

(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
2024 年 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/036583 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 63/12 (2006.01) **C08G 63/18** (2006.01)

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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/113458

(22) 国际申请日: 2022 年 8 月 19 日 (19.08.2022)

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳麦克韦尔科技有限公司(SHENZHEN
SMOORE TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国
广东省深圳市宝安区西乡街道固戍社区东财
工业区16号, Guangdong 518102 (CN)。

(72) 发明人: 陈立 (CHEN, Li); 中国广东省深圳市
宝安区西乡街道固戍社区东财工业区
16号, Guangdong 518102 (CN)。

(74) 代理人: 华进联合专利商标代理有限公司
(ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省
广州市天河区珠江东路6号4501房(部
位: 自编01-03和08-12单元)(仅限办公用
途), Guangdong 510623 (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,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SC, 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,

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYESTER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 热塑性聚酯及其制备方法与应用

(57) Abstract: A thermoplastic polyester, a preparation method therefor and a use thereof. The thermoplastic polyester is prepared from diol and dicarboxylic acid by means of an esterification reaction and a copolycondensation reaction, the diol being a mixture of tricyclodecanedimethanol and another aliphatic diol. The thermoplastic polyester has the properties of high molecular weight, high toughness, high heat resistance and high transparency, and the raw material cost is low.

(57) 摘要: 一种热塑性聚酯及其制备方法和应用。热塑性聚酯由二元醇与二元羧酸经酯化反应与
共缩聚反应制备得到, 所述二元醇为三环癸二甲醇与其它脂肪族二元醇的混合物。该热塑性聚
酯兼具高分子量、高韧性、高耐热性和高透明性的性能且原料成本低。

WO 2024/036583 A1

热塑性聚酯及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及高分子材料领域，特别是涉及一种热塑性聚酯及其制备方法与应用。

背景技术

热塑性聚酯材料通常指的是以二元酸和二元醇通过酯化和缩聚工艺获得的线性聚酯材料，常见的热塑性聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇树脂(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)，产量大，用途广，多用作高性能薄膜和纤维。但传统的热塑性聚酯存在如下问题：（1）材料具有半结晶性，在注塑加工过程中，结晶效应的存在导致注塑制件透明度较低；（2）材料的耐热性低，在温度高于70℃时制件易受热变形，从而难以满足食品容器或结构件的应用要求。

传统技术公开了一种聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)共聚酯及其制备方法，虽然对透明度进行了改性，然而PETG材料的耐热性低，玻璃化温度通常在80℃左右，当使用温度接近70℃时，其结构容易发生热变形，从而限制了其在需要耐高温领域的应用。

还有传统技术公开了一种利用第三单体1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、对苯二甲酸(TPA)与异山梨醇(ISB)进行共聚的制备方法，可以获得耐热透明的共聚酯材料，但是异山梨醇的反应活性较低，分子量提升困难，高温易发生副反应，导致最终制备得到的共聚酯材料颜色容易发黄、材料韧性不足且加工性能较差。

基于双酚A的聚碳酸酯(PC)是一种常见的高透明且耐热好的聚合物材料，且具有优异的透明性、尺寸稳定性、耐热性与韧性，但是其在高温时会释放双酚A(BPA)，被禁止用于奶瓶等食品接触产品，同时PC材料的耐化性也比较差，限

制了其应用。

美国伊斯曼公司研制出一种高位阻二元醇单体：2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(CBDO)，以及由CBDO与1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、对苯二甲酸二甲酯共缩聚制备而成的共聚酯材料。该共聚酯材料的透明度高，可见光透过率大于90%；
5 耐热好，玻璃化转变温度高于100℃；韧性高，耐化性好，并且不包含也不释放BPA，作为安全的、高透明且耐高温的聚合物材料，在婴儿奶瓶、水杯、厨电产品、电子烟油仓材料等领域中获得了广泛的应用。但是，CBDO单体仅由极少数化工公司生产，加工过程工艺控制难度大，目前仅伊士曼具备量产加工的能力。

10 发明内容

根据本申请的各种实施例，提供了一种热塑性聚酯，所述热塑性聚酯同时具有高透明性、高耐热性、高韧性与高分子量。

本申请通过如下技术方案实现。

一种热塑性聚酯，以原料经酯化反应与共缩聚反应制备得到；

15 所述原料包括二元醇与二元羧酸；

所述二元醇为三环癸二甲醇与其它脂肪族二元醇的混合物。

在其中一个实施例中，所述其它脂肪族二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、正丁二醇、正戊二醇、新戊二醇、1,3-环己烷二甲醇与1,4-环己烷二甲醇中的一种或多种。

20 在其中一个实施例中，所述二元醇中，所述三环癸二甲醇的摩尔百分数为约5%至约60%，所述其它脂肪族二元醇的摩尔百分数为约40%至约95%。

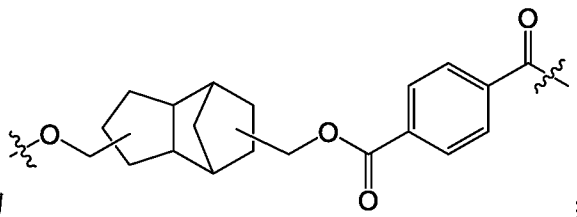
在其中一个实施例中，所述二元羧酸选自对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、间苯二甲酸与呋喃二甲酸中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述二元醇与所述二元羧酸的摩尔比为约1.05:1至

约 2:1。

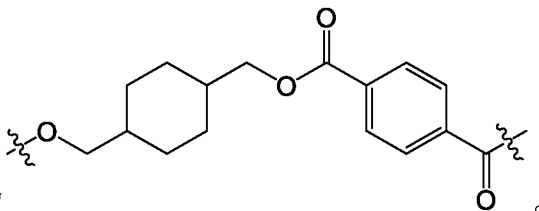
在其中一个实施例中，所述热塑性聚酯包括结构单元 A 与结构单元 B 中的一种或多种；

所述结构单元 A 为



；

所述结构单元 B 为



。

在其中一个实施例中，所述热塑性聚酯满足如下条件中的一个或多个：

- (1) 特性粘度为约 0.5dL/g 至约 0.9dL/g；
- (2) 玻璃化转变温度为约 90°C 至约 150°C。

本申请还提供一种如上所述的热塑性聚酯在餐饮容器、厨房电器、光学基膜或电子烟油仓装置中的应用。

本申请还提供一种如上所述的热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

将所述原料与第一催化剂混合，进行酯化反应，制备酯；

将所述酯、磷类稳定剂与第二催化剂混合，进行共缩聚反应。

在其中一个实施例中，酯化反应的条件包括：温度为约 160°C 至约 265°C，压力为约 1 至约 3 个大气压，时间为约 120min 至约 300min。

在其中一个实施例中，共缩聚反应的条件包括：温度为约 250°C 至约 300°C，时间为约 90min 至约 300min。

在其中一个实施例中，所述第二催化剂选自含钛化合物、含铝化合物、含锡化合物与含锆化合物中的一种或多种。

本申请的一个或多个实施例的细节在下面的附图和描述中提出。本申请的其它特征、目的和优点将从说明书、附图以及权利要求书变得明显。

具体实施方式

5 为了便于理解本申请，下面将参照相关实施例对本申请进行更全面的描述。实施例中给出了本申请的较佳实施方式。但是，本申请可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施方式。相反地，提供这些实施方式的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在申请的描述中，“多个”的含义是至少两个，例如两个，三个等，除非另有明确具体的限定。在本申请的描述中，“若干”的含义是至少一个，例如一个，两个等，除非另有明确具体的限定。

15 当本文中公开一个数值范围时，上述范围视为连续，且包括该范围的最小值及最大值，以及这种最小值与最大值之间的每一个值。进一步地，当范围是指整数时，包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外，当提供多个范围描述特征或特性时，可以合并该范围。换言之，除非另有指明，否则本文中所公开之所有范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。

20 除非另外指明，所有百分比、分数和比率都是按本申请组合物的总质量计算的。除非另外指明，有关所列成分的所有质量均给予活性物质的含量，因此它们不包括在可商购获得的材料中可能包含的溶剂或副产物。本文术语“质量百分比含量”可用符号“%”表示。除非另外指明，在本文中所有的分子量都是以道

尔顿为单位表示的重均分子量。除非另外指明，在本文中所有配制和测试发生在 25°C 的环境。本文中“包括”、“包含”、“含”、“含有”、“具有”或其它变体意在涵盖非封闭式包括，这些术语之间不作区分。术语“包含”是指可加入不影响最终结果的其它步骤和成分。本申请的组合物和方法/工艺包含、由其组成和基本上由本文描述的必要元素和限制项以及本文描述的任一的附加的或任选的成分、组份、步骤或限制项组成。本文中术语“效能”、“性能”、“效果”、“功效”之间不作区分。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的，不是旨在于限制本申请。

本申请提供了一种热塑性聚酯，以原料经酯化反应与共缩聚反应制备得到；原料包括二元醇与二元羧酸；

二元醇为三环癸二甲醇与其它脂肪族二元醇的混合物。

三环癸烷二甲醇(TCD-DM)是一种特殊脂环族二元醇，其合成方式为由双环戊二烯经氢甲酰化合成三环癸烷二甲醛，进一步催化加氢合成三环癸烷二甲醇(TCD-DM)，当前已实现工业量产。由于双环戊二烯较低的原料成本，TCD-DM的单体成本具有潜在的优势。

本申请将三环癸二甲醇与另一种脂肪族二元醇复配作为共聚酯中的混合二元醇原料，使混合二元醇具有较大的刚性和空间非平面结构的特点，与二元羧酸经酯化反应与缩聚反应后可以使共聚酯具有优异的可见光透过率，提升热塑性聚酯的透明度；同时，三环癸二甲醇与脂肪族二元醇混合后能进一步提升热塑性聚酯的耐热性，体现在热塑性聚酯的玻璃化转变温度与热变形温度均明显提高，本申请提供的热塑性聚酯的热变形温度可达 80°C~110°C，并且脂环的构

象转变又为共聚酯提供了更好的韧性。此外，三环癸二甲醇与脂肪族二元醇复配后的混合二元醇具有高反应活性，并一定程度上能够减小空间位阻，从而可以高效地促进其与二元羧酸的酯化或酯交换反应，进一步地能够得到高分子量的热塑性聚酯，最终实现热塑性聚酯达到高分子量、高韧性、高耐热性和高透

5 明性的性能兼顾。

进一步地，三环癸二甲醇已实现工业量产，其合成原料双环戊二烯成本较低，因此本申请的热塑性聚酯还具有成本上的优势。

在其中一个实施例中，其它脂肪族二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、正丁二醇、正戊二醇、新戊二醇、1,3-环己烷二甲醇与 1,4-环己烷二甲醇

10 中的一种或多种。

含脂肪族环状结构的二元醇是特殊的二羟基化合物，独特的环状结构可以改善高分子材料的耐热、耐候、硬度等性能，并且无气味、毒性小。其中，1,4-环己烷二甲醇是一种含有六元环的脂环族二醇，是合成 PCT、PETG、PCTG 等多种高性能聚酯材料的重要单体。但是传统以 1,4-环己烷二甲醇作为二元醇制备

15 得到的共聚酯分子量提升困难，高温易发生副反应，导致最终制备得到的共聚酯材料颜色容易发黄、材料韧性不足且加工性能较差。

在其中一个实施例中，二元醇中，三环癸二甲醇的摩尔百分数为约 5%至约 60%，其它脂肪族二元醇的摩尔百分数为约 40%至约 95%。

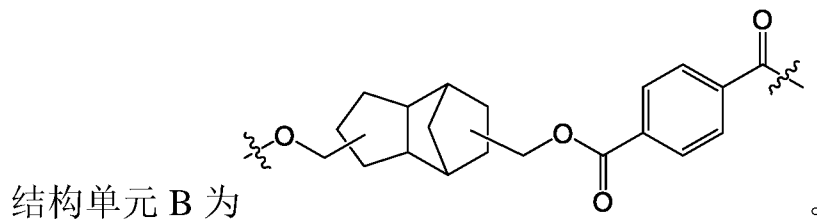
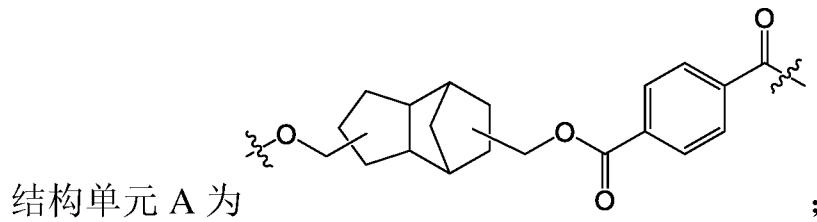
在其中一个实施例中，二元羧酸选自对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、间苯二甲酸与呋喃二甲酸中的一种或多种。

20

在其中一个实施例中，二元醇与二元羧酸的摩尔比为约 1.05:1 至约 2:1。

可以理解地，在本申请中，二元醇与二元羧酸的摩尔比包括但不限于 1.05:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2:1。

在其中一个实施例中，热塑性聚酯包括结构单元 A 与结构单元 B 中的一种或多种；



5 在其中一个实施例中，热塑性聚酯的特性粘度为约 0.5dL/g 至约 0.9dL/g。

可以理解地，在本申请中，热塑性聚酯的特性粘度包括但不限于 0.5dL/g、0.6 dL/g、0.7 dL/g、0.8 dL/g、0.9 dL/g。

在其中一个实施例中，热塑性聚酯的玻璃化转变温度为约 90°C 至约 150°C。

本申请的热塑性聚酯树脂的玻璃化温度(T_g)可在很宽的范围内进行调节，可通过提高 TCDDM 链节含量，制得更高 T_g 的共聚酯，可通过调节二元醇的比例，
10 调节力学性能和耐热性能。并且本申请的热塑性聚酯树脂相较于传统的共聚酯的玻璃化温度相近或更高($>100^\circ\text{C}$)的同时，还具有更高的杨氏模量、拉伸强度与冲击韧性，力学性能更佳。

本申请还提供一种上述热塑性聚酯在餐饮容器、厨房电器、光学基膜或电
15 子烟油仓装置中的应用。

可以理解地，在本申请中，餐饮容器包括但不限于婴儿奶瓶与水杯；厨房电器包括但不限于搅拌杯与果汁机。

本申请还提供一种上述热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

将原料与第一催化剂混合，进行酯化反应，制备酯；

将酯、磷类稳定剂与第二催化剂混合，进行共缩聚反应。

在另一个实施例中，上述热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

将原料与第一催化剂混合，使二元醇中的至少一个羟基与二元羧酸中的至少一个羧基进行酯化反应，制备酯。

5 在另一个实施例中，上述热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

将酯、磷类稳定剂与第二催化剂混合，使酯中的至少一个羟基与酯中的至少一个羧基进行共缩聚反应。

在其中一个实施例中，酯化反应的条件包括：温度为约 160°C 至约 265°C，压力为约 1 至约 3 个大气压，时间为约 120min 至约 300min。

10 在其中一个实施例中，共缩聚反应的条件包括：温度为约 250°C 至约 300°C，时间为约 90min 至约 300min。

在其中一个实施例中，共缩聚反应在减压条件下进行。

在另一个实施例中，共缩聚反应真空度逐步降至约 20Pa 至约 100Pa。

在其中一个实施例中，第一催化剂选自氧化二丁基锡。

15 在其中一个实施例中，第二催化剂选自含钛氧化物、含铝氧化物、含锡氧化物与含锆氧化物中的一种或多种。

在另一个实施例中，第二催化剂选自三氧化二锑、氧化二丁基锡、钛酸正丁酯与钛酸异丙酯中的一种或多种。

20 在其中一个实施例中，磷类稳定剂选自磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三月桂醇酯与亚磷酸三异辛酯中的一种或多种。

在另一个实施例中，上述热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

将原料混合，在温度为 160°C~265°C，压力为 1 至 3 个大气压，时间为 120min~300min 的条件下进行酯化反应，制备酯；

将酯、磷类稳定剂与催化剂混合，在温度为 250°C~300°C，时间为 90min~240min，减压的条件下进行共缩聚反应；其中，催化剂选自含钛化合物、含铝化合物、含锡化合物与含锆化合物中的一种或多种。

在另一个实施例中，上述热塑性聚酯的制备方法，包括如下步骤：

- 5 在反应器中，将混合二元醇与二元羧酸以摩尔比为(1.05~2): 1 的配比，将二元醇和二元羧酸组成的物料搅拌，在 160°C~265°C 反应温度及 1 到 3 个大气压的反应压力下，120 min ~240min 后完成酯化反应；在浆料中加入、或酯化完成后或缩聚前加入磷类稳定剂；然后向反应器中加入第二催化剂，在温度为 250°C~300°C，及减压条件下反应 90 min~240min，得到所述改性共聚酯。

- 10 以下结合具体实施例对本申请的热塑性聚酯及其制备方法做进一步详细的说明。以下实施例中所用的原料，如无特别说明，均为市售产品。

对实施例制备得到的共聚酯材料的特性粘度、玻璃化转变温度、拉伸性能与透明度进行测试，具体包括如下分析方法：

- 15 特性粘度：共聚酯样品的特性粘度(IV)采用杭州中旺自动黏度仪测定，测试温度为 25°C，溶剂为苯酚/四氯乙烷(质量比 w/w=3/2)；

热性能：采用美国 TA 公司的 DSC 设备测定样品的玻璃化转变温度，采用一次升温-降温-二次升温的温度程序，测试温度范围为室温至 250°C，升、降温速率为 10°C/min，等温时间 3min；

- 20 拉伸性能：采用注塑机制备宽 4mm、厚 2mm 的哑铃型样条，室温下放置 1 周后测定。根据 ASTM D638 标准，采用万能材料试验机，在 25°C 和 10mm/min 的拉伸速率条件下进行拉伸测试。每个样品测试 5 个样条，取其平均值作为测试结果。

实施例 1

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

将对苯二甲酸、三环癸二甲醇 TCDDM、乙二醇、1,4-环己烷二甲醇按照摩尔 1:0.20:0.6:0.3 加入到反应器中，逐步升温至 180℃进行酯化，反应 3.0h，然后
5 加入摩尔量 0.8%的缩聚催化剂三氧化二锑，1.0%的稳定剂磷酸三甲酯，逐步升温至 230℃，真空度逐步降到 50Pa，反应 3h，得到共聚酯材料。

本实施例的共聚酯材料物性测试结果如下所示：

该共聚酯的特性粘度为 0.78 dL/g，玻璃化转变温度为 106℃。截止 700nm，可见光透过率为 91%，拉伸强度为 55MPa，断裂伸长率>200%。

10

实施例 2

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

(1)向 N₂ 氛围的反应器中加入对苯二甲酸 2 mol、三环癸二甲醇 1 mol，新戊二醇 0.2 mol 和 1,4-环己烷二甲醇 0.5mol，乙二醇 0.8mol，催化剂氧化二丁基
15 锡 0.40g，稳定剂磷酸三苯酯 0.30g，混合均匀，并且然后用氮气加压至 2.0kg/cm² 的压力，于 200℃反应 1h，210℃反应 2h，得到酯交换产物；

(2)酯交换产物在 260~270℃、绝对压力≤200Pa 的条件下缩聚 2h，得到共聚酯材料。

本实施例的共聚酯材料物性测试结果如下所示：

20 该共聚酯的特性粘度为 0.63 dL/g，玻璃化转变温度为 115℃。截止 700nm，可见光透过率为 90%，拉伸强度为 62 MPa，断裂伸长率为 110%。

实施例 3

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

将对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇、乙二醇、三环癸二甲醇按照摩尔比 1:0.4:0.8:0.2 加入到反应器中，然后加入对苯二甲酸摩尔量 1%的二丁基氧化锡，在氮气保护条件下，逐步升温至 185℃进行酯化，反应 3 h，然后加入对苯二甲酸摩尔量 0.6%的催化剂三氧化二锑，1.0%的稳定剂磷酸三苯酯，逐步升温至 270℃，真空度逐步降到 30Pa，反应 3.0h，得到共聚酯。

对本实施例制备得到的共聚酯材料的特性粘度、玻璃化转变温度、拉伸性能与透明度进行测试，

该共聚酯的特性粘度为 0.72 dL/g，玻璃化转变温度为 120℃，截止 700nm，可见光透过率为 89%，样条断裂伸长率为 140%。

实施例 4

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

将对苯二甲酸、乙二醇、三环癸二甲醇按照摩尔比 1:0.8:0.5 加入到反应器中，然后加入对苯二甲酸摩尔量 1%的二丁基氧化锡，在氮气保护条件下，逐步升温至 185℃进行酯化，反应 3 h，然后加入对苯二甲酸摩尔量 0.6%的催化剂三氧化二锑，1.0%的稳定剂磷酸三苯酯，逐步升温至 270℃，真空度逐步降到 30Pa，反应 3.0h，得到共聚酯。

对本实施例制备得到的共聚酯材料的特性粘度、玻璃化转变温度、拉伸性能与透明度进行测试，

该共聚酯的特性粘度为 0.66 dL/g，玻璃化转变温度为 102℃，截止 700nm，可见光透过率为 89%，样条断裂伸长率为 60%。

实施例 5

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

(1)向 N_2 氛围的反应器中加入呋喃二甲酸 2 mol、三环癸二甲醇 1 mol，1,4-环己烷二甲醇 0.5mol，乙二醇 0.8mol，催化剂氧化二丁基锡 0.40g，稳定剂磷酸三苯酯 0.30g，混合均匀，并且然后用氮气加压至 2.0kg/cm^2 的压力，于 200°C 反应 1h， 210°C 反应 2h，得到酯交换产物；

(2)酯交换产物在 $260\sim 270^\circ\text{C}$ 、绝对压力 $\leq 200\text{Pa}$ 的条件下缩聚 2h，得到共聚酯材料。

本实施例的共聚酯材料物性测试结果如下所示：

该共聚酯的特性粘度为 0.65 dL/g ，玻璃化转变温度为 120°C 。截止 700nm ，可见光透过率为 90% ，拉伸强度为 48 MPa ，断裂伸长率为 80% 。

对比例 1

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

(1) 向反应器中加入对苯二甲酸 2 mol、三环癸二甲醇 1 mol，乙二醇 0.8mol，催化剂氧化二丁基锡 0.35g，稳定剂磷酸三苯酯 0.25g，混合均匀，并且然后用氮气加压至 2.0kg/cm^2 的压力，于 200°C 反应 1h， 210°C 反应 2h，得到酯交换产物；

(2) 酯交换产物在 $260\sim 270^\circ\text{C}$ 、绝对压力 $\leq 200\text{Pa}$ 的条件下缩聚 2h，得到共聚酯材料。

本对比例的共聚酯材料物性测试结果如下所示：

该共聚酯的特性粘度为 0.63 dL/g ，玻璃化转变温度为 120°C 。截止 700nm ，可见光透过率为 86% ，拉伸强度为 44 MPa ，断裂伸长率为 10% 。

对比例 2

本实施例提供一种热塑性聚酯的制备方法，具体如下：

(1)反应器中加入对苯二甲酸 2 mol、1,4-环己烷二甲醇 1mol， 乙二醇
5 1.6mol，催化剂氧化二丁基锡 0.40g，稳定剂磷酸三苯酯 0.30g，混合均匀，并且
然后用氮气加压至 2.0kg/cm^2 的压力，于 200°C 反应 1h， 210°C 反应 2h，得到酯
交换产物；

(2)酯交换产物在 $260\sim 270^\circ\text{C}$ 、绝对压力 $\leq 200\text{Pa}$ 的条件下缩聚 2h，得到共
聚酯材料。

10 本对比例的共聚酯材料物性测试结果如下所示：

该共聚酯的特性粘度为 0.68 dL/g ，玻璃化转变温度为 84°C 。截止 700nm ，
可见光透过率为 89% ，拉伸强度为 42 MPa ，断裂伸长率为 100% 。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对
15 上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技
术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，便于具体和详细地理解
本申请的技术方案，但并不能因此而理解为对申请专利保护范围的限制。应当
指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，
20 还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。应当理解，本领
域技术人员在本申请提供的技术方案的基础上，通过合乎逻辑的分析、推理或
者有限的试验得到的技术方案，均在本申请所附权利要求的保护范围内。因此，
本申请专利的保护范围应以所附权利要求的内容为准，说明书可以用于解释权
利要求的内容。

权利要求书

1.一种热塑性聚酯,其特征在于,以原料经酯化反应与共缩聚反应制备得到;
所述原料包括二元醇与二元羧酸;

所述二元醇为三环癸二甲醇与其它脂肪族二元醇的混合物。

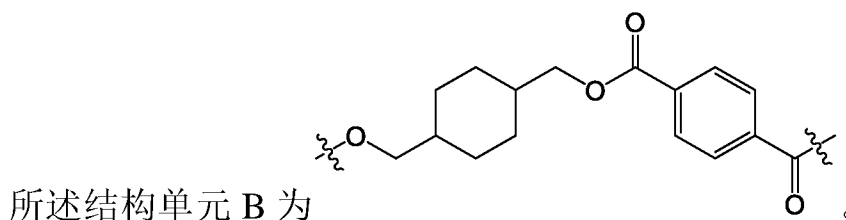
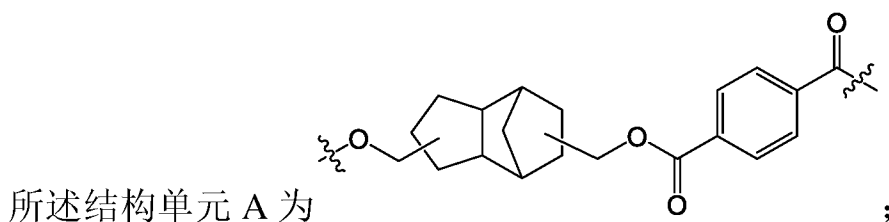
5 2.根据权利要求1所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述其它脂肪族二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、正丁二醇、正戊二醇、新戊二醇、1,3-环己烷二甲醇与1,4-环己烷二甲醇中的一种或多种。

3.根据权利要求1~2任一项所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述二元醇中,
所述三环癸二甲醇的摩尔百分数为约5%至约60%,所述其它脂肪族二元醇的摩
10 尔百分数为约40%至约95%。

4.根据权利要求1~3任一项所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述二元羧酸选自对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、间苯二甲酸与呋喃二甲酸中的一种或多种。

5.根据权利要求1~4任一项所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述二元醇与
所述二元羧酸的摩尔比为约1.05:1至约2:1。

15 6.根据权利要求1~5任一项所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述热塑性聚酯包括结构单元A与结构单元B中的一种或多种;



7.根据权利要求1~6任一项所述的热塑性聚酯,其特征在于,所述热塑性聚

酯满足如下条件中的一个或多个：

- (1) 特性粘度为约 0.5dL/g 至约 0.9dL/g；
- (2) 玻璃化转变温度为约 90°C至约 150°C。

8.权利要求 1~7 任一项所述的热塑性聚酯在餐饮容器、厨房电器、光学基膜
5 或电子烟油仓装置中的应用。

9.一种权利要求 1~7 任一项所述的热塑性聚酯的制备方法，其特征在于，包
括如下步骤：

将所述原料与第一催化剂混合，进行酯化反应，制备酯；

将所述酯、磷类稳定剂与第二催化剂混合，进行共缩聚反应。

10 10.根据权利要求 9 所述的热塑性聚酯的制备方法，其特征在于，酯化反应
的条件包括：温度为约 160°C至约 265°C，压力为约 1 至约 3 个大气压，时间为
约 120min 至约 300min。

11.根据权利要求 9~10 任一项所述的热塑性聚酯的制备方法，其特征在于，
共缩聚反应的条件包括：温度为约 250°C至约 300°C，时间为约 90min 至约
15 300min。

12.根据权利要求 9~11 任一项所述的热塑性聚酯的制备方法，其特征在于，
所述第二催化剂选自含钛化合物、含铝化合物、含锡化合物与含锆化合物中的
一种或多种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/113458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/12(2006.01)i; C08G 63/18(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)

CNTXT, EXTXT, DWPI, CNKI, STN: 深圳麦克韦尔科技有限公司, 陈立, 环己烷二甲醇, 三环癸二甲醇, 聚酯, PET, 对苯二甲酸, PTA, Tricyclodecanedimethanol, tcd, cyclohexanedimethanol, chdm

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103130991 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 05 June 2013 (2013-06-05) claims 1-10, and description, paragraphs 19-71 and 114, and embodiments 1-4	1-12
X	TW 201617403 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 16 May 2016 (2016-05-16) description, paragraph 5	1-12
X	JP 2015143309 A (TEIJIN LTD.) 06 August 2015 (2015-08-06) embodiments 1-8	1-12
X	KR 20110066677 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 17 June 2011 (2011-06-17) claim 4	1-12
X	KR 20080051252 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 11 June 2008 (2008-06-11) embodiments 1-4	1-5, 7-12
X	CN 103160081 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 19 June 2013 (2013-06-19) claim 2	1-5, 7-12
A	AU 2002337165 B2 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 07 February 2008 (2008-02-07) entire document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“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

08 November 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/113458**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101126006 A (SHANGHAI TIANYANG HOT MELT ADHESIVES CO., LTD.) 20 February 2008 (2008-02-20) entire document	1-12
A	US 2006074155 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 06 April 2006 (2006-04-06) entire document	1-12
A	US 2007197738 A1 (RAMARAJU, Deepak et al.) 23 August 2007 (2007-08-23) entire document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/113458

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103130991	A	05 June 2013	TW	201321428	A	01 June 2013
				CN	103130991	B	13 May 2015
				TW	I423999	B	21 January 2014
TW	201617403	A	16 May 2016	TW	I542629	B	21 July 2016
JP	2015143309	A	06 August 2015	JP	6251065	B2	20 December 2017
KR	20110066677	A	17 June 2011	KR	101557879	B1	07 October 2015
KR	20080051252	A	11 June 2008	None			
CN	103160081	A	19 June 2013	TW	201323213	A	16 June 2013
				US	2013150532	A1	13 June 2013
				US	8772419	B2	08 July 2014
				TW	I469872	B	21 January 2015
AU	2002337165	B2	07 February 2008	US	2004241471	A1	02 December 2004
				JP	2005506420	A	03 March 2005
				AT	388976	T	15 March 2008
				EP	1453882	A1	08 September 2004
				CN	1592766	A	09 March 2005
				DE	60225592	D1	24 April 2008
				WO	03035715	A1	01 May 2003
				CN	1263782	C	12 July 2006
				US	7078476	B2	18 July 2006
				EP	1453882	B1	12 March 2008
				JP	4119368	B2	16 July 2008
CN	101126006	A	20 February 2008	CN	101126006	B	19 May 2010
US	2006074155	A1	06 April 2006	WO	2006039299	A1	13 April 2006
				US	7893141	B2	22 February 2011
US	2007197738	A1	23 August 2007	CN	101389687	A	18 March 2009
				WO	2007087205	A1	02 August 2007
				EP	1973961	A1	01 October 2008
				IN	200805531	P1	26 September 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/113458

A. 主题的分类 C08G 63/12(2006.01)i; C08G 63/18(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 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)) CNTXT, EXTXT, DWPI, CNKI, STN, 深圳麦克韦尔科技有限公司, 陈立, 环己烷二甲醇, 三环癸二甲醇, 聚酯, PET, 对苯二甲酸, PTA, Tricyclodecanedimethanol, tcd, cyclohexanedimethanol, chdm		
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
X	CN 103130991 A (财团法人工业技术研究院) 2013年6月5日 (2013 - 06 - 05) 权利要求1-10, 说明书第19-71、114段, 实施例1-4	1-12
X	TW 201617403 A (财团法人工业技术研究院) 2016年5月16日 (2016 - 05 - 16) 说明书第5段	1-12
X	JP 2015143309 A (TEIJIN LTD.) 2015年8月6日 (2015 - 08 - 06) 实施例1-8	1-12
X	KR 20110066677 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 2011年6月17日 (2011 - 06 - 17) 权利要求4	1-12
X	KR 20080051252 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 2008年6月11日 (2008 - 06 - 11) 实施例1-4	1-5、7-12
X	CN 103160081 A (财团法人工业技术研究院) 2013年6月19日 (2013 - 06 - 19) 权利要求2	1-5、7-12
A	AU 2002337165 B2 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 2008年2月7日 (2008 - 02 - 07) 全文	1-12
A	CN 101126006 A (上海天洋热熔胶有限公司) 2008年2月20日 (2008 - 02 - 20) 全文	1-12
☒ 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 2022年11月8日		国际检索报告邮寄日期 2022年12月20日
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		受权官员 王兢 电话号码 010-53962209

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	US 2006074155 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2006年4月6日 (2006 - 04 - 06) 全文	1-12
A	US 2007197738 A1 (RAMARAJU, Deepak 等) 2007年8月23日 (2007 - 08 - 23) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/113458

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	103130991	A	2013年6月5日	TW	201321428	A	2013年6月1日
				CN	103130991	B	2015年5月13日
				TW	I423999	B	2014年1月21日
TW	201617403	A	2016年5月16日	TW	I542629	B	2016年7月21日
JP	2015143309	A	2015年8月6日	JP	6251065	B2	2017年12月20日
KR	20110066677	A	2011年6月17日	KR	101557879	B1	2015年10月7日
KR	20080051252	A	2008年6月11日	无			
CN	103160081	A	2013年6月19日	TW	201323213	A	2013年6月16日
				US	2013150532	A1	2013年6月13日
				US	8772419	B2	2014年7月8日
				TW	I469872	B	2015年1月21日
AU	2002337165	B2	2008年2月7日	US	2004241471	A1	2004年12月2日
				JP	2005506420	A	2005年3月3日
				AT	388976	T	2008年3月15日
				EP	1453882	A1	2004年9月8日
				CN	1592766	A	2005年3月9日
				DE	60225592	D1	2008年4月24日
				WO	03035715	A1	2003年5月1日
				CN	1263782	C	2006年7月12日
				US	7078476	B2	2006年7月18日
				EP	1453882	B1	2008年3月12日
				JP	4119368	B2	2008年7月16日
CN	101126006	A	2008年2月20日	CN	101126006	B	2010年5月19日
US	2006074155	A1	2006年4月6日	WO	2006039299	A1	2006年4月13日
				US	7893141	B2	2011年2月22日
US	2007197738	A1	2007年8月23日	CN	101389687	A	2009年3月18日
				WO	2007087205	A1	2007年8月2日
				EP	1973961	A1	2008年10月1日
				IN	200805531	P1	2008年9月26日