

(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 12 月 24 日 (24.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/253243 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 319/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/073441

(22) 国际申请日: 2020 年 1 月 21 日 (21.01.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910535276.2 2019 年 6 月 20 日 (20.06.2019) CN

(71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。南京全凯生物基材料研究院有限公司(NANJING QUANKAI RESEARCH INSTITUTE OF BIOMATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江北新区罐区南路 88 号, Jiangsu 210000 (CN)。

(72) 发明人: 江伟(JIANG, Wei); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。张延凯(ZHANG, Yankai); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。孙平(SUN, Ping); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。李爱民(LI, Aimin); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。陈金龙(CHEN, Jinlong); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。张全兴(ZHANG, Quanxing); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。

(74) 代理人: 江苏圣典律师事务所(JIANGSU SUNDY LAW FIRM); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街 68 号新城科技园 4A 座 6 层 胡建华, Jiangsu 210019 (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, 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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PROCESS METHOD FOR CATALYZED SYNTHESIS OF LACTIDE WITH ALKALI METAL COMPOUND

(54) 发明名称: 一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法

(57) Abstract: The present invention provides a process method for catalyzed synthesis of lactide with an alkali metal compound, comprising: mixing an alkali metal compound with a lactic acid oligomer, and carrying out a cracking reaction to obtain lactide by means of vacuum distillation, wherein the alkali metal compound used is one or a plurality of an alkali metal carbonate, an alkali metal bicarbonate, and an alkali metal hydroxide. Compared with the prior art, the advantages of the present invention is that the alkali metal compound reacts and dissolves quickly after being added to the system avoiding the problem of pipeline blocking due to a catalyst not dissolving, the alkali metal compound used is cheap and readily available, the amount of the catalyst used is small, the yield of the reaction product lactide is greater than 80%, and the reaction is rapid and easy to industrialize.

(57) 摘要: 本发明提供了一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法, 包括: 将碱金属化合物与乳酸低聚物混合, 然后经过裂解反应, 通过减压蒸馏的方式得到丙交酯; 所用碱金属化合物为碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氢氧化物中的一种或多种。与现有技术相比, 本发明优点为: 碱金属化合物加入体系后迅速反应溶解, 不存在催化剂不溶解堵塞管道问题; 所用碱金属化合物价廉易得, 且催化剂用量少, 反应产物丙交酯产率>80%, 反应迅速, 易于工业化实施。

WO 2020/253243 A1

一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法

技术领域

本发明属于可降解聚乳酸材料的单体合成技术，尤其涉及一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法。

背景技术

随着时代发展，石油基塑料在方便生活的同时，由于其不可降解性也带来很多环境问题。聚乳酸（PLA）具有良好的机械强度、化学稳定性、生物相容性与生物可吸收性，被认为是解决目前白色污染的最佳选择之一。

目前工业上聚乳酸的合成方法主要采用的是两步法，包括以乳酸、乳酸酯及其衍生物为原料经缩聚-解聚得到丙交酯，在经过提纯后开环聚合合成高分子量高品质聚乳酸。丙交酯作为聚乳酸合成的单体，其合成与纯化成为了研究的重点。目前商品化的丙交酯合成是以锡盐类催化剂（如辛酸亚锡、氯化亚锡等，参见 US5053522）。这种方法存在锡类催化剂易污染产品，不容易再生，可能对环境造成污染等缺陷。锌类催化剂中氧化锌（CN1616450）具有良好的催化性能，然而氧化锌难于溶解在反应体系中，易沉积在反应器底部，堵塞反应管路，不利于工程化应用。一些复合催化体系（如异氰酸酯类化合物等，参见 CN106892893）所用催化剂组成复杂、单程产率较低，不利于工业化实施。

发明内容

发明目的：针对目前存在的商品化 L-丙交酯（或者 D-丙交酯）的合成中存在锡类催化剂容易污染产品、不容易再生、可能对环境造成污染，一些固态催化剂难于溶解于体系、易堵塞管道，以及一些复合催化剂组成复杂、单程产率低等问题，本发明提供了一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法。

技术方案：本申请所述的碱金属碳酸氢盐催化合成丙交酯的方法为：将碱金属碳酸氢盐加入乳酸低聚物中，混合后在 150℃-230℃、真空度 2-10torr 条件下，反应 2-5 小时，收集蒸出的白色粗丙交酯。

本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制，为市售即可。其中，所述的碱金属化合物为碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氢氧化物中的一种或多种；所述乳酸低聚物为本领域技术人员熟知的低聚乳酸即可，并无特殊的限制，本发明优选其重均分子量为 500-6000Da 的 L-乳酸低聚物，更优选的为 1000-3000Da 的 L-乳酸低聚物，或者为重均分子量为 500-6000Da 的 D-乳酸低聚物，更优选为 1000-3000Da 的 D-乳酸低聚物；所述的碱金属碳酸氢盐与乳酸低聚物的质量比为

1: 100-5000, 更优选的质量比为 1: 500-1:2000。

有益效果: 相比较于现有技术, 本发明具有以下优势: (1) 碱金属化合物加入体系后迅速反应溶解, 不存在催化剂不溶解堵塞管道问题; (2) 所用碱金属化合物价廉易得, 且催化剂用量少, 反应产物丙交酯产率高 (>80%), 反应迅速 (2-5h), 易于工业化实施。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作出详细说明。

实施例 1

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 150℃, 加入催化剂碳酸氢钠, 控制碳酸氢钠与 L-乳酸低聚物质量比为 1:100, 真空度为 2torr, 反应 2h, L-丙交酯产率 83%。

实施例 2

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 6000Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 230℃, 加入催化剂碳酸氢钾, 控制碳酸氢钾与 L-乳酸低聚物质量比为 1:5000, 真空度为 10torr, 反应 5h, L-丙交酯产率 85%。

实施例 3

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2500Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 180℃, 加入催化剂碳酸锂, 控制碳酸锂与 L-乳酸低聚物质量比为 1:2000, 真空度为 7torr, 反应 3h, L-丙交酯产率 84%。

实施例 4

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 150℃, 加入催化剂氢氧化钠, 控制氢氧化钠与 L-乳酸低聚物质量比为 1:100, 真空度为 2torr, 反应 3h, L-丙交酯产率 84%。

实施例 5

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 6000Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 230℃, 加入催化剂氢氧化钾, 控制氢氧化钾与 L-乳酸低聚物质量比为 1:5000, 真空度为 10torr, 反应 5h, L-丙交酯产率 82%。

实施例 6

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2500Da 的 L-乳酸低聚物, 在氩气氛围下加热至 180℃, 加入催化剂氢氧化锂, 控制氢氧化锂与 L-乳酸低聚物质量比为 1:3000, 真空度为 5torr, 反应 4h, L-丙交酯产率 85%。

实施例 7

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂碳酸钠与氢氧化钠混合物，控制碳酸钠、氢氧化钠混合物与 L-乳酸低聚物质量比为 1:100，真空度为 2torr，反应 3h，L-丙交酯产率 87%。

实施例 8

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 4000Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 230℃，加入催化剂碳酸氢锂与氢氧化钾混合物，控制碳酸氢锂、氢氧化钾混合物与 L-乳酸低聚物质量比为 1:5000，真空度为 10torr，反应 5h，L-丙交酯产率 88%。

实施例 9

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 3500Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 190℃，加入催化剂氢氧化钠与碳酸锂混合物，控制氢氧化钠、碳酸锂混合物与 L-乳酸低聚物质量比为 1:1500，真空度为 8torr，反应 3h，L-丙交酯产率 89%。

实施例 10

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 1000Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂碳酸氢钠，控制碳酸氢钠与 L-乳酸低聚物质量比为 1:500，真空度为 2torr，反应 2h，L-丙交酯产率 91%。

实施例 11

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 3000Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 230℃，加入催化剂氢氧化钾，控制氢氧化钾与 L-乳酸低聚物质量比为 1:2000，真空度为 10torr，反应 5h，L-丙交酯产率 93%。

实施例 12

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2000Da 的 L-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 180℃，加入催化剂碳酸锂，控制碳酸锂与 L-乳酸低聚物质量比为 1:1200，真空度为 7torr，反应 3h，L-丙交酯产率 90%。

实施例 13

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂碳酸氢钠，控制碳酸氢钠与 D-乳酸低聚物质量比为 1:100，真空度为 2torr，反应 2h，D-丙交酯产率 82%。

实施例 14

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 6000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围

下加热至 230℃，加入催化剂碳酸氢钾，控制碳酸氢钾与 D-乳酸低聚物质量比为 1:5000，真空度为 10torr，反应 5h，D-丙交酯产率 86%。

实施例 15

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 180℃，加入催化剂碳酸锂，控制碳酸锂与 D-乳酸低聚物质量比为 1:2000，真空度为 7torr，反应 3h，D-丙交酯产率 81%。

实施例 16

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂氢氧化钠，控制氢氧化钠与 D-乳酸低聚物质量比为 1:100，真空度为 2torr，反应 3h，D-丙交酯产率 88%。

实施例 17

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 6000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 230℃，加入催化剂氢氧化锂，控制氢氧化锂与 D-乳酸低聚物质量比为 1:5000，真空度为 10torr，反应 5h，D-丙交酯产率 87%。

实施例 18

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 180℃，加入催化剂氢氧化钾，控制氢氧化钾与 D-乳酸低聚物质量比为 1:3000，真空度为 5torr，反应 4h，D-丙交酯产率 86%。

实施例 19

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂碳酸钠与氢氧化钠混合物，控制碳酸钠、氢氧化钠混合物与 D-乳酸低聚物质量比为 1:100，真空度为 2torr，反应 3h，D-丙交酯产率 88%。

实施例 20

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 4000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 230℃，加入催化剂碳酸氢锂与氢氧化钾混合物，控制碳酸氢锂、氢氧化钾混合物与 D-乳酸低聚物质量比为 1:5000，真空度为 10torr，反应 5h，D-丙交酯产率 89%。

实施例 21

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 3500Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 190℃，加入催化剂氢氧化钠与碳酸锂混合物，控制氢氧化钠、碳酸锂混合物与 D-乳酸低聚物质量比为 1:1500，真空度为 8torr，反应 3h，D-丙交酯产

率 88%。

实施例 22

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 1000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 150℃，加入催化剂氢氧化钠，控制氢氧化钠与 D-乳酸低聚物质量比为 1:500，真空度为 2torr，反应 2h，D-丙交酯产率 92%。

实施例 23

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 3000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 230℃，加入催化剂碳酸氢钾，控制碳酸氢钾与 D-乳酸低聚物质量比为 1:2000，真空度为 10torr，反应 5h，D-丙交酯产率 91%。

实施例 24

向反应釜中加入 150g 重均分子量为 2000Da 的 D-乳酸低聚物，在氩气氛围下加热至 180℃，加入催化剂碳酸锂，控制碳酸锂与 D-乳酸低聚物质量比为 1:1000，真空度为 6torr，反应 3h，D-丙交酯产率 93%。

权 利 要 求 书

1、一种碱金属化合物催化合成丙交酯的工艺方法，其特征在于，将碱金属化合物加入乳酸低聚物中，混合后在 150℃-230℃、真空度 2-10torr 条件下，反应 2-5 小时，收集蒸出的白色粗丙交酯。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述乳酸低聚物为重均分子量为 500-6000Da 的 L-乳酸低聚物，所述丙交酯为 L 丙交酯。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述乳酸低聚物为重均分子量为 500-6000Da 的 D-乳酸低聚物，所述丙交酯为 D 丙交酯。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱金属化合物选自碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氢氧化物中的一种或多种。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述碱金属碳酸盐为碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾中的一种或多种。

6、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述碱金属碳酸氢盐为碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或多种。

7、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述碱金属氢氧化物为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱金属化合物与乳酸低聚物的质量比为 1：100-1：5000。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，丙交酯产率在 80%以上。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/073441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 319/12(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) C07D319/- 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) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; ISI Web of Science; 万方: 乳酸 3d (低聚 or 预聚 or 齐聚 or 低分子量), 丙交酯, 乙交酯, 碱金属, 碳酸盐, 碳酸锂, 碳酸钠, 碳酸钾, 碳酸氢盐, 碳酸氢锂, 碳酸氢钠, 碳酸氢钾, 氢氧化物, 氢氧化钠, 氢氧化锂, 氢氧化钾, Li2CO3, Na2CO3, K2CO3, LiHCO3, NaHCO3, KHCO3, LiOH, NaOH, KOH, lactic acid 3d (or oligomer,+polymer), lactide, ??glycol?ide, lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, lithium hydrogen carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, alkali metal, lithium bicarbonate, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
PX	CN 110105325 A (NANJING UNIVERSITY et al.) 09 August 2019 (2019-08-09) claims 1-9	1-9		
X	JP H06279434 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 04 October 1994 (1994-10-04) description, paragraphs [0008]-[0012], [0023]-[0025], [0027], [0049]	1-9		
X	US 5463086 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 31 October 1995 (1995-10-31) description, column 3, lines 15-22, column 4, lines 54-62, column 5, lines 8-29 and column 9, lines 44-61	1-9		
A	JP H0665230 A (SHOWA DENKO KK) 08 March 1994 (1994-03-08) entire document	1-9		
A	CN 101555243 A (HITACHI PLANT TECHNOLOGIES LTD. et al.) 14 October 2009 (2009-10-14) entire document	1-9		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 03 March 2020		Date of mailing of the international search report 10 April 2020		
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/073441

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110105325	A	09 August 2019	None			
JP	H06279434	A	04 October 1994	None			
US	5463086	A	31 October 1995	JP	H06279435	A	04 October 1994
JP	H0665230	A	08 March 1994	None			
CN	101555243	A	14 October 2009	JP	5459974	B2	02 April 2014
				JP	2009256210	A	05 November 2009
				CN	101555243	B	14 August 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/073441

A. 主题的分类

C07D 319/12(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)

C07D319/-

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))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;USTXT;EPTXT;ISI Web of Science;万方: 乳酸 3d (低聚 or 预聚 or 齐聚 or 低分子量), 丙交酯, 乙交酯, 碱金属, 碳酸盐, 碳酸锂, 碳酸钠, 碳酸钾, 碳酸氢盐, 碳酸氢锂, 碳酸氢钠, 碳酸氢钾, 氢氧化物, 氢氧化钠, 氢氧化锂, 氢氧化钾, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, LiOH, NaOH, KOH, lactic acid 3d (or oligomer, +polymer), lactide, ??glycol?ide, lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, lithium hydrogen carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, alkali metal, lithium bicarbonate, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate

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 110105325 A (南京大学 等) 2019年 8月 9日 (2019 - 08 - 09) 权利要求1-9	1-9
X	JP H06279434 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 1994年 10月 4日 (1994 - 10 - 04) 说明书第[0008]-[0012]、[0023]-[0025]、[0027]、[0049]段	1-9
X	US 5463086 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 1995年 10月 31日 (1995 - 10 - 31) 说明书第3栏第15-22行, 第4栏第54-62行, 第5栏第8-29行, 第9栏第44-61行	1-9
A	JP H0665230 A (SHOWA DENKO KK) 1994年 3月 8日 (1994 - 03 - 08) 全文	1-9
A	CN 101555243 A (株式会社日立工业设备技术 等) 2009年 10月 14日 (2009 - 10 - 14) 全文	1-9

☐ 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

2020年 3月 3日

国际检索报告邮寄日期

2020年 4月 10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

授权官员

臧丽红

电话号码 (86-512)88996851

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/073441

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	110105325	A	2019年 8月 9日	无			
JP	H06279434	A	1994年 10月 4日	无			
US	5463086	A	1995年 10月 31日	JP	H06279435	A	1994年 10月 4日
JP	H0665230	A	1994年 3月 8日	无			
CN	101555243	A	2009年 10月 14日	JP	5459974	B2	2014年 4月 2日
				JP	2009256210	A	2009年 11月 5日
				CN	101555243	B	2013年 8月 14日