

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 11 月 3 日 (03.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/173092 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/85 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/081115
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 10 日 (10.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2015102093132 2015 年 4 月 28 日 (28.04.2015) CN
- (71) 申请人: 安庆和兴化工有限责任公司 (ANQING HEXING CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国安徽省安庆市安庆市开发区 1.3 平方公里工业园 (纬二路), Anhui 246000 (CN)。
- (72) 发明人: 马世金 (MA, Shijin); 中国安徽省安庆市安庆市大观区四方城街 16 栋 1-301 室, Anhui 246004 (CN)。 鲍月刚 (BAO, Yuegang); 中国安徽省安庆市安庆市大观区四方城街 16 栋 1-301 室, Anhui 246004 (CN)。 马云 (MA, Yun); 中国安徽省安庆市安徽省安庆市大观区四方城街 16 栋 1-301 室, Anhui 246004 (CN)。 张玲 (ZHANG, Ling); 中国安徽省安庆市安徽省安庆市大观区四方城街 16 栋 1-301 室, Anhui 246004 (CN)。 钱毓秀 (QIAN, Yuxiu); 中国安徽省安庆市安徽省安庆市大观区四方城街 16 栋 1-301 室, Anhui 246004 (CN)。
- (74) 代理人: 上海集信知识产权代理有限公司 (SHANGHAI JIXIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国上海市普陀区武宁路 350 号 401 室黄时夏, Shanghai 200063 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: LIQUID TITANIUM CATALYST AND PREPARATION METHOD OF POLYESTER POLYMER USING SAME

(54) 发明名称: 液态钛系催化剂及使用其制造聚酯聚合物的制备方法

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a liquid titanium catalyst and preparation method of a polyester polymer using the same. The catalyst is prepared by heating to react tetrabutyl titanate, 1,4-butanediol, phosphate, hydroxycarboxylic acid, tetraethyl orthosilicate, acetate of metallic elements in a proper amount of solvent. The catalyst remains a high activity, and has good hue of the synthesized slice, high molecular weight, stable performance and hydrolysis resistance. The catalyst is a stable liquid-state multi-component catalyst based on titanium and silicon elements, and can be directly added or added after being diluted to the raw material used for synthesizing esters or oligoesters to be polycondensed so as to synthesize polyesters, and can also be used for manufacturing fibers, engineering plastics, films, polyester bottles, sheets and profiles.

(57) 摘要: 本发明公开了液态钛系催化剂及使用其制造聚酯聚合物的制备方法, 该催化剂是由钛酸四丁酯、1,4-丁二醇、磷酸酯、羟基羧酸、正硅酸乙酯、金属元素的醋酸盐, 在适量的溶剂中加热反应制备而成。该催化剂保持较高活性的同时, 合成的切片色相好、分子量高、性质稳定、耐水解, 并且该催化剂是以钛、硅元素为主的稳定液态多组分催化剂, 可以直接加入或稀释加入用于合成待缩聚的酯或低聚酯的原料中, 用于合成聚酯, 可以用于生产纤维, 工程塑料, 薄膜, 聚酯瓶, 片材和型材等。

WO 2016/173092 A1

液态钛系催化剂及使用其制造聚酯聚合物的制备方法

技术领域

本发明涉及化学工艺技术领域，具体地说是液态钛系催化剂及使用其制造聚酯聚合物的制备方法。

背景技术

传统聚酯聚合物一般主要使用锑、锆、钛化合物，然而锑在聚酯聚合过程中会还原析出使切片颜色变异同时会产生水污染问题；而锆的成本又过高，钛化合物本身不稳定致使聚酯聚合物性能不稳定，并且聚酯聚合物产品品质不高，现实迫使我们研发出一种新的聚酯催化剂，要求该催化剂易与溶解稳定均相和有效的催化剂组分，有利于方便地加入聚酯反应体系，同时该催化剂有良好的催化活性，含杂质基团少，合成的聚酯产品色相较好特别是要有稳定性、经济性。

发明内容

本发明的目的是要提供液态钛系催化剂及使用其制造聚酯聚合物的制备方法，解决现有技术中用于生产聚酯聚合物的传统催化剂成本过高，或是催化剂性能不稳定，无法很好的生产出聚酯聚合物。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案如下：

一种液态钛系催化剂，由以下质量份成分组成：

1, 4 丁二醇	450-900 份
正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯和/或正硅酸丙酯	10.4-41.6 份
乙酸盐或硝酸铝	10.7-42.8 份
钛酸四丁酯和/或钛酸四乙酯和/或钛酸四异丙酯	228-340 份
溶剂	92-2700 份

羟基羧酸 15-150 份

磷酸酯 273-546 份

进一步地，所述溶剂是无水乙醇，环己烷，甲苯、混二甲苯中的一种或一种以上。

进一步地，所述乙酸盐是选自 IA、IIA、IIIA、IIB、IIIB、VIIB、VIIIB 的金属元素的乙酸盐中的一种或一种以上。

进一步地，所述羟基羧酸是柠檬酸、左旋乳酸、酒石酸、水杨酸中的一种或一种以上。

进一步地，所述磷酸酯是磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯中的一种或一种以上。

进一步地，液态钛系催化剂的制备方法，包括如下步骤：

a) 向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇、正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯和/或正硅酸丙酯、乙酸盐或硝酸铝、钛酸四丁酯和/或钛酸四乙酯和/或钛酸四异丙酯，溶于溶剂中，在 80~200℃ 下反应 0.5~3h；

b) 然后加入羟基羧酸、磷酸酯在 80~200℃ 下继续反应 0.5~3h，得到了含钛的液态催化剂。

进一步地，液态钛系催化剂应用于聚酯聚合物的制备。

进一步地，液态钛系催化剂应用于聚酯聚合物，包括如下步骤：

1) 在反应器中加入丁二酸 100 份、1-4 丁二醇 95~109 份、10~20 份己二酸，在常压反应条件下进行酯化反应 2~5h 得到物料；

2) 然后将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2 份液态钛系催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应，真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 240~260℃，经 3~8 小时终止反应；

3) 将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

本发明的优点在于：该催化剂保持较高活性的同时，合成的切片色相好、分子量高、性质稳定、耐水解，并且该催化剂是以钛、硅元素为主的稳定液态多组分催化剂，可以直接加入或稀释加入用于合成待缩聚的酯或低聚酯的原料中，用于合成聚酯，可以用于生产纤维，工程塑料，薄膜，聚酯瓶，片材和型

材等。

附图说明

图 1 为不同拉伸试验的实施例中，断裂伸长率与抗拉强度波形示意图之一；

图 2 为不同拉伸试验的实施例中，断裂伸长率与抗拉强度波形示意图之二；

图 3 为不同拉伸试验的实施例中，断裂伸长率与抗拉强度波形示意图之三。

具体实施方式

实施例 1 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 450g、正硅酸乙酯 10.4g、乙酸镁 10.7g、钛酸四丁酯 228g，溶于 92g 无水乙醇中，在 80℃下反应 0.5 小时，除去部分小分子，此时依次加入酒石酸 15g，磷酸三乙酯 273g 在 80℃下继续反应 0.5 小时，除去副产物，生成了含钛 4.20wt%的液态催化剂。

实施例 2 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 506.2g、正硅酸乙酯 14.3g、乙酸锰 14.7g、钛酸四丁酯 242g，溶于 150g 无水乙醇中，在 100℃下反应 0.8 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 31.3g，磷酸三乙酯 307.1g 在 100℃下继续反应 0.8 小时，除去副产物，生成了含钛 4.25wt%的液态催化剂。

实施例 3 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 562.5g、正硅酸乙酯 18.2g、乙酸镁 18.7g、钛酸四丁酯 256g，溶于 400g 无水乙醇中，在 110℃下反应 1 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 48.7g，磷酸三乙酯 341.2g 在 110℃下继续反应 1 小时，除去副产物，生成了含钛 4.19wt%的液态

催化剂。

实施例 4 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 618.7g、正硅酸乙酯 22.1g、乙酸锰 22.7g、钛酸四丁酯 270g，溶于 800g 无水乙醇中，在 120℃ 下反应 1.4 小时，除去部分小分子，此时依次加入酒石酸 65.1g，磷酸三乙酯 425.3g 在 120℃ 下继续反应 1.4 小时，除去副产物，生成了含钛 4.23wt% 的液态催化剂。

实施例 5 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 675g、正硅酸乙酯 26g、硝酸铝 26.7g、钛酸四丁酯 284g，溶于 1300g 无水乙醇中，在 150℃ 下反应 1.6 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 82.5g，磷酸三甲酯 409.5g 在 150℃ 下继续反应 1.6 小时，除去副产物，生成了含钛 4.18wt% 的液态催化剂。

实施例 6 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 731.2g、正硅酸乙酯 29.9g、乙酸镁 30.7g、钛酸四丁酯 298g，溶于 1600g 无水乙醇中，在 160℃ 下反应 1.9 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 99.3g，磷酸三甲酯 443.6g 在 160℃ 下继续反应 1.9 小时，除去副产物，生成了含钛 4.22wt% 的液态催化剂。

实施例 7 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 787.5g、正硅酸乙酯 33.8g、乙酸镁 34.7g、钛酸四丁酯 312g，溶于 2000g 无水乙醇中，在 170℃ 下反应 2.2 小时，除去部分小分子，此时依次加入，以及柠檬酸 116.2g，磷酸三甲酯 477.7g 在 170℃ 下继续反应 2.2 小时，除去副产物，生成了含钛 4.20wt% 的液态催化剂。

实施例 8 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 843.7g、正硅酸乙酯 37.7g、乙酸镁 38.7g、钛酸四丁酯 326g，溶于 2300g 无水乙醇中，在 190℃下反应 2.5 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 133.1g，磷酸三乙酯 511.8g 在 190℃下继续反应 2.5 小时，除去副产物，生成了含钛 4.12wt% 的液态催化剂。

实施例 9 液态钛系催化剂的制备

向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇 900g、正硅酸乙酯 41.6g、乙酸镁 42.8g、钛酸四丁酯 340g，溶于 2700g 无水乙醇中，在 200℃下反应 3 小时，除去部分小分子，此时依次加入柠檬酸 133.1g，磷酸三乙酯 546g 在 200℃下继续反应 3 小时，除去副产物，生成了含钛 4.12wt% 的液态催化剂。

实施例 10 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 95kg、己二酸 10kg，在常压反应条件下进行酯化反应，2 小时后待馏出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成，将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 255℃，经 3 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 11 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 99kg、己二酸 15kg，在常压反应条件下进行酯化反应，3 小时后待馏出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成，将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 255℃，经 4 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 12 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 102.5kg、己二酸 20kg，在常压反应条件下进行酯化反应，4 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成，将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 255℃，经 5 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 13 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 106kg、己二酸 25kg，在常压反应条件下进行酯化反应，4 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成，将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 255℃，经 6 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 14 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 109kg、己二酸 30kg，在常压反应条件下进行酯化反应，4 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成，将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 255℃，经 7 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 15 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸

100kg、1, 4-丁二醇 99kg、己二酸 10kg。在常压反应条件下进行酯化反应, 3 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成, 将物料以氮气压送至聚合反应器中, 加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟, 将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下, 温度升高至 260℃, 6 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出, 聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 16 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 99kg、己二酸 10kg, 在常压反应条件下进行酯化反应, 4 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成, 将物料以氮气压送至聚合反应器中, 加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟, 将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下, 温度升高至 245℃, 5 小时终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出, 聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

实施例 17 使用液态钛系催化剂制备聚酯聚合物

在一附有搅拌机、精馏塔、冷凝器与收集槽的生产型反应器中加入丁二酸 100kg、1, 4-丁二醇 99kg、己二酸 10kg, 在常压反应条件下进行酯化反应, 3 小时后待溜出物量达到理论馏出水量的时视为酯化反应完成, 将物料以氮气压送至聚合反应器中, 加入稀释过 2kg 液态催化剂搅拌十分钟, 将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应。真空度降至 1 毫米汞柱以下, 温度升高至 240℃, 5 小时后终止反应。将反应器内物料用氮气加压排出, 聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

对上述各实施例得到的聚酯聚合物进行拉伸实验, 得到如下数据:

表 1

试验温度: 25℃ 试验速度: 50mm/min 定应力: 0 MPa 定伸长率: 100%

	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	屈服强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	断裂强度 (MPa)

实施例 10	30.2571	0.2562	22.6857	410.7766	23.5857
实施例 11	30.4714	0.2317	21.6571	441.1876	18.8571
实施例 12	30.3429	0.2643	22.4429	407.3400	29.4143

表 2

试验温度: 25℃ 试验速度: 50mm/min 定应力: 0 MPa 定伸长率: 100%

	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	屈服强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	断裂强度 (MPa)
实施例 12	27.8286	0.1875	19.1714	511.9308	19.2618
实施例 13	27.9136	0.1927	20.1327	513.2704	20.2581
实施例 14	27.9475	0.2034	22.3634	515.3629	21.3720

表 3

试验温度: 25℃ 试验速度: 50mm/min 定应力: 0 MPa 定伸长率: 100%

	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	屈服强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	断裂强度 (MPa)
实施例 15	33.1429	0.3291	33.1429	318.1168	27.6000
实施例 16	32.8714	0.2898	32.8714	312.8646	28.4143
实施例 17	32.3429	0.3027	32.3429	314.8098	23.9143

以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解, 本发明不受上述实施例的限制, 上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理, 在不脱离本发明精神和范围的前提下, 本发明还会有各种变化和改进 这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

权利要求书

1、一种液态钛系催化剂，其特征在于，由以下质量份成分组成：

1, 4 丁二醇	450-900 份
正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯和/或正硅酸丙酯	10.4-41.6 份
乙酸盐或硝酸铝	10.7-42.8 份
钛酸四丁酯和/或钛酸四乙酯和/或钛酸四异丙酯	228-340 份
溶剂	92-2700 份
羟基羧酸	15-150 份
磷酸酯	273-546 份

2、如权利要求 1 所述的液态钛系催化剂的制备方法，其特征在于，所述溶剂是无水乙醇，环己烷，甲苯、混二甲苯中的一种或一种以上。

3、如权利要求 1 所述的液态钛系催化剂的制备方法，其特征在于，所述乙酸盐是选自 IA、IIA、IIIA、IIB、IIIB、VIIB、VIIIB 的金属元素的乙酸盐中的一种或一种以上。

4、如权利要求 1 所述的液态钛系催化剂的制备方法，其特征在于，所述羟基羧酸是柠檬酸、左旋乳酸、酒石酸、水杨酸中的一种或一种以上。

5、如权利要求 1 所述的液态钛系催化剂的制备方法，其特征在于，所述磷酸酯是磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯中的一种或一种以上。

6、一种如权利要求 1~5 任意一项所述的液态钛系催化剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

a) 向装备有搅拌器的三口玻璃容器烧瓶内加入 1,4 丁二醇、正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯和/或正硅酸丙酯、乙酸盐或硝酸铝、钛酸四丁酯和/或钛酸四乙酯和/或钛酸四异丙酯，溶于溶剂中，在 80~200℃下反应 0.5~3h；

b) 然后加入羟基羧酸、磷酸酯在 80~200℃下继续反应 0.5~3h，得到了含钛的液态催化剂。

7、一种如权利要求 6 所述的液态钛系催化剂应用于聚酯聚合物的制备。

8、一种如权利要求 7 所述的液态钛系催化剂应用于聚酯聚合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 在反应器中加入丁二酸 100 份、1-4 丁二醇 95~109 份、10~20 份己二酸，在常压反应条件下进行酯化反应 2~5h 得到物料；

2) 然后将物料以氮气压送至聚合反应器中，加入稀释过 2 份液态钛系催化剂搅拌十分钟，将反应器加热使反应物温度逐渐上升同时开启真空泵渐渐降低反应器真空度进行聚合反应，真空度降至 1 毫米汞柱以下，温度升高至 240~260℃，经 3~8 小时终止反应；

3) 将反应器内物料用氮气加压排出，聚合物经过冷却、切粒机造粒得到聚酯粒。

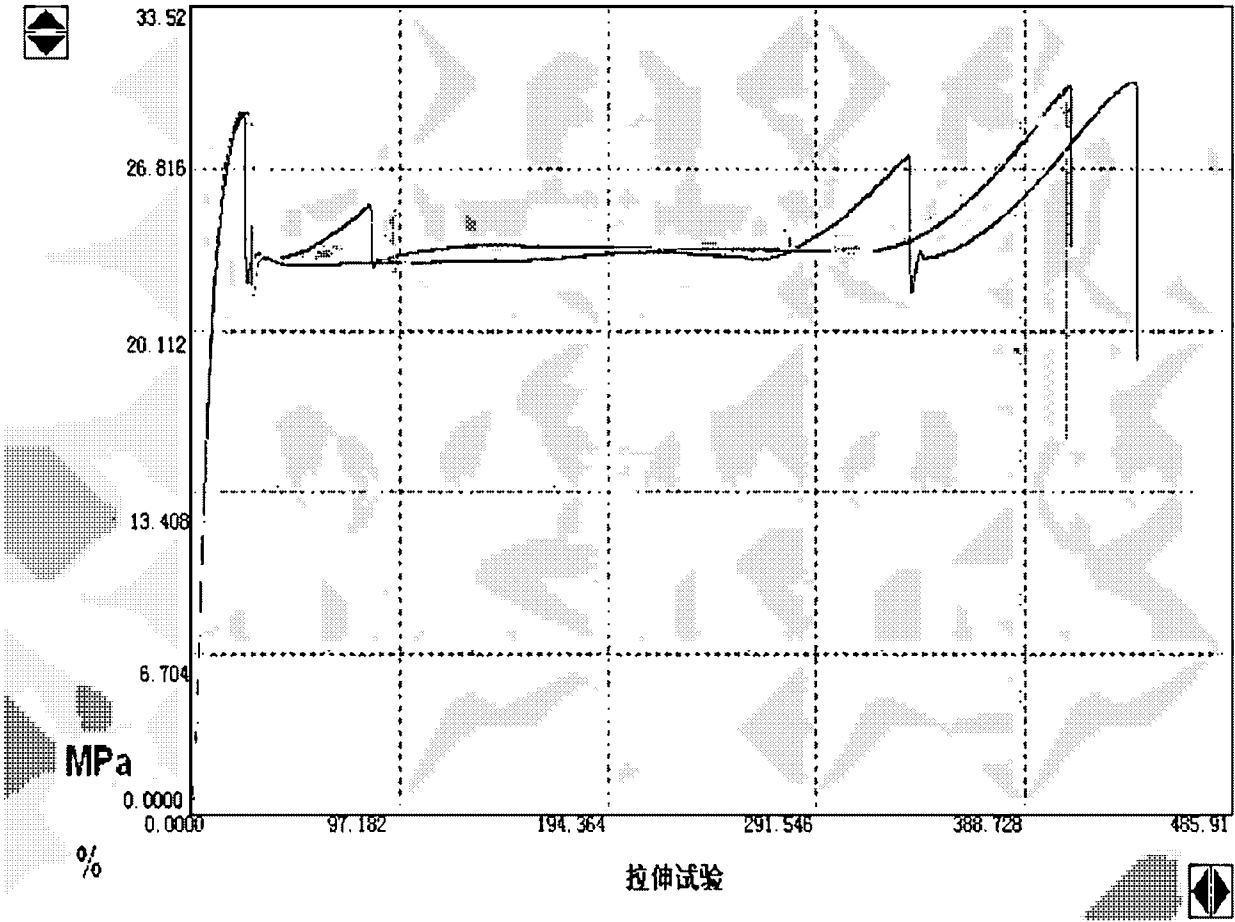


图1

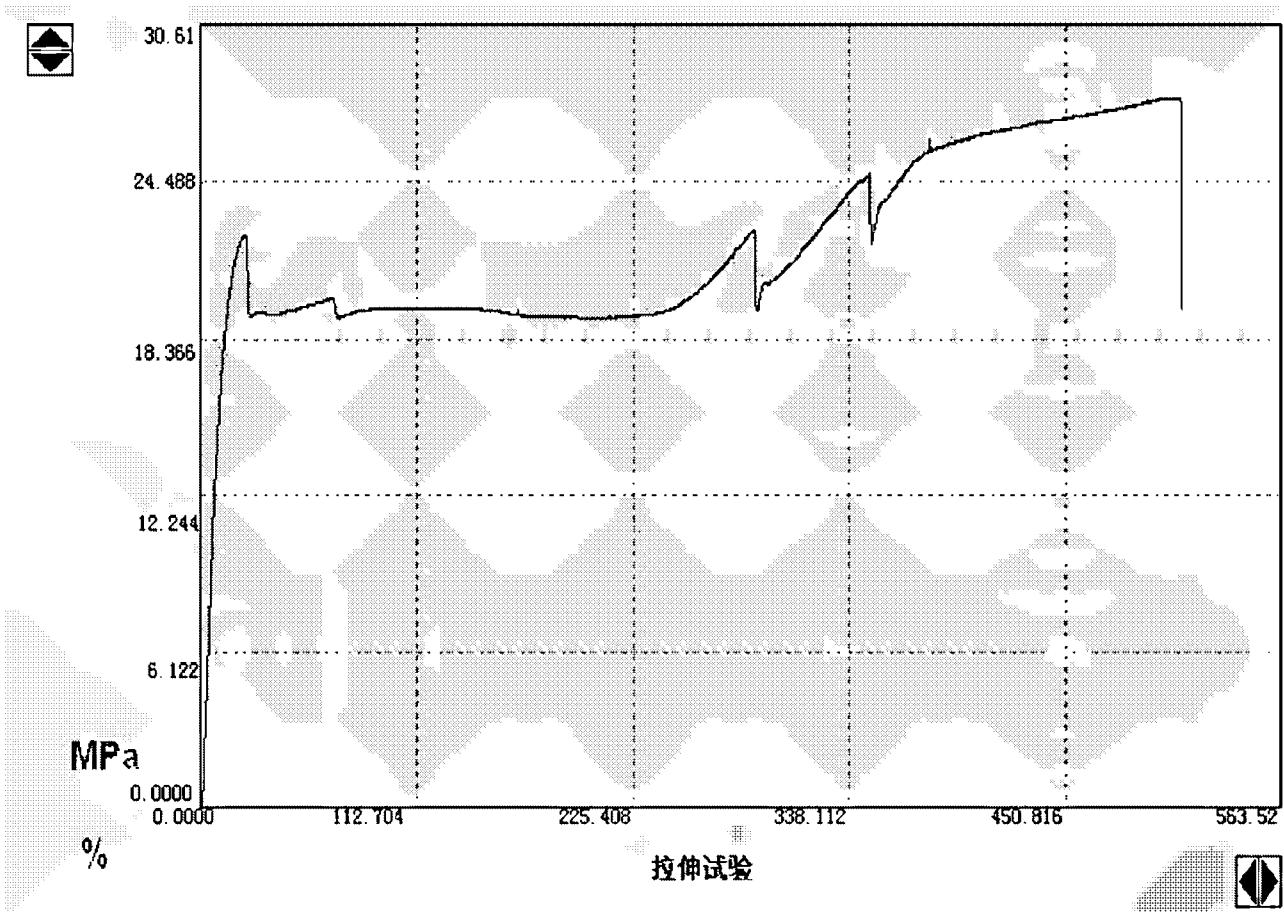


图2

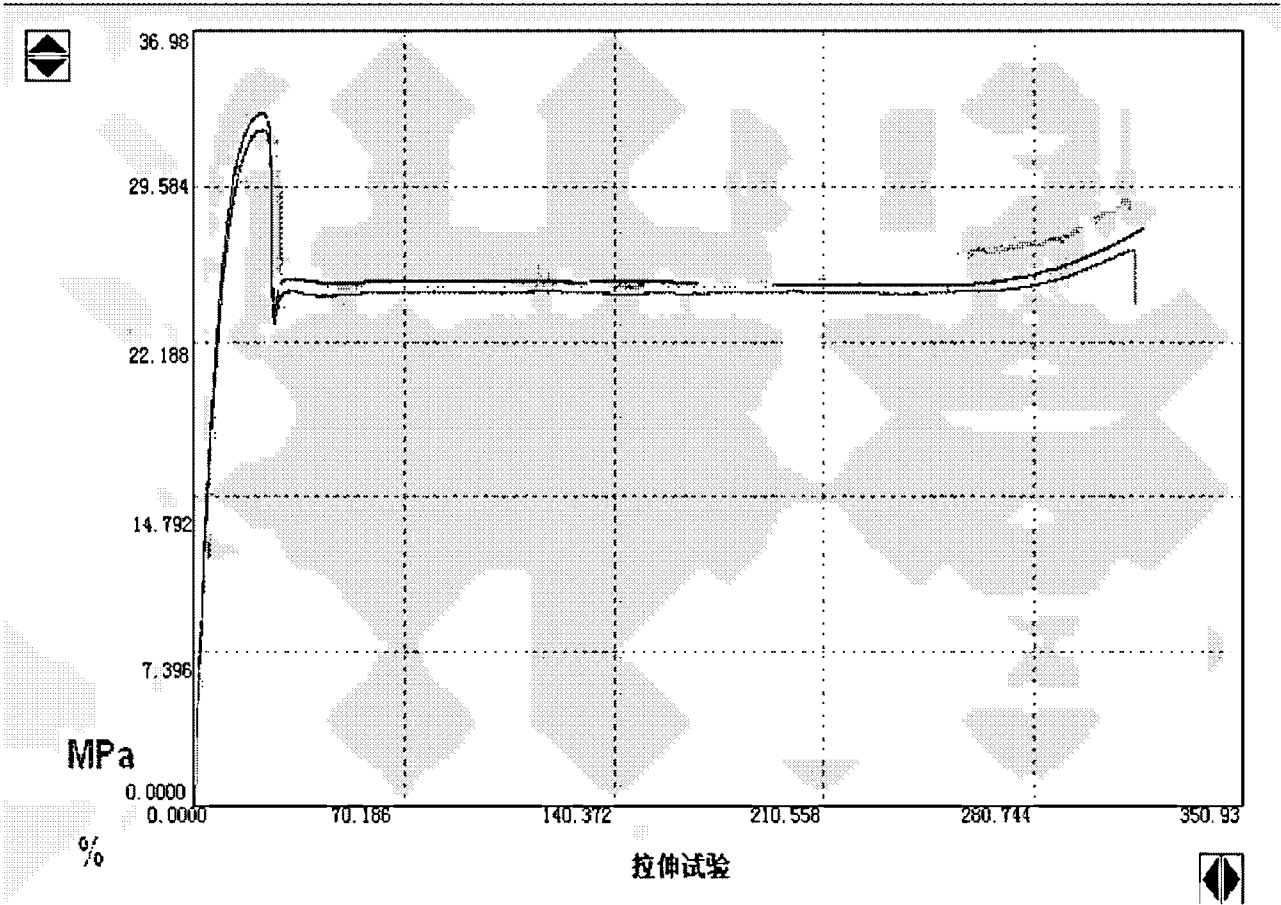


图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/081115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/85 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: 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, CPRS, CNKI liquid catalyst, polyester, diol, silicate, acetate, nitrate, titanate, titanium compound, hydroxy carboxylic acid, phosphate, phosphoric acid ester

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102382287 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP.) 21 March 2012 (21.03.2012) description, pages 2-5	1-8
Y	CN 1644601 A (TIANJIN PETROCHEMICAL CO SINOPEC) 27 July 2005 (27.07.2005) description, pages 2-5	1-8
Y	JP 2008019391 A (MITSUBISHI CHEM CORP.) 31 January 2008 (31.01.2008) description, paragraph [0013]	1-8
Y	JP 2007224106 A (MITSUBISHI CHEM CORP.) 06 September 2007 (06.09.2007) description, paragraph [0014]	1-8
Y	CN 101270185 A (SHANGHAI HUAMING HI TECH GROUP CO LTD) 24 September 2008 (24.09.2008) description, pages 2-4	1-8

☐ 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 26 January 2016	Date of mailing of the international search report 14 February 2016
Name and mailing address of the ISA 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 TANG, Shaohua Telephone No. (86-10) 62084439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/081115

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102382287 A	21 March 2012	CN 102382287 B	27 February 2013
CN 1644601 A	27 July 2005	CN 1320026 B	06 June 2007
JP 2008019391 A	31 January 2008	None	
JP 2007224106 A	06 September 2007	JP 4983043 B	25 July 2012
CN 101270185 A	24 September 2008	CN 101270185 B	10 November 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/081115

A. 主题的分类

C08G 63/85 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C08G 63/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI, CPRS, CNKI 液体催化剂, 聚酯, 二醇, 硅酸盐, 乙酸盐, 醋酸盐, 硝酸盐, 钛酸盐, 羟基羧酸, 磷酸酯, liquid catalyst, polyester, diol, silicate, acetate, nitrate, titanate, titanium compound, hydroxy carboxylic acid, phosphate, phosphoric acid ester,

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
Y	CN 102382287 A (中国石油化工股份有限公司) 2012年 3月 21日 (2012 - 03 - 21) 说明书第2-5页	1-8
Y	CN 1644601 A (中国石化集团天津石油化工公司) 2005年 7月 27日 (2005 - 07 - 27) 说明书第2-5页	1-8
Y	JP 2008019391 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2008年 1月 31日 (2008 - 01 - 31) 说明书第0013段	1-8
Y	JP 2007224106 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2007年 9月 6日 (2007 - 09 - 06) 说明书第0014段	1-8
Y	CN 101270185 A (海华明高技术集团有限公司) 2008年 9月 24日 (2008 - 09 - 24) 说明书第2-4页	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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 1月 26日

国际检索报告邮寄日期

2016年 2月 14日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
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

唐少华

电话号码 (86-10) 62084439

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/081115

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	102382287	A	2012年 3月 21日	CN	102382287	B	2013年 2月 27日
CN	1644601	A	2005年 7月 27日	CN	1320026	B	2007年 6月 6日
JP	2008019391	A	2008年 1月 31日	无			
JP	2007224106	A	2007年 9月 6日	JP	4983043	B	2012年 7月 25日
CN	101270185	A	2008年 9月 24日	CN	101270185	B	2010年 11月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)