

# (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  
2022 年 7 月 14 日 (14.07.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/148259 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C08G 63/183* (2006.01) *C08G 63/672* (2006.01)  
*C08G 63/78* (2006.01) *C08G 63/685* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/141433

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 27 日 (27.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202110007945.6 2021 年 1 月 5 日 (05.01.2021) CN

(71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路  
866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 朱蔚璞 (ZHU, Weipu); 中国浙江省杭州市  
西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 蔡

秋泉 (CAI, Qiuquan); 中国浙江省杭州市西湖区  
浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL  
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省  
杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501  
室, Zhejiang 310013 (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, IT,  
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,

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING AROMATIC-ALIPHATIC COPOLYESTER WITHOUT CATALYST, AND PRODUCT THEREOF

(54) 发明名称: 一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法及其产品

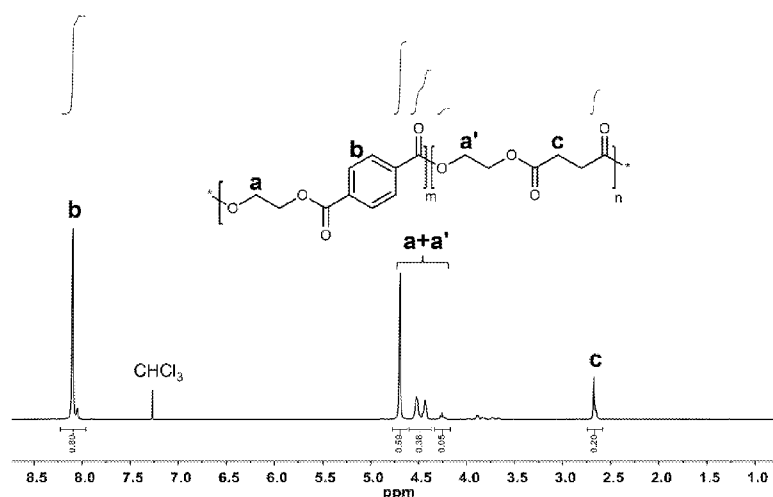


图 2

(57) Abstract: Disclosed are a method for synthesizing an aromatic-aliphatic copolyester without a catalyst, and a product thereof. The method comprises: a prepolymerization stage: under the condition of no additional catalyst, by using aromatic dicarboxylic acid, dihydric alcohol and cyclization dicarboxylic acid or corresponding acid anhydride as raw materials, wherein the total molar weight of the dicarboxylic acid is excessive relative to the dihydric alcohol, carrying out an esterification reaction, so as to obtain a carboxyl-terminated prepolymer; and a polymerization stage: under the condition of reduced pressure, controlling the reaction temperature to not be lower than the boiling point of the acid anhydride corresponding to cyclization dicarboxylic acid, and removing the acid anhydride corresponding to cyclization dicarboxylic acid from the carboxyl-terminated prepolymer to obtain an aromatic-aliphatic copolyester. A catalyst-free aromatic-aliphatic copolyester may be prepared and obtained by the method of the present invention, thereby avoiding problems such as biotoxicity, accelerated aging, shortened storage life and service life caused by using a catalyst. Meanwhile, the copolyester is degradable and may relieve current environmental protection pressure.

[见续页]



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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法及其产品, 该方法包括: 预聚阶段: 在无外加催化剂的条件下, 以芳香族二元羧酸、二元醇和成环性二元羧酸或对应酸酐作为原料, 其中二元羧酸的总摩尔量相对于二元醇过量, 进行酯化反应得到羧基封端的预聚物; 聚合阶段: 在减压条件下, 控制反应温度不低于成环性二元羧酸对应的酸酐沸点, 羧基封端的预聚物通过脱除成环性二元羧酸对应的酸酐, 得到芳香族-脂肪族共聚酯。本发明方法可制备得到不含催化剂的芳香族-脂肪族共聚酯, 从而避免因使用催化剂导致的生物毒性、加速老化、储存和使用寿命缩短等问题, 同时具备可降解性能, 减轻当今的环保压力。

## 一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法及其产品

### 技术领域

本发明涉及高分子材料合成的技术领域，尤其涉及一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法及其产品。

### 背景技术

聚酯是分子重复单元中包含酯键的高分子材料的通常，在日常生活中已获得广泛应用，例如织物、农用薄膜、饮食包装和医疗器械等领域。聚酯按照化学组成的不同可分为芳香族聚酯、脂肪族聚酯和芳香族-脂肪族共聚酯。其中，芳香族聚酯的分子链中含有刚性的芳环结构，具有良好的力学性能与热稳定性，但是一般是不可降解的；脂肪族聚酯的分子链柔性较好，易于成型加工，并且具备可降解性能。而芳香族-脂肪族共聚酯兼具了前两者的优点，并且通过调节共聚单体组成，可以方便地调控其理化性质，提高其力学和加工成型性能。

现有的共聚酯合成方法通常为催化剂存在下的两步熔融缩合聚合方法，具体分为酯化和酯交换两个阶段进行。例如，中国专利 CN1300213C 公开了一种可生物降解的三元共聚酯及其制备方法，通过聚丁二酸丁二醇酯原料和聚丁二酸乙二醇酯或聚丁二酸己二醇酯或聚己二酸丁二醇酯或聚己二酸己二醇酯，以及聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯进行无规共聚而成。其中，需要加入钛酸四丁酯、钛酸异丁酯、三氧化二锑、锆酸四丁酯及甲苯磺酸作为催化剂。中国专利 CN102718955B 公开了一种聚(对苯二甲酸乙二醇酯-co-乙醇酸酯)共聚酯及其制备方法，该方法需涉及含锌、锑、锡、钛、铝或和钙系催化剂。又如中国专利 CN111100272A、CN102477149A、CN111100270A 和 CN102660008B 等专利公开了可降解

脂肪族-芳香族共聚酯，其合成过程均需加入常规的酯化和酯交换催化剂。然而，催化剂的使用加剧了副反应的发生，同时也会加速聚酯产品的老化，降低储存和使用寿命。同时，多数催化剂为有毒的重金属催化剂，使用过程中会缓慢渗出，从而危害人体健康和造成环境污染。

## 发明内容

本发明提供了一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，可制备不含任何催化剂的芳香族-脂肪族共聚酯，能够安全地应用于食品接触材料、医用材料等与人体密切接触的领域，并且其具备的可降解性能也能够进一步减轻当前的环保压力。

具体技术方案如下：

无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，包括：

预聚阶段：在无外加催化剂的条件下，以芳香族二元羧酸、二元醇和成环性二元羧酸或对应酸酐作为原料，其中二元羧酸的总摩尔量相对于二元醇过量，进行酯化反应得到羧基封端的预聚物；

聚合阶段：在减压条件下，控制反应温度不低于所述成环性二元羧酸对应的酸酐沸点，所述羧基封端的预聚物通过脱除成环性二元羧酸对应的酸酐，得到芳香族-脂肪族共聚酯。

本发明的原理是使一定比例的成环性二元羧酸单体位于聚酯高分子链的末端，并利用此类单体具有的自催化和形成酸酐的性质，自发地调节聚合过程中的醇酸比例，从而实现在无任何外加催化剂的情况下制备得到芳香族-脂肪族共聚酯。

预聚阶段，还可加入脂肪族二元羧酸。所述成环性二元羧酸可以是脂肪族也可以带有苯环，如邻苯二甲酸等。

预聚阶段，所述芳香族二元羧酸可选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,2'-联苯二羧酸、4,4'-联苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、噻吩-2,5-二甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶中的至少一种；

所述成环性二元羧酸是指易形成五元或六元环酸酐的二元羧酸，具体选自丁二酸、2-甲基丁二酸、2-苯基丁二酸、2-苄基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、2,3-二苯基丁二酸、1,2-环丁二酸、2,2,3,3-四甲基丁二酸、顺丁烯二酸、邻苯二甲酸、戊二酸、2-酮戊二酸、1,3-丙酮二羧酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、3-苯基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、3,3-四亚甲基戊二酸、二甘醇酸中的至少一种；

所述酸酐选自成环性二元羧酸对应酸酐，具体选自丁二酸酐、2-甲基丁二酸酐、2-苯基丁二酸酐、2-苄基丁二酸酐、2,2-二甲基丁二酸酐、2,3-二甲基丁二酸酐、2,3-二苯基丁二酸酐、1,2-环丁二酸酐、2,2,3,3-四甲基丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、2-酮戊二酸酐、1,3-丙酮二羧酸酐、2-甲基戊二酸酐、3-甲基戊二酸酐、3-苯基戊二酸酐、2,2-二甲基戊二酸酐、3,3-二甲基戊二酸酐、3-乙基-3-甲基戊二酸酐、3,3-四亚甲基戊二酸酐、二甘醇酸酐中的至少一种；

所述二元醇可选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、N-甲基二乙醇胺、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的至少一种。

优选地，所述的二元羧酸和二元醇的总摩尔比为 1.01:1~2:1，其中芳香族二元羧酸和二元醇的摩尔比为 0.001~0.899:1；

优选地，所述预聚阶段中酯化反应的温度为 150~280 °C，反应压力为 0.1~10 MPa，时间为 2~24 小时。

聚合阶段，在减压条件下，控制反应温度不低于所述成环性二元羧酸对应的酸酐沸点，成环性二元羧酸封端的预聚物通过分子链末端的“回咬”形成酸酐并蒸发脱出，使体系自发地逼近提高分子量所需的醇酸等摩尔比的条件，从而获得无催化剂的芳香族-脂肪族共聚酯。

优选地，所述聚合阶段的反应温度为 240~300 °C，反应压力低于 100 Pa，时间为 5~48 小时。

本发明还公开了根据上述合成方法制备得到的不含任何催化剂的芳香族-脂肪族共聚酯，其分子量可达 25 kDa 以上。

与现有技术相比，本发明具有以下突出优势：

(1) 本发明的合成方法相比现有的芳香族-脂肪族共聚酯合成方法，不使用任何催化剂，可避免因催化剂残留而导致的生物毒性、加速老化、降低储存和使用寿命等问题。

(2) 本发明合成的芳香族-脂肪族共聚酯产品纯度高，可安全地应用于食品接触材料、医用材料等与人体密切接触的领域。

(3) 本发明合成的芳香族-脂肪族共聚酯具备可降解性能，降低对环境的压力。

## 附图说明

图 1 为实施例 1 的聚（对苯二甲酸乙二醇酯-共-丁二酸乙二醇酯）的预聚物的  $^1\text{H}$  NMR 图；

图 2 中为实施例 1 制备得到的聚（对苯二甲酸乙二醇酯-共-丁二酸乙二醇酯）产物的  $^1\text{H}$  NMR 图。

## 具体实施方式

下面结合具体实施例并结合附图对本发明作进一步阐述，但本发明并不限于以下实施例。其目的仅在于更好地理解本发明而非限制本发明保护的范围。

### 实施例 1

预聚阶段：在 250 mL 三口烧瓶中加入 42.82 g 对苯二甲酸（PTA）、11.42 g 丁二酸（SA）和 20.00 g 乙二醇，对苯二甲酸、丁二酸和乙二醇的投料摩尔比为 0.8:0.3:1，在 0.4 MPa 加压条件下加热至 200 °C，进行酯化反应，并采用冷凝回流装置脱出反应产生的水，反应时间 5 小时。反

应完成后，获得一定比例的丁二酸封端的预聚物。经  $^1\text{H}$  NMR 测试，该预聚物中，对苯二甲酸、丁二酸和乙二醇单元的摩尔比为 0.63:0.43:1。

聚合阶段：将上述预聚物转移至聚合装置，并抽真空减压至 100 Pa 以下，反应温度为 260℃，反应时间 10 小时。反应完成后，经测试，产物的特性粘数为 0.67 dL/g，粘均分子量为 28800 Da。 $^1\text{H}$  NMR 测得本实施例制备的聚（对苯二甲酸乙二醇酯-共-丁二酸乙二醇酯）产物中，对苯二甲酸、丁二酸和乙二醇单元的摩尔比为 0.8:0.2:1。

图 1 中给出了本实施例制备的预聚阶段后获得的预聚物的  $^1\text{H}$  NMR 图。该图表明，预聚物中对苯二甲酸单元和丁二酸单元的总摩尔量相对于乙二醇单元过量。

图 2 中给出了本实施例制备得到的聚（对苯二甲酸乙二醇酯-共-丁二酸乙二醇酯）产物的  $^1\text{H}$  NMR 图，表明最终产物中二元羧酸与二元醇的组成摩尔比为 1:1，因此满足获得高分子量共聚酯的条件。

## 实施例 2~4

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将对苯二甲酸、丁二酸和乙二醇的投料摩尔比依次替换为 0.2:0.9:1、0.3:0.8:1 和 0.5:0.6:1。

经测试，实施例 2 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.77 dL/g，粘均分子量为 47900 Da。

实施例 3 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.65 dL/g，粘均分子量为 38200 Da。

实施例 4 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.62 dL/g，粘均分子量为 25900 Da。

## 实施例 5

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将预聚阶段的反应温度替换为 240℃。

经测试，实施例 5 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.69 dL/g，粘均分子量为 30000 Da。

### 实施例 6

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将预聚阶段的反应温度替换为 260 °C。

经测试，实施例 6 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.71 dL/g，粘均分子量为 31200 Da。

### 实施例 7

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将预聚阶段的反应时间替换为 12 小时。

经测试，实施例 7 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.68 dL/g，粘均分子量为 29400 Da。

### 实施例 8

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将预聚阶段的反应时间替换为 24 小时。

经测试，实施例 8 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.75 dL/g，粘均分子量为 33600 Da。

### 实施例 9~12

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将丁二酸分别替换为 2-甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、戊二酸和二甘醇酸。

经测试，实施例 9 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.66 dL/g，粘均分子量为 28200 Da。

实施例 10 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.67 dL/g，粘均分子量为 28800Da。

实施例 11 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.70 dL/g，粘均分子量为 30600 Da。

实施例 12 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.64 dL/g，粘均分子量为 27100 Da。

### 实施例 13~14

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将对苯二甲酸分别替换为 2,5-呋喃二甲酸和 2,5-吡啶二羧酸。

经测试，实施例 13 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.55 dL/g，粘均分子量为 22000 Da。

实施例 14 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.59 dL/g，粘均分子量为 24200 Da。

### 实施例 15

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将丁二酸替换为丁二酸酐。

经测试，实施例 15 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.65 dL/g，粘均分子量为 27600 Da。

### 实施例 16~17

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将乙二醇分别替换为 1,4-丁二醇和 1,10-癸二醇。

经测试，实施例 16 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.57 dL/g，粘均分子量为 23100 Da。

实施例 17 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.73 dL/g，粘均分子量为 32400 Da。

### 实施例 18

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将聚合阶段的反应条件替换反应温度为 280℃，时间为 10 小时。

经测试，实施例 18 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.72 dL/g，粘均分子量为 31800 Da。

### 实施例 19

合成工艺同实施例 1，区别仅在于将聚合阶段的反应条件替换反应温度为 280℃，时间为 16 小时。

经测试，实施例 19 获得的共聚酯产物的特性粘数为 0.74 dL/g，粘均分子量为 33000 Da。

此外应理解，在阅读了本发明的上述描述内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

## 权利要求书

1、一种无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，包括：

预聚阶段：在无外加催化剂的条件下，以芳香族二元羧酸、二元醇和成环性二元羧酸或对应酸酐作为原料，其中二元羧酸的总摩尔量相对于二元醇过量，进行酯化反应得到羧基封端的预聚物；

聚合阶段：在减压条件下，控制反应温度不低于所述成环性二元羧酸对应的酸酐沸点，所述羧基封端的预聚物通过脱除成环性二元羧酸对应的酸酐，得到芳香族-脂肪族共聚酯。

2、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述的芳香族二元羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,2'-联苯二羧酸、4,4'-联苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、噻吩-2,5-二甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述的成环性二元羧酸为易形成环酸酐的二元羧酸，具体选自丁二酸、2-甲基丁二酸、2-苯基丁二酸、2-苄基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、2,3-二苯基丁二酸、1,2-环丁二酸、2,2,3,3-四甲基丁二酸、顺丁烯二酸、邻苯二甲酸、戊二酸、2-酮戊二酸、1,3-丙酮二羧酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、3-苯基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、3,3-四亚甲基戊二酸、二甘醇酸中的至少一种；

所述酸酐选自成环性二元羧酸对应酸酐，具体选自丁二酸酐、2-甲基丁二酸酐、2-苯基丁二酸酐、2-苄基丁二酸酐、2,2-二甲基丁二酸酐、2,3-二甲基丁二酸酐、2,3-二苯基丁二酸酐、1,2-环丁二酸酐、2,2,3,3-四甲基丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、2-酮戊二酸

酐、1,3-丙酮二羧基酸酐、2-甲基戊二酸酐、3-甲基戊二酸酐、3-苯基戊二酸酐、2,2-二甲基戊二酸酐、3,3-二甲基戊二酸酐、3-乙基-3-甲基戊二酸酐、3,3-四亚甲基戊二酸酐、二甘醇酸酐中的至少一种。

4、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述二元醇选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、N-甲基二乙醇胺、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述的二元羧酸和二元醇的总摩尔比为 1.01:1~2:1，其中芳香族二元羧酸和二元醇的摩尔比为 0.001~0.899:1。

6、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述预聚阶段中酯化反应的温度为 150~280 °C，反应压力为 0.1~10 MPa，时间为 2~24 小时。

7、根据权利要求 1 所述的无催化剂合成芳香族-脂肪族共聚酯的方法，其特征在于，所述聚合阶段的反应温度为 240~300 °C，反应压力低于 100 Pa，时间为 5~48 小时。

8、一种根据权利要求 1~7 任一所述的方法合成的不含催化剂的芳香族-脂肪族共聚酯。

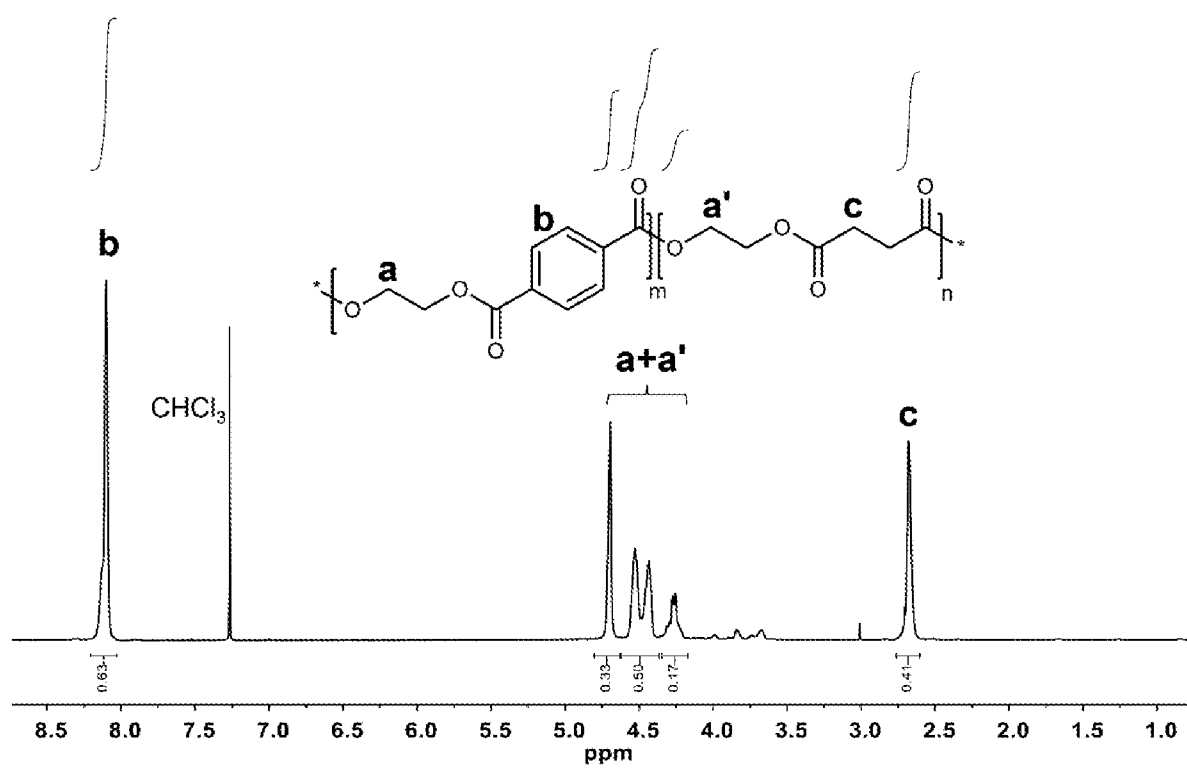


图 1

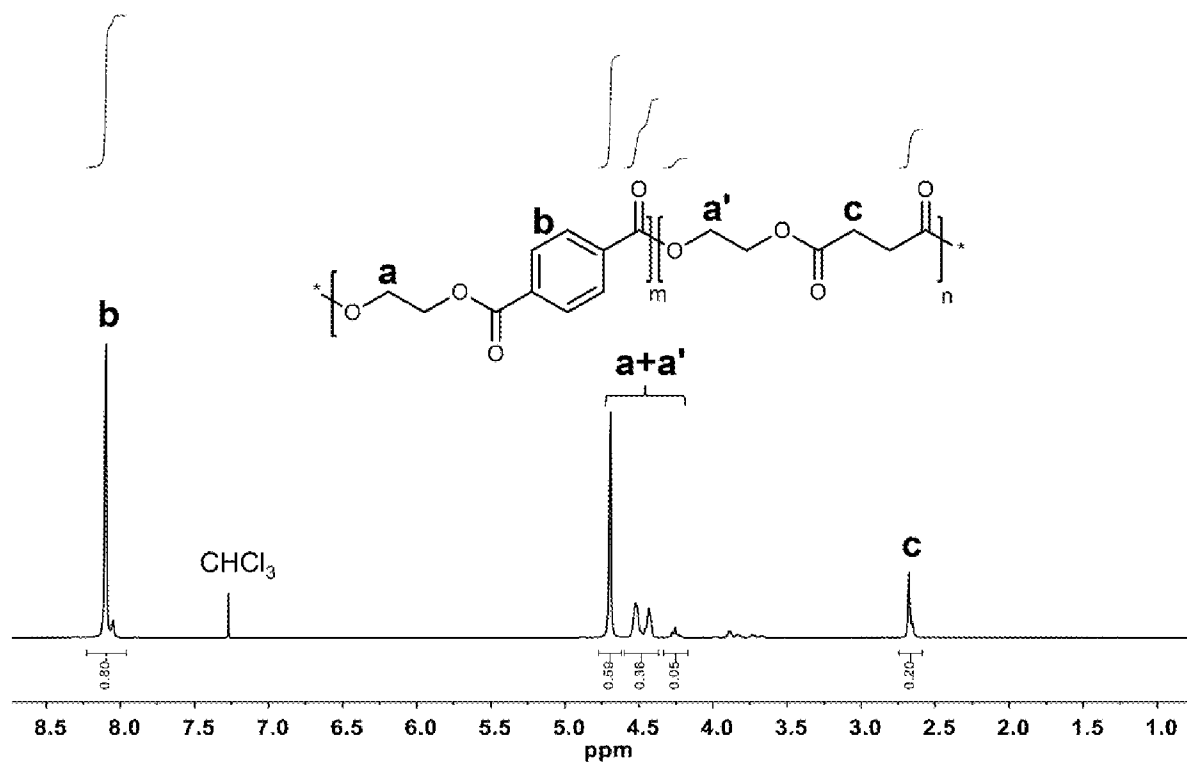


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/141433

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i; C08G 63/685(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)

C08G63

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)

WPI, EPODOC, CNKI, CNABS, CNTXT: 预聚, 羧基封端, 羧酸封端, 沸点, 聚酯, +carboxy+, +carboxylic acid, prepolymer +, +polyester?, boiling point, terminat+, end+

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 112831033 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 25 May 2021 (2021-05-25)<br>claims 1-8            | 1-8                   |
| X         | CN 111978528 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 24 November 2020 (2020-11-24)<br>claims 1-8       | 1-8                   |
| X         | CN 110790906 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 14 February 2020 (2020-02-14)<br>claims 1-9       | 1-8                   |
| A         | CN 101374883 A (KUREHA CORP.) 25 February 2009 (2009-02-25)<br>entire document         | 1-8                   |
| A         | US 5164478 A (HOECHST CELANESE CORP.) 17 November 1992 (1992-11-17)<br>entire document | 1-8                   |
| A         | US 4314051 A (UNION CARBIDE CORP.) 02 February 1982 (1982-02-02)<br>entire document    | 1-8                   |



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

22 March 2022

Date of mailing of the international search report

25 March 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**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/141433**

| Patent document cited in search report |           |   | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-----------|---|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| CN                                     | 112831033 | A | 25 May 2021                       | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 111978528 | A | 24 November 2020                  | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 110790906 | A | 14 February 2020                  | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 101374883 | A | 25 February 2009                  | JP                      | WO2007086563 | A1 | 25 June 2009                      |
|                                        |           |   |                                   | JP                      | 5595639      | B2 | 24 September 2014                 |
|                                        |           |   |                                   | US                      | 2010234557   | A1 | 16 September 2010                 |
|                                        |           |   |                                   | US                      | 8580914      | B2 | 12 November 2013                  |
|                                        |           |   |                                   | CN                      | 101374883    | B  | 29 June 2011                      |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 1980581      | A1 | 15 October 2008                   |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 1980581      | A4 | 23 November 2011                  |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 1980581      | B1 | 10 April 2013                     |
|                                        |           |   |                                   | WO                      | 2007086563   | A1 | 02 August 2007                    |
| US                                     | 5164478   | A | 17 November 1992                  | None                    |              |    |                                   |
| US                                     | 4314051   | A | 02 February 1982                  | CA                      | 1168797      | A  | 05 June 1984                      |
|                                        |           |   |                                   | AT                      | 13897        | T  | 15 July 1985                      |
|                                        |           |   |                                   | DE                      | 3171005      | D1 | 25 July 1985                      |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 0039845      | A1 | 18 November 1981                  |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 0039845      | B1 | 19 June 1985                      |
|                                        |           |   |                                   | EP                      | 0039845      | B2 | 04 September 1991                 |
|                                        |           |   |                                   | JP                      | S572331      | A  | 07 January 1982                   |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/141433

## A. 主题的分类

C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i; C08G 63/685(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)

C08G63

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))

WPI, EPDOC, CNKI, CNABS, CNTXT: 预聚, 羧基封端, 羧酸封端, 沸点, 聚酯, +carboxy+, +carboxylic acid, prepolymer+, +polyester?, boiling point, terminat+, end+

## 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 112831033 A (浙江大学) 2021年5月25日 (2021 - 05 - 25)<br>权利要求1-8            | 1-8     |
| X    | CN 111978528 A (浙江大学) 2020年11月24日 (2020 - 11 - 24)<br>权利要求1-8           | 1-8     |
| X    | CN 110790906 A (浙江大学) 2020年2月14日 (2020 - 02 - 14)<br>权利要求1-9            | 1-8     |
| A    | CN 101374883 A (株式会社吴羽) 2009年2月25日 (2009 - 02 - 25)<br>全文               | 1-8     |
| A    | US 5164478 A (HOECHST CELANESE CORP) 1992年11月17日 (1992 - 11 - 17)<br>全文 | 1-8     |
| A    | US 4314051 A (UNION CARBIDE CORP) 1982年2月2日 (1982 - 02 - 02)<br>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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年3月22日

国际检索报告邮寄日期

2022年3月25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

贺勇

电话号码 01062084424

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/141433

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN          | 112831033 | A | 2021年5月25日     | 无    |              |    |                |
| CN          | 111978528 | A | 2020年11月24日    | 无    |              |    |                |
| CN          | 110790906 | A | 2020年2月14日     | 无    |              |    |                |
| CN          | 101374883 | A | 2009年2月25日     | JP   | W02007086563 | A1 | 2009年6月25日     |
|             |           |   |                | JP   | 5595639      | B2 | 2014年9月24日     |
|             |           |   |                | US   | 2010234557   | A1 | 2010年9月16日     |
|             |           |   |                | US   | 8580914      | B2 | 2013年11月12日    |
|             |           |   |                | CN   | 101374883    | B  | 2011年6月29日     |
|             |           |   |                | EP   | 1980581      | A1 | 2008年10月15日    |
|             |           |   |                | EP   | 1980581      | A4 | 2011年11月23日    |
|             |           |   |                | EP   | 1980581      | B1 | 2013年4月10日     |
|             |           |   |                | WO   | 2007086563   | A1 | 2007年8月2日      |
| US          | 5164478   | A | 1992年11月17日    | 无    |              |    |                |
| US          | 4314051   | A | 1982年2月2日      | CA   | 1168797      | A  | 1984年6月5日      |
|             |           |   |                | AT   | 13897        | T  | 1985年7月15日     |
|             |           |   |                | DE   | 3171005      | D1 | 1985年7月25日     |
|             |           |   |                | EP   | 0039845      | A1 | 1981年11月18日    |
|             |           |   |                | EP   | 0039845      | B1 | 1985年6月19日     |
|             |           |   |                | EP   | 0039845      | B2 | 1991年9月4日      |
|             |           |   |                | JP   | S572331      | A  | 1982年1月7日      |