



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101878245 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200880118310. 6

C08G 64/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 25

(30) 优先权数据

60/991474 2007. 11. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/084684 2008. 11. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/070582 EN 2009. 06. 04

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·迪科西莫 N·E·德里斯代尔

H·B·森卡拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08G 64/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

制备聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及未取代的或 R 取代的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的制备,所述制备通过在溶剂存在下使用一种或多种酸性离子交换树脂催化剂聚合未取代的或 R 取代的三亚甲基碳酸酯来进行。所形成的产品基本上不含这些催化剂。

1. 用于制备未取代的或R取代的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的方法,所述方法包括:在一种或多种溶剂的存在下,在所述一种或多种溶剂的凝固点至约30摄氏度范围的温度下,使未取代的或R取代的三亚甲基碳酸酯与作为催化剂的酸性离子交换树脂接触,以形成包含未取代的或R取代的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的反应混合物。

2. 权利要求1的方法,其中所述三亚甲基碳酸酯是未取代的三亚甲基碳酸酯。

3. 权利要求1的方法,其中所述离子交换树脂选自包含与二乙烯基苯交联的聚(苯乙烯磺酸)的离子交换树脂。

4. 权利要求1的方法,其中所述离子交换树脂是四氟乙烯/全氟(4-甲基-3,6-二氧杂-7-辛烯-1-磺酸)共聚物。

5. 权利要求1的方法,其中所述溶剂与所述未取代的或R取代的三亚甲基碳酸酯和所述离子交换树脂基本上不反应。

6. 权利要求5的方法,其中所述基本上不反应的溶剂选自二氯甲烷、甲苯和二氧杂环己烷。

7. 权利要求1的方法,所述方法还包括分离所述未取代的或R取代的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇。

8. 由权利要求1的方法制备的未取代的或R取代的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇。

制备聚（三亚甲基碳酸酯）二醇的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及在溶剂的存在下使用一种或多种酸性离子交换树脂催化剂聚合三亚甲基碳酸酯来制备聚（三亚甲基碳酸酯）二醇的方法。所形成的产品基本上不含催化剂。

[0002] 发明背景

[0003] 聚（三亚甲基碳酸酯）二醇用于多种材料中。已通过三亚甲基碳酸酯（TMC, 1, 3- 二氧杂环己烷 -2- 酮）的聚合反应来制备这些二醇, 其一般如 Hyun, H. 等人, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. : 第 44 卷 (2006) 中所述使用包含有机金属化合物如锌、锡和碱金属化合物的催化剂。还报道了三亚甲基碳酸酯可以如 Shibasaki, Y. 等人, Macromol. Rapid Commun. 20, 532 (1999) 和 Macromolecules 2000, 33, 4316 中所述通过各种醇和 HCl 引发剂体系聚合。这些方法需要除去所使用的催化剂, 尤其是当所得的二醇要用于生物医学应用中时。

[0004] 如 Ariga 等 人, Macromolecules 1997, 30, 737-744 和 Kricheldorf 等 人, J. Macromol. Sci. -Chem A26 (4), 631-644 (1989) 中所述, 在三亚甲基碳酸酯的阳离子聚合反应中, 引发剂被引入到聚合物末端中。

[0005] 存在通过三亚甲基碳酸酯 (TMC, 1, 3- 二氧杂环己烷 -2- 酮) 的聚合反应来制备不含催化剂的聚（三亚甲基碳酸酯）二醇的需要。

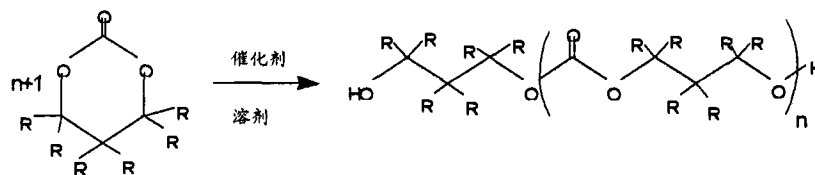
发明内容

[0006] 本发明的一个方面是用于制备聚（三亚甲基碳酸酯）二醇的方法, 所述方法包括: 在一种或多种溶剂的存在下, 在溶剂凝固点至约 30 摄氏度范围的温度下, 使未取代的或取代的三亚甲基碳酸酯与作为催化剂的酸性离子交换树脂接触以形成包含聚（三亚甲基碳酸酯）二醇的反应混合物。

[0007] 发明详述

[0008] 本发明涉及由未取代的或 R 取代的三亚甲基碳酸酯 (TMC, 1, 3- 二氧杂环己烷 -2- 酮) 来制备未取代的或 R 取代的聚（三亚甲基碳酸酯）二醇 (PTMC) 的方法, 所述方法在溶剂的存在下利用酸性离子交换树脂催化剂并且在介于所用溶剂的凝固点至室温 (一般约 20 至 30 摄氏度, 通常约 25 摄氏度) 的温度下通过聚合反应来进行。所述反应可由以下方程式表示:

[0009]



[0010] 在上述结构中, 每个 R 取代基独立地为 H、C₁-C₂₀ 烷基, 尤其是 C₁-C₆ 烷基; C₃-C₂₀ 环烷基, 尤其是 C₃-C₆ 环烷基; C₆-C₂₅ 芳基, 尤其是 C₆-C₁₁ 芳基; C₆-C₂₀ 烷芳基, 尤其是 C₆-C₁₁ 烷芳基; C₆-C₂₀ 芳烷基, 尤其是 C₆-C₁₁ 芳烷基; 并且其中每个 R 取代基可以与相邻的 R 取代基

形成环状结构的基团；并且每个 n 独立地为 2 至 100，并且尤其是 2 至 50。其中每个 R 可以与相邻的 R 取代基形成环状结构的基团，所得的环状结构基团可选自 C₃-C₈ 基团；例如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷和环辛烷。

[0011] 所述三亚甲基碳酸酯可来源于 1,3- 丙二醇。三亚甲基碳酸酯可通过本领域的技术人员已知的各种化学或生物化学方法中的任何一种来制备。用于三亚甲基碳酸酯制备的化学方法包括但不限于：a) 在高温下，在锌粉、氧化锌、锡粉、卤化锡或有机锡化合物的存在下，使 1,3- 丙二醇与碳酸二乙酯反应；b) 使 1,3- 丙二醇和光气或双氯甲酸酯反应以制备聚碳酸酯中间体，其随后使用加热和任选的催化剂解聚；c) 在真空下，在刮膜蒸发器中解聚聚（三亚甲基碳酸酯）；d) 使 1,3- 丙二醇和尿素在金属氧化物存在下反应；e) 滴加三乙基胺至 1,3- 丙二醇和氯甲酸乙酯的 THF 溶液中；以及 f) 使 1,3- 丙二醇和光气或碳酸二乙酯反应。用于三亚甲基碳酸酯制备的生物化学方法包括但不限于：a) 在有机溶剂中，脂肪酶催化的碳酸二乙酯或碳酸二甲酯与 1,3- 丙二醇的缩合；和 b) 脂肪酶催化的聚（三亚甲基碳酸酯）的解聚以制备三亚甲基碳酸酯。所述 1,3- 丙二醇和 / 或三亚甲基碳酸酯可生物化学地得自可再生资源（“生物衍生的” 1,3- 丙二醇）。

[0012] 当通过气相色谱分析测定时，用作反应物或者反应物组分的 1,3- 丙二醇优选具有按重量计大于约 99%，并且更优选大于约 99.9% 的纯度。所述 1,3- 丙二醇优选地具有下列特性：

[0013] (1) 在 220nm 处的紫外吸收小于约 0.200，在 250nm 处小于约 0.075，并且在 275nm 处小于约 0.075；和 / 或

[0014] (2) CIELAB “b*” 色值小于约 0.15 (ASTM D6290)，并且在 270nm 处的吸收小于约 0.075；和 / 或

[0015] (3) 过氧化物成分小于约 10ppm；和 / 或

[0016] (4) 当采用气相色谱测量时，总有机杂质（除 1,3- 丙二醇之外的有机化合物）的浓度小于约 400ppm，更优选小于约 300ppm，并且还更优选小于约 150ppm。

[0017] 所述 PTMCG 可使用已知方法分离。

[0018] 本文所公开的方法采用酸性离子交换树脂作为催化剂。适用于所述方法中的离子交换树脂可得自多种来源。一般将催化剂加至反应物中以形成反应混合物。如以下实施例中所示，少量的这些催化剂在约 25 小时内易于提供高的转化率。

[0019] 适用于本文所述方法中的酸性离子交换树脂催化剂的实例包括：磺化的四氟乙烯共聚物例如 Nafion® SAC-13 或者 NAFION® NR50（四氟乙烯 / 全氟（4- 甲基 -3,6- 二氧杂 -7- 辛烯 -1- 磺酸）共聚物，一种得自 E. I. DuPont de Nemours Company, Wilmington, DE 的离聚物），以及与二乙烯基苯交联的聚（苯乙烯磺酸）例如氢形式的 DOWEX® 50WX8-200、DOWEX® Marathon C、DOWEX® HCR-W2、DIAION® SK1B、DIAION® PK228、Purolite® C-100、IONAC® C-250、Amberlyst™70、以及 Monoplus S100H。

[0020] 优选的是磺化的四氟乙烯共聚物例如 NAFION® NR50（四氟乙烯 / 全氟（4- 甲基 -3,6- 二氧杂 -7- 辛烯 -1- 磺酸）共聚物，一种得自 E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE 的离聚物）和得自 Acros Organics N. V., Fair Lawn, NJ 的 DOWEX® 50WX8-200 离子交换树脂。

[0021] 所述方法使用一种或多种溶剂。一般来讲，可使用任何溶剂，只要它与所述反应物

和 / 或催化剂基本上不反应 (即不与成分反应以形成干扰反应的部分) 。可用于本文所公开方法中的溶剂的实例包括但不限于二氯甲烷、甲苯和二氧杂环己烷。如以下实施例中所示, 较低量的溶剂一般提供较高的转化率。

[0022] 本文所公开的方法在一般介于约 20 和 30 摄氏度之间的环境温度下进行, 但是也可以在低至所用溶剂的凝固点下进行。一旦所述反应物被加在一起, 它们可通过任何合适的方法混合。所述方法可以成批、半成批或者连续模式进行, 并且一般在惰性气氛 (即, 氮气下) 中进行。

[0023] 在一种或多种溶剂的存在下, 一旦反应物已经与催化剂接触, 使所述反应持续进行至所需的时间。一般来讲, 在约 6 小时后至少 6% 的三亚甲基碳酸酯聚合以得到所需的聚 (三亚甲基碳酸酯) 二醇, 在约 25 小时内达到大于约 75% 的转化率。如以下实施例中所示, 可通过溶剂和催化剂以及它们量的选择来实现 100% 的转化率。溶剂和催化剂以及它们量的选择在本领域技术人员知识范围内。

[0024] 此外, 所需的聚合度 n 可通过溶剂和催化剂以及它们量的选择来实现。如以下实施例中所示, 二氯甲烷和 NAFION® NR50 共聚物的使用提供具有约 12 的 n 的二醇低聚物, 而 DOWEX® 50WX8-200 离子交换树脂的使用提供具有约 2.5 的 n 的所得二醇低聚物。在本发明中, 一般来讲, n 为 2 至 100, 并且更具体地讲 n 为 2 至 50。

[0025] 可通过任何方便的方法如过滤 (包括浓缩后过滤) 将所得的聚 (三亚甲基碳酸酯) 二醇与未反应的原料和催化剂分离。

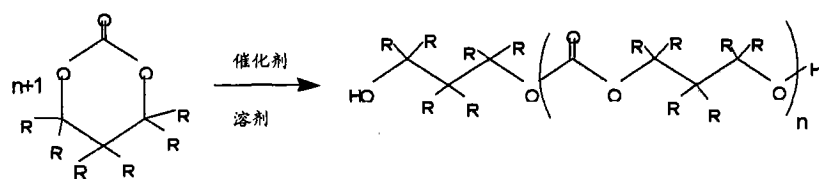
[0026] 如以下实施例中所示, 所使用的催化剂还可回收利用许多次 (即对于 NAFION® NR50 共聚物至少 12 个循环), 并且仍提供大约 100% 的反应物至所需产物的转化率。

[0027] 本文所公开的方法使得可基于所选择的溶剂和 / 或催化剂以及所使用的这些原料的量选择聚合度。这是有利的, 因为得自所述方法的材料性质包括粘度可以变化。所述二醇可广泛用于许多产品中, 所述产品包括生物材料、工程聚合物、个人护理物质、涂层、润滑剂和聚碳酸酯 / 聚氨酯 (TPU)。

实施例

[0028] 以下实施例中所进行的方法可以由以下方程式表示 :

[0029]



[0030] 实施例 1

[0031] 该实施例说明了使用 Nafion® NR50 共聚物作为催化剂的聚 (三亚甲基碳酸酯) 二醇的制备。

[0032] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol)、二氯甲烷 (25g) 和 Nafion® NR50 (2.5g) 置于装有搅拌器并且在氮气下的圆底烧瓶中。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 6 小时后, 取出一部分试样并且在减压下浓缩。质子核磁共振分析显示约 31% 转化成了聚 (三亚甲基碳酸酯) 二醇。在 24 小时后, 用另外的二氯甲烷稀释反应并且滤去 Nafion®。在减压

下浓缩滤液。该物质的质子核磁共振分析显示约 100% 的转化率,其中 $n =$ 约 12。

[0033] 实施例 2 至 4

[0034] 这些实施例说明了溶剂量对使用 Nafion® NR50 共聚物作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的制备的影响。

[0035] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和 Nafion® NR50 共聚物 (2.5g) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 25mL 二氯甲烷,向第二个烧瓶加入 50mL 二氯甲烷,并且向第三个烧瓶加入 100mL 二氯甲烷。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 17 小时和 25 小时后,取出一部分试样,在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0036]

实施例	二氯甲烷 (mL)	转化率 (17 小时) (%)	转化率 (25 小时) (%)	n (25 小时)
2	25	91.00	98.2	12.0
3	50	64.84	84.07	9.85
4	100	23.57	41.62	5.83

[0037] 实施例 5

[0038] 该实施例说明了使用 Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W- 氢) 离子交换树脂作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇的制备。

[0039] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol)、甲苯 (25g) 和 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W- 氢) (2.5g) 置于装有搅拌器并且在氮气下的圆底烧瓶中。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 6 小时后,取出一部分试样并且在减压下浓缩。质子核磁共振分析显示约 83% 转化成了聚(三亚甲基碳酸酯)二醇。在 24 小时后,用另外的二氯甲烷稀释反应并且滤去 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W- 氢)。在减压下浓缩滤液。该物质的质子核磁共振分析显示约 100% 的转化率,其中 $n =$ 约 3.8。

[0040] 实施例 6 至 8

[0041] 这些实施例说明了溶剂量对使用 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W- 氢) 催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇制备的影响。将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W- 氢) (2.5g) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 25mL 二氯甲烷,向第二个烧瓶加入 50mL 二氯甲烷,并且向第三个烧瓶加入 100mL 二氯甲烷。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 17 小时,取出一部分试样,在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0042]

实施例	二氯甲烷 (mL)	N (17 小时)
6	25	2.64

实施例	二氯甲烷 (mL)	N (17 小时)
7	50	2.47
8	100	2.10

[0043] 实施例 9 至 11

[0044] 这些实施例说明了催化剂量对使用 Nafion® NR50 共聚物作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇制备的影响。

[0045] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和二氯甲烷 (25mL) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 0.5g 的 Nafion®, 向第二个烧瓶加入 1.0g 的 Nafion®, 并且向第三个烧瓶加入 2.00g 的 Nafion®。将所述反应混合物在室温下搅拌。在约 6 小时和约 22 小时后, 取出一部分试样, 在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0046]

实施例	Nafion® NR50 (g)	转化率 (6 小时) (%)	转化率 (22 小时) (%)	N (25 小时)
9	0.50	5.88	59.38	12.02
10	1.00	11.81	73.41	14.48
11	2.00	25.07	100	12.80

[0047] 实施例 12 至 14

[0048] 这些实施例说明了催化剂量对使用 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W-氢) 作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇制备的影响。

[0049] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和二氯甲烷 (25mL) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 0.5g 的 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W-氢), 向第二个烧瓶加入 1.0g 的 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W-氢), 并且向第三个烧瓶加入 2.00g 的 Dowex 50x8-200 离子交换树脂 (Dowex® 50W-氢)。将所述反应混合物在室温下搅拌。在约 5 小时和约 22 小时后, 取出一部分试样, 在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0050]

实施例	Dowex [®] 50x8-200 离子 交换树脂 (Dowex [®] 50W-氢) (g)	转 化 率 (5 小 时) (%)	转化率 (22 小时) (%)	N (25 小时)
12	0.50	13.2	47.93	5.24
13	1.00	20.06	92.19	4.84
14	2.00	47.92	98.20	2.97

[0051] 实施例 15 至 17

[0052] 这些实施例说明了催化剂量对使用 Nafion[®] NR50 共聚物作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇制备的影响。使用甲苯作为溶剂。

[0053] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和甲苯 (25mL) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 0.5g 的 Nafion[®] 共聚物, 向第二个烧瓶加入 1.0g 的 Nafion[®] 共聚物, 并且向第三个烧瓶加入 2.00g 的 Nafion[®] 共聚物。将所述反应混合物在室温下搅拌。在约 4 小时和约 20 小时后, 取出一部分试样, 在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0054]

实施例	Nafion [®] NR50 (g)	转化率 (4 小时) (%)	转化率 (20 小时) (%)	N (20 小时)
15	0.50	约 0	24.3	9.88
16	1.00	7.86	39.42	12.66
17	2.00	17.03	75.51	12.82

[0055] 实施例 18 至 20

[0056] 这些实施例说明了催化剂量对使用 Nafion[®] NR50 共聚物作为催化剂的聚(三亚甲基碳酸酯)二醇制备的影响。使用二氧杂环己烷作为溶剂。

[0057] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和二氧杂环己烷 (25mL) 置于装有搅拌器并且在氮气下的三个圆底烧瓶中。向第一个烧瓶加入 0.5g 的 Nafion[®], 向第二个烧瓶加入 1.0g 的 Nafion[®], 并且向第三个烧瓶加入 2.00g 的 Nafion[®]。将所述反应混合物在室温下搅拌。在约 4 小时和约 20 小时后, 取出一部分试样, 在减压下浓缩并且通过质子核磁共振分析。结果在下表中列出:

[0058]

实验	Nafion [®] NR50 (g)	转化率 (6 小时) (%)	转化率 (22 小时) (%)	N (22 小时)
18	0.50	约 0	21.89	—
19	1.00	约 0	47.32	—
20	2.00	17.35	88.24	9.57

[0059] 实施例 20 和 21 (A 至 J)

[0060] 以下实施例说明了在制备聚(三亚甲基碳酸酯)二醇中用作催化剂的 Nafion[®] NR50 共聚物的回收利用。

[0061] 实施例 20

[0062] 制备包含 1,3-二氯丙烷 (136.0g) 并且用二氯甲烷稀释至 400mL 的原溶液,这代表 3.33M 的溶液。

[0063] 实施例 21A

[0064]

Nafion[®] 共聚物催化剂循环: 1 号

[0065] 通过注射器将以上原溶液(实施例 20, 30mL) 加至装有搅拌器并且在氮气下的烘干的 100mL 圆底烧瓶中,所述烧瓶包含 Nafion[®] NR50 (2.0g)。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 3.5 小时和 22 小时后,取出一部分试样,在减压下浓缩并且通过核磁共振分析。在 22 小时后,将反应混合物过滤并且用二氯甲烷 (2x 约 50mL) 洗涤所回收的 Nafion[®] 催化剂。将滤液在减压下浓缩并且氮气下干燥。

[0066] 实施例 21B

[0067]

Nafion[®] 共聚物催化剂循环: 2 号

[0068] 将所回收的催化剂置于装有搅拌器并且在氮气下的烘干的 100mL 圆底烧瓶中。通过注射器向该物质中加入以上的原溶液 (30mL)。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 6 小时和 22 小时后,取出一部分试样,在减压下浓缩并且通过核磁共振分析。在 22 小时后,将反应混合物过滤并且用二氯甲烷 (2x 约 50mL) 洗涤所回收的 Nafion[®] 催化剂。将该回收的催化剂用于下一个循环中。将滤液在减压下浓缩并且氮气下干燥。

[0069] 实施例 21C 至 J

[0070]

Nafion[®] 共聚物催化剂循环 3 至 10

[0071] 接着以上 2 号步骤之后的是继续号码的循环并且通过质子核磁共振分析材料,结果在下表中列出:

[0072]

实施例	循环号	时间 (小时)	转化率 (%)	时间 (小时)	转化率 (%)	N (最后)
21A	1	3.3	14.31	22	98.21	13.42
21B	2	6.0	47.20	22	97.75	22.54
21C	3	6.0	67.09	22	99.06	21.77
21D	4	6.0	67.09	71	约 100	22.85
21E	5	6.0	79.20	24	约 100	15.80
21F	6	—	—	23	约 100	19.53
21G	7	6.0	79.37	23	约 100	17.41
21H	8	6.0	72.04	23	约 100	19.96
21I	9	6.0	75.47	73	约 100	18.88
21J	10	6.0	77.53	22	约 100	13.65

[0073] 实施例 22A 至 E

[0074] 以下实施例说明了在制备聚(三亚甲基碳酸酯)二醇中 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂催化剂的回收利用。

[0075] 实施例 22A

[0076]

Dowex® 50x8-200 离子交换树脂催化剂循环: 1 号

[0077] 将三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol)、二氯甲烷 (25g) 和 Dowex® 50x8-200 离子交换树脂 (2.5g) 置于装有搅拌器并且在氮气下的圆底烧瓶中。将所述反应混合物在室温下搅拌。在 17 小时后, 取出一部分试样并且在减压下浓缩。质子核磁共振分析显示约 97.54% 的转化率, 其中 $n = \text{约 } 2.64$ 。将反应混合物过滤, 用额外的二氯甲烷洗涤滤液。

[0078] 实施例 22B

[0079]

Dowex® 50x8-200 离子交换树脂催化剂循环: 2 号

[0080] 将从以上实施例 22A 回收的催化剂置于装有搅拌器并且在氮气下的烘干的 100mL 圆底烧瓶中。向该物质中加入三亚甲基碳酸酯 (10.00g, 0.098mol) 和二氯甲烷 (25g)。使所述反应在室温下搅拌一个周末。在约 70 小时后取出一部分试样, 在减压下浓缩。质子核磁共振分析显示约 98.43% 的转化率, 其中 $n = \text{约 } 7.6$ 。

[0081] 实施例 22C 至 E

[0082]

Dowex® 50x8-200 离子交换树脂催化剂循环: 3-5 号

[0083] 接着以上 2 号 (实施例 22B) 步骤之后的是继续号码的循环并且通过质子核磁共振分析材料, 下表将其结果以表格形式列出:

[0084]

实施例	循环	时间 (小时)	转化率 (%)	时间 (小时)	转化率 (%)	N (最后)
22A	1			17	87.54	2.64
22B	2			约 70	98.43	7.60
22C	3	6.0	30.72	22	74.62	2.88
22D	4	6.0	11.27	22	46.54	1.22
22E	5	6.0	8.72	22	38.25	2.12