

(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
2012 年 12 月 6 日 (06.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/163261 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/87 (2006.01) *C08G 63/08* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/076152
- (22) 国际申请日: 2012 年 5 月 28 日 (28.05.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110158244.9 2011 年 5 月 31 日 (31.05.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **东丽先端材料研究开发 (中国) 有限公司 (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **何勇 (HE, Yong)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **左璞晶 (ZUO, Pujing)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **叶子浓 (YE, Zinong)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **青山雅俊 (AOYAMA, Masatoshi)** [JP/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **曾鑫 (ZENG, Xin)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **范向群 (FAN, Xiangqun)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **戴夏冀 (DAL, Xiaji)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高

新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。 **陆静 (LU, Jing)** [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新区紫日路 500 号, Shanghai 200241 (CN)。

(74) 代理人: **北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW)**; 中国北京市朝阳区建国门外大街 22 号赛特广场 7 层, Beijing 100004 (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: SOLID PHASE POLYMERIZATION METHOD FOR PREPARING HIGH MOLECULAR WEIGHT ALIPHATIC POLYESTER

(54) 发明名称: 一种制备高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法

(57) Abstract: Disclosed is a solid phase polymerization method for a high molecular weight aliphatic polyester, wherein the solid phase polymerization of the aliphatic polyester prepolymer is carried out under a gas flow containing a sulfoacid catalyst. While the method has the advantages of a simple process and a low running cost, it can prepare aliphatic polyesters which have a high molecular weight, excellent colour, excellent thermal stability and can be metal-free with a high efficiency. Compared to other polyesters containing a metal, in addition to general applications, metal-free aliphatic polyesters are more suitable for using as a high added value to medical material and packaging material which has direct contact with food.

(57) 摘要: 公开了一种高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法, 该固相聚合方法中, 脂肪族聚酯预聚物的固相聚合在含有磺酸催化剂的气流下进行。该方法在具有工艺简单, 运行成本低廉等优点的同时, 可以高效率制备具有高分子量、优良的色泽、优异的热稳定性和可以不含金属的脂肪族聚酯。不含金属的脂肪族聚酯除一般应用外, 比其他含金属的聚酯更适于作高附加值医用材料和与食品直接接触的包装材料。

WO 2012/163261 A1

一种制备高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法

技术领域

本发明属于高分子材料领域，具体涉及一种制备高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法。

背景技术

进入 21 世纪，环境污染和资源短缺已经成为全球性的问题，同时也越来越受到人们的重视。以石油为原料的合成高分子材料应用广泛，对人类文明的发展作出了重要贡献。但是这类材料使用后很难回收利用，造成目前严重的“白色污染”问题；另一方面，石油是不可再生资源，越来越大量的消费使人类面临严重的资源短缺问题。人们期望降解塑料（主要是脂肪族聚酯），尤其是可再生资源由来的降解材料的研发和应用在不久将来可以大大缓解这两大问题。

聚酯制备方法主要可分为开环聚合法（间接法）和直接缩聚法（直接法）两种。开环聚合法主要应用于环内酯和环交酯等单体。通过开环法而制备得到的聚酯的重均分子量较高，热稳定性较好，玻璃化温度和熔点都比较高，所以在工业上有很广的应用。但是，开环法生产聚酯首先要有环状单体制备和精制等工艺，而这些工艺冗长复杂，导致由开环法生产聚酯的成本较高。

直接缩聚合成聚酯是另一种常用的方法。聚酯的直接聚合是一个典型的缩聚反应，反应体系中存在游离单体、水（或小分子醇）、及低聚物的平衡。根据缩聚反应聚合度的计算公式：

$$DP = \sqrt{\frac{K}{n_w}}$$

其中：DP 为反应聚合度，K 为反应平衡常数； n_w 为残留水分。

从上式可以看出，在一定温度下，由于 K 为常数，因此只有降低水或小分子醇的含量，才能达到提高聚合度的目的，得到较高重均分子量和较高熔点的聚酯。有利于水或小分子醇排去的方法比较多，如降低压力，提高温度以及延长反应时间等等。总的说来，直接缩聚难于得到高分子量的聚酯产物。纵使不

考虑生产效率和不计成本地延长时间或调节温度，也很难得到分子量大于5万的聚酯产物。工业上主要用来合成分子量1-4万左右的芳香族聚酯。对于脂肪族聚酯，如果其分子量低于5万，则由于其各项性能低劣而失去商业价值，因而在工业上很少采用直接缩聚法生产脂肪族聚酯。

聚酯直接缩聚主要有以下四种方法：

(1) 熔融缩聚法

熔融聚合是在聚合物熔点以上温度进行的聚合反应，是本体聚合。其优点是得到的产物纯净，不需要分离介质，但是产物分子量通常不会很高，因为随着反应的进行，体系的粘度越来越大，小分子副产物难以排出，平衡难以向聚合方向进行。故单纯依靠熔融聚合很难得到具有较高分子量和熔点的聚酯。

(2) 溶液共沸法

直接缩聚合成聚酯的关键是水分子的排出，只有将绝大部分水分子排出，才能获得较高分子量的产物。在缩聚反应中使用一种不参与聚合反应、能够溶解聚合物的有机溶剂，在一定温度和压力下，与单体、水进行共沸回流，回流液经过除水后返回到反应容器中，逐渐将反应体系中所含的微量水分带出，推动反应向聚合方向进行，从而获得高重均分子量的产物，这就是溶液共沸聚合方法。

目前，国外报道溶液聚合方法直接合成聚酯比较多，且得到了较高重均分子量的产物，达到了实际应用的要求。日本Ajioka等开发了连续共沸除水直接合成聚乳酸的工艺，重均分子量可达30万以上。采用同样的工艺还直接合成了一系列脂肪族聚酯化合物，重均分子量均超过了30万。国内赵耀明等人以联苯醚为溶剂，通过溶液聚合得到了粘均分子量为4万的聚合物。

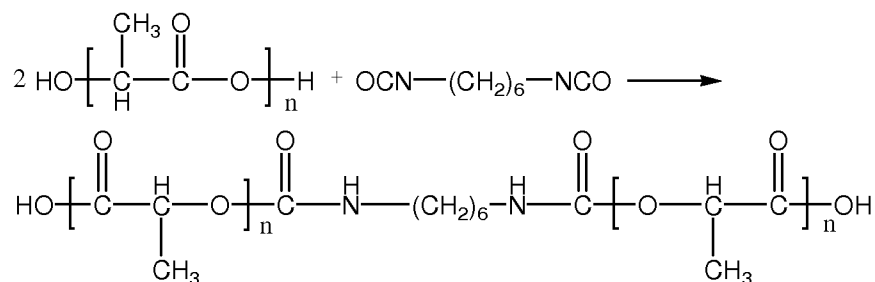
但是这个方法的缺陷也正是所引入反应体系的溶剂。目前大多采用的沸点较高的溶剂，如二甲苯、二苯醚、苯甲醚、二苳醚等，都具有比较大的毒性，一来影响环境，二来也限制所得到的聚酯产品的应用。另外，大量溶剂的使用，大大的增加了生产成本。

(3) 直接缩聚 + 扩链反应

由于单体直接缩聚难以获得较高重均分子量的产物，人们寻求一种新的获取高重均分子量聚酯的方法，这就是使用扩链剂处理直接缩聚得到的聚酯的低

聚物,得到高分子量的聚酯。可以用来作为扩链剂的物质,多数是具有双官能团或多官能团的高活性的小分子化合物。

Woo等采用1,6-己二撑异氰酸酯(HDI)作为扩链剂,使得聚乳酸的重均分子量由1000增长到76000,其反应机理为:



Seppala等以二恶唑啉和1,6-己二撑异氰酸酯(HDI)进行扩链反应,得到的聚乳酸的重均分子量超过20万。

这个方法因为引入有毒害的扩链剂参与反应而给聚酯的应用带来问题。另外,扩链法制得的聚酯结晶能力下降,结晶速度变慢、结晶度变小(甚至不能结晶),从而导致熔点较低或没有熔点。

(4) 固相聚合法

固相聚合是固态的低聚物在高于其玻璃化转变温度而低于聚合物熔点下进行的聚合反应,这种方法能够有效的提高聚酯类聚合物的重均分子量。固相聚合只适用于结晶性聚酯的聚合。

固相聚合的机理为:在低分子量的聚酯预聚体(切片、粉末等)通过结晶而将官能团末端基、小分子单体及催化剂富集在无定形区,使反应平衡向正方向移动;借助减压或惰性气体将反应体系中小分子副产物带走,使得分子链继续增长,得到较高分子量的产物。聚酯的固相聚合同时依赖于化学反应与物理扩散两个方面,经过可逆化学反应、小分子产物从粒子内部扩散至粒子表面、进而从粒子表面扩散进入周围减压氛围或惰性气体氛围。根据低速决定原理,整个聚合反应的反应速率由上述最慢的一步决定。聚合时间、聚合温度、催化剂、压力或惰性气体流量、预聚体结晶度、预聚体几何形状等都将影响固相聚合反应的进程。

现在公开的聚酯聚合的催化剂主要是金属化合物,如钛、锆、铪、镁、钙、锌、铁、钴、钒、锂或锰等的醇盐、乙酰丙酮化物、氧化物、络合物、氢氧化

物或有机酸盐。这些催化剂在聚合时具有较高的活性，但也正因为这些催化剂的活性导致合成的这些聚酯的热稳定性较差。特别是对于聚乳酸的聚合，这些催化剂还容易引起乳酸单体的外消旋化等副反应的发生。

有鉴于此，三井化学公开了一种使用挥发性磺酸作为催化剂制备聚酯的方法（CN99108012.2，JP2000-302852，JP2008-156665，JP2001-192443）。由于不使用金属催化剂，所以该方法可得到高热稳定性的产物。而且在该方法聚合的过程中磺酸逐渐挥发，产物聚酯中磺酸催化剂残留很少，因而产物也具有较好的耐水解稳定性。但我们通过研究后发现该方法的问题是：当聚合温度较高时磺酸催化剂的挥发速度快，导致聚合中后期催化剂含量过低，聚合活性急剧下降，结果一是聚合速度慢，二是难以得到高分子量的聚酯。另一方面降低聚合温度虽然可以抑制磺酸催化剂的挥发，但聚合速度也因低的聚合温度而变得很低。再者当固相聚合在惰性气体下进行通过降低气流的流量（亦即气流的流速）也可以抑制磺酸催化剂的挥发，但这样一来同时也导致了聚酯缩合反应的副产物不易排出，最终的结果是聚合速度很低。在三井化学的上述这些专利的使用单一磺酸的所有实施例中，固相聚合阶段所需时间都不小于 60 小时而得到线型聚酯的重均分子量则无一例外地低于 15 万。

中国专利 CN200910004176.3 公开了一种使用二元磺酸或多元磺酸作为催化剂制备聚酯的方法。由于二元磺酸或多元磺酸的难挥发性或非挥发性，整个聚合过程中催化剂含量基本不变，体系具有很高的聚合活性，所以能得到高分子量的聚酯。同时，由于不使用金属催化剂，所得产物具有优异的热稳定性。但该方法的一个问题是所得产物中因为含有较多的强酸性的二元磺酸或多元磺酸，这些强酸性的二元磺酸或多元磺酸在后续的工序中很难除去，导致产物耐水解性能差。

发明内容

针对现有技术中的上述问题，本发明提供一种快速制备高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法。通过该方法可以在短时间内制备同时具有优异热稳定性、优异耐水解性和优良色泽的，高分子量的脂肪族聚酯，特别是高分子量的线型脂肪族聚酯。此外，本方法可以不使用金属催化剂，因而可以得到不含

金属的脂肪族聚酯。

本发明的目的可以通过将脂肪族聚酯预聚物置于含有磺酸催化剂的气流下进行固相聚合来达到。即，脂肪族聚酯预聚物的固相聚合在含有磺酸催化剂的气流下进行。

本发明中所述磺酸催化剂是指分子式中含有磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 的一大类化合物。除此之外，本发明对于它们的分子结构没有特别的限制。

所述磺酸催化剂可以是制备脂肪族聚酯预聚物时使用的相同催化剂，也可以与制备脂肪族聚酯预聚物时使用的催化剂不同。该磺酸催化剂可以是单一磺酸、也可以是两种或多种磺酸的混合物。对其类型也没有特别的限制，既可以是一元磺酸，也可以是二元或多元磺酸；但考虑到在固相聚合结束后的脱催化剂工序中一元磺酸较易除去，优选一元磺酸。对磺酸催化剂分子中的碳原子数同样也没有什么特别限制。但考虑到其与脂肪族聚酯的相容性，考虑到其在气流中的含量，则以 C1-C50 的一元磺酸、或卤素取代的 C1-C50 的一元磺酸中的一种或多种为好；更好的是 C1-C30 的一元磺酸、或卤素取代的 C1-C30 的一元磺酸中的一种或多种；最好的是 C1-C20 的一元磺酸、或卤素取代的 C1-C20 的一元磺酸中的一种或多种。其中卤素中最优选为氟、或氯。上述的磺酸催化剂既可以为芳香族磺酸中的一种或多种，也可以是脂肪族磺酸中的一种或多种。芳香族磺酸优选为苯磺酸、取代的苯磺酸、萘磺酸、或取代的萘磺酸中的一种或多种；对芳香族磺酸分子中的取代基也没有什么特别限制，可以是烷基、苯基、烷氧基、羧基、羟基或卤素等等。一般以烷基、苯基、烷氧基、或卤素为好；再优选烷基、烷氧基或卤素；进一步优选为烷基、或卤素；最优选为卤素。对芳香族一元磺酸的进一步优选为苯磺酸、烷基取代的苯磺酸、或卤素取代的苯磺酸中的一种或多种；再进一步优选则为苯磺酸、对甲苯磺酸、或对氯苯磺酸中的一种或多种。脂肪族磺酸优选为烷基磺酸、环烷基磺酸、C2-C10 链烯基磺酸、C2-C10 链炔基磺酸、取代烷基磺酸、取代环烷基磺酸、取代的 C2-C10 链烯基磺酸、或取代的 C2-C10 链炔基磺酸中的一种或多种；对脂肪族磺酸分子中的取代基也没有什么特别限制，可以是烷基、苯基、烷氧基、羧基、羟基或卤素等等。一般以烷基、苯基、烷氧基、或卤素为好；再优选烷基、烷氧基或卤素；进一步优

选为烷基、或卤素；最优选为卤素。对脂肪族一元磺酸的进一步优选则为 C1-C10 的正烷基磺酸、或氟取代的 C1-C10 的正烷基磺酸；再进一步优选则为 C1-C6 的正烷基磺酸、或氟取代的 C1-C6 的正烷基磺酸。上述作为取代基的烷基优选为 C1-C4 的烷基。

本发明的固相聚合过程中对磺酸催化剂在气流中的浓度 C_g 有一定要求。浓度 C_g 过低则对提高聚酯的分子量的作用有限，浓度 C_g 过高则会有操作复杂，成本提高和副作用突现等一系列问题出现。一般磺酸催化剂在气流中的浓度 C_g 以介于 0.0001mmol/L 和 1mmol/L 之间为宜。较好为介于 0.0005mmol/L 和 0.2mmol/L 之间。更好为介于 0.001mmol/L 和 0.1mmol/L 之间。当然上述浓度范围是对整个磺酸催化剂而言较好的浓度范围，具体到各个磺酸则随各个磺酸挥发性的不同，其优选浓度范围也不尽相同。对于高挥发性的 C1-C6 烷基磺酸或氟取代的 C1-C6 烷基磺酸，其在气流中的浓度 C_g 的优选范围为介于 0.001mmol/L 和 1mmol/L 之间，进一步优选为介于 0.001mmol/L 和 0.2mmol/L 之间，更进一步优选为介于 0.005mmol/L 和 0.1mmol/L 之间。对于挥发性稍低的苯磺酸、对甲苯磺酸或对氯苯磺酸，其在气流中的浓度 C_g 的优选范围为介于 0.0001mmol/L 和 0.2mmol/L 之间，进一步优选为介于 0.0005mmol/L 和 0.1mmol/L 之间，更进一步优选为介于 0.0005mmol/L 和 0.05mmol/L 之间。另外，需要说明的是本发明中磺酸催化剂在气流中的浓度 C_g 在固相聚合中既可以保持不变，也可以在上述范围内随固相反应的进程而变化。但无论哪种情况， C_g 都优选上述范围以期获得更快的聚合速度。

考虑到固相聚合能稳定高效的进行，本发明进一步优选为：固相聚合过程 80% 以上的时间内气流中均含有磺酸催化剂；更进一步优选为固相聚合全过程中气流中均含有磺酸催化剂。最优选为固相聚合全过程中气流中均含有上述浓度范围的磺酸催化剂。

本发明对气流中所含磺酸催化剂的来源不作任何限制。气流中所含磺酸催化剂可以来源于添加，也可以来源于循环的固相气流，也可以是来源于上游的结晶，或升温工序等等。

本发明的固相聚合过程中对脂肪族聚酯预聚物中的磺酸催化剂浓度 C_p

也有一定要求。磺酸催化剂浓度 C_p 过低则催化活性低，聚合速度慢；磺酸催化剂浓度 C_p 过高，则会导致所得聚酯着色。本发明发现脂肪族聚酯预聚物中的磺酸催化剂浓度 C_p 一般优选介于 10mmol/L 和 350mmol/L 之间为宜；进一步优选为 20mmol/L 和 150mmol/L 之间；更进一步优选为 25mmol/L 和 100mmol/L 之间。

此外，本发明发现在固相聚合过程中磺酸催化剂在气流中的浓度 C_g ，磺酸催化剂在脂肪族聚酯预聚物中的浓度 C_p 和固相聚合温度下磺酸催化剂在气流和脂肪族聚酯预聚物中的分配系数 K_{gp} 之间的比 $C_g/(C_p K_{gp})$ 对于脂肪族聚酯固相聚合的平稳高效进行具有非常重要作用。 $C_g/(C_p K_{gp})$ 过小时，这表明脂肪族聚酯预聚物中的磺酸催化剂在快速向气相挥发， C_p 将急剧降低，导致聚合速度急剧降低；另一方面 $C_g/(C_p K_{gp})$ 过大时则表明气流中磺酸催化剂将急剧向脂肪族聚酯预聚物中扩散，导致 C_p 剧增进而影响脂肪族聚酯的色调。一般 $C_g/(C_p K_{gp})$ 以介于式(1)表示的范围为宜；优选为式(2)所示的范围；进一步优选为式(3)所示的范围。

$$0.01 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 100 \quad (1).$$

$$0.1 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 10 \quad (2).$$

$$0.2 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 1 \quad (3).$$

本方法中的气流可以是任何惰性气流，可以是氮气、也可以是二氧化碳等等。气流可以一次使用，也可以循环使用。即气流可以是一次性气流也可以是循环气流。但是考虑到成本等问题，优选为循环气流。气流循环使用时，一般要在循环使用前进行除水处理以消除水对聚合的不利影响。本发明对除水方法没有特别的限制，可以用硅胶、五氧化二磷、分子筛、或电解等等方法中的一种或几种。气流中含水量一般以小于 10ppm 为好，更好的为小于 3ppm。

本发明的脂肪族聚酯的固相聚合方法对气流的线速度（流量）并没有特别的限制。但气流的线速度过低时不利于聚酯缩合副产物的排出，导致聚合

速度下降；另一方面，过大的气流线速度虽然有利于副产物的排出但对设备要求高，能耗高而导致成本快速上升。一般固相聚合过程中气流的线速度以介于 1cm/s 和 200cm/s 之间为宜；进一步优选为 5cm/s 和 100cm/s 之间。

本方法对于聚酯的种类并没有特别的限制，可应用于各种结晶性聚酯的制备。但应用于脂肪族聚酯，特别是线型脂肪族聚酯时可以得到更高的分子量。

本发明的高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法适用于所有结晶性脂肪族聚酯的聚合。但考虑到固相聚合要顺利进行，则要求该脂肪族聚酯具有一定的结晶能力。另外，在工业化生产要求较高聚合速度的情况下，固相聚合的温度不宜太低；另一方面，因为固相聚合温度不能大于该脂肪族聚酯的熔点，因此也就是说脂肪族聚酯的熔点不能太低。一般而言本方法适用于具有熔点高于 100℃ 的脂肪族聚酯的聚合。进一步考虑到磺酸催化剂在气流中的浓度不能过低，本方法更适用于制备熔点为 100℃-300℃ 的结晶性脂肪族聚酯。

本发明所指的脂肪族聚酯是脂肪族单体通过酯键连接而成的一类高分子化合物。所构成的单体可以是脂肪族二元酸、脂肪族多元酸、脂肪族二元醇、脂肪族多元醇、脂肪族羧基酸、或脂肪族内酯等等。具体而言，单体可以是丁二酸、己二酸、癸二酸、或富马酸等脂肪族酸类或者它们的衍生物；可以是乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、新戊二醇、丙三醇、异山梨醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇与环氧乙烷或环氧丙烷反应而来的多元醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、聚乙二醇、聚环氧丙烷等脂肪族二元醇或多元醇、或者它们的衍生物；乳酸、柠檬酸、苹果酸、乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、或 6-羟基己酸等脂肪族羧基酸类、或者乙交酯、丙交酯、 ϵ -己内酯、 ϵ -己内乙交酯、 β -丙内酯、 δ -丁内酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、新戊内酯、或 δ -戊内酯等脂肪族内酯。可将多种单体共聚，但考虑到熔点和结晶度等，以一到二种单体在整个组分中所占比重大于 50mol% 以上为好。

作为脂肪族聚酯，从高分子量化和高熔点的层面考虑，在上述列举的单体单元中优选以 L-乳酸和/或 D-乳酸为主要成分的聚乳酸类树脂。需要说明的是，L-乳酸为主要成分时聚合物称为聚(L-乳酸)。D-乳酸为主要成分时聚

合物称为聚(D-乳酸)。

当聚乳酸类树脂为聚(L-乳酸)时,优选含有 70mol% 以上、进一步优选含有 80mol% 以上、更优选含有 90mol% 以上、更进一步优选含有 95mol% 以上、特别优选含有 98mol% 以上的 L-乳酸单元。

当聚乳酸类树脂为聚(D-乳酸)时,优选含有 70mol% 以上、进一步优选含有 80mol% 以上、更优选含有 90mol% 以上、更进一步优选含有 95mol% 以上、特别优选含有 98mol% 以上的 D-乳酸单元。

在本发明中,在通过直接缩聚制备聚乳酸类树脂时,优选 90wt% 乳酸水溶液,特别是杂质醇类合计含量为 70ppm 以下、有机酸合计含量为 800 ppm 以下、醛类合计含量为 50 ppm 以下且酯类合计含量为 400 ppm 以下的高纯度乳酸为主要原料。

所使用的乳酸的光学纯度优选为 95% 以上,进一步优选为 98% 以上、特别优选为 99% 以上。当乳酸为 L-乳酸时,优选 D-乳酸的含量为 2.5mol% 以下,进一步优选为 1mol% 以下,特别优选为 0.5mol% 以下。当乳酸为 D-乳酸时,L-乳酸的含量为 2.5mol% 以下,进一步优选为 1mol% 以下,特别优选为 0.5mol% 以下。

也优选为含有聚(L-乳酸)预聚物和聚(D-乳酸)预聚物的聚乳酸立构络合物或含有聚(L-乳酸)和聚(D-乳酸)的嵌段共聚物预聚物。

在本发明中,在不损害通过本发明制得的脂肪族聚酯树脂性能的范围内,也可含有其它成分单体单元。具体可列举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、磺酸基间苯二甲酸-5-四丁基磷等芳香族二元酸、多元羧酸或它们的衍生物、双酚与环氧乙烷发生加成反应而成的芳香族二元醇、或多元醇等。

本发明的高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法既适用于聚二酸二醇酯的聚合,也适用于聚羟基羧酸的聚合。进一步本发明还适用于聚二酸二醇酯共聚物的聚合,还适用于聚羟基羧酸共聚物的聚合。考虑到羟基羧基的平衡问题,本方法对提高聚羟基羧酸共聚物、或聚羟基羧酸均聚物的重均分子量更有效果。特别是对于提高含有 50mol% 以上的羟基羧酸单元脂肪族聚酯预聚物的重均分子量效果显著。由于聚乳酸、或聚羟基乙酸的高熔点和高结晶度,

本方法对于提高它们的重均分子量的效果最为显著，即所述脂肪族聚酯预聚物更进一步优选为聚乳酸或聚羟基乙酸。最优选为线型聚乳酸、或线型聚羟基乙酸。

本方法要求脂肪族聚酯预聚物在固相聚合前具有一定结晶度以避免固相中体系发生粘团结块，但本发明对脂肪族聚酯预聚物的制备方法和结晶方法没有限制。脂肪族聚酯预聚物的制备方法和结晶方法对本发明的效果没有实质性的影响。聚酯预聚物既可通过溶液聚合得到也可通过熔融聚合得到，但考虑到省能源和减少环境负荷，聚酯预聚物以通过熔融聚合为佳。

本发明对制备预聚物熔融聚合工序的反应条件并无特殊限制，可在各种条件下进行，可在1个阶段下进行或在2个阶段以上的多个阶段下进行，可分批或连续地进行。

在高效快速制备脂肪族聚酯预聚物的观点下，就熔融聚合工序而言，作为实际的反应温度，优选为120~220℃，进一步优选为130~200℃，特别优选为140~180℃；在可有效制得具有高熔点，色调也优异的脂肪族聚酯树脂的观点下，优选在145~175℃的温度下进行，更优选在145~170℃的温度下进行。另外，熔融聚合工序的温度可以是1个阶段或2个阶段以上的多个阶段，但在可有效制得具有高分子量和高熔点的聚乳酸类预聚物的观点下，优选为2个阶段以上的多个阶段，例如可列举出在140~160℃的温度下进行反应，然后在160~180℃的温度下进行反应的方法等。

在制备预聚物或对其进行处理时可以添加催化剂，也可以不添加催化剂。添加的催化剂可以是锡、钛、锆、锌、或锰等金属催化剂，也可以是磺酸、或硫酸等酸类催化剂。但从产物的热稳定性能，产物的安全性和环境友好性的观点出发，在制备预聚物或对其进行处理时以不加入金属催化剂（或其他金属化合物助剂）为佳，亦即在制备预聚物时以使用磺酸、或硫酸等酸类催化剂为宜，从色调的角度看进一步优选磺酸催化剂。

在可有效制得具有高分子量的脂肪族聚酯预聚物的观点下，就熔融聚合工序而言，作为实际的反应压力，优选在0.13~130kPa的压力下进行，在可有效制得色调也优异的脂肪族聚酯树脂的观点下，再优选在1~100kPa的压力下进行，更优选在10~90kPa的压力下进行，进一步优选在10~80kPa的

压力下进行,特别优选在 20~70kPa 的压力下进行。另外,熔融聚合工序的压力可以是 1 个阶段或 2 个阶段以上的多个阶段,但在聚合快速高效,色调优异的观点下,优选为 2 个阶段以上的多个阶段,例如可列举出在 13.3~66.6kPa 的压力下进行反应,然后在 1.3~6.5kPa 的压力下进行反应的方法等。

制备预聚物的熔融聚合工序优选在 0.5~50 小时的反应时间下进行,在可有效制得色调也优异的脂肪族聚酯预聚物的观点下,优选在 1~45 小时的反应时间下进行,更优选在 2~40 小时的反应时间下进行,进一步优选在 3~35 小时的反应时间下进行,特别优选在 4~30 小时的反应时间下进行。另外,当熔融聚合工序的温度和压力为 2 个阶段以上的多个阶段时,例如可列举出在 140~160℃ 的温度、13.3~66.6kPa 的压力下、在 2~15 小时的反应时间下进行,然后在 160~180℃ 的温度、1.3~6.5kPa 的压力下、在 2~15 小时的反应时间下进行反应的方法等。需要说明的是,即使温度和压力为 2 个阶段以上的多个阶段时,熔融聚合工序的总反应时间优选为 0.5~50 小时。

制备预聚物的熔融聚合工序可以是分批法或连续法,但在分批法的情况下,从室温至达到实际反应温度的时间优选为工序时间内的 30% 以内,更优选为 20% 以内,进一步优选为 10% 以内。另外,从常压至达到实际反应压力的时间优选为工序时间内的 50% 以内,更优选为 40% 以内,进一步优选为 30% 以内。

制备预聚物的熔融聚合工序可以是分批法或连续法,另外,对反应槽无特殊限定,例如可使用搅拌槽型反应槽、混合机型反应槽、塔型反应槽或挤压机型反应槽等,上述反应槽可将 2 种以上组合使用。另外,从生产能力的观点出发,优选采用连续法进行。

制备预聚物的熔融聚合工序也可使用各种反应装置,但在可有效制得具有高分子量和高熔点,热稳定性和色调也优异的脂肪族聚酯树脂的观点下,优选使用将反应槽与回流装置连接的装置。

在制备预聚物的熔融聚合工序中,反应槽的反应室可以是一个,也可由被隔板等分割成的二个以上反应室构成,但在可有效制得具有高分子量的聚乳酸类树脂的观点下,优选为由二个以上反应室构成的反应槽。

在制备预聚物的熔融聚合工序中,回流装置优选被连接到反应槽的上部,

更优选将真空泵连接到回流装置上。需要说明的是，回流装置是指分离挥发成分的装置，只要是具有发挥将一部分挥发成分排除到反应体系外的作用的气化部件和具有发挥将一部分挥发成分送回到反应体系内的作用的浓集部件（凝缩部）的装置即可，具体而言，只要是在挥发成分中除去水，将乳酸和丙交酯或它们的低分子量聚合物送回到熔融聚合工序的反应槽的装置均可使用。在这里，作为构成浓集部件的浓集器，例如可列举出双管式、多管式、螺旋管式（coil）、板式（plate）、板翅式（plate fin）、涡流式、或夹套式（jacket）等方式。

在制备预聚物的熔融聚合工序中，对在反应结束后从反应槽中取出生成的预聚物的方法无特殊限定，可列举出通过用氮等惰性气体挤出从而取出的方法、通过齿轮泵等取出的方法等，从作为低粘度的低分子量化合物的操作性观点出发，优选为通过用氮等惰性气体挤出从而取出的方法。

本发明对固相聚合前的脂肪族聚酯预聚物的结晶处理方法没有特别的限制。可以是将熔体的温度降到某一结晶温度下等温结晶，也可是在一系列结晶温度下各结晶若干时间；可以是在空气氛下或氮气氛下结晶，可以在气流下结晶，也可以是真空下结晶，还可以是在水中或其他液体介质中结晶。当其在气流下结晶时，气流中既可以含有磺酸催化剂，也可以不含有磺酸催化剂。本发明对结晶度也没有特别的限制。从端基的富集程度、抑制粒子或粉末粘结等角度考虑，则结晶度越高越好。但结晶度过高会降低端基的活性而降低聚合速度。

对于结晶以外的固相聚合前的其他前处理工序（如干燥等），本发明也没有特别的要求。当这些前处理工序在气流下进行，气流中既可以含有磺酸催化剂，也可以不含有磺酸催化剂。

脂肪族聚酯预聚物固相聚合前的重量平均分子量 M_w 对本发明的效果没有实质性的影响。但是其重量平均分子量 M_w 过低将导致预聚物的熔点偏低，因而影响固相聚合温度的提高。另一方面高的重量平均分子量有利于固相聚合的快速稳定的进行，但对脂肪族聚酯预聚物的制备提出更高的要求，会导致预聚物制备成本的上升。一般脂肪族聚酯预聚物在固相聚合开始前的重量平均分子量 M_w 以介于 5000 和 50000 之间为宜，进一步优选为介于 8000 和 30000

之间。在本发明的固相聚合中，由于气流中含有磺酸催化剂聚合速度很快，一般重量平均分子量的增加的平均速度不低于 3500/h；本发明对固相聚合的时间没有特别的限制。一般而言，聚合时间越长，可得到的重均分子量越高；所以聚合时间常由依据目标重均分子量而定。采用本发明的固相聚合方法，一般 20 - 40 小时左右，可得到 10 - 30 万的重均分子量；进一步延长固相聚合时间， M_w 可以达到 50 万，甚至 100 万。

本方法对固相聚合的温度不做特别的规定。一般固相聚合的温度由目标脂肪族聚酯的玻璃化转变温度和熔点决定，亦即固相聚合的温度 (T_s) 应介于玻璃化转变温度 (T_g) 与熔点 (T_m) 之间：

$$T_g < T_s < T_m \quad (4);$$

低于玻璃化转变温度，反应不可能进行。高于熔点则不再是固相聚合。由于温度低，聚合速度也低。一般情况下是在保证粒子或粉末不融接的情况下，应该尽量提高聚合温度。在大于玻璃化转变温度的前提下，较好的固相聚合的温度范围为熔点以下 40°C 到熔点之间：

$$T_m - 40 < T_s < T_m \quad (5);$$

更好的固相聚合的温度范围为熔点以下 30°C 到熔点之间：

$$T_m - 30 < T_s < T_m \quad (6);$$

最好的固相聚合的温度范围为熔点以下 20°C 到熔点之间：

$$T_m - 20 < T_s < T_m \quad (7)。$$

对聚乳酸而言由于其玻璃化温度 T_g 为 60°C，熔点 T_m 为 170°C 左右，因而其固相聚合温度一般以 130 ~ 170°C 为宜，更好的为 140°C ~ 170°C，最好的为 150°C ~ 170°C。

对于固相聚合的后续处理工序，本发明没有特别的限制。为了进一步提高所得聚酯的性能，可以在本发明的固相聚合之后对所得聚酯进行进一步的处理。这些后续处理可以在真空下进行，也可以在气流下进行。当在气流下进行，气流中可以含有磺酸，也可以不含有磺酸。具体例子是固相聚合之后可立即使用不含磺酸催化剂的纯净气流或含有少量磺酸催化剂的气流对脂肪族聚酯进行几个小时的脱挥处理等等。

在不损害本发明目的的范围内，还可以在聚合过程中加入各种助剂，如：

稳定剂、助催化剂、抗氧剂、着色抑制剂、结晶成核剂、或阻燃剂等等。助催化剂可以是金属化合物、含氮化合物、或含磷化合物等等。

金属化合物可以是碱金属化合物、碱土金属化合物、过渡金属化合物、稀土金属化合物或铝、镓、铟、铊、锡、铅或铋等金属的化合物。具体金属化合物的例子可以举出：锂、钾、钡、锶、钙、钠，铝、钛、锰、钪、锌、铬、镓、铁、镉、铟、钛、钴、锡、银、铜、钼、铷、铯、锆、钒、或铌等的氧化物、醋酸盐、或硬脂酸盐等等。

含氮化合物可以举出的例子有：4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基乙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(乙基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(环己基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-碳酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-草酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-对苯二甲酸酯、1,2-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-乙烷、 α, α' -双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-对-二甲苯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲代苯撑-2,4-二氨基甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基-1,6-二氨基甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,5-三羧酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,4-三羧酸酯、1-[2-{3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}-丁基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶、嘧啶、甲基嘧啶、二甲基嘧啶、羟基嘧啶、氨基嘧啶、己二胺、癸二胺、三羟甲基甲胺、苯二胺、萘二胺、二癸胺、二己胺、或三丁胺等等。

含磷化合物可以举出的例子有：磷酸、膦酸、次膦酸、磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、五苯膦、或亚甲基三烷基膦等等。

作为本发明中使用的抗氧化剂，可以举出位阻酚系化合物、亚磷酸酯化合物、或硫醚化合物等。作为位阻酚系化合物的例子，可以举出，正十八烷基-3-

(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、正十八烷基-3-(3'-甲基-5'-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、正十四烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇-双-[3-(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]、1,4-丁二醇-双-[3-(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-叔丁基酚)、三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4'-羟基苯基)-丙酸酯]、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4'-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-甲基乙基]2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、N,N'-双-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰基六亚甲基二胺、N,N'-四亚甲基-双-3-(3'-甲基-5'-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰基二胺、N,N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰基]肼、N-水杨酰-N'-水杨叉肼、3-(N-水杨酰)氨基-1,2,4-三唑、或 N,N'-双[2-{3-(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰氧基}乙基]羟基酰胺等。优选的是：三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4'-羟基苯基)-丙酸酯]或四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。作为亚磷酸酯系化合物，优选的是至少1个P-O键结合到芳香族基上的化合物，作为具体例，可以举出，三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基)亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-双十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基-苯基)丁烷、三(混合单和二-壬基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、或4,4'-亚异基双(苯基-二烷基亚磷酸酯)等，而可以优选使用的则是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、2,2-亚异基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-双-亚磷酸酯、或四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基亚磷酸酯等。

作为硫醚系化合物的具体例，可以举出，二月桂基硫代二丙酸酯、二-十三烷基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、双十八烷基硫代二丙酸酯、季戊四醇-四(3-月桂基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-十八烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇-四(3-肉豆蔻基硫代丙酸酯)、或季戊四醇-四(3-硬脂酰硫代丙酸酯)等。

作为本发明中使用的光稳定剂，可以举出，二苯甲酮系化合物、苯并三唑

系化合物、芳香族苯甲酸酯系化合物、草酸苯胺系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物或位阻胺系化合物等。作为二苯甲酮系化合物的具体例，可以举出，二苯甲酮、2,4-二氢化二苯甲酮、2,2',4,4'-四氢化二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、5-氯-2-羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、或 2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基-丙烯酰氧基异丙氧基二苯甲酮等。

作为苯并三唑系化合物的具体例，可以举出，2-(2'-羟基-5'-甲基-苯基)-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔-戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-3,5'-二-叔丁基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基-5'-甲基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基-苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔-异戊基-苯基)苯并三唑、(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3',5'-双(α , α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑、2-[2'-羟基-3',5'-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、或 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑等。

作为芳香族苯甲酸系化合物的具体例，可以举出，对-叔丁基苯基水杨酸酯、或对-辛基苯基水杨酸酯等烷基苯基水杨酸酯类。

作为草酸苯胺类化合物的具体例，可以举出，2-乙氧基-2'-乙基草酸双苯胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酸双苯胺、或 2-乙氧基-3'-十二烷基草酸双苯胺等。

作为氰基丙烯酸酯系化合物的具体例，可以举出，乙基-2-氰基-3,3'-二苯基-丙烯酸酯、或 2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯基-丙烯酸酯等。

作为位阻胺系化合物的具体例，可以举出，4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基乙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(乙基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(环己基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(2,2,6,6-

四甲基-4-哌啶基)-碳酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-草酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-对苯二甲酸酯、1,2-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-乙烷、 α, α' -双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧)-对-二甲苯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲代苯撑-2,4-二氨基甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基-1,6-二氨基甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,5-三羧酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,4-三羧酸酯、1-[2-{3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}-丁基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]2,2,6,6-四甲基哌啶、或1,2,3,4-丁烷四羧酸和1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷]乙二醇的缩合物等。

本发明的合成脂肪族聚酯的固相聚合方法与以往的直接法、固相聚合方法相比较，聚合速度更快，后处理工艺简单。所得的脂肪族聚酯具有分子量高、熔点高、色泽好，热稳定性优异等特点。通过简单的后处理工序，固相后产物中的磺酸催化剂可以很容易除去而得到耐水解性能非常优异的最终产物。本发明还有一个优点是通过本方法可以制得不含金属离子的产物。不含金属离子的脂肪族聚酯除一般应用外，比其他含金属的聚酯更适于作高附加值医用材料和与食品直接接触的包装材料。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但这并不说明本发明仅限于这些实施例。

对于实施例中涉及的测试的说明如下：

重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)的测定条件：日本岛津公司 LCsolution GPC，30℃，CHCl₃(或 HFIP)淋洗液，PS(或 PMMA)标准样。

熔点(Tm)的测定条件：美国 TA 公司 DSC Q-100。根据产物熔点，将样品在 200 或 250℃熔融 2 分钟后，在 20℃/min 的速率下降温至 0℃，再从 0℃以 20℃/min 的速率下升温到 200 或 250℃。Tm 由这个升温曲线确定，其值是熔融峰的峰值温度。

热降解速率（热失重速率）的测定条件：美国 TA 公司 TGA-Q100。在 100ml/min 氮气流下，200℃下等温测得。

脂肪族聚酯中及其预聚物的硫元素含量通过燃烧法-液态离子色谱法测定(ISO10304)，测试设备为 ICS-2000 (Dionex)。脂肪族聚酯及其预聚物中磺酸催化剂的浓度 C_p 从其硫含量计算。气流中磺酸浓度 C_g 则通过冷阱捕获气体中的磺酸来进行分析测定。需要说明的是 C_g 是指气流标准状态下的浓度。

磺酸催化剂在气流和脂肪族聚酯中的分配系数 K_{gp} 的测定：恒定温度下，将含有一定浓度 C_{ge} 的气流通过脂肪族聚酯粒子进行 30 小时处理后，测定粒子中磺酸的浓度 C_{pe} 。则该温度下的分配系数 K_{gp} 即为 C_{ge}/C_{pe} 。经测定 160℃时甲磺酸在氮气和聚乳酸中的分配系数 K_{gp} 为 0.00145；160℃时对甲苯磺酸在氮气和聚乳酸中的分配系数 K_{gp} 为 0.00006。

气流的线速度（标准状态下）：由气体流量（标准状态下），聚合管直径和粒子的堆积体积分数来计算。

预聚物的制备

制备例 1

向 500mL 四口烧瓶里注入 200g 90wt% 的 L-乳酸溶液(D-乳酸含量小于 0.4mol%，下同)后，将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器，插入热电偶温度计，连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后，将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa；随后在 5KPa 下继续脱水 1.5 小时；随后在氮气保护下加入醋酸亚锡 0.108mg 和甲磺酸 1.44g，将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 8 小时后得到 M_w 为 12400、 M_n 为 7200 的聚(L-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 3429ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 134mmol/L。

制备例 2

向 3L 四口烧瓶里注入 1000g 90wt% 的 L-乳酸溶液后，将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器，插入热电偶温度计，连接好真空管道和氮气管道并

用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 14.4g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 11 小时后得到 Mw 为 10200、Mn 为 6300 的聚(L-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 6667ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 260mmol/L。

制备例 3

向 500mL 四口烧瓶里注入 200g 90wt% 的 D-乳酸溶液(L-乳酸含量不大于 0.5mol%)后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 1.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 0.29g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 5500、Mn 为 3100 的聚(D-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 681ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 27mmol/L。

制备例 4

向 500mL 四口烧瓶里注入 200g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 1.5 小时; 随后在氮气保护下加入 97% 的浓硫酸 0.30g, 将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 20 小时后得到 Mw 为 46300、Mn 为 26400 的聚(L-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 676ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 26mmol/L。

制备例 5

向 500mL 四口烧瓶里注入 200g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴

中。在四口烧瓶上装好搅拌器，插入热电偶温度计，连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后，将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa；随后在 5KPa 下继续脱水 1.5 小时；随后在氮气保护下加入 1.29g 对甲苯磺酸一水合物，将体系温度升至 180℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 M_w 为 22000、 M_n 为 13500 的聚(L-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1530ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 60mmol/L。

制备例 6

向 500mL 四口烧瓶里注入 155g 羟基乙酸和 1.29g 对甲苯磺酸一水合物后，将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器，插入热电偶温度计，连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后，在 2 小时内将压力逐步降低至 0.3KPa 的同时逐步将油浴温度升至 190℃，熔融聚合 12 小时后得到 M_w 为 8200、 M_n 为 5100 的聚羟基乙酸预聚物。将预聚物在真空烘箱中 150℃ 下结晶 6 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1837ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 72mmol/L。

制备例 7

向 500mL 四口烧瓶里注入 118g 丁二酸、90g 1,4-丁二醇和 0.29g 甲磺酸后，将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器，插入热电偶温度计，连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后，在 2 小时内将压力逐步降低至 0.3KPa 的同时逐步将油浴温度升至 160℃，熔融聚合 8 小时后得到 M_w 为 9600、 M_n 为 6700 的聚丁二酸丁二醇预聚物。将预聚物在真空烘箱中 70-90℃ 下结晶 12 小时后取出待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 562ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 22mmol/L。

制备例 8:

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 70g 和制备例 7 中得到的聚丁二酸丁二醇预聚物 30g 在氮气氛 190℃ 下混合 10 分钟得到混合预聚物。随后将其在真空烘箱中 95-130℃ 下结晶 12 小时后取出待用。

制备例 9

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 将体系温度升至 180℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 72 小时后得到 330g Mw 为 11200 的聚(L-乳酸)预聚物。将预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。

制备例 10

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 1.8g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 8100 的聚(L-乳酸)预聚物 350g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1714ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 67mmol/L。

制备例 11

向 3000mL 四口烧瓶里注入 1500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 10.8g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 21200 的聚(L-乳酸)预聚物 1065g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 3380ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 132mmol/L。

制备例 12

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 9.59g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 8 小时后得到 Mw 为 28500 的聚(L-乳酸)预聚物 357g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 8950ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 350mmol/L。

制备例 13

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入甲磺酸 11.0g, 将体系温度升至 160℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 6 小时后得到 Mw 为 23400 的聚(L-乳酸)预聚物 357g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 10270ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 401mmol/L。

制备例 14

向 3000mL 四口烧瓶里注入 1500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃ 进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入对甲苯磺酸一水合物 7.52g, 将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 16 小时后得到 Mw 为 22000 的聚(L-乳酸)预聚物 1056g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃ 下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1208ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为

47mmol/L。

制备例 15

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入对甲苯磺酸一水合物 1.25g, 将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 24 小时后得到 Mw 为 12000 的聚(L-乳酸)预聚物 352g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 601ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 23mmol/L。

制备例 16

向 3000mL 四口烧瓶里注入 1500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入对甲苯磺酸一水合物 10.8g, 将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 10 小时后得到 Mw 为 11000 的聚(L-乳酸)预聚物 1065g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后, 捣碎筛分取出粒径 1.18 ~ 3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1708ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 67mmol/L。

制备例 17

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa; 随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时; 随后在氮气保护下加入对辛基苯磺酸 3.46g, 将体系温度升至 170℃、在压力

不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 12000 的聚(L-乳酸)预聚物 354g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后,捣碎筛分取出粒径 1.18~3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1100ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 43mmol/L。

制备例 18

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后,将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器,插入热电偶温度计,连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后,将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa;随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时;随后在氮气保护下加入对氯苯磺酸 2.58g,将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 13000 的聚(L-乳酸)预聚物 356g。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后,捣碎筛分取出粒径 1.18~3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 1200ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 47mmol/L。

制备例 19

向 1000mL 四口烧瓶里注入 500g 90wt% 的 L-乳酸溶液后,将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器,插入热电偶温度计,连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后,将油浴温度升至 120℃进行脱水。在脱水开始 60 分钟内体系压力逐步从常压降低至 5KPa;随后在 5KPa 下继续脱水 2.5 小时;随后在氮气保护下加入全氟己磺酸 8.96g,将体系温度升至 170℃、在压力不大于 0.3KPa 条件下熔融聚合 12 小时后得到 Mw 为 15000 的聚(L-乳酸)预聚物 355。将所得预聚物在真空烘箱中 130℃下结晶 6 小时后,捣碎筛分取出粒径 1.18~3.35mm 的预聚物粒子待用。经测定预聚物中 S 元素的含量为 2020ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 C_p 为 79mmol/L。

制备例 20

向 1000mL 四口烧瓶里注入 400g 88wt% 的 L-乳酸溶液和对甲苯磺酸一水合物 3.11g 后,将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器,插入热电偶温度计,连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后,在氮气流下用 30 分

钟将油浴温度从室温先升至 100℃, 再用 1 小时升至 160℃并在 160℃下保持 1 小时。随后用 2h 将压力逐步降到 13.3KPa, 最后在保持压力的情况下在 160℃熔融聚合 8 小时后得到 Mw 为 13000 的聚(L-乳酸)预聚物熔体 267g。在熔融状况下倒入聚四氟乙烯盘中, 冷却, 捣碎筛分取直径在 0.5~2.0mm 之间的预聚物粒子备用。经测定预聚物粒子中 S 元素的含量为 1962ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 77mmol/L。

制备例 21

向 1000mL 四口烧瓶里注入 400g 88wt% 的 L-乳酸溶液和甲磺酸 2.82g 后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次后, 在氮气流下用 30 分钟将油浴温度从室温先升至 100℃, 再用 1 小时升至 160℃并在 160℃下保持 1 小时。随后用 2h 将压力逐步降到 13.3KPa, 最后在保持压力的情况下在 160℃熔融聚合 8 小时后得到聚(L-乳酸)预聚物熔体 268g。在熔融状况下倒入聚四氟乙烯盘中, 冷却, 捣碎筛分取直径在 0.5~2.0mm 之间的预聚物粒子备用。经测定预聚物的 Mw 为 13000, 粒子中 S 元素的含量为 3507ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 137mmol/L。

制备例 22

向 500mL 四口烧瓶里注入 208.58g 90wt% 的 L-乳酸溶液和甲磺酸 1.05g 后, 将烧瓶放入油浴中。在四口烧瓶上装好搅拌器, 插入热电偶温度计, 连接好真空管道和氮气管道并用氮气置换 3 次。在氮气流下 140℃下脱水 1 小时后, 降低压力到 6.7KPa 反应 5 小时。氮气流加入亚硫酸钠 0.18g, 搅拌均匀(10 分钟)后得到聚(L-乳酸)预聚物熔体 146g。在熔融状况下倒入聚四氟乙烯盘中, 冷却, 捣碎筛分取直径在 0.5~2.0mm 之间的预聚物粒子备用。经测定预聚物 Mw 为 9000, 粒子中 S 元素的含量为 2397ppm。从 S 元素的含量计算得磺酸催化剂在预聚物中的浓度 Cp 为 94mmol/L。

实施例 A1

将制备例 1 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气(氮气中水分含量小于

3ppm, 下同), 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 22.3 万; 熔点 Tm: 171℃; 热降解速率: 0.383wt %/min。

实施例 A2

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 23.7 万; 熔点 Tm: 172℃; 热降解速率: 0.003wt %/min。

实施例 A3

将制备例 3 中得到的聚(D-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(D-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 20.3 万; 熔点 Tm: 171℃; 热降解速率: 0.002wt %/min。

实施例 A4

将制备例 4 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 17.5 万; 熔点 Tm: 170℃; 热降解速率: 0.006wt %/min。

实施例 A5

将制备例 5 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 18.6 万; 熔点 Tm: 171℃; 热降解速率: 0.004wt %/min。

实施例 A6

将制备例 6 中得到的聚羟基乙酸预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 190℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚羟基乙酸产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 9.5 万; 熔点 Tm: 218℃。

实施例 A7

将制备例 7 中得到的聚丁二酸丁二酯预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 三氟甲磺酸的氮气，在 100℃下固相聚合 30 小时，得到白色的聚丁二酸丁二酯产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 8.6 万；熔点 Tm: 118℃。

实施例 A8

将制备例 8 中得到的混合预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气，在 150℃下固相聚合 30 小时，得到白色的共聚酯产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 12.7 万；熔点 Tm: 165℃。

实施例 A9

将制备例 9 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的氮气，在 160℃下固相聚合 30 小时，得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 22.7 万；熔点 Tm: 174℃；热降解速率: 0.002wt % /min。

实施例 A10

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.0002mmol/L 甲磺酸的氮气，在 160℃下固相聚合 30 小时，得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 10.5 万；熔点 Tm: 169℃；热降解速率: 0.001wt % /min。

实施例 A11

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.0005mmol/L 甲磺酸的氮气，在 160℃下固相聚合 30 小时，得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 12.5 万；熔点 Tm: 169℃；热降解速率: 0.001wt % /min。

实施例 A12

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中，以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.001mmol/L 甲磺酸的氮气，在 160℃下固相聚合 30 小时，得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为：重均分子量 Mw: 13.3 万；熔点 Tm: 170℃；热降解速率: 0.002wt % /min。

实施例 A13

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.020mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw:15.7 万; 熔点 Tm: 171℃; 热降解速率: 0.002wt % /min。

实施例 A14

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.100mmol/L 甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw:25.7 万; 熔点 Tm: 174℃; 热降解速率: 0.003wt % /min。

实施例 A15

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.200mmol/L 三氟甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到灰白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw:30.7 万; 熔点 Tm: 173℃; 热降解速率: 0.002wt % /min。

实施例 A16

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.800mmol/L 三氟甲磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到灰色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw:38.7 万; 熔点 Tm: 174℃; 热降解速率: 0.002wt % /min。

实施例 A17

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 甲磺酸的二氧化碳, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到灰色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw:22.7 万; 熔点 Tm: 172℃; 热降解速率: 0.001wt % /min。

实施例 A18

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.030mmol/L 甲磺酸和 0.030mmol/L 乙磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为:

重均分子量 Mw:24.9 万; 熔点 Tm: 172℃; 热降解速率: 0.002wt %/min。

实施例 A19

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 丙磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 23.5 万; 熔点 Tm: 173℃; 热降解速率: 0.002wt %/min。

实施例 A20

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 对甲苯磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 18.7 万; 熔点 Tm: 171℃; 热降解速率: 0.003wt %/min。

实施例 A21

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.010mmol/L 对辛基苯磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 14.4 万; 熔点 Tm: 170℃; 热降解速率: 0.002wt %/min。

实施例 A22

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 对氯苯磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 19.7 万; 熔点 Tm: 172℃; 热降解速率: 0.001wt %/min。

实施例 A23

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入含有 0.06mmol/L 全氟己磺酸的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 22.4 万; 熔点 Tm: 173℃; 热降解速率: 0.002wt %/min。

实施例 B1

将制备例 9 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管

中,以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(氮气中水含量不高于 3ppm,下同;氮气线速度 $v=40\text{cm/s}$,固相聚合管粒子充填处,下同),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色的重均分子量 M_w 为 15.6 万的聚(L-乳酸)产物。经测定聚(L-乳酸)产物中 S 元素的含量为 450ppm,亦即磺酸催化剂在产物中浓度约为 18mmol/L 。

实施例 B2

将制备例 10 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色的重均分子量 M_w 为 17.7 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=31\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.47 ~ 1.0。

实施例 B3

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色的重均分子量 M_w 为 19.3 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=32\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.24 ~ 1.0。

实施例 B4

将制备例 12 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=350\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到淡黄色重均分子量 M_w 为 18.4 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=33\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.09 ~ 0.96。

实施例 B5

将制备例 13 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=401\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到咖啡色重均分子量 M_w 为 18.1 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=34\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.08 ~ 0.92。

实施例 B6

将制备例 14 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=47\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 17.8 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=37\text{mmol/L}$, 表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.77 ~ 1.0。

实施例 B7

将制备例 15 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=23\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 20.1 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=35\text{mmol/L}$, 表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 1.5 ~ 1.0。

实施例 B8

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 16.6 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=50\text{mmol/L}$, 表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.54 ~ 0.72。

实施例 B9

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.06\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 17.1 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=41\text{mmol/L}$, 表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.3 ~ 1.0。

实施例 B10

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.1\text{ mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到淡黄色重均分子量 M_w 为 15.3 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=66\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.52 ~ 1.0。

实施例 B11

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.2\text{ mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到咖啡色重均分子量 M_w 为 14.9 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=135\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 1.1 ~ 1.0。

实施例 B12

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.4\text{ mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到黑色重均分子量 M_w 为 13.2 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=242\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 2.1 ~ 1.1。

实施例 B13

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.00005\text{ mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 11.3 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=10\text{mmol/L}$,表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.01 ~ 0.09。

实施例 B14

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.0001\text{ mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 13.9 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸

催化剂浓度 $C_p=12\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.03 ~ 0.15。

实施例 B15

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.00025\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 15.6 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=21\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.07 ~ 0.21。

实施例 B16

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.001\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 23.8 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=28\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 0.27 ~ 0.64。

实施例 B17

将制备例 14 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=47\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.005\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 17.6 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=49\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 1.9 ~ 1.8。

实施例 B18

将制备例 14 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=47\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.01\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 16.9 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=54\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 3.8 ~

3.3。

实施例 B19

将制备例 14 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=47\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.02\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 15.8 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=57\text{mmol/L}$, 表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 7.7 ~ 6.3。

实施例 B20

将制备例 17 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入对辛基苯磺酸浓度 $C_g=0.0002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 15.7 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B21

将制备例 18 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入对氯苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 17.6 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B22

将制备例 19 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入全氟己磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 18.7 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B23

将制备例 6 中得到的聚羟基乙酸预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 25L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.005\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=20\text{cm/s}$), 在 190°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 9.3 万的聚羟基乙酸产物。

实施例 B24

将制备例 7 中得到的聚丁二酸丁二酯预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.015$ mmol/L 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$), 在 100°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 11.3 万的聚丁二酸丁二酯产物。

实施例 B25

将制备例 8 中得到的混合预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 150°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 17.3 万的聚乳酸共聚物。

实施例 B26

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.06$ mmol/L 的二氧化碳(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 19.3 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B27

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 1.25L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.06$ mmol/L 的氮气(线速度 $v=1\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 15.3 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B28

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 200L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=161\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 19.5 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B29

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 100L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 30 小时, 得到白色重均分子量 M_w 为 19.7 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产

物中磺酸催化剂浓度 $C_p=36\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 $0.47 \sim 1.0$ 。

实施例 B30

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 50L/h 的流量向管中通入对甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 22.7 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=32\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 $0.23 \sim 0.99$ 。

实施例 B31

将制备例 22 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=94\text{mmol/L}$) 粒子 60g 放入直径 4cm 固相聚合管中，以 800L/h 的流量向管中通入对甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 30 小时，得到白色重均分子量 M_w 为 24.9 万的聚(L-乳酸)产物。经测试分析聚(L-乳酸)产物中磺酸催化剂浓度 $C_p=32\text{mmol/L}$ ，表明整个固相聚合过程中 $C_g/(C_pK_{gp})$ 介于 $0.34 \sim 0.98$ 。

实施例 B32

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 0.3L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$)，在 140°C 下固相聚合 40 小时；随后以 12L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.002\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 60 小时后，得到灰色重均分子量 M_w 为 36.7 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B33

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中，以 0.3L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$)，在 140°C 下固相聚合 40 小时；随后以 12L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.046\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$)，在 160°C 下固相聚合 60 小时后，得到灰色重均分子量 M_w 为 28.7

万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B34

将制备例 22 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=94\text{mmol/L}$) 粒子 60g 放入直径 4cm 固相聚合管中, 以 2.1L/h 的流量向管中通入对甲磺酸浓度 $C_g=0.02\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.11\text{cm/s}$), 在 130°C 下固相聚合 70 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 18.8 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B35

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 0.3L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.00042\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$), 在 140°C 下固相聚合 40 小时; 随后以 12L/h 的流量向管中通入对甲苯磺酸浓度 $C_g=0.00042\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 60 小时后, 得到灰色重均分子量 M_w 为 21.6 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B36

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 0.3L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.00075\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$), 在 140°C 下固相聚合 40 小时; 随后以 12L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.00075\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 60 小时后, 得到灰色重均分子量 M_w 为 19.3 万的聚(L-乳酸)产物。

实施例 B37

将制备例 22 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=94\text{mmol/L}$) 粒子 60g 放入直径 4cm 固相聚合管中, 以 2.1L/h 的流量向管中通入甲磺酸浓度 $C_g=0.00067\text{mmol/L}$ 的氮气(线速度 $v=0.11\text{cm/s}$), 在 130°C 下固相聚合 70 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 16.6 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例:

对比例 A1

将制备例 1 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以

100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 9.7 万; 熔点 Tm: 168℃; 热降解速率: 1.283wt % /min。

对比例 A2

将制备例 2 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 4.2 万; 熔点 Tm: 162℃; 热降解速率: 0.002wt % /min。

对比例 A3

将制备例 3 中得到的聚(D-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(D-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 3.5 万; 熔点 Tm: 161℃; 热降解速率: 0.001wt % /min。

对比例 A4

将制备例 4 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 7.5 万; 熔点 Tm: 163℃; 热降解速率: 0.007wt % /min。

对比例 A5

将制备例 5 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 6.1 万; 熔点 Tm: 165℃; 热降解速率: 0.005wt % /min。

对比例 A6

将制备例 6 中得到的聚羟基乙酸预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 190℃下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚羟基乙酸产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 3.1 万; 熔点 Tm: 214℃。

对比例 A7

将制备例 7 中得到的聚丁二酸丁二酯预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 100℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚丁二酸丁二酯产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 4.3 万; 熔点 Tm: 115℃。

对比例 A8

将制备例 8 中得到的共聚酯预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 150℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的共聚酯产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 3.7 万; 熔点 Tm: 163℃。

对比例 A9

将制备例 9 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 20g 放入固相聚合塔中, 以 100L/h 的流量向塔中通入不含催化剂的氮气, 在 160℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的聚(L-乳酸)产物。其主要性能为: 重均分子量 Mw: 2.3 万; 熔点 Tm: 163℃; 热降解速率: 0.003wt % /min。

对比例 B1

将制备例 9 中得到的聚(L-乳酸)预聚物粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气($v=40\text{cm/s}$, 氮气露点小于 -70℃, 下同), 在 160℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的重均分子量 Mw 为 2.6 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B2

将制备例 10 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$), 在 160℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的重均分子量 Mw 为 3.5 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B3

将制备例 11 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=132\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中, 以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$), 在 160℃ 下固相聚合 30 小时, 得到白色的重均分子量 Mw 为 5.1 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B4

将制备例 12 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=350\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到淡黄色重均分子量 M_w 为 6.2 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B5

将制备例 13 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=401\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到咖啡色重均分子量 M_w 为 6.5 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B6

将制备例 14 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=47\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 4.8 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B7

将制备例 15 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=23\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 5.6 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B8

将制备例 16 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=67\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 100L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 8.7 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B9

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 100L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=80\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 8.6 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B10

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 50L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 4.8 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B11

将制备例 22 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=94\text{mmol/L}$) 粒子 60g 放入直径 4cm 固相聚合管中,以 800L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=40\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 30 小时,得到白色重均分子量 M_w 为 3.9 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B12

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 0.3L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$),在 140°C 下固相聚合 40 小时后,得到灰色重均分子量 M_w 为 6.7 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B13

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 0.3L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$),在 140°C 下固相聚合 40 小时后,得到灰色重均分子量 M_w 为 4.5 万的聚(L-乳酸)产物。

对比例 B14

将制备例 20 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=77\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 0.3L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=0.24\text{cm/s}$),在 140°C 下固相聚合 40 小时;随后以 12L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$),在 160°C 下固相聚合 60 小时后,得到灰色重均分子量 M_w 为 14.6 万的聚(L-乳酸)产物(产率 95.0%;产物中硫含量为 140ppm)。

对比例 B15

将制备例 21 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=137\text{mmol/L}$) 粒子 5g 放入直径 1cm 固相聚合管中,以 0.3L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度

$v=0.24\text{cm/s}$), 在 140°C 下固相聚合 40 小时;随后以 12L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=9.6\text{cm/s}$), 在 160°C 下固相聚合 60 小时后, 得到灰色重均分子量 M_w 为 13.3 万的聚(L-乳酸)产物(产率 95.0%; 产物中硫含量为 110ppm)。对比例 B16

将制备例 22 中得到的聚(L-乳酸)预聚物 ($C_p=94\text{mmol/L}$) 粒子 60g 放入直径 4cm 固相聚合管中, 以 2.1L/h 的流量向管中通入高纯氮气(线速度 $v=0.11\text{cm/s}$), 在 130°C 下固相聚合 70 小时, 得到灰色重均分子量 M_w 为 12.6 万的聚(L-乳酸)产物(产率 98.5%; 产物中硫含量为 2380ppm)。

为了更直观地显示本发明地效果, 将代表性的实施例和对比例归纳在表 1 中。从表 1 中可以清楚地看到采用本发明的在含有催化剂的气流下进行固相聚合的方法制得的脂肪族聚酯同时具有以下优点:分子量高、热稳定性高以及可以不含金属。相对于在不含有催化剂气流下的固相聚合方法, 采用本发明进行固相聚合可得到高得多的分子量和快得多的聚合速度。

表 1 代表性实施例和对比比例效果对比表

	预聚物				气流				固相反应温度, °C	固相时间, h	Mw	熔点, Tm, °C	降解速率 (wt %/min)	金属含量
	预聚物	催化剂	[S] ppm	Cp (mmol/L)	气流	流量 (L/h)	催化剂	Cp (mmol/L)						
实施例 A1	制备例 1	MSA	3429	134	N2	100	MSA	0.06	160	30	22.3	171	0.383	含
对比例 A1	制备例 1	MSA	3429	134	N2	100	-----	-----	160	30	9.7	168	1.283	含
实施例 A2	制备例 2	MSA	6667	260	N2	100	MSA	0.06	160	30	23.7	172	0.003	不含
对比例 A2	制备例 2	MSA	6667	260	N2	100	-----	--	160	30	4.2	162	0.002	不含
实施例 A3	制备例 3	MSA	681	27	N2	100	MSA	0.06	160	30	20.3	171	0.002	不含
对比例 A3	制备例 3	MSA	681	27	N2	100	-----	--	160	30	3.5	161	0.001	不含
实施例 A4	制备例 4	H2SO4	676	26	N2	100	MSA	0.06	160	30	17.5	170	0.006	不含
对比例 A4	制备例 4	H2SO4	676	26	N2	100	-----	--	160	30	7.4	163	0.007	不含
实施例 A5	制备例 5	TSA	1530	60	N2	100	MSA	0.06	160	30	18.6	171	0.004	不含
对比例 A5	制备例 5	TSA	1530	60	N2	100	-----	--	160	30	6.1	165	0.005	不含
实施例 A6	制备例 6	TSA	1837	72	N2	100	MSA	0.06	160	30	9.5	218		不含
对比例 A6	制备例 6	TSA	1837	72	N2	100	-----	--	160	30	3.1	214		不含
实施例 A7	制备例 7	MSA	562	22	N2	100	TFMSA	0.06	100	30	8.6	118		不含
对比例 A7	制备例 7	MSA	562	22	N2	100	-----	--	100	30	4.3	115		不含
实施例 A8	制备例 8	MSA			N2	100	MSA	0.06	150	30	12.7	165		不含
对比例 A8	制备例 8	MSA			N2	100	-----	--	150	30	3.7	163		不含
实施例 A9	制备例 9	.			N2	100	MSA	0.06	160	30	22.7	174	0.002	不含
对比例 A9	制备例 9	.			N2	100	-----	--	160	30	2.3	163	0.003	不含

权 利 要 求

1. 一种制备高分子量脂肪族聚酯的固相聚合方法，其特征在于：脂肪族聚酯预聚物的固相聚合在含有磺酸催化剂的气流下进行。

2. 根据权利要求1所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的磺酸催化剂为C1-C20的一元磺酸、或卤素取代的C1-C20的一元磺酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的固相聚合方法，其特征在于：在固相聚合过程中，所述的磺酸催化剂在气流中的浓度C_g介于0.0001mmol/L和1mmol/L之间。

4. 根据权利要求3所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的磺酸催化剂在气流中的浓度C_g介于0.0005mmol/L和0.2mmol/L之间。

5. 根据权利要求4所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的磺酸催化剂在气流中的浓度C_g介于0.001mmol/L和0.1mmol/L之间。

6. 根据权利要求1所述的固相聚合方法，其特征在于：在固相聚合过程中脂肪族聚酯预聚物中的磺酸催化剂浓度C_p介于10mmol/L和350mmol/L之间。

7. 根据权利要求6所述的固相聚合方法，其特征在于：在固相聚合过程中脂肪族聚酯预聚物中的磺酸催化剂浓度C_p介于20mmol/L和150mmol/L之间。

8. 根据权利要求1所述的固相聚合方法，其特征在于：在固相聚合过程中磺酸催化剂在气流中的浓度C_g，磺酸催化剂在脂肪族聚酯预聚物中的浓度C_p和固相聚合温度下磺酸催化剂在气流和脂肪族聚酯预聚物中的分配系数K_{gp}之间满足式(1)：

$$0.1 \leq \frac{C_g}{C_p K_{gp}} \leq 10 \quad (1).$$

9. 根据权利要求1所述的固相聚合方法，其特征在于：在固相聚合过程中气流的线速度介于1cm/s和200cm/s之间。

10. 根据权利要求1所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的脂肪族聚酯预聚物中含有50mol%以上的羟基羧酸单元。

11. 根据权利要求10所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的脂肪族

聚酯预聚物为聚乳酸或聚羟基乙酸。

12. 根据权利要求 1 所述的固相聚合方法，其特征在于：所述的脂肪族聚酯预聚物在固相聚合前的重均分子量 M_w 介于 8000 和 30000 之间，固相聚合后 M_w 介于 100000 和 500000 之间；固相聚合中 M_w 增长的平均速度不小于 3500/h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/076152**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See the extra sheet

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)

IPC: 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)

CNABS; CNTXT; SIPOABS; DWPI; CNKI: solid phase polymerization, sulphonic acid, solid w phase, polyester, polylactic acid, +sulfon+, C08G 63/82 B

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1234409 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 10 November 1999 (10.11.1999), embodiment C-2	1-4, 6-12
X	CN 1327460 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 19 December 2001 (19.12.2001), embodiment 1	1-5, 9
A	WO 0130883 A1 (MITSUI CHEM INC.), 03 May 2001 (03.05.2001), embodiment	1-12
A	CN 101367913 A (TORAY FIBERS & TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.), 18 February 2009 (18.02.2009), embodiment 7, and description, page 5, paragraph 3	1-12
A	CN 101585913 A (TORAY FIBERS & TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.), 25 November 2009 (25.11.2009), embodiments	1-12

☐ 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 20 July 2012 (20.07.2012)	Date of mailing of the international search report 09 August 2012 (09.08.2012)
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 WU, Jingao Telephone No.: (86-10) 62084414

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/076152

International application No.

PCT/CN2012/076152

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1234409 A	10.11.1999	JP 4139516 B2	27.08.2008
		CN 1234409 A	10.11.1999
		JP 2008156665 A	10.07.2008
		JP 4421657 B2	24.02.2010
		US 6140458 A	31.10.2000
		CN 1109703 C	28.05.2003
		EP 0953589 A2	03.11.1999
		JP 2000302852 A	31.10.2000
		KR 99083580 A	25.11.1999
		KR 321795 B	01.02.2002
		JP 2000302855 A	31.10.2000
CN 1327460 A	19.12.2001	JP 2001081167 A	27.03.2001
		KR 20010079768 A	22.08.2001
		CN 1327460 A	19.12.2001
		US 6417266 B1	09.07.2002
		DE 60036084 D1	04.10.2007
		EP 1153954 A1	14.11.2001
		KR 422407 B	11.03.2004
		DE 60036084 T2	21.05.2008
		EP 1153954 B1	22.08.2007
		WO 0104175 A1	18.01.2001
WO 0130883 A1	03.05.2001	JP 4651802 B2	16.03.2011
		WO 0130883 A1	03.05.2001
		JP 2001192446 A	17.07.2001
		KR 20010089712 A	08.10.2001
		CN 1341135 A	20.03.2002
		DE 60010856 D1	24.06.2004
		EP 1148075 A1	24.10.2001
		US 6528617 B1	04.03.2003
		KR 456750 B	10.11.2004
		ES 2216972 T3	01.11.2004
		EP 1148075 B1	19.05.2004
		CN 1186367 C	26.01.2005
CN 101367913 A	18. 02.2009	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/076152

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101585913 A	25.11.2009	WO 2009142196 A1	26.11.2009
		JPWO 2009142196 SX	29.09.2011
		KR 20110021738 A	04.03.2011
		US 2011065871 A1	17.03.2011
		JP 2011068902 A	07.04.2011
		CN 101585913 A	25.11.2009
		US 8173753 B2	08.05.2012
		EP 2280036 A1	02.02.2011
		IN 201008159 P4	19.08.2011
		CN 101805498 A	18.08.2010
		JP 4678066 B2	27.04.2011
		CN 102046693 A	04.05.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/076152

Continuation of second sheet

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/87 (2006.01) i

C08G 63/08 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/076152

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: 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))

CNABS;CNTXT;SIPOABS;DWPI;CNKI: 固相聚合, 聚酯, 聚乳酸, 磺酸, solid w phase, polyester, polylactic acid, +sulfon+, C08G63/82B

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	CN1234409A(三井化学株式会社) 10.11 月 1999(10.11.1999) 实施例 C-2	1-4,6-12
X	CN1327460A(三井化学株式会社) 19.12 月 2001(19.12.2001) 实施例 1	1-5,9
A	WO0130883A1(MITSUI CHEM INC) 03.5 月 2001(03.05.2001)实施例	1-12
A	CN101367913A(东丽纤维研究所(中国)有限公司) 18.2 月 2009(18.02.2009)实施例 7 和说明书第 5 页第 3 段	1-12
A	CN101585913A (东丽纤维研究所(中国)有限公司) 25.11 月 2009(25.11.2009)实施例	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

20.7 月 2012(20.07.2012)

国际检索报告邮寄日期

09.8 月 2012 (09.08.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

吴进高

电话号码: (86-10) **62084414**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/076152

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1234409A	10.11.1999	JP4139516B2	27.08.2008
		CN1234409A	10.11.1999
		JP2008156665A	10.07.2008
		JP4421657B2	24.02.2010
		US6140458A	31.10.2000
		CN1109703C	28.05.2003
		EP0953589A2	03.11.1999
		JP2000302852A	31.10.2000
		KR99083580A	25.11.1999
		KR321795B	01.02.2002
		JP2000302855A	31.10.2000
CN1327460A	19.12.2001	JP2001081167A	27.03.2001
		KR20010079768A	22.08.2001
		CN1327460A	19.12.2001
		US6417266B1	09.07.2002
		DE60036084D1	04.10.2007
		EP1153954A1	14.11.2001
		KR422407B	11.03.2004
		DE60036084T2	21.05.2008
		EP1153954B1	22.08.2007
		WO0104175A1	18.01.2001
WO0130883A1	03.05.2001	JP4651802B2	16.03.2011
		WO0130883A1	03.05.2001
		JP2001192446A	17.07.2001
		KR20010089712A	08.10.2001
		CN1341135A	20.03.2002
		DE60010856D1	24.06.2004
		EP1148075A1	24.10.2001
		US6528617B1	04.03.2003
		KR456750B	10.11.2004
		ES2216972T3	01.11.2004
		EP1148075B1	19.05.2004
		CN1186367C	26.01.2005
CN101367913A	18. 02.2009	无	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/076152

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101585913A	25. 11.2009	WO2009142196A1	26.11.2009
		JPWO2009142196SX	29.09.2011
		KR20110021738A	04.03.2011
		US2011065871A1	17.03.2011
		JP2011068902A	07.04.2011
		CN101585913A	25.11.2009
		US8173753B2	08.05.2012
		EP2280036A1	02.02.2011
		IN201008159P4	19.08.2011
		CN101805498A	18.08.2010
		JP4678066B2	27.04.2011
		CN102046693A	04.05.2011

续第 2 页

A. 主题的分类

C08G 63/87(2006.01)I

C08G 63/08(2006.01)I