	1-3
A	CN 102229702 A (ZHEJIANG BILI PACKING CO., LTD.), 02 November 2011 (02.11.2011), the whole document	1-3
A	CN 101914198 A (MEI, Lin), 15 December 2010 (15.12.2010), the whole document	1-3
A	US 4128535 A (DU, P.), 05 December 1978 (05.12.1978), the whole document	1-3
A	EP 1108737 A2 (IRE CHEMICAL LTD.), 20 June 2001 (20.06.2001), the whole document	1-3

☐ 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
16 October 2015 (16.10.2015)

Date of mailing of the international search report
29 October 2015 (29.10.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
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

WANG, Dongtao

Telephone No.: (86-10) **62084413**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/084742

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104119518 A	29 October 2014	None	
CN 101508771 A	19 August 2009	CN 101508771 B	24 August 2011
CN 102229702 A	02 November 2011	None	
CN 101914198 A	15 December 2010	CN 101914198 B	10 October 2012
US 4128535 A	05 December 1978	None	
EP 1108737 A2	20 June 2001	KR 20010057068 A	04 July 2001
		EP 1108737 A3	16 January 2002
		JP 2001187817 A	10 July 2001
		US 2001004665 A1	21 June 2001
		US 6399716 B2	04 June 2002
		KR 100366483 B1	14 January 2003

A. 主题的分类 C08G 63/16(2006.01)i; C08G 63/87(2006.01)i; C08G 63/85(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) C08G 63/- 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)) CNKI;CNABS;VEN:南开大学, 南京大学, 李弘, 聚酯, 丁二酸, 丁二醇, 己二酸, 肌酐, 胍, 钛酸, polyester, succinic, butanedioic, butanediol, adipic, carbamidine, creatinine, +titanat+, +titanic		
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
PX	CN 104119518 A (南京大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 权利要求1-3	1-3
A	CN 101508771 A (马世金) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-3
A	CN 102229702 A (浙江比例包装股份有限公司) 2011年 11月 2日 (2011 - 11 - 02) 全文	1-3
A	CN 101914198 A (梅林) 2010年 12月 15日 (2010 - 12 - 15) 全文	1-3
A	US 4128535 A (DU PONT) 1978年 12月 5日 (1978 - 12 - 05) 全文	1-3
A	EP 1108737 A2 (IRE CHEMICAL LTD) 2001年 6月 20日 (2001 - 06 - 20) 全文	1-3
☐ 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 10月 16日		国际检索报告邮寄日期 2015年 10月 29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) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王东涛 电话号码 (86-10)62084413

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/084742

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	104119518	A	2014年 10月 29日	无	
CN	101508771	A	2009年 8月 19日	CN 101508771	B 2011年 8月 24日
CN	102229702	A	2011年 11月 2日	无	
CN	101914198	A	2010年 12月 15日	CN 101914198	B 2012年 10月 10日
US	4128535	A	1978年 12月 5日	无	
EP	1108737	A2	2001年 6月 20日	KR 20010057068	A 2001年 7月 4日
				EP 1108737	A3 2002年 1月 16日
				JP 2001187817	A 2001年 7月 10日
				US 2001004665	A1 2001年 6月 21日
				US 6399716	B2 2002年 6月 4日
				KR 100366483	B1 2003年 1月 14日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)