

(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
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/007970 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 51/09 (2006.01) *C08G 63/00* (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01) *C08G 64/00* (2006.01)
C07C 68/00 (2020.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/103994
- (22) 国际申请日: 2024 年 7 月 5 日 (05.07.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310821769.9 2023年7月5日 (05.07.2023) CN
- (71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号,
Shanghai 200433 (CN)。
- (72) 发明人: 俞麟 (YU, Lin); 中国上海市杨浦区邯
郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。吴婉华 (WU,
Wanhua); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号,
Shanghai 200433 (CN)。吴凯婷 (WU, Kaiting); 中
国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433
(CN)。丁建东 (DING, Jiandong); 中国上海市杨浦
区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。
- (74) 代理人: 华进联合专利商标代理有限公司
(ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省
广州市天河区珠江东路 6 号 4501 房 (部
位: 自编 01-03 和 08-12 单元) (仅限办公
用途), Guangdong 510623 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: REGENERATION TREATMENT METHOD FOR DEGRADABLE HIGH POLYMER MATERIAL AND USE

(54) 发明名称: 可降解高分子材料的再生处理方法及应用

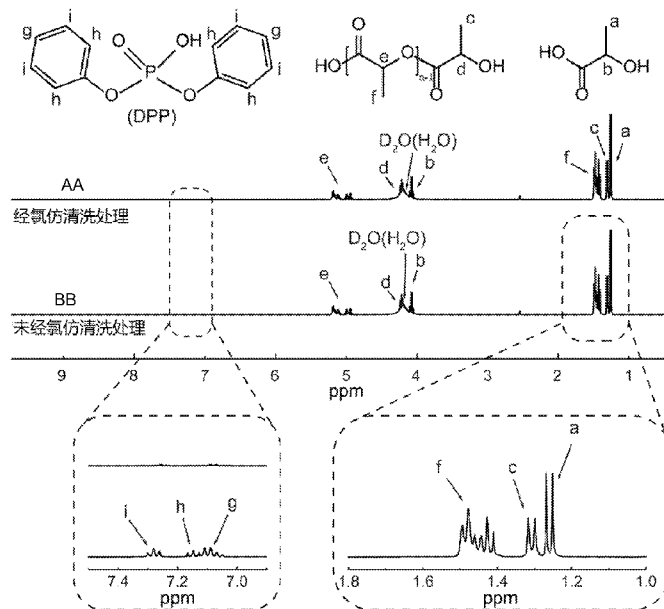


图 1

AA With chloroform cleaning processing
BB Without chloroform cleaning processing

(57) Abstract: The present invention relates to a regeneration processing method for a degradable high polymer material, and a use, comprising the following steps: in a system in which an organic non-metallic catalyst and an aqueous solvent are present, performing degradation processing on a degradable high polymer material, to obtain a degradation product, the degradable high polymer material comprising one or more of a polyester material and a polycarbonate material, and the organic non-metallic catalyst being one or more selected from among a diphenyl phosphate, a binaphthyl phosphate and an organic base.

[见续页]



CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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: 涉及一种可降解高分子材料的再生处理方法和应用, 包括以下步骤: 在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中, 对可降解高分子材料进行降解处理, 得到降解产物; 其中, 可降解高分子材料包括聚酯材料和聚碳酸酯材料中的一种或多种; 有机非金属催化剂选自磷酸二苯酯类、联苯酚磷酸酯类和有机碱类中的一种或多种。

可降解高分子材料的再生处理方法及应用

相关申请

本申请要求于 2023 年 7 月 5 日提交的、申请号为 CN2023108217699、名称为“可降解高分子材料的再生处理方法及应用”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本申请涉及高分子材料回收利用技术领域，特别是涉及一种可降解高分子材料的再生处理方法及应用。

背景技术

随着国内外高分子材料产量和消费量的持续攀升，高分子材料的回收利用成为产业可持续发展的关键所在。可降解高分子材料因其在特定条件下可降解的内在特性得到了广泛关注，尤其是聚乳酸、聚己内酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯等，它们作为环境友好材料取代了部分传统高分子材料（聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚丙烯等）的市场，并被广泛应用于包装和医药等领域，以期降低高分子材料对环境造成的污染。

可降解高分子材料（如聚酯、聚碳酸酯等）的自然降解速度较慢，在海洋、土壤中降解到低分子状态需要两至三年时间，即便在工业堆肥条件下也需要半年左右的时间才能完全降解。可降解高分子材料的自然降解速度不均会形成破碎的塑料颗粒而非低聚物，引发的微塑料问题甚至比石油基塑料更严重，不仅不能实现资源的再利用，还会造成对环境的二次污染。同时，传统回收方法如热裂解、醇解和水解的处理条件苛刻、单次处理量少且处理速度慢，降解产物需经历繁琐的纯化步骤才能进行有效的二次利用。

发明内容

基于此，根据本申请的各种实施方式和各种实施例，本申请的目的包括提供一种可降解高分子材料的再生处理方法，采用成本较低的特定催化剂实现对可降解高分子材料的高效降解，该方法不但降解速度快，而且转化率高，反应收率也高。本申请还提供了一种采用该再生处理方法的应用。

本申请的第一方面，提供一种可降解高分子材料的再生处理方法。

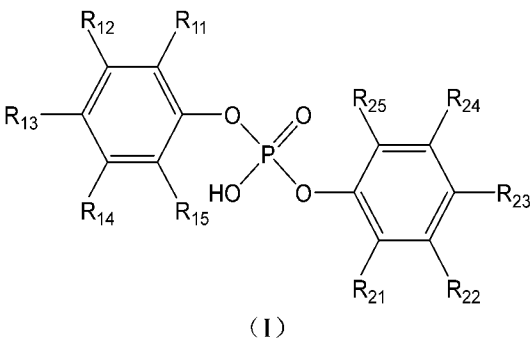
在一些实施方式中，提供一种可降解高分子材料的再生处理方法，其包括以下步骤：在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中，对可降解高分子材料进行降解处理，得到降解产物；

其中，

所述可降解高分子材料包括聚酯材料和聚碳酸酯材料中的一种或多种；

所述有机非金属催化剂选自磷酸二苯酯类、联苯酚磷酸酯类和有机碱类中的一种或多种，所述有机碱类选自含氮杂双环碱类、4-二甲氨基吡啶和磷腈碱类化合物中的一种或多种。

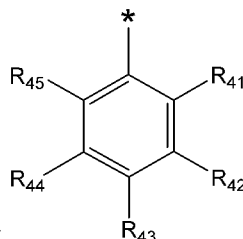
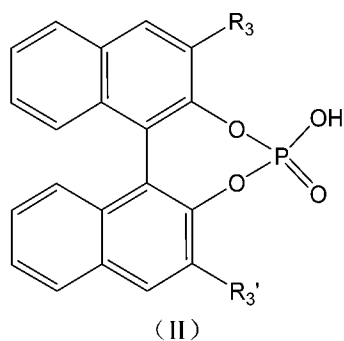
在一些实施方式中，所述的再生处理方法，所述磷酸二苯酯类具有式（I）所示的结构：



式（I）中，R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄和R₂₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₄烷氧基、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：-NO₂、-CN、卤素和C₁~C₄烷基；

可选地，式（I）中，R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄和R₂₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、C₁~C₄烷氧基、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素和C₁~C₄烷基；

所述联苯酚磷酸酯类具有式（II）所示的结构：

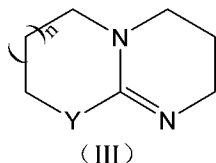


式(II)中, R_3 和 R_3' 可以独立地选自 $-H$ 、 $-\text{SiPh}_3$ 或 R_{43} , 其中, “*” 表示共价单键的连接位点;

R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和C₁~C₄烷基；或R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中的至少两个成环并参与形成稠合环，R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中未成环的基团各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和C₁~C₄烷基；

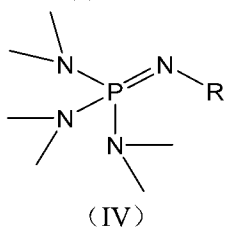
可选地, R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基,以及取代的苯基中的任一种,所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、-NO₂、苯基和C₁~C₄烷基;或R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中的至少两个成环并参与形成稠台环, R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中未成环的基团各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基,以及取代的苯基中的任一种,所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、-NO₂、苯基和C₁~C₄烷基;

所述含氮杂双环碱类选自具有式(III)所示的结构:



式(III)中, Y是-CH₂-, -NH-或-N(CH₃)-, n是1或2;
所述磷腈碱类化合物具有式(IV)所示的结构:

所述磷腈碱类化合物具有式 (IV) 所示的结构:



式 (IV) 中, R 为卤素、C₁~C₄ 烷基或 C₁~C₄ 烷氧基。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，满足如下特征中的一个或多个：

所述可降解高分子材料的数均分子量为 10kDa~250kDa;

所述体系中水相对于所述可降解高分子材料的质量比为(0.01~10):1;

所述有机非金属催化剂相对于所述可降解高分子材料的质量比为(0.001~0.1):1;

所述降解产物的平均聚合度 ≤ 20 。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，满足如下特征中的一个或多个：

所述可降解高分子材料选自聚乳酸、聚羟基乙酸、聚 ϵ -己内酯、聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚羟基乙酸- ϵ -己内酯共聚物、聚乳酸- ϵ -己内酯共聚物、聚 δ -戊内酯、聚丁内酯、聚丁二酸丁二醇酯、

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸/己二酸丁二醇酯、聚羟基脂肪酸酯和聚三亚甲基碳酸酯中的一种或多种；

可选地，所述可降解高分子材料选自聚乳酸、聚羟基乙酸、聚 ϵ -己内酯、聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚羟基乙酸- ϵ -己内酯共聚物、聚乳酸- ϵ -己内酯共聚物、聚 δ -戊内酯、聚丁内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚羟基脂肪酸酯和聚三亚甲基碳酸酯中的一种或多种；

所述磷酸二苯酯类催化剂选自磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯、双(4-氟苯基)磷酸酯、双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯、双(4-氯苯基)磷酸酯、双(4-甲氧基苯基)磷酸酯和双(4-甲基苯基)磷酸酯中的一种或多种；

可选地，所述磷酸二苯酯类催化剂选自磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯和双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯中的一种或多种；

所述联萘酚磷酸酯类催化剂选自联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯和 R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯中的一种或多种；

所述有机碱类催化剂选自 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正膦、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2 Δ 5,4 Δ 5-连二(磷氮基化合物)和环三磷腈碱和 1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正膦亚基氨基]-2 Δ 5,4 Δ 5-连二(磷氮基化合物)中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，包括以下步骤：在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中，对第 1 可降解高分子材料进行第 1 次降解处理，得到第 1 降解产物；

混合第 i 降解产物和第 i+1 可降解高分子材料，进行第 i+1 次降解处理，得到第 i+1 降解产物，其中，i 为 ≥ 1 的整数，所述第 i+1 可降解高分子材料至少包括第 2 可降解高分子材料；至 i+1=n 时结束降解处理，得到第 n 降解产物，其中 n 为 ≥ 2 的整数，所述第 n 降解产物的平均聚合度 ≤ 20 。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，满足如下特征中的一个或多个：

任一次降解处理的温度独立地为 125°C~200°C；

任一次降解处理的时间独立地为 0.1h~5h，可选为 0.25h~5h；

任一次降解处理的压力独立地为 1atm~100atm，可选地，任一次降解处理的压力独立地为 100 $\pm$ 5kPa。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，还包括以下步骤：采用有机溶剂洗涤所述降解产物；其中，所述有机溶剂选自氯仿、石油醚、二硫化碳、乙醚、二氯甲烷、苯、甲苯和乙酸乙酯中的一种或多种。

本申请的第二方面，提供一种低分子量组合物，所述低分子量组合物为可降解高分子材料的降解产物，所述低分子量组合物根据第一方面所述的再生处理方法制备得到，其中，所述低分子量组合物的平均聚合度 ≤ 20 。

本申请的第三方面，提供一种可降解高分子材料的回收利用方法，包括以下步骤：以低分子量组合物作为初始原料进行聚合反应；其中，所述低分子量组合物为第一方面所述的再生处理方法制备得到的降解产物或第二方面所述低分子量组合物。

本申请的第四方面，提供一种有机非金属催化剂在可降解高分子材料的降解处理中的应用；

其中，所述有机非金属催化剂和所述可降解高分子材料如第一方面中所定义。

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

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据提供的附图获得其他的附图。

图 1 为本申请实施例 1 中样品产物经氯仿清洗处理后以及未经清洗时的 ^1H NMR 谱图。

图 2 为本申请的试验 A1 的聚乳酸薄膜圆片在反应开始后的第 8 小时(8h)、第 16 小时(16h)、第 24 小时(24h)、第 32 小时(32h)、第 48 小时(48h)和第 72 小时(72h)的残余物的光学照片。

图 3 为本申请一些实施例中反应体系的转化率(平均值)随时间的变化；其中，试验 A1~A5 分别将聚乳酸薄膜圆片置于溶有 3.5wt% 的磷酸二苯酯(DPP)的 pH=1 的水溶液(试验 A1)、去离子水(试验 A2)、干燥环境(薄膜中混有 3.5wt% 的磷酸二苯酯 DPP)(试验 A3)、pH=1 的

盐酸溶液（试验 A4）和 pH=13 的 NaOH 水溶液（试验 A5）中。

图 4 为本申请一些实施例中反应体系的峰值分子量 (M_{peak}) 随时间的变化；其中，试验 A6 的反应体系为聚乳酸粒料（预先粉碎至直径<1mm）、磷酸二苯酯 DPP（DPP 相对于聚乳酸粒料的质量比为 5%），反应温度为 160℃ 油浴，每隔 5min 滴入 2 滴去离子水，反应 0.5h；试验 A7 与试验 A6 的不同之处在于没有添加磷酸二苯酯 DPP。

图 5 为以不同高分子材料为底物进行的降解试验；其中，图中 A 为以混合塑料（聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET+聚丙烯 PP+聚乙烯 PE+聚乳酸 PLA）为底物，反应前塑料的照片；图中 B 和 C 分别为前述混合塑料为底物进行反应后，得到的降解产物（图中 B）和未降解的塑料（图中 C）的照片；图中 D、E 和 F 分别是反应底物（混合塑料）中聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET、聚丙烯 PP 和聚乙烯 PE 在处理前后的 DSC 曲线， T_m 为熔点。

具体实施方式

下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

在这里专用的词语“实施方式”、“实施例”，作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。本申请实施例中性能指标测试，除非特别说明，采用本领域常规试验方法。应理解，本申请中所涉及的术语仅仅是为描述特别的实施方式，并非用于限制本申请公开的内容。

除非另有说明，否则本文使用的技术和科学术语具有本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义；作为本申请中其它未特别注明的试验方法和技术手段均指本领域内普通技术人员通常采用的实验方法和技术手段。

除非另外说明或存在矛盾之处，本文中使用的术语或短语具有以下含义：

“烷基”，是指碳碳间、碳氢间均以单键相连的烃去掉一个氢原子后剩下的部分。包含该术语的短语，例如，“ C_1 ~ C_6 烷基”是指包含 1~6 个碳原子的烷基，每次出现时，可以互相独立地为 C_1 烷基、 C_2 烷基、 C_3 烷基、 C_4 烷基、 C_5 烷基或 C_6 烷基。合适的实例包括但不限于：乙基(Et、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-丙基(n -Pr、 n -丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基乙基(i -Pr、 i -丙基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1-丁基(n -Bu、 n -丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基丙基(s -Bu、 s -丁基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2-甲基丙基(i -Bu、 i -丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,1-二甲基乙基(t -Bu、 t -丁基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、1-戊基(n -戊基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-乙基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、1,1-二甲基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,2-二甲基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3-甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、2-甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2,2-二甲基丙基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、1-己基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基戊基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-乙基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,1-二甲基丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,2-二甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,3-二甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1-甲基-1-乙基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、2-甲基-1-乙基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,1,2-三甲基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,2,2-三甲基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、2-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、4-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2-乙基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、2,3-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3,3-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、2,2-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。

“烷氧基”是指具有-O-烷基的基团，即如上所定义的烷基经由氧原子连接至主链结构。包含该术语的短语，例如，“ C_1 ~ C_4 烷氧基”是指烷基部分包含 1~4 个碳原子，每次出现时，可以互相独立地为 C_1 烷氧基、 C_2 烷氧基、 C_3 烷氧基或 C_4 烷氧基。合适的实例包括但不限于：甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OMe}$)、乙氧基($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{OEt}$)和叔丁氧基($-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{Ot-Bu}$)。

“卤素”或“卤基”是指-F、-Cl、-Br 或-I。

“苯基”是指- C_6H_5 ；烷基取代的苯基包括烷基对苯基的至少一个位点的取代。

本文所使用的术语“和/或”、“或/和”、“及/或”的选择范围包括两个或两个以上相关所列项目中任一个项目，也包括相关所列项目的任意的和所有的组合，所述任意的和所有的组合包括任意的两个相关所列项目、任意的更多个相关所列项目、或者全部相关所列项目的组合。

本申请中，涉及到数值区间（也即数值范围），如无特别说明，该数值区间内可选的数值的分布视为连续，且包括该数值区间的两个数值端点（即最小值及最大值），以及这两个数值端点之间的每一个数值。如无特别说明，当数值区间仅仅指向该数值区间内的整数时，包括该数值范围的两个端点整数，以及两个端点之间的每一个整数，相当于直接列举了每一个整数。当提供多个数值范围描述特征或特性时，可以合并这些数值范围。换言之，除非另有指明，否则本文中所公开之数值范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。该数值区间中的“数值”可以为任意的定量值，比如数字、百分比、比例等。“数值区间”允许广义地包括百分比区间，比例区间，比值区间等定量区间。

本文所用的术语“基本”和“大约”用于描述允许数值存在小的波动，应当理解，只要数值范围在允许的波动范围内，都在“基本”或“大约”的语义范畴内，例如，“基本”和“大约”涵盖了无波动的情形。例如，它们可以是指小于或等于±5%，如小于或等于±2%，如小于或等于±1%，如小于或等于±0.5%，如小于或等于±0.2%，如小于或等于±0.1%，如小于或等于±0.05%。在本文中以范围格式表示或呈现的数值数据，仅为方便和简要起见使用，因此应灵活解释为不仅包括作为该范围的界限明确列举的数值，还包括该范围内包含的所有独立的数值或子范围。例如，“1%~5%”的数值范围应被解释为不仅包括1%至5%的明确列举的值，还包括在所示范围内的独立值和子范围。因此，在这一数值范围中包括独立值，如2%、3.5%和4%，和子范围，如1%~3%、2%~4%和3%~5%等。这一原则同样适用于仅列举一个数值的范围。此外，无论该范围的宽度或所述特征如何，这样的解释都适用。

本文中，“优选”、“更好”、“更佳”、“为宜”仅为描述效果更好的实施方式或实施例，应当理解，并不构成对本申请保护范围的限制。如果一个技术方案中出现多处“优选”，如无特别说明，且无矛盾之处或相互制约关系，则每项“优选”各自独立。

本申请中，“进一步”、“更进一步”、“特别”等用于描述目的，表示内容上的差异，但并不应理解为本申请保护范围的限制。

本申请中，以开放式描述的技术特征中，包括所列举特征组成的封闭式技术方案，也包括所列举特征的开放式技术方案。

本申请中的温度参数，如无特别限定，既允许为恒温处理，也允许在一定温度区间内存在变动。应当理解的是，所述的恒温处理允许温度在仪器控制的精度范围内进行波动。允许在如±5℃、±4℃、±3℃、±2℃、±1℃的范围内波动。

为了更好的说明本申请内容，在下文的一些实施例中给出了众多的细节。本领域技术人员应当理解，没有某些细节，本申请同样可以实施。在实施例中，对于本领域技术人员熟知的一些方法、手段、仪器、设备等未作详细描述，以便凸显本申请的主旨。

在不冲突的前提下，本申请实施例公开的技术特征可以任意组合，得到的技术方案属于本申请实施例公开的内容。

目前市场上主流的传统石油基塑料的替代产品是以聚乳酸为代表的可降解聚酯、聚碳酸酯类材料。尽管这些可降解材料能够在特定条件下降解，但通常需要专业的工业堆肥条件，而目前投入使用的材料已远超现有工业堆肥厂的处理能力。此外，即使是在工业堆肥条件下，材料降解周期通常在3~6个月，且材料及降解产物都直接排入自然环境，无法实现资源的回收再利用。

常用可降解高分子材料例如聚乳酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯等在自然条件下的降解速度极慢，在空气中放置一年也不会发生形态上的明显变化。实现可降解高分子材料的有效降解需要人工干预。

为了更好地实现对可降解高分子材料的处理和回收利用，可以选择化学回收，通常可选用热裂解、醇解和水解等方法。热裂解法的反应温度高、目标产物收率低、副反应较多且产物易发生外消旋化，难以得到高纯度的产品。醇解法通常是在催化剂的作用下，以低烷基醇或乙二醇处理废弃材料以回收其中的羟基酸或酯，例如专利文献（US5264614A、US5264617A）报道了以正丁醇等低烷基醇为溶剂的聚羟基脂肪酸酯（PHA）的醇解回收，但需要加入大量强酸性催化剂（如硫酸），易对设备产生腐蚀，流程复杂，难以扩大至工业级规模，中和水洗还会产生大量废水。另有技术文献分别使用离子液体（CN102659590A）、液体路易斯酸（CN105017013A）、CaO/MCF介孔碱性分子筛（CN107382718A）、碱性低共熔溶剂（CN108837847A）和固载化离子液体（CN110003009A）作为催化剂，在甲醇等溶剂中将聚乳酸转化成了对应的乳酸酯。这在一定程度上改善了设备腐蚀、废水排放和催化剂无法重复使用的问题，但这些催化剂还未实现市场化的供应，需自行制备、步骤繁琐，短期内不具有产业转化能力。水解法则存在水解速度较慢的问题，难以在有限的时间内对有价值的产品进行回收利用，通常还需要高温高压条件和强酸或强碱的催化，并且单次处理量较少，无法满足实际需求。综合来看，传统化学回收方法中可降解高分子材料的降解速度较慢、聚合物底物的转化率低，而且复杂的反应体系还会造成反应后产物分离难度较大，导致收率低且容易引起环境污染。

因此，亟需开发一种反应速度快、转化率高、收率高且绿色环保的可降解高分子材料的回收方法，以便能够将可降解聚酯/聚碳酸酯材料转化为具有高附加值的产品，实现可降解聚酯/聚碳酸酯材料的回收利用，促进产业绿色发展。

根据本申请的各种实施方式和各种实施例，本申请至少提供一种可降解高分子材料的再生处理方法和应用。

在一些实施方式中，可降解高分子材料的再生处理方法包括以下步骤：在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中，对可降解高分子材料进行降解处理，得到降解产物；其中，可降解高分子材料包括聚酯材料和聚碳酸酯材料中的一种或多种；有机非金属催化剂选自磷酸二苯酯类、联苯酚磷酸酯类和有机

机碱类中的一种或多种。该方法采用特定的有机非金属催化剂可实现对可降解高分子材料的高效降解，降解快、转化率高、反应收率高、成本低；降解产物作为有价值的化学品可再次得到有效利用。

本申请一实施方式采用特定的有机非金属催化剂对可降解高分子材料进行再生回收处理，所采用的特定有机非金属催化剂经大量实验筛选发现，该催化剂能够高效催化聚酯、聚碳酸酯等可降解高分子材料的水解。本申请提供的可降解高分子材料的再生处理方法中，可降解高分子材料的转化率较高，降解产物聚合度低（例如可得到单体或接近单体水平），降解反应后体系中低分子量组合物可实现较高占比（例如 95% 以上），另外，后处理操作简单、回收效率高，工艺绿色环保，成本低。

在本申请一实施方式提供的可降解高分子材料的再生处理方法中，可降解高分子材料催化降解过程可以在常压和较低温度下进行，不涉及有机溶剂，也无需强酸、强碱环境，不仅无大量废水产生、对反应容器的腐蚀程度小、对处理设备要求也低，而且无需浓缩、多次纯化等一系列繁琐步骤，便于工业化扩大生产。所用有机非金属催化剂大都已经商品化，价廉易得。同时，这些催化剂性质稳定，对储存环境的温度、湿度等无严格要求，还可多次循环使用，有助于进一步降低成本。

该再生处理方法制得的低分子量组合物可作为反应原料直接用于制备高分子材料或复合材料等，实现塑料废弃物的循环利用。

本申请的第一方面，提供一种可降解高分子材料的再生处理方法，该方法采用特定结构的有机非金属催化剂对可降解高分子材料进行再生回收处理，所采用的特定有机非金属催化剂经大量实验筛选发现，该催化剂能够高效催化聚酯、聚碳酸酯等可降解高分子材料的水解。

在一些实施方式中，该具有特定结构的有机非金属催化剂可选自环状磷酸二酯类和有机碱类化合物。进一步地，环状磷酸二酯类化合物的结构中同时具有 Brønsted 酸性位点（-OH）和 Lewis 碱性位点（P=O），从而发挥促进降解的作用，非限制性示例可以包括磷酸二苯酯类有机非金属催化剂和联萘酚磷酸酯类有机非金属催化剂。

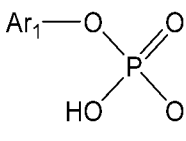
在一些实施方式中，提供了一种可降解高分子材料的再生处理方法，包括以下步骤：在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中，对可降解高分子材料进行降解处理，得到降解产物；

其中，

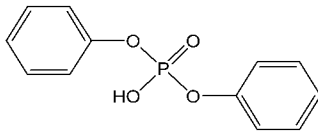
所述可降解高分子材料包括聚酯材料和聚碳酸酯材料中的一种或多种；

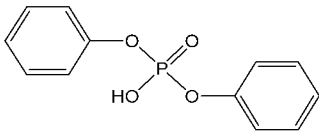
所述有机非金属催化剂选自磷酸二苯酯类、联萘酚磷酸酯类和有机碱类中的一种或多种进一步地，所述有机碱类选自含氮杂双环碱类、4-二甲氨基吡啶和磷腈碱类化合物中的一种或多种。

在一些实施方式中，环状磷酸二酯类是芳香类磷酸二酯是指具有 $\text{Ar}_1\text{-O-(HO)P(=O)-O-Ar}_2$

() 结构的一类芳香类磷酸二酯，其中，Ar₁ 和 Ar₂ 各自独立地为芳香类基团，进一步地，芳香环的成环原子数可以为 12~60 个，更进一步的，芳香环的成环原子数可以为 12~56 个，还可以选自如下任一种或任两种成环原子数构成的区间：12、16、18、20、22、24、26、28、30、32、34、36、38、40、42、44、46、48、50、52、54、56、58 和 60。Ar₁ 和 Ar₂ 可以各自独立地为一价基团（可参阅式（I）所示结构），Ar₁ 和 Ar₂ 还可以通过共价单键相连，使得 Ar₁、Ar₂ 及 -O(HO)P(=O)-O- 该共价单键成环，例如当 Ar₁ 和 Ar₂ 均包含萘环时，Ar₁ 和 Ar₂ 可以构成联萘型结构，其中一些示例可参阅式（II）。在一些实施例中，Ar₁、Ar₂ 及 -O(HO)P(=O)-O- 通过 Ar₁ 和 Ar₂ 之间的共价单键形成七元环结构，进一步地，Ar₁ 和 Ar₂ 各自独立地为未取代的萘基或取代的萘基，此时 Ar₁ 和 Ar₂ 之间形成联萘结构，进一步地，-O-(HO)P(=O)- 两侧的氧基分别连接至一个萘环的成环碳原子，可参阅式（II）。

在本申请的一些实施方式中，磷酸二苯酯类的有机非金属催化剂是指具有如

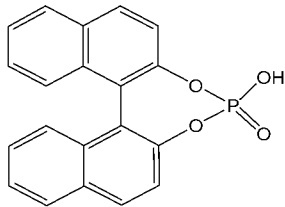
() 骨架的一类化合物，两个苯环可以各自独立是未取代的或被取代的，进一步地，两个苯环可以各自独立地被 0 个、一个或多个 Q₁ 取代，任一个 Q₁ 可以独立地为选自下组的取代基：卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基以及一个或多个 Q_a 取代的苯基，任一个 Q_a 可以独立地多个选自下组的取代基：-NO₂、-CN、卤素和 C₁~C₄ 烷基。



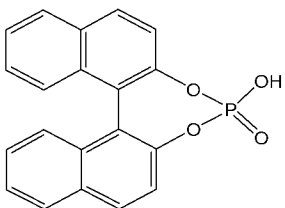
在一些实施方式中，磷酸二苯酯类的有机非金属催化剂是指具有如
的一类化合物，两个苯环可以各自独立是未取代的或被取代的，进一步地两个苯环可以各自独立地被 0

个、一个或多个 Q₁ 取代，任一个 Q₁ 可以独立地为选自下组的取代基：卤素、-NO₂、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基以及一个或多个 Q_a 取代的苯基，任一个 Q_a 可以独立地多个选自下组的取代基：卤素和 C₁~C₄ 烷基。

在本申请的一些实施方式中，联萘酚磷酸酯类的有机非金属催化剂是指具有

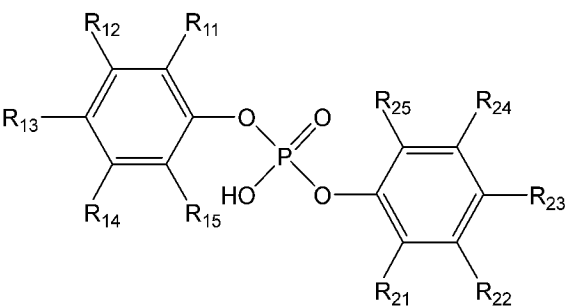


骨架的一类化合物，两个萘环可以各自独立是未取代的或被取代的，进一步地，两个萘环可以各自独立地被 0 个、一个或多个 Q₂ 取代，任一个 Q₂ 可以独立地为选自下组的取代基：三苯基硅基 (-SiPh₃，其中，Ph 表示苯基)、苯基和取代基的苯基，更进一步地，所述取代的苯基中的苯环可以被一个或多个选自下组的取代基所取代：卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基，以及一个或多个 Q_b 取代的苯基，任一个 Q_b 可以独立地选自下组的取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和 C₁~C₄ 烷基。



在一些实施方式中，联萘酚磷酸酯类的有机非金属催化剂是指具有骨架的一类化合物，两个萘环可以各自独立是未取代的或被取代的，进一步地，两个萘环可以各自独立地被 0 个、一个或多个 Q₂ 取代，任一个 Q₂ 可以独立地为选自下组的取代基：三苯基硅基 (-SiPh₃，其中，Ph 表示苯基)、苯基和取代基的苯基，更进一步地，所述取代的苯基中的苯环可以被一个或多个选自下组的取代基所取代：卤素、-NO₂、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基，以及一个或多个 Q_b 取代的苯基，任一个 Q_b 可以独立地选自下组的取代：卤素、-NO₂、苯基和 C₁~C₄ 烷基。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述磷酸二苯酯类具有式 (I) 所示的结构：

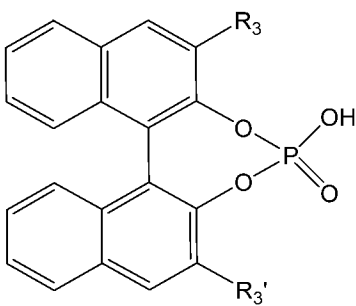


(I)

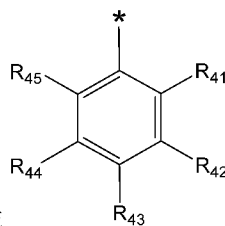
式 (I) 中，R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄ 和 R₂₅ 各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：-NO₂、-CN、卤素和 C₁~C₄ 烷基。

在一些实施方式中，式 (I) 中，R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄ 和 R₂₅ 各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、C₁~C₄ 烷氧基、C₁~C₆ 烷基、卤素取代的 C₁~C₆ 烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素和 C₁~C₄ 烷基。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述联萘酚磷酸酯类具有式 (II) 所示的结构：



(II)



式 (II) 中, R_3 和 R_3' 可以独立地选自 $-H$ 、 $-\text{SiPh}_3$ 或

, 其中, “*” 表示共价单键

的连接位点;
 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 各自独立地选自 $-H$ 、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、苯基, 以及取代的苯基中的任一种, 所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、苯基和 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基; 或 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 中的至少两个成环并参与形成稠合环, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 中为成环的基团各自独立地选自 $-H$ 、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、苯基, 以及取代的苯基中的任一种, 所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、苯基和 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基。

在一些实施方式中, 式 (II) 中, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 各自独立地选自 $-H$ 、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、苯基, 以及取代的苯基中的任一种, 所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、 $-\text{NO}_2$ 、苯基和 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基; 或 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 中的至少两个成环并参与形成稠合环, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 中为成环的基团各自独立地选自 $-H$ 、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、苯基, 以及取代的苯基中的任一种, 所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素、 $-\text{NO}_2$ 、苯基和 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基。

在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地为 $-H$ 、 $-F$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{CN}$ 。

在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地选自 $-H$ 、 $-F$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{NO}_2$ 。

在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷氧基; 进一步可以各自独立地选自 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 。

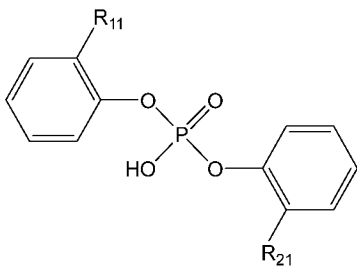
在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基, 即 C_1 烷基、 C_2 烷基、 C_3 烷基、 C_4 烷基、 C_5 烷基或 C_6 烷基; 进一步可以各自独立地选自: 乙基(Et、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-丙基(n -Pr、 n -丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基乙基(i -Pr、 i -丙基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1-丁基(n -Bu、 n -丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基丙基(s -Bu、 s -丁基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2-甲基丙基(i -Bu、 i -丁基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,1-二甲基乙基(t -Bu、 t -丁基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、1-戊基(n -戊基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-乙基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、1,1-二甲基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,2-二甲基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3-甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、2-甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2,2-二甲基丙基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、1-己基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-甲基戊基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-乙基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,1-二甲基丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,2-二甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1,3-二甲基丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1-甲基-1-乙基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、2-甲基-1-乙基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,1,2-三甲基丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、1,2,2-三甲基丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、2-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、4-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3-甲基戊基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$)、2-乙基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、2,3-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、3,3-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)和 2,2-二甲基丁基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 以及卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基; 卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基, 例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 等。

在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地选自苯基和取代的苯基中的任一种, 所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: 卤素和 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基。

在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 为 H 。

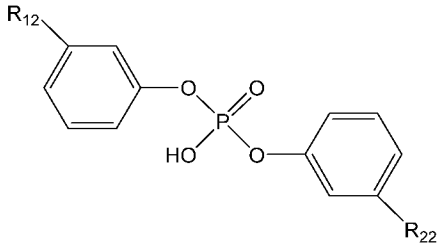
在一些实施方式中, 式 (I) 结构中的 R_{11} 和 R_{21} 选自相同的基团。

在一些实施方式中, 所述磷酸二苯酯类具有式 (I-1) 所示的结构:



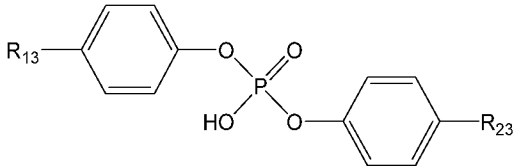
(I-1)

在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₁、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₃、R₂₄ 和 R₂₅ 为 H。
在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₂ 和 R₂₂ 选自相同的基团。
在一些实施方式中，所述磷酸二苯酯类具有式 (I-2) 所示的结构：



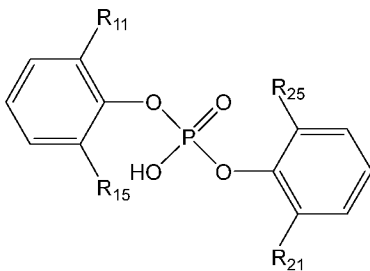
(I-2)

在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₁、R₁₂、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₄ 和 R₂₅ 为 H。
在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₃ 和 R₂₃ 选自相同的基团。
在一些实施方式中，所述磷酸二苯酯类具有式 (I-3) 所示的结构：



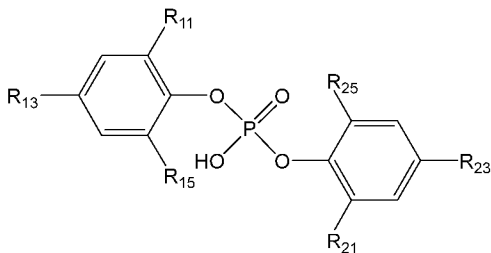
(I-3)

在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₂、R₂₃ 和 R₂₄ 为 H。
在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₁、R₁₅、R₂₁ 和 R₂₅ 选自相同的基团。
在一些实施方式中，所述磷酸二苯酯类具有式 (I-4) 所示的结构：

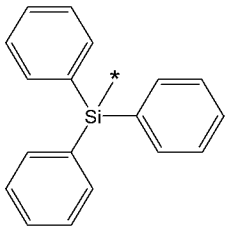


(I-4)

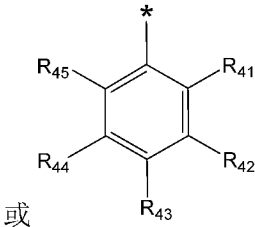
在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₂、R₁₄、R₂₂ 和 R₂₄ 为 H。
在一些实施方式中，式 (I) 结构中的 R₁₁、R₁₃、R₁₅、R₂₁、R₂₃ 和 R₂₅ 选自相同的基团。
在一些实施方式中，所述磷酸二苯酯类具有式 (I-5) 所示的结构：



(I-5)



在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₃ 和 R₃'各自独立地选自-H、-SiPh₃（



或

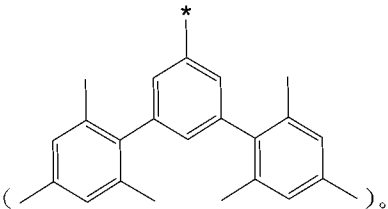
；“*”代表连接位点。

在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 各自独立地为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-NO₂或-CN。

在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 各自独立地选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-NO₂。

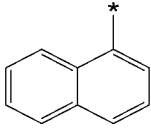
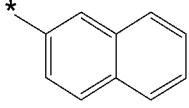
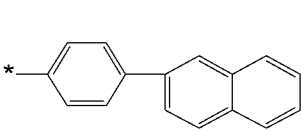
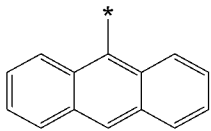
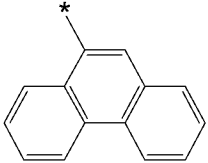
在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 各自独立地选自 C₁~C₆ 烷基，即 C₁ 烷基、C₂ 烷基、C₃ 烷基、C₄ 烷基、C₅ 烷基或 C₆ 烷基；进一步可以各自独立地选自：乙基(Et、-CH₂CH₃)、1-丙基(*n*-Pr、*n*-丙基、-CH₂CH₂CH₃)、1-甲基乙基(*i*-Pr、*i*-丙基、-CH(CH₃)CH₃)、1-丁基(*n*-Bu、*n*-丁基、-CH₂CH₂CH₂CH₃)、1-甲基丙基(*s*-Bu、*s*-丁基、-CH(CH₃)CH₂CH₃)、2-甲基丙基(*i*-Bu、*i*-丁基、-CH₂CH(CH₃)CH₃)、1,1-二甲基乙基(*t*-Bu、*t*-丁基、-C(CH₃)₃)、1-戊基(*n*-戊基、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)、1-甲基丁基(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃)、1-乙基丙基(-CH(CH₂CH₃)CH₂CH₃)、1,1-二甲基丙基(-C(CH₃)₂CH₂CH₃)、1,2-二甲基丙基(-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₃)、3-甲基丁基(-CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃)、2-甲基丁基(-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃)、2,2-二甲基丙基(-CH₂C(CH₃)₃)、1-己基(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)、1-甲基戊基(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃)、1-乙基丁基(-CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₃)、1,1-二甲基丁基(-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃)、1,2-二甲基丁基(-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃)、1,3-二甲基丁基(-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₃)、1-甲基-1-乙基丙基(-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂)、2-甲基-1-乙基丙基(-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂)、1,1,2-三甲基丙基(-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂)、1,2,2-三甲基丙基(-CH(CH₃)C(CH₃)₃)、2-甲基戊基(-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃)、4-甲基戊基(-CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃)、3-甲基戊基(-CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃)、2-乙基丁基(-CH₂CH(CH₂CH₃)₂)、2,3-二甲基丁基(-CH₂CH(CH₃)CH(CH₃)₂)、3,3-二甲基丁基(-CH₂CH₂C(CH₃)₃)和2,2-二甲基丁基(-CH₂C(CH₃)₂CH₂CH₃)，以及卤素取代的 C₁~C₆ 烷基；卤素取代的 C₁~C₆ 烷基，例如-CF₃、-CF₂CF₃、-C(CF₃)₃等。

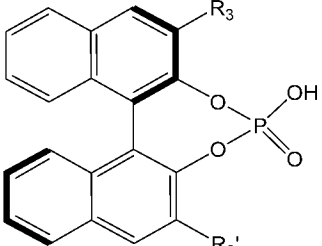
在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 各自独立地选自苯基和取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和 C₁~C₄ 烷基取代的苯基；例如 4-ClC₆H₄、4-NO₂C₆H₄、4-CH₃C₆H₄、4-CF₃C₆H₄、4-*t*-BuC₆H₄、4-PhC₆H₄、4-(2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂)C₆H₄、3,5-(CF₃)₂C₆H₃、3,5-*t*-Bu₂C₆H₃、3,5-Ph₂C₆H₃、2,4,6-CH₃C₆H₂、2,4,6-(*i*-Pr)₃C₆H₂。烷基取代的苯基包括烷基对苯基的至少一个位点的取代，例如 R₄₂ 和 R₄₄ 均选自多个甲基取代的苯基，如 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ 时，R₃ 和 R₃'可以各自独立地选自-5'-2,2'',4,4'',6,6''-六甲基-1,1':3'',1''-三联苯基

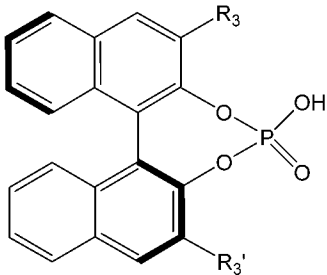


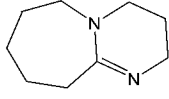
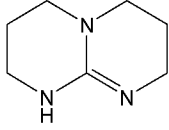
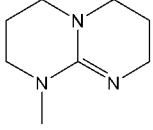
在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 各自独立地选自苯基和取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、苯基和 C₁~C₄ 烷基取代的苯基；例如 4-ClC₆H₄、4-NO₂C₆H₄、4-CH₃C₆H₄、4-CF₃C₆H₄、4-*t*-BuC₆H₄、4-PhC₆H₄、4-(2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂)C₆H₄、3,5-(CF₃)₂C₆H₃、3,5-*t*-Bu₂C₆H₃、3,5-Ph₂C₆H₃、2,4,6-CH₃C₆H₂、2,4,6-(*i*-Pr)₃C₆H₂。烷基取代的苯基包括烷基对苯基的至少一个位点的取代，例如 R₄₂ 和 R₄₄ 均选自多个甲基取代的苯基，如 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ 时，R₃ 和 R₃'可以各自独立地选自-5'-2,2'',4,4'',6,6''-六甲基-1,1':3'',1''-三联苯基。

在一些实施方式中，式（II）结构中的 R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄ 和 R₄₅ 中的两个及以上取代基形成稠合

环; 进一步地, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 和 R_{45} 形成的稠合环为 1-萘基()、2-萘基()、4-β-萘基-苯基()、9-蒽基()、9-菲基()。

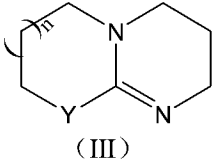
在一些实施方式中, 所述式 (II) 所示的结构式还可以为其 R 构型()

或 S 构型()。

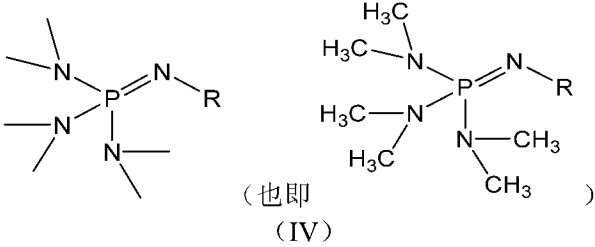
在一些实施方式中, 所述有机碱类选自 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯()、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯()、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯()、4-二甲氨基吡啶以及磷腈碱类化合物中的一种或多种。

在一些实施方式中, 所述的再生处理方法中, 所述有机碱类选自含氮杂双环碱类、4-二甲氨基吡啶和磷腈碱类化合物中的一种或多种。

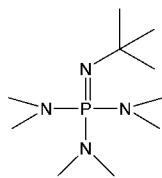
在一些实施方式中, 所述含氮杂双环碱类选自具有式 (III) 所示的结构:



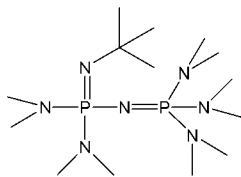
式 (III), Y 是 -CH₂-、-NH-或-N(CH₃)-; n 是 1 或 2。
在一些实施方式中, 所述磷腈碱类化合物具有式 (IV) 所示的结构:



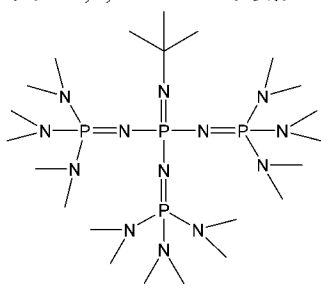
式 (IV) 中, R 为卤素、C₁~C₄ 烷基或 C₁~C₄ 烷氧基。磷腈碱类化合物是指单体或其聚合物, 例如



叔丁基氨基-三(二甲氨基)正磷()、1-叔丁基-2,2,4,4-五(二甲氨基)-2Λ5,4Λ5-连



二(磷氮基化合物)()、环三磷腈碱(如)和 1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正磷亚基氨基]-2Λ5,4Λ5-连二(磷氮基化合物)



()。

在一些实施方式中,所述磷酸二苯酯类催化剂选自磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯、双(4-氟苯基)磷酸酯、双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯、双(4-氯苯基)磷酸酯、双(4-甲氧基苯基)磷酸酯和双(4-甲基苯基)磷酸酯中的一种或多种。

在一些实施方式中,所述磷酸二苯酯类催化剂选自磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯和双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯中的一种或多种。

在一些实施方式中,所述联萘酚磷酸酯类催化剂选自联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯和 R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯中的一种或多种。

在一些实施方式中,所述有机碱类催化剂选自 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶、叔丁基氨基-三(二甲氨基)正磷、1-叔丁基-2,2,4,4-五(二甲氨基)-2Λ5,4Λ5-连二(磷氮基化合物)和环三磷腈碱和 1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正磷亚基氨基]-2Λ5,4Λ5-连二(磷氮基化合物)中的一种或多种。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,所述磷酸二苯酯类选自磷酸二苯酯(diphenyl phosphate, 简称 DPP)、双(4-硝基苯基)磷酸酯(bis(4-nitrophenyl) phosphate, 简称 BNPP)、双(4-氟苯基)磷酸酯(bis(4-fluorophenyl) phosphate, 简称 BFPP)、双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯(bis(4-trifluoromethylphenyl) phosphate, 简称 BTFPP)、双(4-甲基苯基)磷酸酯

(bis(4-methylphenyl) phosphate, 简称 BMPP)、双(4-甲氧基苯基)磷酸酯(bis(4-methoxyphenyl) phosphate, 简称 BMOPP)、双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯(di(2,6-xylyl)phosphate, 简称 DXP), 所述联萘酚磷酸酯类选自联萘酚磷酸酯(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, 简称 BNDHP)、R-联萘酚磷酸酯((R)-(-)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, 简称 R-BNDHP)、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯((R)-(-)-3,3'-bis(triphenylsilyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, 简称 R-TiPSY)、R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯

((R)-3,3'-Bis(2,4,6-trisopropylphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, 简称 R-TRIP), 所述有机碱类选自 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 简称 DBU)、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 简称 TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 简称 MTBD)、4-二甲氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine, 简称 DMAP)和环三磷腈碱(cyclic trimeric phosphazene base, 简称 CTPB)中的一种或多种。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,所述磷酸二苯酯类选自磷酸二苯酯、双(4-硝

基苯基)磷酸酯、双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯,所述联萘酚磷酸酯类选自联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯,所述有机碱类选自1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶和环三磷腈碱中的一种或多种。

在一些实施方式中,有机非金属催化剂可选自磷酸二苯酯类、联萘酚磷酸酯类和有机碱类。例如磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯、双(4-氟苯基)磷酸酯、双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯、双(4-甲基苯基)磷酸酯、双(4-甲氧基苯基)磷酸酯、双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯、联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶和环三磷腈碱中的一种或多种。上述选用的有机非金属催化剂大都为成熟的商业化产品,不仅价廉易得而且能够催化可降解高分子材料高效水解,获得聚合度低(例如可以实现接近于单体,也可以是聚合度低于10的低聚物)的降解产物。经本申请提供的方法处理获得的低分子量降解产物可作为原料再次利用,例如可用于聚合物的制备,实现高效地闭环回收利用可降解高分子材料废弃物。

在一些实施方式中,有机非金属催化剂可选自磷酸二苯酯类、联萘酚磷酸酯类和有机碱类。例如磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯、双(2,6-二甲基苯基)磷酸酯、联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶和环三磷腈碱中的一种或多种。

上述可降解高分子材料的再生处理方法中,可降解高分子材料的转化率较高,降解产物聚合度低(例如接近单体水平),降解反应后体系中低分子量组合物可实现较高占比(例如超过95%)。另外,该处理方法对设备要求低,后处理操作简单、工艺绿色环保,成本低。

可以理解地,该再生处理方法可以高效地将可降解高分子材料降解为单体和/或低聚物。也可以通过调整反应原料、工艺参数(例如反应体系中水的含量、催化剂的含量、反应时间、反应温度和反应压力等),将降解的程度控制在一定范围内,即获得具有一定分子量及分布和/或一定转化率的降解产物。该具有一定分子量及分布和/或一定转化率的降解产物可以在不进行纯化等处理的条件下,或者经过简单的分离处理的条件下,直接或便捷地作为聚合反应的原料,经聚合等反应制备可降解高分子材料。

在本申请第一方面的再生处理方法中,经降解处理后,可降解高分子材料被降解成分子量降低的产物。

在一些实施方式中,降解产物基本为低分子量产物。在本申请中,如无其他说明,低分子量产物主要指分子量 $\leq 1500\text{Da}$ 的降解产物。

如无特别说明,本申请中的“低聚物”和“寡聚物”具有相同含义,可以互换使用。

在一些实施方式中,降解产物可以包括单体和/或接近单体水平的低聚物。

如无特别说明,本申请中的低聚物或寡聚物主要是指分子量 $\leq 1500\text{Da}$ 的含较少重复单元的聚合物。

降解产物中一部分分子,当分子量较低(如PLA低聚物分子量 $\leq 500\text{Da}$,对应于聚合度 ≤ 6.9)时,可以是水溶性的,因此,降解产物中的水溶性分子记为“水溶性小分子”。

如无特别说明,本申请中“接近单体水平低聚物(寡聚物)”主要是指聚合度 ≤ 10 的低聚物,也可记为“类单体低聚物”或“类单体寡聚物”。

以聚酯材料中的聚乳酸(polylactic acid,简称PLA)为例,聚乳酸在有机非金属催化剂和水存在的条件下,可持续降解,形成基本由单体和/或低聚物(如单体和/或接近单体水平的低聚物)构成的低分子量降解产物。该低分子量降解产物可以直接作为原料进行高效的聚合反应,可用来制备具有一定分子量的聚合产物(如数均分子量 $\geq 50\text{kDa}$)。还可以在采用前述方法对聚乳酸材料进行再生处理的过程中(在有机非金属催化剂和水存在的条件下),通过适当调整原料配比、工艺参数等将反应体系中降解产物的聚合度控制在一定的水平(例如 ≤ 8),再将降解产物体系中的降解产物先用于制备丙交酯,进而以丙交酯为原料制备得到高分子量的聚合产物(如数均分子量 $\geq 150\text{kDa}$)。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,所述可降解高分子材料的数均分子量为 $10\text{kDa}\sim 250\text{kDa}$,进一步可以为 $10\text{kDa}\sim 150\text{kDa}$,更进一步可以为 $10\text{kDa}\sim 130\text{kDa}$,还可以选自如下任一种数均分子量数值或任两种数均分子量数值构成的区间: 10kDa 、 20kDa 、 30kDa 、 40kDa 、 50kDa 、 60kDa 、 70kDa 、 80kDa 、 90kDa 、 100kDa 、 110kDa 、 120kDa 、 130kDa 、 140kDa 、 150kDa 、 160kDa 、 170kDa 、 180kDa 、 190kDa 、 200kDa 、 210kDa 、 220kDa 、 230kDa 、 240kDa 、 250kDa 等。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,所述可降解高分子材料的重均分子量为 $10\text{kDa}\sim 500\text{kDa}$,进一步可以为 $10\text{kDa}\sim 250\text{kDa}$,更进一步可以为 $30\text{kDa}\sim 230\text{kDa}$,还可以选自如下任一种重均分子量数值或任两种重均分子量数值构成的区间: 10kDa 、 20kDa 、 30kDa 、 40kDa 、 50kDa 、 60kDa 、 70kDa 、 80kDa 、 90kDa 、 100kDa 、 110kDa 、 120kDa 、 130kDa 、 140kDa 、 150kDa 、

160kDa、170kDa、180kDa、190kDa、200kDa、210kDa、220kDa、230kDa、240kDa、250kDa、260kDa、270kDa、280kDa、290kDa、300kDa、310kDa、320kDa、330kDa、340kDa、350kDa、360kDa、370kDa、380kDa、390kDa、400kDa、410kDa、420kDa、430kDa、440kDa、450kDa、460kDa、470kDa、480kDa、490kDa、500kDa 等。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述体系中水相对于所述可降解高分子材料的质量比为 (0.01~10):1，进一步可以为 (0.1~1):1，更进一步可以为 (0.08~0.33):1，还可以选自如下任一种质量比或任两种质量比构成的区间：(0.01:1)、(0.02:1)、(0.03:1)、(0.04:1)、(0.05:1)、(0.06:1)、(0.07:1)、(0.08:1)、(0.083:1)、(0.1:1)、(0.15:1)、(0.156:1)、(0.2:1)、(0.25:1)、(0.3:1)、(0.31:1)、(0.32:1)、(0.33:1)、(0.34:1)、(0.35:1)、(0.36:1)、(0.37:1)、(0.38:1)、(0.39:1)、(0.4:1)、(0.5:1)、(0.6:1)、(0.7:1)、(0.8:1)、(0.9:1)、(1:1)、(1.3:1)、(1.5:1)、(2:1)、(2.5:1)、(3:1)、(3.5:1)、(4:1)、(4.5:1)、(5:1)、(5.5:1)、(6:1)、(6.5:1)、(7:1)、(7.5:1)、(8:1)、(8.5:1)、(9:1)、(9.5:1)、(10:1)。较合适的水量相对于所述可降解高分子材料的质量比更有利于提高可降解高分子材料的降解速度。若所述体系中水量相对于所述可降解高分子材料的质量比偏高，常压下体系内部温度难以超过溶剂沸点（以水为例，100℃），减缓反应进程，且作为原料的水会暴沸、大量挥发，存在一定操作危险性；若所述体系中水量相对于所述可降解高分子材料的质量比偏低，可能造成作为原料参与反应的量不足，反应物间接触概率降低，反应速度可能减缓，可能导致最终产物的聚合度较高。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述有机非金属催化剂相对于所述可降解高分子材料的质量比为 (0.001~0.1):1，进一步可以为 (0.01~0.05):1，更进一步可以为 (0.035~0.05):1，还可以选自如下任一种质量比或任两种质量比构成的区间：(0.001:1)、(0.002:1)、(0.003:1)、(0.004:1)、(0.005:1)、(0.006:1)、(0.007:1)、(0.008:1)、(0.0088:1)、(0.009:1)、(0.01:1)、(0.015:1)、(0.02:1)、(0.025:1)、(0.03:1)、(0.031:1)、(0.032:1)、(0.033:1)、(0.034:1)、(0.035:1)、(0.036:1)、(0.037:1)、(0.038:1)、(0.039:1)、(0.04:1)、(0.045:1)、(0.05:1)、(0.06:1)、(0.07:1)、(0.08:1)、(0.09:1)、(0.1:1) 等。较合适的催化剂量相对于可降解高分子材料的质量比更有利于降低回收方案的经济成本。若催化剂相对于可降解高分子材料的质量比偏高，大量催化剂的使用增加了再生处理的原料成本；若催化剂相对于可降解高分子材料的质量比偏低，可能造成降解速度过慢，时间成本和能耗增加。

可降解高分子材料的降解处理可以在催化剂用量较小的条件下进行，而且催化效率高，成本较低。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述降解产物的平均聚合度 ≤ 20 ，进一步可以为 ≤ 15 ，更进一步可以为 ≤ 10 ，还可以选自如下任一种平均聚合度数值或任两种平均聚合度数值构成的区间：1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 等。所述降解产物的平均聚合度还可以选自如下任一种范围，例如 1~20、1~15、1~10、2~20、2~15、2~12、2~10、2.3~9.6 等。

平均聚合度 ($\overline{DP}$) 分析方法：数均分子量 (M_n) $\div$ 重复单元分子量。以聚乳酸 ($M_n=121\text{kDa}$) 原料为例，其重复单元分子量为 72Da，将数均分子量扣除端基所占分子量 18Da 后计算得到平均

聚合度，
$$\overline{DP} = \frac{121000-18}{72} \approx 1680$$

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述降解产物中的单体所占摩尔百分比 $\geq 30\%$ ，进一步可以为 $\geq 50\%$ ，更进一步可以为 $\geq 80\%$ ，还可以选自如下任一种单体所占摩尔百分比数值或任两种单体所占摩尔百分比数值构成的区间：30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、80%、90% 等。所述降解产物中的单体所占摩尔百分比还可以选自如下任一种范围，例如 30%~60%、30%~70%、30%~80%、30%~90%、30%~100% 等。可以理解地，采用前述再生处理方法对可降解高分子材料进行降解处理，随着降解处理时间的延长，降解产物中单体所占摩尔百分比的数值可以更高。本申请中，如无特别说明，降解产物中单体所占摩尔百分比指：单体的摩尔数占降解产物总摩尔数的百分比。

以聚乳酸的降解产物为例，将其溶于 DMSO- d_6 中通过傅里叶变换核磁共振波谱仪表征得到 ^1H NMR 谱图，通过下式计算得到乳酸的摩尔占比 (lactic acid content)：

$$\text{Lactic acid content (mol\%)} = \frac{I_{1.23}}{I_{1.23} + I_{1.27}} \times 100\%$$

其中， $I_{1.23}$ 是 1.23ppm 处对应于乳酸单体的甲基($\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$)特征峰的积分值， $I_{1.27}$ 是 1.27ppm 处对应于乳酸低聚物的端甲基($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$)特征峰的积分值。可以理解，进行不同批次的测试时，上述特征峰峰位 1.23ppm 及 1.27ppm 的化学位移有可能发生偏移，不过，本领域技术人员可

可以根据特征峰归属方法确定实测得到的 ^1H NMR 谱图中与 1.23ppm 及 1.27ppm 相对应的特征峰位。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，在降解产物中，低分子量产物相对于降解产物的质量占比为 $\geq 80\%$ ，进一步可以为 $\geq 90\%$ ，更进一步可以为 $\geq 95\%$ 。

本申请中，如无特别说明，体系中低分子量产物的质量占比指：低分子量产物在所述降解产物中所占的重量百分比。本申请中认为反应体系中均为低分子量产物的标准是通过凝胶渗透色谱（Gel Permeation Chromatography, 简称 GPC）和傅里叶变换核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance, 简称 NMR）波谱仪检测降解产物，未出现高聚物特征峰。以 PLA 的降解产物为例，在 GPC 谱图中流出峰整体后移，基本观察不到分子量超过 1500Da 的分子对应的峰的信号，在 ^1H NMR 谱图中，基本观察不到聚合物对应的甲基特征峰（1.5~1.6ppm）和次甲基特征峰（5.3~5.5ppm）的信号。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，在降解产物中，低分子量产物的质量相对于降解产物总质量的百分占比为 $\geq 80\%$ ，进一步可以为 $\geq 90\%$ ，更进一步可以为 $\geq 95\%$ 。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法中，所述水溶性小分子转化率 $\geq 20\%$ ，进一步可以为 $\geq 23\%$ ，还可以选自如下任一种水溶性小分子转化率数值或任两种水溶性小分子转化率数值构成的区间：20%、23.7%、25%、30%、32.6%、35%、40%、45%、50%、53%、55%、60%、61.6%、65%、70%、72.1%、74.1%、75%、80%、85%、86%、88.3%、90%、90.4%、91%、92.8%、95%、99.2%等。可以理解地，采用前述再生处理方法对可降解高分子材料进行降解处理，随着降解处理时间的延长，降解产物中水溶性小分子转化率的数值可以更高。

本申请中，如无特别说明，聚合物原料转化为水溶性小分子的转化率（以下简称为“水溶性小分子转化率”）是指体系持续反应到预设的中止或终止条件，最初原料经过降解反应已经降解并溶于水的量与最初原料的比值，更详细而言可以用质量比作为计算和判断的标准。在数值上，“水溶性小分子的转化率”可根据降解产物中水溶性产物（对应水溶性小分子）相对于被降解原料（也即聚合物原料）的质量百分比计算得到。

水溶性小分子转化率计算方法：将降解后的产物置于去离子水中在室温下搅拌溶解 0.5h，离心后收集不溶沉淀物冻干并称量，通过下式计算得到聚合物转化为水溶性小分子的转化率（conversion，质量比）：

$$\text{Conversion (\%)} = \left(1 - \frac{m_{\text{residue}}}{m_{\text{input}}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中， m_{input} 是反应前聚合物的质量， m_{residue} 是反应后残余不溶物的质量。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，所述可降解高分子材料的多分散系数（PDI） ≤ 3.3 ，进一步可以为 1~3.3，更进一步可以为 1~3.27。

本申请中，如无特别说明，多分散系数（polydispersity index，记为 PDI），用于描述聚合物分子量分布。多分散系数（PDI）的计算方法为 M_w 除以 M_n 所得的比值；该数值越大，表明分子量分布越宽。在数值上，PDI 还可以等于摩尔质量分散度（molar-mass dispersity，记为 D_M ）。

在一些实施方式中，所述可降解高分子材料选自聚乳酸（poly(lactic acid)，简称 PLA）、聚羟基乙酸（poly(glycolic acid)，简称 PGA）、聚 ϵ -己内酯（poly(ϵ -caprolactone)，简称 PCL）、聚乳酸-羟基乙酸共聚物（poly(lactic-co-glycolic acid)，简称 PLGA）、聚羟基乙酸- ϵ -己内酯共聚物（poly(glycolic acid-co-caprolactone)，简称 PCGA）、聚乳酸- ϵ -己内酯共聚物（poly(lactic acid-co-caprolactone)，简称 PCLA）、聚 δ -戊内酯（poly(δ -valerolactone)，简称 PVL）、聚丁内酯（poly(β -butyrolactone)，简称 PBL）、聚丁二酸丁二醇酯（poly(butylene succinate)，简称 PBS）、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（poly(butylene adipate terephthalate)，简称 PBAT）、聚羟基脂肪酸酯（polyhydroxyalkanoates，简称 PHA）和聚三亚甲基碳酸酯（poly(trimethylene carbonate)，简称 PTMC）中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中，对第 1 可降解高分子材料进行第 1 次降解处理，得到第 1 降解产物；混合第 i 降解产物和第 $i+1$ 可降解高分子材料，进行第 $i+1$ 次降解处理，得到第 $i+1$ 降解产物，其中， i 为 ≥ 1 的整数，所述第 $i+1$ 可降解高分子材料至少包括第 2 可降解高分子材料；至 $i+1=n$ 时结束降解处理，得到第 n 降解产物，其中 n 为 ≥ 2 的整数，所述第 n 降解产物的平均聚合度 ≤ 10 。

本申请中向降解产物中继续添加可降解高分子材料和水，反应体系中催化剂的含量降低，进行二次的降解反应，仍能够得到可降解高分子材料所对应的低聚物和/或单体，也即该可降解高分子材料的再生处理可以连续进行，从而有利于工业化连续生产。

以 $n=2$ 为例，所述的再生处理方法，包括以下步骤：

(1) 在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中，对第 1 可降解高分子材料进行

第1次降解处理,得到第1降解产物;

(2)混合第1降解产物和第2可降解高分子材料,进行第2次降解处理,得到第2降解产物,所述第2降解产物的平均聚合度可参阅前文定义,例如 ≤ 20 ,进一步例如 ≤ 10 等。

以 $n=4$ 为例,在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中,对第1可降解高分子材料进行第1次降解处理,得到第1降解产物;

混合第1降解产物和第2可降解高分子材料,进行第2次降解处理,得到第2降解产物;

混合第2降解产物和第3可降解高分子材料,进行第3次降解处理,得到第3降解产物;

混合第3降解产物和第4可降解高分子材料,进行第4次降解处理,得到第4降解产物;所述第4降解产物的平均聚合度可参阅前文定义,例如 ≤ 20 ,进一步例如 ≤ 10 等。

以 $n=10$ 为例,所述的再生处理方法,包括以下步骤:

在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中,对第1可降解高分子材料进行第1次降解处理,得到第1降解产物;

混合第1降解产物和第2可降解高分子材料,进行第2次降解处理,得到第2降解产物;

重复“将降解产物与添加的新的可降解高分子材料,进行降解处理”的步骤8次,结束降解处理,得到第10降解产物,所述第10降解产物的平均聚合度可参阅前文定义,例如 ≤ 20 ,进一步例如 ≤ 10 等。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的温度独立地为 $25^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,进一步可以为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,更进一步可以为 $125^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的温度独立地为 $125^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,进一步可以为 $130^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,更进一步可以为 $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$,还可以选自以下任一种温度或任两种温度构成的区间: 125°C 、 130°C 、 135°C 、 140°C 、 145°C 、 150°C 、 155°C 、 160°C 、 165°C 、 170°C 、 175°C 、 180°C 、 185°C 、 190°C 、 195°C 、 200°C 等。较合适的反应温度有利于提高可降解高分子材料的降解效率。若反应的温度偏高,可能造成体系中水分蒸发剧烈,一方面损失了反应原料,另一方面使得操作具有一定危险性,对反应设备提出了更高的要求;若反应的温度偏低,可能造成反应速度较慢,可降解高分子材料降解为寡聚物和/或单体耗时较长,增加时间成本和能耗。

本申请中,降解处理的温度可以为反应体系的实际温度,也可以为反应体系的环境温度,例如水浴温度、油浴温度等。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的时间独立地为 $0.1\text{h}\sim 5\text{h}$,可选为 $0.25\text{h}\sim 5\text{h}$,进一步可以为 $0.5\text{h}\sim 4\text{h}$,更进一步可以为 $1\text{h}\sim 4\text{h}$,更进一步可以为 $1.5\text{h}\sim 4\text{h}$,还可以选自以下任一种时间或任两种时间构成的区间: 0.1h 、 0.25h 、 0.5h 、 0.75h 、 1h 、 1.2h 、 1.4h 、 1.6h 、 1.8h 、 2h 、 2.2h 、 2.4h 、 2.6h 、 2.8h 、 3h 、 3.2h 、 3.4h 、 3.6h 、 3.8h 、 4h ;还可以选自以下任一种时间或任两种时间构成的区间: 0.25h 、 0.5h 、 0.75h 、 1h 、 1.2h 、 1.4h 、 1.6h 、 1.8h 、 2h 、 2.2h 、 2.4h 、 2.6h 、 2.8h 、 3h 、 3.2h 、 3.4h 、 3.6h 、 3.8h 、 4h 。较合适的反应时间有利于更高效地得到目标产物。若反应的时间偏长,可能造成时间成本和能耗增加;若反应的时间偏低,可能造成降解产物不符合回收利用的要求。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的温度独立地为 $125^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,任一次降解处理的时间独立地为 $0.1\text{h}\sim 5\text{h}$,可选为 $0.25\text{h}\sim 5\text{h}$ 。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的温度独立地为 $130^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,任一次降解处理的时间独立地为 $1\text{h}\sim 4\text{h}$ 。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的温度独立地为 $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$,任一次降解处理的时间独立地为 $1.5\text{h}\sim 4\text{h}$ 。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的压力可以独立地为 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 。还可以选自以下任一种压力或任两种压力构成的区间: 1atm 、 10atm 、 20atm 、 30atm 、 40atm 、 50atm 、 60atm 、 70atm 、 80atm 、 90atm 、 100atm 等。

在一些实施方式中,所述的再生处理方法中,任一次降解处理的压力独立地为 $100\pm 5\text{kPa}$ 。还可以选自以下任一种压力或任两种压力构成的区间: 95kPa 、 96kPa 、 97kPa 、 98kPa 、 100kPa 、 101kPa 、 102kPa 、 103kPa 、 104kPa 、 105kPa 等。该再生过程可以在非密封环境及非高温高压条件下进行,催化降解的效率高,可降解高分子材料可以迅速转化为可再次利用的寡聚物和/或单体原料。通过调节反应压力,可以影响溶剂沸点进而影响体系内部温度,此外,还会影响分子运动的剧烈程度,这些都会影响反应速率。若反应的压力偏高,体系内部温度上升且分子碰撞更剧烈,反应变快,但对设备提出了更高的要求;若反应的压力偏低,可能造成体系内部温度偏低且分子碰撞概率减小进而发生反应的概率变低,使得反应减缓。

对可降解高分子材料的降解处理可以在非强酸、强碱和无有机溶剂存在的条件下进行,有助

于改善工业化应用中设备腐蚀和废水排放的问题。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法，还包括以下步骤：

采用有机溶剂洗涤所述降解产物；其中，所述有机溶剂选自氯仿、石油醚、二硫化碳、乙醚、二氯甲烷、苯、甲苯和乙酸乙酯中的一种或多种。可以理解地，采用有机溶剂洗涤降解产物的过程也称为萃取处理。

经过降解处理的降解产物通过简单的洗涤（例如萃取），实现与有机非金属催化剂有效分离，经分离的降解产物可直接作为聚合过程的原料，无需浓缩或再次纯化，便于工业化生产。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：将可降解高分子材料、有机非金属催化剂和水加入反应容器中，在分散条件下（如在搅拌条件下）在 $125^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下进行降解反应（可选地，降解时间可以如前文定义，例如可以为 $0.1\text{h}\sim 5\text{h}$ ，进一步可以为 $0.25\text{h}\sim 5\text{h}$ ）；进一步地，有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比可以为 $(0.001\sim 0.1) : (0.08\sim 10) : 1$ 。所述的再生处理方法中，降解反应可以于 $100\pm 5\text{kPa}$ 大气环境中进行。在一些实施例中，降解反应可以于 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 压力环境下中进行。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：将可降解高分子材料、有机非金属催化剂和水加入反应容器中，在分散条件下（如在搅拌条件下）在 $125^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下进行降解反应（可选地，降解时间可以如前文定义，例如可以为 $0.1\text{h}\sim 5\text{h}$ ，进一步可以为 $0.25\text{h}\sim 5\text{h}$ ），冷却后经有机溶剂洗涤；进一步地，有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比可以为 $(0.001\sim 0.1) : (0.08\sim 10) : 1$ ；更进一步地，有机溶剂可以为氯仿、石油醚、二氯甲烷中的任一种或其任意组合，更进一步地，有机溶剂可以为氯仿、石油醚、二氯甲烷中的任一种。所述的再生处理方法中，降解反应可以于 $100\pm 5\text{kPa}$ 大气环境中进行。在一些实施例中，降解反应可以于 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 压力环境下中进行。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：将可降解高分子材料、有机非金属催化剂和水加入反应容器中，在分散条件下（如在搅拌条件下）在 $160\pm 20^{\circ}\text{C}$ 条件下进行降解反应（可选地，降解时间可以如前文定义，例如可以为 $1.5\pm 1\text{h}$ ），冷却后经有机溶剂洗涤；进一步地，有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比可以为 $(0.035\pm 0.02) : (0.3\pm 0.1) : 1$ ；更进一步地，有机溶剂可以为氯仿、石油醚、二氯甲烷中的任一种。所述的再生处理方法中，降解反应可以于 $100\pm 5\text{kPa}$ 大气环境中进行。在一些实施例中，降解反应可以于 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 压力环境下中进行。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：将可降解高分子材料、有机非金属催化剂和水加入反应容器中，在分散条件下（如在搅拌条件下）在 $160\pm 10^{\circ}\text{C}$ 条件下进行降解反应（可选地，降解时间可以如前文定义，例如可以为 $1.5\pm 0.5\text{h}$ ），冷却后经有机溶剂洗涤；进一步地，有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比可以为 $(0.035\pm 0.005) : (0.3\pm 0.05) : 1$ ；更进一步地，有机溶剂可以为氯仿、石油醚、二氯甲烷中的任一种。所述的再生处理方法中，降解反应可以于 $100\pm 5\text{kPa}$ 大气环境中进行。在一些实施例中，降解反应可以于 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 压力环境下中进行。

在一些实施方式中，所述的再生处理方法包括以下步骤：将可降解高分子材料、有机非金属催化剂和水加入反应容器中，在分散条件下（如在搅拌条件下）在 $160\pm 10^{\circ}\text{C}$ 条件下进行降解反应（可选地，降解时间可以如前文定义，例如可以为 $1.5\pm 0.5\text{h}$ ），冷却后经有机溶剂洗涤；进一步地，有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比可以为 $(0.0035\pm 0.001) : (0.15\pm 0.05) : 1$ ；更进一步地，有机溶剂可以为氯仿、石油醚、二氯甲烷中的任一种。所述的再生处理方法中，降解反应可以于 $100\pm 5\text{kPa}$ 大气环境中进行。在一些实施例中，降解反应可以于 $1\text{atm}\sim 100\text{atm}$ 压力环境下中进行。

本申请的第二方面，提供一种低分子量组合物，其所述低分子量组合物为可降解高分子材料的降解产物，所述低分子量组合物可根据第一方面所述的再生处理方法制备得到。

在一些实施方式中，所述低分子量组合物为第一方面中的低分子量产物。

在一些实施方式中，所述低分子量组合物的平均聚合度 ≤ 20 ，进一步可以为 ≤ 15 ，更进一步可以为 ≤ 10 ，所述低分子量组合物的平均聚合度还可以选自如下任一种平均聚合度数值或任两种平均聚合度数值构成的区间：1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 等。所述降解产物的平均聚合度还可以选自如下任一种范围，例如 $1\sim 20$ 、 $1\sim 15$ 、 $1\sim 10$ 、 $2\sim 20$ 、 $2\sim 15$ 、 $2\sim 12$ 、 $2\sim 10$ 等。

该低分子量组合物可以由可降解高分子材料（可采用废弃的可降解高分子材料）经过催化剂水解而得到，产物提纯方法简单，过程经济，具有较好的成本优势。

本申请的第三方面，提供一种可降解高分子材料的回收利用方法。

在一些实施方式中，所述的回收利用方法包括如下步骤：以低分子量组合物作为初始原料进行聚合反应；其中，所述低分子量组合物为第一方面所述的再生处理方法制备得到的降解产物或第二方面所述低分子量组合物。

利用可降解高分子材料（可采用废弃的可降解高分子材料）降解得到的低分子量组合物作为原料，可以在传统催化剂的催化下进行聚合反应再次得到该聚合物材料，实现降解高分子材料的二次利用也即回收利用。该回收利用方法不仅具有成本优势而且环境友好。

在一些实施方式中，所述可降解高分子材料的回收利用方法包括如下步骤：**S100**：在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中，对可降解高分子材料进行降解处理，反应结束后得到含有降解产物的降解产物体系；

S200：将所述降解产物体系作为原料直接用于合成反应。

步骤 **S100** 可参阅本申请的第一方面。

步骤 **S200** 中的合成反应没有特别限制，只要步骤 **S100** 中的降解产物参与反应即可。

在一些实施方式中，步骤 **S200** 中，所述降解产物体系作为原料直接用于合成丙交酯，此时，降解产物体系中降解产物的分子量或聚合度要求可参阅前文。例如，降解产物体系中降解产物的平均聚合度 ≤ 8 ，进一步可以平均聚合度 ≤ 5 等。还例如，可提高降解产物中类单体低聚物所占重量比或摩尔比，例如控制类单体低聚物在降解产物所占重量比或摩尔比大于等于一定数值，例如 $\geq 50\%$ 、 $\geq 80\%$ 、 $\geq 90\%$ 等。

在一些实施方式中，步骤 **S200** 中，所述降解产物体系作为原料直接用于聚合反应。可用于制备均聚物或共聚物。

本申请中采用的有机非金属催化剂可以通过简单的分离步骤将其与降解产物分离。此外，根据后续聚合反应或其他处理方式的要求，也可以不将降解产物与有机非金属催化剂分离，而将经过降解处理获得的反应体系直接用于下一步操作。例如，采用有机非金属催化剂磷酸二苯酯 **DPP** 催化聚乳酸 **PLA** 降解，如果将经过降解处理获得的降解产物体系用于制备丙交酯单体，由于丙交酯的制备过程中通常进行减压蒸馏操作，因此，可以在制备丙交酯的同时实现降解产物体系中的降解产物与有机非金属催化剂磷酸二苯酯 **DPP** 的分离，此时，无需预先对降解产物体系进行额外的分离操作；可以直接向体系中添加用于合成丙交酯的催化剂，在催化前述降解产物制备丙交酯的反应过程中，生成的丙交酯可进入接收丙交酯产物的容器中或进入下一步反应流程，实现与降解产物体系各组分及合成丙交酯用催化剂等的分离。

本申请的第四方面，提供一种有机非金属催化剂在对可降解高分子材料进行降解处理中的应用；

其中，所述有机非金属催化剂和所述可降解高分子材料如本申请第一方面中所定义。

采用有机非金属催化剂，可以在温和的条件下将聚酯/聚碳酸酯材料（如废弃的聚酯/聚碳酸酯材料）转化为具有高附加值的产品，获得的产品经过简单除杂即可得到可降解聚酯/聚碳酸酯材料所对应的寡聚物和/或所对应的单体，可以再次用于聚合过程，实现了塑料的循环使用。所得单体水溶液与市售产品的品质相当，经萃取除去催化剂后可用于常规用途。

可以理解地，采用本申请中的技术方案可以将聚酯/聚碳酸酯材料（如废弃的聚酯/聚碳酸酯材料）降解为低分子量的降解产物（例如寡聚物和/或单体），该降解产物还可以进行下一步合成过程或利用。例如，以聚乳酸为高分子材料（原料），利用本申请中公开的技术方案，将经过降解处理的降解产物（例如乳酸单体水溶液）经过萃取除杂等常规分离步骤获得乳酸单体。乳酸作为一种用途广泛的平台分子，除制备聚乳酸外，还可用于化工、食品、化妆品、制药等多种行业。以化工领域为例，乳酸可用于制备多种商品和中间化学品，如乳酸酯、1,2-丙二醇、丙烯酸、丙酮酸、乙醛、2,3-戊二酮等。此外，乳酸可用作防冻剂、羊毛织物印花的固定剂，还可以用于软化皮革、除垢、清洁、调节 **pH** 等，同时也是一种绿色有机溶剂。以下提供一些实施例。

为更好地理解本申请，下面通过以下实施例对本申请作进一步的阐述，但不可理解为对本申请的限定，对于本领域的技术人员根据上述发明内容所作的一些非本质的改进与调整，也视为落在本申请的保护范围内。

下列实施例中未注明详细条件的实验方法，优先参考本申请中给出的指引，还可以按照本领域的实验手册或常规条件，还可以按照制造厂商所建议的条件，或者参考本领域已知的实验方法。

如无特殊说明，以下各试验所用的原材料皆可从市场上常规购得。

以下各例如无特别限定，本申请中的性能测试方法和评价标准如下所示：

数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 及多分散系数 (**PDI**) 测试方法：采用凝胶渗透色谱仪 (1260, Agilent) 测试得到，将样品以 10mg/mL 的浓度溶于四氢呋喃 (THF) 中在 35℃ 下进行测试，流动相为四氢呋喃，流速为 1.0mL/min，标样为窄分布的聚苯乙烯 (PS)。凝胶渗透色谱仪

测试下限为 550Da-600Da。根据样品的 ^1H NMR 谱图可计算得到样品的数均分子量 (M_n)、平均聚合度 ($\overline{DP}$) 和其中单体的摩尔占比, 详细测试方法如下: 乳酸和/或其寡聚物以 100mg/mL 的浓度溶于 $\text{DMSO}-d_6$ 在 25°C 下通过傅里叶变换核磁共振波谱仪(400MHz, AVANCE III HD, Bruker) 进行测试, 测试样中加入少量 D_2O 。其他化合物以 10 mg/mL 的浓度溶于 CDCl_3 进行测试。

实施例 1

将 2.5g 的 PLA (可降解高分子材料), 0.0875g 的 DPP (有机非金属催化剂) 和 0.75g 的去离子水 (相当于含水溶剂的体系) 加入反应管中, 磁子搅拌、通大气下 (相当于常压下), 在 160°C (环境温度) 油浴下反应 1.5h, 冷却后经氯仿 (有机溶剂) 洗涤。计算可知, 其中的有机非金属催化剂: 水: 可降解高分子材料的质量比为 0.035: 0.3: 1。

实施例 1 中所用聚乳酸型号为 Luminy® LX175 (TotalEnergies Corbion 公司), 采用凝胶渗透色谱仪测得所用 PLA 的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 (PDI) 分别为 121.0kDa、199.7kDa 和 1.65; 所用催化剂为磷酸二苯酯 DPP。

采用前述方法进行测试, 降解后的产物的分子量低于 GPC 检测下限, 表明其分子量低于 600Da。采用核磁共振法测得降解产物的平均分子量为 191Da, 平均聚合度 ($\overline{DP}$) 为 2.4, 其中 90.4% 转化为水溶性小分子。经氯仿萃取后的产物的 ^1H NMR 谱图如图 1 所示, 处于不同化学环境中的甲基峰位移不同。其中, 1.23ppm 处为乳酸单体中的甲基 ($\text{OHCOCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) 峰 (图 1 中标记为 a 的位置)、1.27ppm 处为乳酸低聚物中靠近羟基端的甲基 ($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) 峰 (图 1 中标记为 c 的位置)、1.38-1.50ppm 处为乳酸低聚物中的其他甲基 ($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{O}-$) 峰 (图 1 中标记为 f 的位置)。4.03-5.50ppm 处为乳酸单体及其低聚物中的次甲基对应的峰 (图 1 中标记为 b、d、e 的位置), 和水峰有所重叠。7.0-7.4ppm 处对应于 DPP 的苯环特征峰 (图 1 中标记为 i、h、g 的位置)。除 2.5ppm 处对应于溶剂 $\text{DMSO}-d_6$ 的特征峰外, 无其他明显信号。降解产物中的单体所占摩尔百分比和聚合物转化为水溶性小分子的转化率的计算方法如前所述, 以实施例 1 为例, 计算方法如下: 将 1.27ppm 处对应于乳酸低聚物端甲基的特征峰积分值定为 1, 1.23ppm 处特征峰积分值为 1.15, 1.38-1.50ppm 处特征峰积分值为 3.01。计算可得, 降解产物数均分子量为 $(90+72*3.01/(1+1.15)) \approx 191$, 降解产物中乳酸单体所占摩尔百分比为 $1.15/(1+1.15) \approx 0.535$; 剩余不溶于水的固体残余物为 0.2406g, 聚合物转化为水溶性小分子的转化率为 $(1-0.2406/2.5) \approx 0.904$ 。

本申请中, 如无特别说明, 采用凝胶渗透色谱仪对可降解高分子材料进行再生处理 (在有机非金属催化剂和水存在条件下) 得到的降解产物进行测试, 测得的分子量低于 GPC 检测下限, 即说明制得的降解产物中包含的高分子材料的分子量低于 600Da。

实施例 2

实施例 2 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.025g, 用于洗涤降解产物的有机溶剂为石油醚。计算可知, 其中的有机非金属催化剂: 水: 可降解高分子材料的质量比为 0.01: 0.3: 1。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试, 其分子量低于 GPC 检测下限, 通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为 387Da, 平均聚合度为 5.1, 转化率为 40.0%。

实施例 3

实施例 3 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.05g, 用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷。计算可知, 其中的有机非金属催化剂: 水: 可降解高分子材料的质量比为 0.02: 0.3: 1。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试, 其分子量低于 GPC 检测下限, 通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为 289Da, 平均聚合度为 3.8, 转化率为 61.6%。

实施例 4

实施例 4 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.125g, 用于洗涤降解产物的有机溶剂为乙醚。计算可知, 其中的有机非金属催化剂: 水: 可降解高分子材料的质量比为 0.05: 0.3: 1。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试, 其分子量低于 GPC 检测下限, 通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为 185Da, 平均聚合度为 2.3, 转化率为 99.2%。

实施例 5~9

实施例 5~9 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同, 不同之处在于降解处理的环境温度

不同，分别为 120℃、140℃、150℃、170℃和 180℃。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量部分低于 GPC 检测下限，降解产物的转化率及通过测得的核磁共振氢谱计算得到的平均分子量和平均聚合度如表 1 所示。

表 1 实施例 5~9 中洗涤后的降解产物的测试结果

实施例序号	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
分子量是否低于 GPC 检测下限	否	是	是	是	是
转化率/%	32.6	72.1	74.1	88.3	91.0
平均分子量 (M_n , Da)	707	277	220	211	223
平均聚合度 ($\overline{DP}$)	9.6	3.6	2.8	2.7	2.8

实施例 10~13

实施例 10~13 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于降解处理的时间不同，分别为 0.5h、1h、2h 和 2.5h。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量部分低于 GPC 检测下限，降解产物的转化率及通过测得的核磁共振氢谱计算得到的平均分子量、平均聚合度和转化率如表 2 所示。

表 2 实施例 10~实施例 13 中洗涤后的降解产物的测试结果

实施例序号	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
分子量是否低于 GPC 检测下限	否	是	是	是
转化率/%	23.7	53.0	86.0	92.8
平均分子量 (M_n , Da)	796	285	207	218
平均聚合度 ($\overline{DP}$)	10.8	3.7	2.6	2.8

实施例 14

将2.5g的聚乳酸PLA（相当于第1可降解高分子材料），0.0875g的磷酸二苯酯DPP，0.75g的去离子水加入反应管中，磁力搅拌、通大气下，在160℃油浴下反应1.5h（相当于第1次降解处理），所得产物（相当于第1降解产物）的平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为191Da（ $\overline{DP} = 2.4$ ），再次加入2.5g的PLA（相当于第2可降解高分子材料）和0.35g去离子水，继续反应1.5h（相当于第2次降解处理），所得降解产物（相当于第2降解产物）的平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为181Da（ $\overline{DP} = 2.3$ ），重复添加PLA原料进行8次降解的步骤（相当于第3~10次降解处理），最终降解产物（相当于第10降解产物）的平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为193Da（ $\overline{DP} = 2.4$ ）；其中，投入PLA共计25g（相当于第1~10可降解高分子材料的质量加和），第3~10次降解处理中还加入水，加入的水与可降解高分子材料的质量比保持与第2次相同。

实施例 15

将1000g的聚乳酸PLA（相当于第1可降解高分子材料），35g的磷酸二苯酯DPP，83g的去离子水加入常压反应釜中，机械搅拌、通大气下，在160℃油浴下反应1.5h（相当于第1次降解处理），所得降解产物（相当于第1降解产物）的平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为347Da（ $\overline{DP} = 4.6$ ），再次加入1000g的聚乳酸PLA（相当于第2可降解高分子材料）和83g去离子水，继续反应1.5h（相当于第2次降解处理），所得降解产物（相当于第2降解产物）的平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为284Da（ $\overline{DP} = 3.7$ ），重复2次（相当于第3、4次降解处理），最终产物（相当于第4降解产物）平均分子量以测得的核磁共振氢谱为依据计算得到为287Da（ $\overline{DP} = 3.7$ ）；其中，投入PLA共计4000g（相当于第1~4可降解高分子材料的质量加和），第3、4次降解处理中还加入水，加入的水与可降解高分子材料的质量比保持与第1次和第2次相同。

取100g降解产物于二颈瓶中，加入0.75g的ZnO作为催化剂，自180℃起逐渐升高温度至230℃，减压蒸馏得到丙交酯粗产物，经水洗、乙酸乙酯重结晶纯化后，在常规工业催化剂Sn(Oct)₂作用下开环聚合丙交酯得到PLA产物（ $M_n=390,600$ ， $M_w=505,300$ ），实现了PLA的闭环回收。

实施例 16

实施例 16 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于采用的催化剂为双（4-

硝基苯基)磷酸酯(简称BNPP)。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为182Da,平均聚合度为2.3,转化率为84.6%。

实施例 17

实施例17的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的催化剂为双(4-氟苯基)磷酸酯(简称BFPP),降解处理的时间为0.5h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为354Da,平均聚合度为4.7,转化率为67.4%。

实施例 18

实施例18的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的催化剂为双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯(简称BTFP),降解处理的时间为0.5h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为343Da,平均聚合度为4.5,转化率为69.2%。

实施例 19

实施例19的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的催化剂为联苯酚磷酸酯(简称BNDHP),降解处理的时间为4h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为243Da,平均聚合度为3.1,转化率为73.8%。

实施例 20

实施例20的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的催化剂为1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(简称DBU),降解处理的时间为3h,用于洗涤降解产物的有机溶剂为石油醚。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为333Da,平均聚合度为4.4,转化率为68.0%。

实施例 21

实施例21的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的催化剂为1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(简称TBD),降解处理的时间为4h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限,通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为249Da,平均聚合度为3.2,转化率为73.0%。

实施例 22

实施例22的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的可降解高分子材料为聚己内酯(简称PCL),降解处理的时间为3h,用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷。

聚己内酯型号为CAPA® 6800(Perstorp公司),采用凝胶渗透色谱仪测得所用PCL的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散系数PDI分别为65.2kDa、213.1kDa和3.27。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限。

实施例 23

实施例23的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的可降解高分子材料为聚乳酸-羟基乙酸共聚物(简称PLGA),降解处理的时间为2.5h。

聚乳酸-羟基乙酸共聚物为实验室自制,采用凝胶渗透色谱仪测得所用PLGA的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散系数PDI分别为9.97kDa、15.0kDa和1.50。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试,其分子量低于GPC检测下限。

实施例 24

实施例24的原料和降解处理过程与实施例1基本相同,不同之处在于采用的可降解高分子材料为聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(简称PBAT),降解处理的时间为2.5h。

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯型号为ecoflex® F Blend C1200(BASF SE公司),采用凝胶渗透色谱仪测得所用PBAT的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散系数PDI分别为17.3kDa、31.0kDa和1.79。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限。

实施例 25

实施例 25 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.125g，采用的可降解高分子材料为聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)（简称 P34HB），降解处理的时间为 3h，用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷。计算可知，其中的有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比为 0.05：0.3：1。

聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)型号为 EM 10080（ECOMRNN 公司）。采用凝胶渗透色谱仪测得所用 P34HB 的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 PDI 分别为 128.9kDa、228.6kDa 和 1.77，测试条件同实施例 1。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限。

实施例 26

实施例 26 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.125g，采用的可降解高分子材料为聚丁二酸丁二醇酯（简称 PBS），降解处理的时间为 4h，用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷。计算可知，其中的有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比为 0.05：0.3：1。

聚丁二酸丁二醇酯型号为 BioPBSTM FD72PM（公司 Public Company Limited），采用凝胶渗透色谱仪测得所用 PBS 的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 PDI 分别为 25.2kDa、43.2kDa 和 1.71。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限。

实施例 27

实施例 27 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于采用的可降解高分子材料为 3D 打印材料。

3D 打印材料购自网络零售平台（淘宝网）店铺，采用凝胶渗透色谱仪测得所用材料的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 PDI 分别为 10.9kDa、18.4kDa 和 1.69。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到平均分子量为 193Da，平均聚合度为 2.4，转化率为 78.2%。

实施例 28

实施例 28 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于有机非金属催化剂的用量为 0.125g，采用的可降解高分子材料为塑料吸管（主要成分为聚乳酸和聚丁二酸丁二醇酯），降解处理的时间为 4h，用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷。计算可知，其中的有机非金属催化剂：水：可降解高分子材料的质量比为 0.05：0.3：1。

塑料吸管购自网络零售平台（淘宝网）店铺，采用凝胶渗透色谱仪测得所用材料的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 PDI 系数分别为 122.3kDa、166.6kDa 和 1.36。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限。

实施例 29

实施例 29 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于采用的可降解高分子材料为聚三亚甲基碳酸酯（简称 PTMC），用于洗涤降解产物的有机溶剂为二氯甲烷，降解处理的时间为 3h。

聚三亚甲基碳酸酯为实验室自制，采用凝胶渗透色谱仪测得所用 PTMC 的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和多分散系数 PDI 分别为 23.6kDa、36.0kDa 和 1.53。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限。

实施例 30

一种可降解聚酯/聚碳酸酯材料的再生处理方法：

将 2.5g 的聚乳酸 PLA，0.0875g 的磷酸二苯酯 DPP，0.75g 的去离子水加入反应管中，磁力搅拌、通大气下，在 160℃ 油浴下反应 1.5h，再加入 2.5g 去离子水，反应 1.5h，冷却后经氯仿洗涤，所得产物分子量已低于 GPC 检测下限，全部转化为水溶性小分子，通过核磁共振法测试，降解产物的平均分子量为 108 ($\overline{DP} = 1.3$)，其中 86.2mol% 为乳酸单体，与市售 85% 乳酸水溶液（单体占比 86.0mol%）相近。

实施例 31

实施例 31 的原料和降解处理过程与实施例 1 基本相同，不同之处在于采用的催化剂为双（4-硝基苯基）磷酸酯（简称 BNPP），降解处理的时间为 0.5h。

采用与实施例 1 相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于 GPC 检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为 215Da，平均聚合度为 2.7，转化率为 62.4%。

实施例32

实施例32的原料和降解处理过程与实施例1基本相同，不同之处在于采用的催化剂为双（4-硝基苯基）磷酸酯（简称BNPP），降解处理的时间为1h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于GPC检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为186Da，平均聚合度为2.3，转化率为85.8%。

实施例33

实施例33的原料和降解处理过程与实施例1基本相同，不同之处在于采用的催化剂为联苯酚磷酸酯（简称BNDHP），降解处理的时间为3.5h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于GPC检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为291Da，平均聚合度为3.8，转化率为74.3%。

实施例34

实施例34的原料和降解处理过程与实施例1基本相同，不同之处在于采用的催化剂为R-联苯酚磷酸酯（简称R-BNDHP），降解处理的时间为5h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于GPC检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为247Da，平均聚合度为3.2，转化率为70.8%。

实施例35

实施例35的原料和降解处理过程与实施例1基本相同，不同之处在于采用的催化剂为双（4-甲基苯基）磷酸酯（简称BMPP），降解处理的时间为2.0h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于GPC检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为270Da，平均聚合度为3.5，转化率为77.9%。

实施例36

实施例36的原料和降解处理过程与实施例1基本相同，不同之处在于采用的催化剂为双（4-甲氧基苯基）磷酸酯（简称BMOPP），降解处理的时间为2.5h。

采用与实施例1相同的方法对洗涤后的降解产物进行测试，其分子量低于GPC检测下限，通过测得的核磁共振氢谱计算得到降解产物的平均分子量为227Da，平均聚合度为2.9，转化率为80.2%。

本申请发明人还进行了如下（一）~（五）组试验：

（一）将直径8mm的聚乳酸（ $M_n=121.0\text{kDa}$ ， $M_w=199.7\text{kDa}$ ）薄膜圆片（ $17\pm1\text{mg}$ ）置于5种不同反应环境中进行5种试验（分别记为A1、A2、A3、A4和A5），环境温度为70℃，每种试验同时进行3组平行试验。分别在每组试验的第1天、第2天、第3天、第4天和第5天计算体系的转化率，并定时观察体系中残留聚合物的表现形态：

（1）试验A1：将前述聚乳酸薄膜圆片置于磷酸二苯酯（简称DPP）水溶液（3.5wt%，10mL，pH=1）中，反应1天后可以观察到聚乳酸薄膜圆片已破碎；2天后在体系中已难以观察到明显的不溶物，聚乳酸薄膜圆片基本全部转化为水溶性小分子产物（经计算，转化率>95%）；图2为试验A1的3组平行试验中之一的聚乳酸薄膜圆片在反应开始后的第8小时（8h）、第16小时（16h）、第24小时（24h）、第32小时（32h）、第48小时（48h）和第72小时（72h）的聚乳酸薄膜残余物的光学照片，其中的虚线表示已无固体残余物。该体系在反应进行2天后转化率已达到95.3%，在反应进行3天后转化率已达到100%（转化率变化可参见图3和表3）。

（2）试验A2：将前述聚乳酸薄膜圆片置于水中。该体系在反应进行5天后转化率仅为5.1%（转化率变化可参见图3和表3），该体系中的聚乳酸薄膜圆片降解速度明显低于试验A1的原因可能是未添加有机非金属催化剂，即便体系中有水，但无催化剂的作用时，该降解过程十分缓慢。

（3）试验A3：将前述聚乳酸薄膜圆片置于干燥环境中，在聚乳酸薄膜圆片中混有3.5wt%的磷酸二苯酯DPP。该混有3.5wt%DPP的聚乳酸薄膜圆片的制备方法为：在溶有PLA的DCM溶液中加入DPP，溶剂挥发后得到含有均匀分布的磷酸二苯酯DPP的样品薄膜（ $M_n=84.3\text{kDa}$ ， $M_w=136.8\text{kDa}$ ），将薄膜置于放有五氧化二磷的密闭玻璃容器中以尽量除去环境中的水分。该体系在反应进行5天后转化率为11.9%（转化率变化可参见图3和表3），该体系中的聚乳酸薄膜圆片降解速度明显低于试验A1但略高于试验A2的原因可能是虽然没有额外添加水，但大气环境中有一定的水蒸气，在混入了一定含量的磷酸二苯酯DPP的情况下，聚乳酸薄膜圆片的降解过程可以进行，但降解速度较慢。

（4）试验A4：将前述聚乳酸薄膜圆片置于稀释的盐酸水溶液（pH=1）中。该体系在反应进行5天后转化率为10.4%（转化率变化可参见图3和表3）。

（5）试验A5：将前述聚乳酸薄膜圆片置于氢氧化钠水溶液（pH=13）中。该体系在反应进行5天后转化率为65.7%（转化率变化可参见图3和表3）。

表 3 试验 A1~试验 A5 的 3 组平行试验中体系中的聚乳酸薄膜圆片在第 1 天~第 5 天的转化为水溶性小分子的转化率

试验序号	A1		A2		A3		A4		A5	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
第 1 天	0.546	0.018	0.063	0.008	0.099	0.012	0.079	0.012	0.315	0.015
第 2 天	0.953	0.010	0.059	0.012	0.108	0.012	0.101	0.032	0.478	0.032
第 3 天	1	0	0.067	0.007	0.102	0.007	0.108	0.015	0.502	0.008
第 4 天	1	0	0.036	0.017	0.107	0.011	0.088	0.010	0.577	0.055
第 5 天	1	0	0.051	0.012	0.119	0.005	0.104	0.013	0.657	0.023

由试验A1和试验A3的对比可知，磷酸二苯酯催化PLA的降解主要通过水解的方式进行，当体系中含水量极少（仅原料残余水分、环境中的水分）时，PLA的降解速度大大减缓，当体系中水分被基本耗尽后，PLA基本不降解，而在含水溶剂中，磷酸二苯酯可显著催化PLA的水解。

由试验A1、试验A4和试验A5的对比可知，磷酸二苯酯催化PLA水解的效果远好于传统的酸碱催化剂。

（二）进行聚乳酸降解的两组试验，两组试验的区别仅在于其中一组试验不添加催化剂磷酸二苯酯（试验 A7），所用聚乳酸样品测得的初始峰值分子量 (M_{peak}) 为 146.8kDa（凝胶渗透色谱测试，四氢呋喃流动相，聚苯乙烯为标样）。在采用凝胶渗透色谱对样品进行测试时，流出曲线或分子量分布曲线图中的峰的顶端对应的分子量即为峰值分子量 (M_{peak})。通过峰值分子量可初步判断聚合物的分子量大小。

（6）试验 A6：取 0.5g 的聚乳酸 PLA 和 0.025g 的磷酸二苯酯 DPP 投入试管中，置于 160℃ 油浴，敞口放置，反应过程中每隔 5min 滴入 2 滴去离子水，试验时间为 0.5h；

（7）试验 A7：取 0.5g 的聚乳酸投入试管中，置于 160℃油浴，敞口放置，反应过程中每隔 5min 滴入 2 滴去离子水，试验时间为 0.5h。

在反应开始后每隔 5min 取样测试，测试方法同前（凝胶渗透色谱法，四氢呋喃流动相，聚苯乙烯为标样）；测得 0.5h 后试验 A6 和 A7 制得产物的峰值分子量(M_{peak})分别为 0.5kDa 和 83.7kDa。由试验 A6 和 A7 可知，即便在水的添加量较少的情况下，磷酸二苯酯仍能有效催化聚乳酸降解（参见图 4）。

（三）将购自 TotalEnergies Corbion 的牌号为 LX175 的聚乳酸 PLA 粒料（直径~3mm）各 1g 置于 5 种不同的溶有 0.035g 的磷酸二苯酯 DPP 的溶液中（溶液质量为 20g），环境温度为 80℃，在 2 天后将全部组分取出冻干，进行 GPC 测试。

- （1）试验 B1：去离子水，2 天后冻干样 GPC 测试结果： M_n =6.3kDa， M_w =9.1kDa，PDI=1.44；
- （2）试验 B2：甲醇，2 天后冻干样 GPC 测试结果： M_n =26.7kDa， M_w =33.1kDa，PDI=1.24；
- （3）试验 B3：甲醇/水混合溶剂（m/m=1:3），2 天后冻干样 GPC 测试结果： M_n =7.4kDa， M_w =10.7kDa，PDI=1.45；其中，m/m 表示相应两种成分的质量比；
- （4）试验 B4：甲醇/四氢呋喃混合溶剂（m/m=1:3），2 天后冻干样 GPC 测试结果： M_n =8.6kDa， M_w =13.5kDa，PDI=1.57；
- （5）试验 B5：水/四氢呋喃混合溶剂（m/m=1:3），2 天后冻干样 GPC 测试结果： M_n =0.5kDa， M_w =0.7kDa，PDI=1.4，样品分子量已接近 GPC 检测下限。

从试验 B1 可知，聚乳酸在仅有水和磷酸二苯酯存在的条件下可以较快地降解。对比试验 B1、B2 和 B3 可知，聚乳酸在以水为溶剂的体系中的降解速度比在以甲醇为溶剂的体系中的降解速度更快；聚乳酸在前者的体系中的降解速度与在以甲醇和水为混合溶剂的体系中的降解速度相近。从试验 B1 和试验 B5 的比较，以及试验 B2 和试验 B4 的比较，都可以看出四氢呋喃的加入有利于加快聚乳酸的降解速度，原因可能是四氢呋喃起到助溶作用，使得反应原料在体系中均匀分布，接触、反应机会增加，从而加快反应进程。

（四）以不同高分子材料为底物进行的降解试验。

将 3 种牌号的 PLA 粒料（均购自 TotalEnergies Corbion，牌号分别为 LX175、LX530 和 L105）各 15g，2 种 PLA 制品（购自网络零售平台（淘宝网）店铺）碎片各 10g，3 种常见的可机械回收的耐用塑料（聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET、聚丙烯 PP 和聚乙烯 PE）（购自网络零售平台（淘宝网）店铺）各 10g 混合，混合塑料中包含 1 种聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET、1 种聚丙烯 PP、1 种聚乙烯 PE 和 5 种聚乳酸 PLA（图 5 的 A）。向前述混合塑料体系中加入 2.275g 的磷酸二苯酯 DPP（与聚乳酸 PLA 的质量比为 0.035）和 8g 水，在 160℃下反应 1.5h 后结束反应；将反应后的产物

中不溶于反应体系的固态物与可流动物质分离，分离得到的可流动物质（图 5 的 B 中所示的容器内乘装的物质）为降解产物。

对降解产物（图 5 的 B 所示的物质）进行 ¹H NMR 表征，发现降解产物为乳酸寡聚物和/或单体，测得平均分子量为 220Da，平均聚合度为 2.8；降解产物中未发现 PET、PP 和 PE 等聚合物及相应的降解寡聚物和/或单体。图 5 的 C 为分离得到的固态物，分别对不同的塑料进行 DSC 测试，并与进行降解处理前的相应的原料（PET、PP 和 PE 的片材或粒料）的 DSC 测试结果进行比较，即得到图 5 的 D、E 和 F。

通过 DSC 表征，可知 PET、PP 和 PE 这三种传统耐用塑料在经历过前述反应前后，熔点（*T_m*）基本不变：PET 处理前熔点为 247.7℃，处理后熔点为 248.1℃（图 5 的 D）；PP 处理前熔点为 161.3℃，处理后熔点为 162.0℃（图 5 的 E）；PE 处理前熔点为 129.5℃，处理后熔点为 129.6℃（图 5 的 F），

通过对混合塑料进行的降解试验可知，对含有传统耐用塑料和聚乳酸在内的混合塑料进行前述条件下（也即在水和特定有机非金属催化剂存在的条件下，例如 DPP）的处理，不仅其中的可降解高分子材料如聚乳酸的降解未受影响，而且 PET、PP 和 PE 这些传统耐用塑料可以不受该处理的影响（PET、PP 和 PE 的表观形貌未见明显变化（见图 5 的 A 与 C 对比）、熔点未明显变化（见图 5 的 D、E 和 F））而较好地保持原始性能，后续还可以继续对传统耐用塑料 PET、PP 和 PE 进行进一步的机械回收，从而获得相应的质量较好的回收物。

DSC 测试方法：通过差式扫描量热仪(Q2000, TA Instruments)对塑料的热性能进行表征。以 PET 为例，将称量后的样品置于样品盘中，在氮气氛围下加热到 320℃，平衡 5 分钟以去除热历史，再以 10℃/min 的速度进行降温至 20℃，平衡 5 分钟后，以同样的速度升温至 320℃并记录数据。PP 和 PE 升温至 220℃。

（五）将购自 TotalEnergies Corbion 的牌号为 LX175 的 PLA 粒料（直径~3mm）各 5g 置于如下 3 种不同的水溶液中（溶液质量为 5g），环境温度为 80℃，在反应开始的 1 天和 3 天后分别取 50mg 溶液冻干，进行 ¹H NMR 测试。

（1）第一种水溶液为 0.1M（mol/L）的 HCl 溶液，基本未测得水溶性物质，反应开始 3 天后体系为悬浊液，呈乳白色；

（2）第二种水溶液为溶有 5wt%磷酸二苯酯 DPP 的水溶液，反应开始 1 天后测得溶液中含乳酸寡聚物和单体，平均分子量为 385，平均聚合度为 5.1，反应开始 3 天后，降解产物的平均分子量为 108，平均聚合度为 1.3，此时溶液呈澄清透明状；

（3）第三种水溶液为溶有 5wt%磷酸二苯酯 DPP 的 0.1M（mol/L）的 HCl 溶液，反应开始 1 天后测得溶液中含乳酸寡聚物和单体，平均分子量为 167，平均聚合度为 2.1，反应开始 3 天后呈澄清透明，降解产物的平均分子量为 106，平均聚合度为 1.3。

通过将聚乳酸 PLA 置于 3 种不同的水溶液进行试验的反应结果可知，一方面，单纯的 HCl 不能有效地催化 PLA 的降解；另一方面，聚乳酸在有水和有机非金属催化剂磷酸二苯酯 DPP 存在的条件下已经能够较快速地降解，加入额外的盐酸虽然在反应前期对降解有一定的加速作用，但是最终制备得到的降解产物的分子量和平均聚合度均相差不大。因此，聚乳酸可以在不含盐酸的条件下，仅仅在有水和有机非金属催化剂例如磷酸二苯酯 DPP 存在时，即可较快速地降解，实现较好的回收利用。

对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本申请。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本申请将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

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

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准，说明书可以用于解释权利要求的内容。

权利要求书

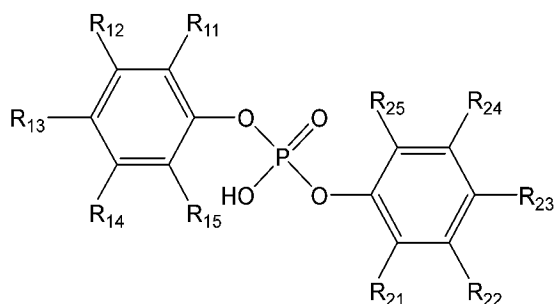
1.一种可降解高分子材料的再生处理方法,其包括以下步骤:在有机非金属催化剂和含水溶剂存在的体系中,对可降解高分子材料进行降解处理,得到降解产物;

其中,

所述可降解高分子材料包括聚酯材料和聚碳酸酯材料中的一种或多种;

所述有机非金属催化剂选自磷酸二苯酯类、联苯酚磷酸酯类和有机碱类中的一种或多种,所述有机碱类选自含氮杂双环碱类、4-二甲氨基吡啶和磷腈碱类化合物中的一种或多种。

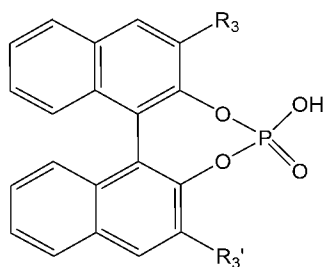
2.根据权利要求1所述的再生处理方法,其中,所述磷酸二苯酯类具有式(I)所示的结构:



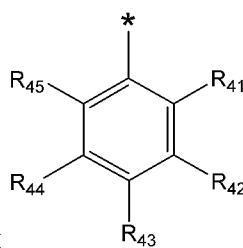
(I)

式(I)中, R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄和R₂₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₄烷氧基、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基,以及取代的苯基中的任一种,所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代: -NO₂、-CN、卤素和C₁~C₄烷基;

所述联萘酚磷酸酯类具有式 (II) 所示的结构:



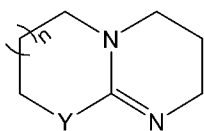
(II)



式(II)中, R_3 和 R_3' 各自独立地选自-H、-SiPh₃或 R_{43} , 其中, “*”表示共价单键的连接位点;

R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和C₁~C₄烷基；或R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中的至少两个成环并参与形成稠合环，R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄和R₄₅中未成环的基团各自独立地选自-H、卤素、-NO₂、-CN、C₁~C₆烷基、卤素取代的C₁~C₆烷基、苯基，以及取代的苯基中的任一种，所述取代的苯基中的苯环被一个或多个选自下组的取代基取代：卤素、-NO₂、-CN、苯基和C₁~C₄烷基；

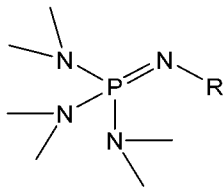
所述含氮杂双环碱类选自具有式 (III) 所示的结构:



(III)

式(III)中, Y是-CH₂-、-NH-或-N(CH₃)-; n是1或2;

所述磷腈碱类化合物具有式 (IV) 所示的结构:



(IV)

式 (IV) 中, R 为卤素、C₁~C₄ 烷基或 C₁~C₄ 烷氧基。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的再生处理方法, 其满足如下特征中的一个或多个:

所述可降解高分子材料的数均分子量为 10kDa~250kDa;

所述体系中水相对于所述可降解高分子材料的质量比为 (0.01~10):1;

所述有机非金属催化剂相对于所述可降解高分子材料的质量比为 (0.001~0.1):1;

所述降解产物的平均聚合度≤20。

4.根据权利要求 1~3 中任一项所述的再生处理方法, 其满足如下特征中的一个或多个:

所述可降解高分子材料选自聚乳酸、聚羟基乙酸、聚 ε-己内酯、聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚羟基乙酸-ε-己内酯共聚物、聚乳酸-ε-己内酯共聚物、聚 δ-戊内酯、聚丁内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸/己二酸丁二醇酯、聚羟基脂肪酸酯和聚三亚甲基碳酸酯中的一种或多种;

所述磷酸二苯酯类催化剂选自磷酸二苯酯、双(4-硝基苯基)磷酸酯、双(4-氟苯基)磷酸酯、双(4-三氟甲基苯基)磷酸酯、双(4-氯苯基)磷酸酯、双(4-甲氧基苯基)磷酸酯和双(4-甲基苯基)磷酸酯中的一种或多种;

所述联萘酚磷酸酯类催化剂选自联萘酚磷酸酯、R-联萘酚磷酸酯、R-3,3'-二(三苯基硅基)联萘酚磷酸酯和 R-3,3'-二(2,4,6-三异丙基苯基)联萘酚磷酸酯中的一种或多种;

所述有机碱类催化剂选自 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正膦、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2Λ5,4Λ5-连二(磷氮基化合物)和环三磷腈碱和 1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正膦亚基氨基]-2Λ5,4Λ5-连二(磷氮基化合物)中的一种或多种。

5.根据权利要求 1 所述的再生处理方法, 其包括以下步骤: 在所述有机非金属催化剂和所述含水溶剂存在的体系中, 对第 1 可降解高分子材料进行第 1 次降解处理, 得到第 1 降解产物;

混合第 i 降解产物和第 i+1 可降解高分子材料, 进行第 i+1 次降解处理, 得到第 i+1 降解产物, 其中, i 为≥1 的整数, 所述第 i+1 可降解高分子材料至少包括第 2 可降解高分子材料; 至 i+1=n 时结束降解处理, 得到第 n 降解产物, 其中 n 为≥2 的整数, 所述第 n 降解产物的平均聚合度≤20。

6.根据权利要求 1~5 中任一项所述的再生处理方法, 其满足如下特征中的一个或多个:

任一次降解处理的温度独立地为 125°C~200°C;

任一次降解处理的时间独立地为 0.1h~5h, 可选为 0.25h~5h;

任一次降解处理的压力独立地为 1atm~100atm, 可选为 100±5kPa。

7.根据权利要求 1~5、6 中任一项所述的再生处理方法, 其还包括以下步骤: 采用有机溶剂洗涤所述降解产物; 其中, 所述有机溶剂选自氯仿、石油醚、二硫化碳、乙醚、二氯甲烷、苯、甲苯和乙酸乙酯中的一种或多种。

8.一种低分子量组合物, 其中, 所述低分子量组合物为可降解高分子材料的降解产物, 所述低分子量组合物根据权利要求 1~7 中任一项所述的再生处理方法制备得到, 其中, 所述低分子量组合物的平均聚合度≤20。

9.一种可降解高分子材料的回收利用方法, 其包括以下步骤: 以低分子量组合物为初始原料进行聚合反应; 其中, 所述低分子量组合物为权利要求 1~7 中所述的再生处理方法制备得到的降解产物或权利要求 8 所述低分子量组合物。

10.有机非金属催化剂在可降解高分子材料的降解处理中的应用;

其中, 所述有机非金属催化剂和所述可降解高分子材料如权利要求 1~4 任一项中所定义。

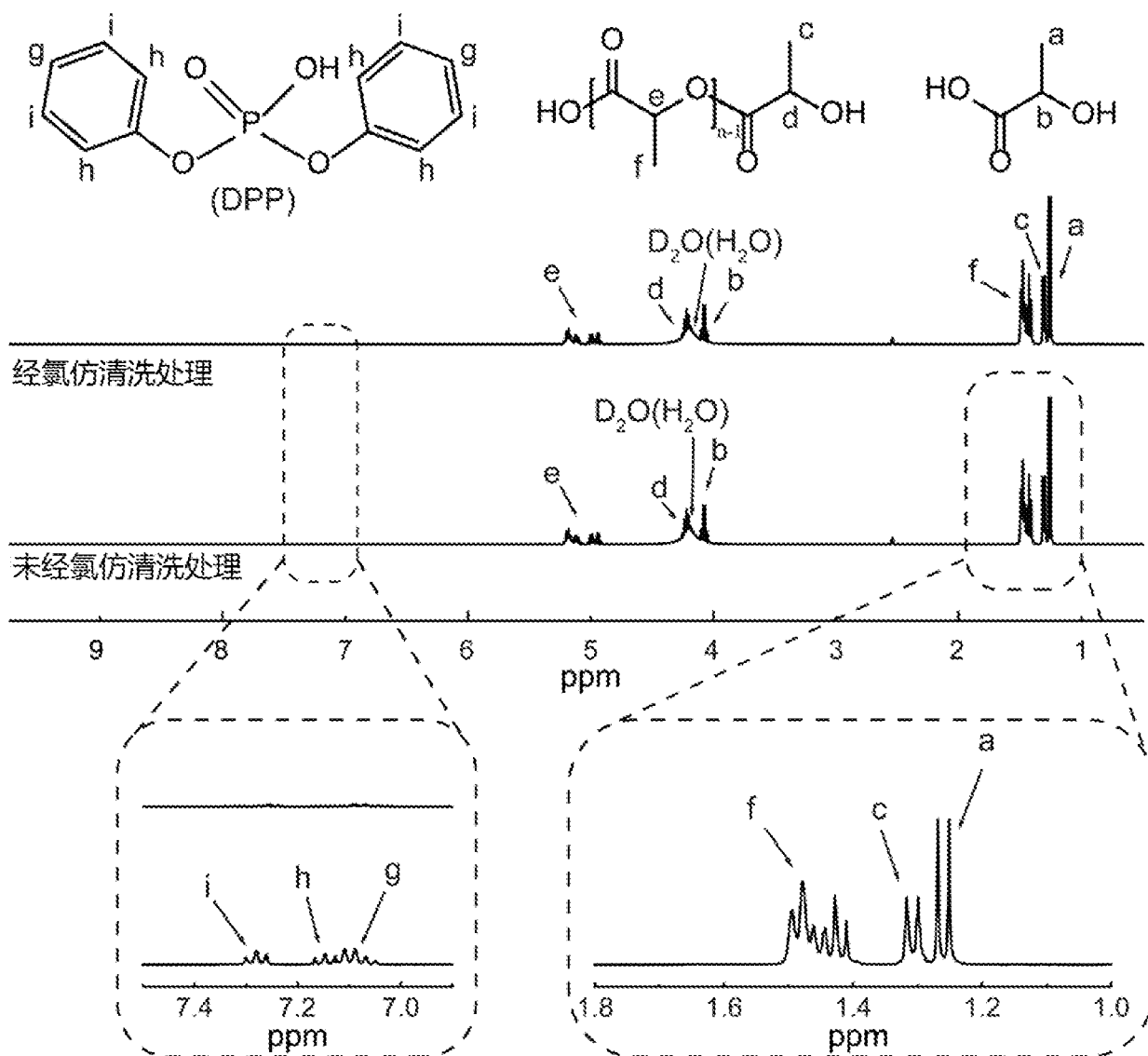


图 1

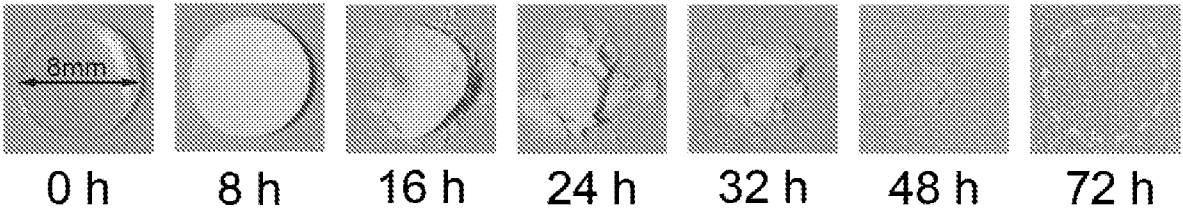


图 2

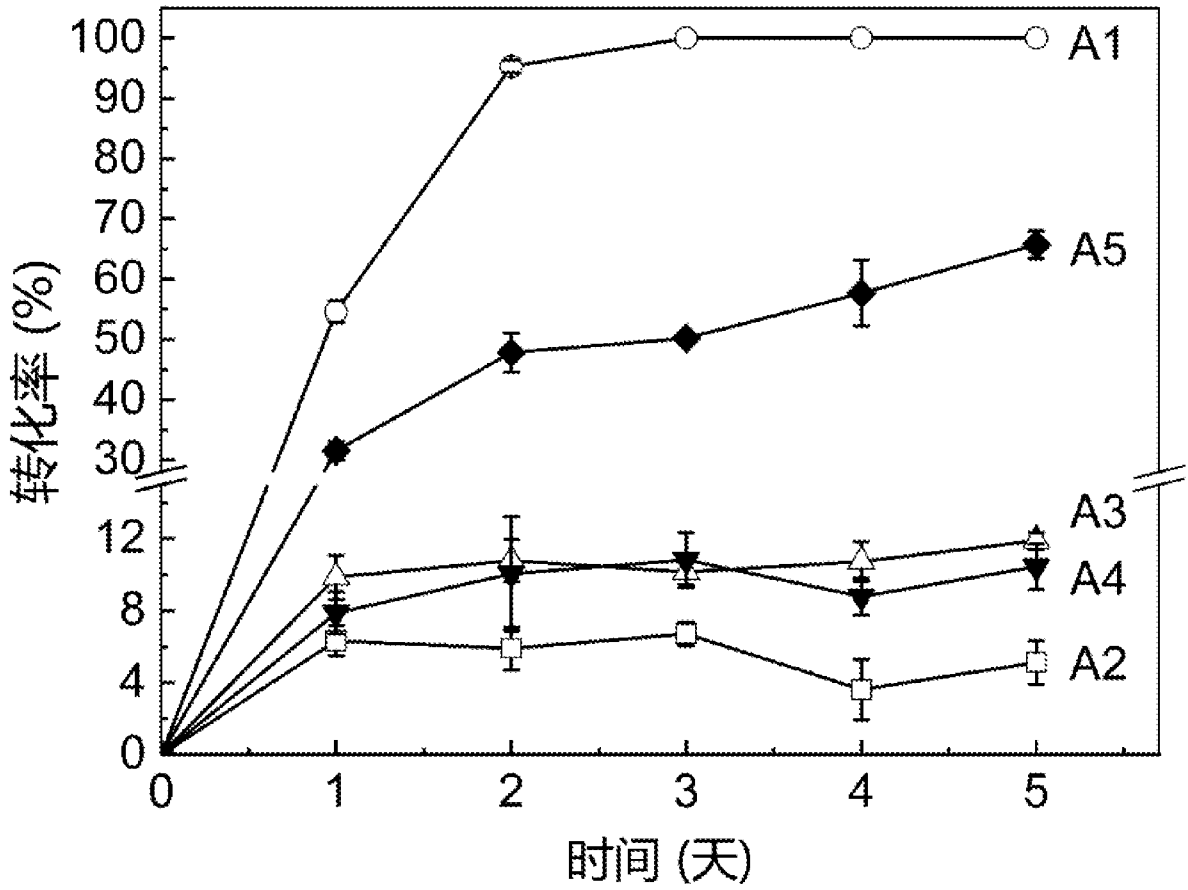


图 3

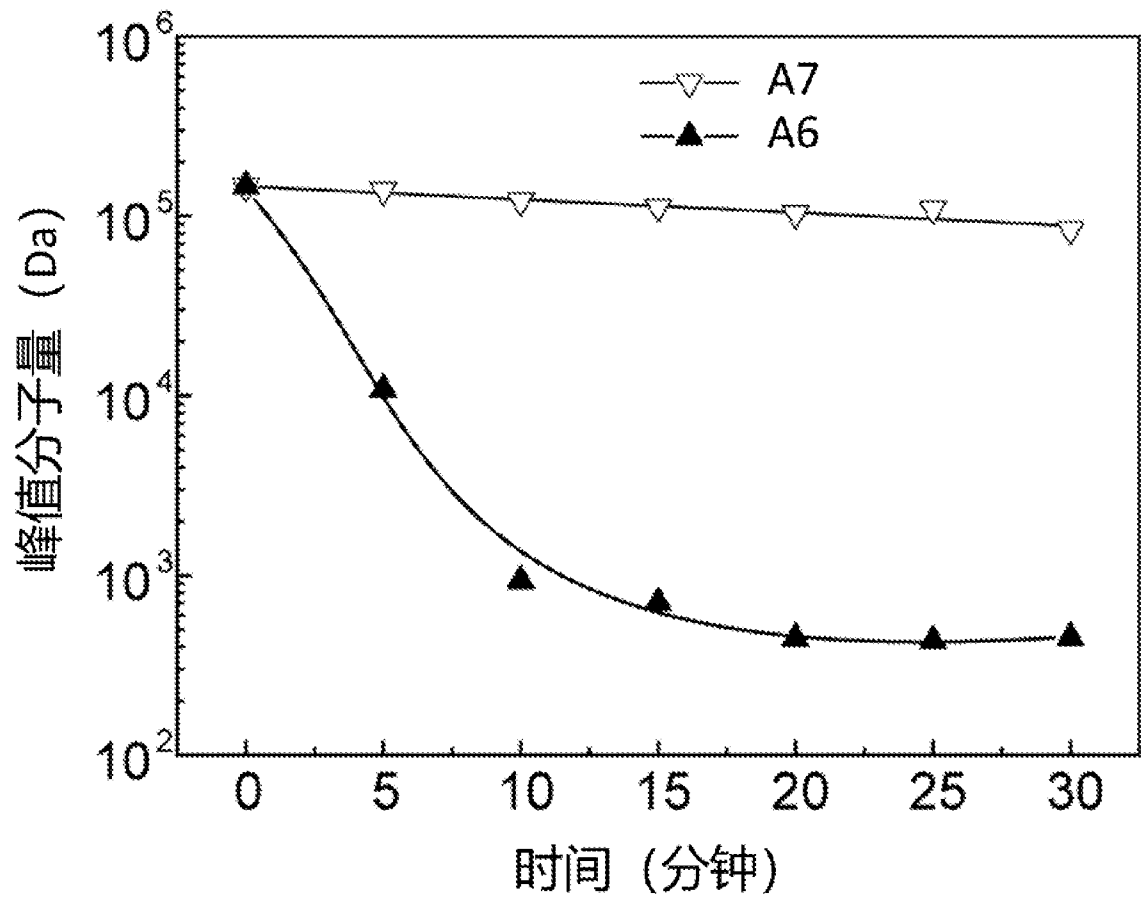


图 4

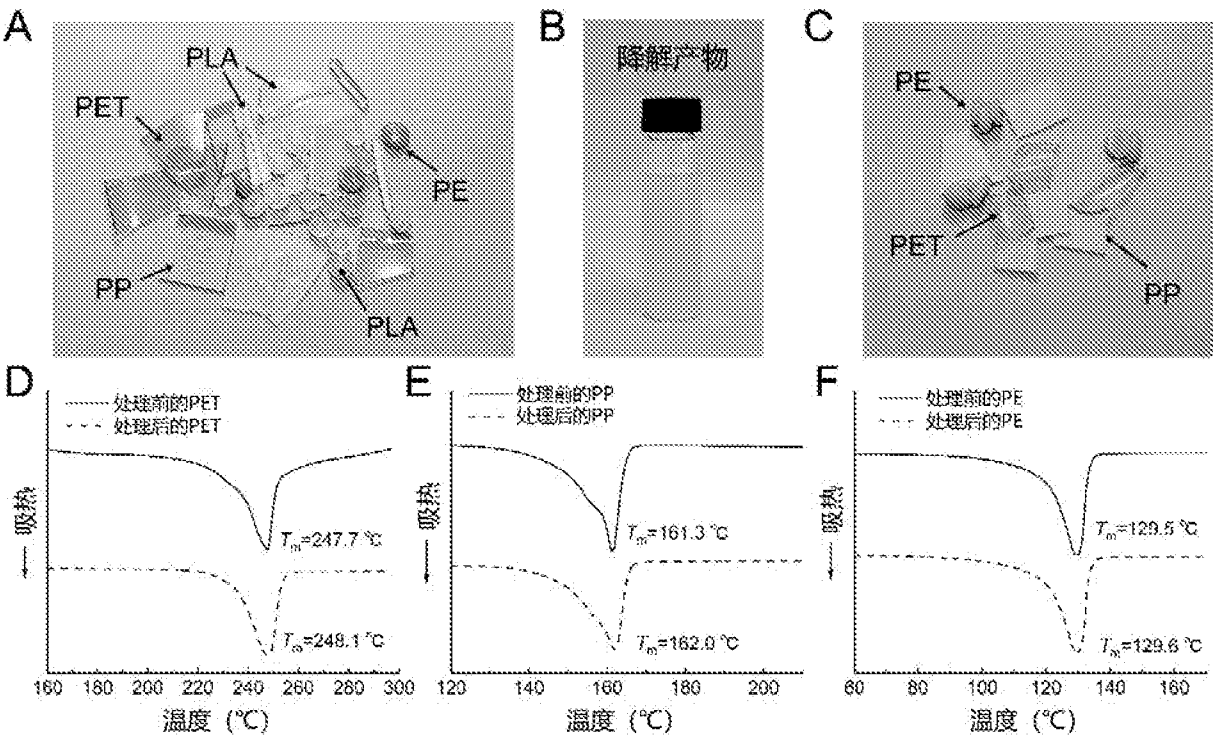


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/103994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/09(2006.01)i; C07C 63/26(2006.01)i; C07C 68/00(2020.01)i; C08G 63/00(2006.01)i; C08G 64/00(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: C07C 51, C07C 63, C07C 68, C08G 63, C08G 64

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)

ENTXTC, CNTXT, CNKI, VEN, ISI Web of Science: 聚酯, 聚碳酸酯, 降解, 再生, 回收, 催化, 磷腈, 吡啶, 氮杂, 磷酸酯, 二苯酯, 解聚, 水解, polyester, polycarbonate, degrade+, depolymeri+, catalys+, recycle+, hydrolysis, diphenyl, phosphate, pyridine, DBU, DMAP, diazabicyclo+, triazabicyclo+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105658611 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 08 June 2016 (2016-06-08) description, paragraph 121, and embodiments 1, 4, and 6	10
Y	CN 105658611 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 08 June 2016 (2016-06-08) description, paragraph 121, and embodiments 1, 4, and 6	1-9
Y	CN 113831588 A (SHANXI INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 December 2021 (2021-12-24) description, paragraphs 0008-0012 and 0015-0019	1-10
Y	CN 105873895 A (BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.) 17 August 2016 (2016-08-17) description, paragraphs 0013-0015 and 0031	1-9
Y	CN 107915832 A (FUDAN UNIVERSITY) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs 0002 and 0006-0014	1-10



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

15 October 2024

Date of mailing of the international search report

21 October 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WU, Wanhua et al. "Cheap Organocatalyst Diphenyl Phosphate for Efficient Chemical Recycling of Poly(lactic acid), Other Polyesters and Polycarbonates" <i>Chemical Engineering Journal</i> , Vol. 480, 19 December 2023 (2023-12-19), 148131(1-12) Supporting Information part, pages 6-9, and section 1.5	1-10
A	US 4578510 A (CELANESE CORP.) 25 March 1986 (1986-03-25) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/103994

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105658611	A	08 June 2016	JP	2020147584	A	17 September 2020
				JP	7089331	B2	22 June 2022
				DE	112014004266	T5	23 June 2016
				US	2015105532	A1	16 April 2015
				US	9255194	B2	09 February 2016
				JP	2016536291	A	24 November 2016
				JP	6748575	B2	02 September 2020
				US	2016060419	A1	03 March 2016
				US	9914816	B2	13 March 2018
				GB	201607798	D0	15 June 2016
				GB	2537264	A	12 October 2016
				GB	2537264	B	20 January 2021
				WO	2015056377	A1	23 April 2015

CN	113831588	A	24 December 2021	CN	113831588	B	22 March 2024

CN	105873895	A	17 August 2016	EP	3090015	A1	09 November 2016
				HK	1223349	A1	28 July 2017
				US	2016326335	A1	10 November 2016
				CA	2934544	A1	09 July 2015
				CA	2934544	C	12 July 2022
				WO	2015103178	A1	09 July 2015

CN	107915832	A	17 April 2018	CN	107915832	B	28 July 2020

US	4578510	A	25 March 1986	JPS	61141727	A	28 June 1986

A. 主题的分类

C07C 51/09(2006.01)i; C07C 63/26(2006.01)i; C07C 68/00(2020.01)i; C08G 63/00(2006.01)i; C08G 64/00(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)

IPC: C07C 51, C07C 63, C07C 68, C08G 63, C08G 64

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))

ENTXTC, CNTXT, CNKI, VEN, ISI Web of Science: 聚酯, 聚碳酸酯, 降解, 再生, 回收, 催化, 磷腈, 吡啶, 氮杂, 磷酸酯, 二苯酯, 解聚, 水解, polyester, polycarbonate, degrade+, depolymeri+, catalys+, recycle+, hydrolysis, diphen-yl, phosphate, pyridine, DBU, DMAP, diazabicyclo+, triazabicyclo+

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105658611 A (国际商业机器公司) 2016年6月8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第121段, 实施例1,4,6	10
Y	CN 105658611 A (国际商业机器公司) 2016年6月8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第121段, 实施例1,4,6	1-9
Y	CN 113831588 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 说明书第0008-0012, 0015-0019段	1-10
Y	CN 105873895 A (BP北美公司) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第0013-0015, 0031段	1-9
Y	CN 107915832 A (复旦大学) 2018年4月17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第0002, 0006-0014段	1-10
PX	WU, Wanhua et al. "Cheap organocatalyst diphenyl phosphate for efficient chemical recycling of poly(lactic acid), other polyesters and polycarbonates" Chemical Engineering Journal, 第480卷, 2023年12月19日 (2023 - 12 - 19), 148131(1-12) Supporting Information部分, 第6-9页, 第1.5节	1-10

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年10月15日

国际检索报告邮寄日期

2024年10月21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

胡新亮

电话号码 (+86) 010-53962174

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 4578510 A (CELANESE CORP.) 1986年3月25日 (1986 - 03 - 25) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/103994

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	105658611	A	2016年6月8日	JP	2020147584	A	2020年9月17日
				JP	7089331	B2	2022年6月22日
				DE	112014004266	T5	2016年6月23日
				US	2015105532	A1	2015年4月16日
				US	9255194	B2	2016年2月9日
				JP	2016536291	A	2016年11月24日
				JP	6748575	B2	2020年9月2日
				US	2016060419	A1	2016年3月3日
				US	9914816	B2	2018年3月13日
				GB	201607798	D0	2016年6月15日
				GB	2537264	A	2016年10月12日
				GB	2537264	B	2021年1月20日
				WO	2015056377	A1	2015年4月23日

CN	113831588	A	2021年12月24日	CN	113831588	B	2024年3月22日

CN	105873895	A	2016年8月17日	EP	3090015	A1	2016年11月9日
				HK	1223349	A1	2017年7月28日
				US	2016326335	A1	2016年11月10日
				CA	2934544	A1	2015年7月9日
				CA	2934544	C	2022年7月12日
				WO	2015103178	A1	2015年7月9日

CN	107915832	A	2018年4月17日	CN	107915832	B	2020年7月28日

US	4578510	A	1986年3月25日	JPS	61141727	A	1986年6月28日
