

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 574**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/CN2012/082770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13071802**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12849611 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2767554**

54 Título: **Polímero de poliéster rápidamente degradable y método de preparación y uso del mismo**

30 Prioridad:

12.10.2011 US 201161627430 P
08.10.2012 CN 201210380279

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2018

73 Titular/es:

HUANG, BIN (50.0%)
2271 Dayle Court
Fremont City, California 94539, US y
MOLECON (SUZHOU) NOVEL MATERIALS CO.
LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

HUANG, BIN;
VAUGHN, JOHN y
LEE, HY0 J.

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 654 574 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero de poliéster rápidamente degradable y método de preparación y uso del mismo

5 *Referencias cruzadas a Solicitudes Relacionadas*

Esta solicitud es una continuación en parte (CIP) de la Solicitud de Patente Provisionales de Estados Unidos, N° 61/095.541, registrada el 9 de septiembre de 2008; Solicitud de Patente de Estados Unidos 13/061.802; Solicitud de Patente Internacional N° PCT/US09/56222.

10 *Campo de la invención*

La presente invención se refiere a métodos de preparación y aplicaciones de un tipo de polímeros de poliéster de rápida degradación. En particular, la invención se refiere a la preparación y a aplicaciones de co-poliésteres de tipo de condensación mediante la incorporación de pequeños segmentos biodegradables en las cadenas
15 poliméricas principales. Pertenece al campo de los materiales poliméricos funcionales.

Antecedentes de la invención

Poliésteres es el nombre general de polímeros preparados por polimerización de condensación de polioles (poli alcoholes) con poliácidos, siendo el poliéster típico
20 un poliéster aromático tal como tereftalato de polietileno (PET), que se aplica ampliamente en diferentes industrias de fibras, embalajes y otras por su excelente estabilidad química, características mecánicas adecuadas y transparencia y desarrollo saludable. Actualmente existe un fuerte aumento de la producción y venta de poliéster, particularmente en el campo de envases para bebidas gaseosas.
25 Debido al adelanto en la investigación de las características de resistencia del poliéster, con las aplicaciones en el campo del envasado de cervezas, alimentos y cosméticos, se amplía el mercado de los poliésteres. Sin embargo, es difícil degradar de modo natural los residuos del poliéster (PET) en la naturaleza. En un entorno con una humedad del 45% ~ 100% y una temperatura de 20°C, las botellas
30 de PET pueden permanecer durante 30 ~ 40 años y con solamente un 50% de pérdida de sus propiedades mecánicas; bajo las mismas condiciones, una película de poliéster puede permanecer durante 90 ~ 100 años. La inmensa cantidad de

residuos de poliéster representa, por tanto, un tremendo impacto en el medio ambiente.

El reciclaje de los residuos de poliéster es un método prioritario utilizado en el mundo debido a que resuelve problemas ambientales a la vez que utiliza
5 plenamente los recursos. Se han desarrollado diferentes tecnologías de reciclaje para la familia de los PET. Un modo sencillo para reciclar los residuos de poliéster puede ser: depuración después del tratamiento de limpieza, refundido y nuevo procesamiento en productos relativamente inferiores, como pueden ser juguetes y botellas para detergentes. Para reproducir un poliéster superior, es necesario
10 degradar los poliésteres re-polimerizados o utilizados como materia prima química, ya que el poliéster es un material macromolecular policondensado. Además, existen tecnologías de despetrolización, tecnologías de reciclaje completo, tecnologías de quemado junto con otros residuos y otras tecnologías energéticas de reciclaje.

Sin embargo, el reciclaje y la reutilización de residuos de poliéster no pueden
15 considerarse como una solución definitiva en cuanto a la contaminación ambiental. La primera razón es la limitación de la reutilización de los residuos de poliéster, ya que contienen muchos aditivos u otras impurezas que no se pueden eliminar, o bien porque se trata de un poliéster regenerado, por lo que resulta muy difícil reutilizarlo. En segundo lugar, muchos productos de poliéster no son aptos para su recogida y
20 reciclaje, como pueden ser láminas procedentes de la agricultura, bolsas de basura etc. Finalmente, puede no valer la pena reciclar estos productos si el coste es demasiado alto o no son valiosos. Por tanto, es necesario modificar las posibilidades de degradación de estos poliésteres, conseguir que sea posible degradarlos en pequeñas moléculas en ciertos tiempos bajo condiciones naturales
25 y, finalmente, retornarlos al sistema de recirculación de la naturaleza.

Sería muy beneficioso para promover el desarrollo de poliésteres a largo plazo si la vida útil del poliéster en la naturaleza pudiera controlarse de forma efectiva y, por tanto, evitar la contaminación ambiental, consiguiendo que los materiales de poliéster basados en PET fueran respetuosos con el medio ambiente.

30 Los factores químicos que pueden afectar a la capacidad de degradación de los materiales incluyen su hidrofiliidad, morfología, masa molecular y composiciones poliméricas, etc. Cuanto más fuerte es la hidrofiliidad de un polímero, tanto más fácil resulta la hidrólisis y también se favorece la biodegradación por microorganismos. Las enzimas hidrolíticas tienden a atacar los enlaces éster, amida y aminoácido carboxílico y los dominios amorfos de los polímeros son
35

dañados más fácilmente por el agua y los microorganismos que los dominios cristalinos de los polímeros. Los polímeros con cadenas débiles y una baja temperatura de transición vítrea se degradan con mayor facilidad; la posibilidad de degradación de los polímeros también aumenta a medida que se reduce su peso molecular. La composición de los polímeros, como copolímeros y polímeros mixtos también puede influir en el rendimiento de su degradación.

El poliéster PET contiene enlaces éster que son dañados fácilmente por las enzimas de microorganismos y el agua. Una cantidad mínima de humedad en estado líquido puede provocar una rápida rotura de los enlaces poliéster. Durante el procesamiento y la producción de poliésteres, es necesario controlar estrictamente el contenido de humedad de la resina. Sin embargo, bajo condiciones normales, el poliéster PET tiene una buena estabilidad química, es difícil degradarlo bajo condiciones naturales. Esto podría atribuirse a la regularidad de la estructura de la cadena polimérica principal PET y los anillos aromáticos contenidos en la misma. Los anillos aromáticos presentes aumentan la polaridad de las cadenas poliméricas con regularidad, lo que reduce su flexibilidad y mejora el rendimiento de su cristalización. Una alta cristalinidad de los polímeros puede jugar un papel en la hidrólisis resistente debido a que las moléculas de agua quedan bloqueadas frente a la entrada en la fase de cristalización. El PET es un polímero cristalizado a medias, su estado inicial de degradación se presenta en aquellos dominios amorfos con una estructura relativamente suelta y los bordes de dominios cristalizados a medias. La hidrólisis y rotura de segmentos de la cadena molecular entre micropartículas de cristal resulta en cadenas moleculares en estado amorfo, cristalizándose más hacen que aumente obviamente la cristalinidad, impidiendo así que se presente otra hidrólisis; por otro lado, el aumento de la rigidez de la cadena molecular reduce la actividad de movimiento de las macromoléculas. Se puede caracterizar por una mayor temperatura de transición vítrea y reducir, por tanto, la sensibilidad de los polímeros frente a la hidrólisis. Por tanto, a diferencia del estado líquido, la degradación en estado sólido es un proceso complejo que depende de las actividades de las cadenas poliméricas y su capacidad de penetración.

En base al análisis arriba expuesto en cuanto a los factores de control de la capacidad de degradación del poliéster PET, es necesario reducir la capacidad de cristalización y la temperatura de transición vítrea para mejorar la posibilidad de degradación del poliéster PET. La reducción de la temperatura de transición vítrea del poliéster puede aumentar también la movilidad de los segmentos de la cadena polimérica y reducir la energía requerida para cambiar su estado, aumentando así

la sensibilidad del poliéster a la hidrólisis. Con una baja capacidad de cristalización se puede conseguir que las moléculas de agua o los microbios penetren efectivamente en el material interior y ataquen sus débiles enlaces éster.

Los modos para reducir la cristalinidad del PET pueden ser bien controlando la
5 última fase del procesamiento de materiales poliméricos, bien mediante conceptos de diseño molecular, en cierto grado para invertir la polaridad del polímero PET a una arquitectura estructurada de mayor rigidez. Mediante la introducción de una tercera unidad estructural que sea flexible o contenga grupos funcionales
10 específicos, se pueden cambiar radicalmente las características de cristalización del PET. Los métodos para introducir terceras unidades estructurales son principalmente la copolimerización con adición de un modificador y la mezcla reactiva con poliésteres alifáticos.

La WO 2010/030599 A2 describe copoliamidas o copoliésteres modificados del tipo de condensación. Estos polímeros son estructuralmente diferentes de los polímeros
15 de poliéster aquí mostrados y comprenden bloques degradables y no degradables con un poliéster de corta longitud (oligómeros) o poliamida (oligómeros) y modificadores que contienen bloques de ácido hidroxílico.

Aunque el enfoque queda claro teóricamente en cuanto a la obtención de poliésteres aromáticos de la categoría PET, las aplicaciones siguen siendo muy
20 limitadas en la práctica de la producción. Debido a que los poliésteres de la categoría PET son materiales de amplio uso en las resinas sintéticas, estudiando su capacidad de degradación se puede eliminar el impacto de sus residuos en el medio ambiente y sería muy positivo en cuanto a su desarrollo a largo plazo.

Contenido de la invención

25 Con el fin de solucionar los problemas arriba relacionados de las tecnologías existentes, el objetivo de la presente invención es proporcionar un tipo de polímeros de poliéster rápidamente degradables y métodos para su elaboración y usos, alcanzando así la finalidad de una degradación rápida en condiciones especiales para polímeros de poliéster como PET y solucionar los problemas de contaminación
30 medioambiental resultantes de la utilización de este tipo de polímeros.

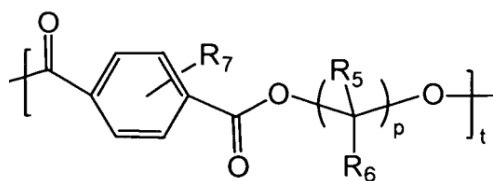
Para la finalidad de los objetivos arriba indicados de la invención, el enfoque técnico utilizado en la presente invención es el siguiente:

En un aspecto, la presente invención proporciona un tipo de polímeros de poliéster de rápida degradación con unidades repetidas consistentes en bloques de cadena A no degradables y bloques B degradables, obtenidos por polimerización por condensación y donde estos polímeros de poliéster tienen la fórmula de



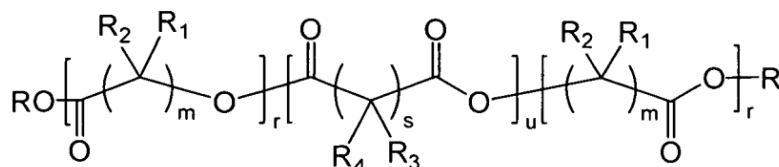
5

donde dichos bloques no degradables tienen una estructura de acuerdo con la fórmula (I):



(I);

donde dichos bloques degradables tienen una estructura según la fórmula (II):



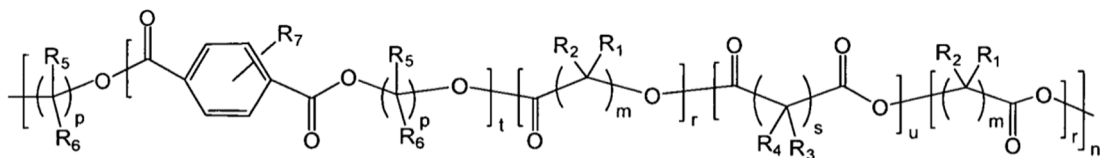
(II);

10

resultando en polímeros de poliéster



con una estructura de acuerdo con la fórmula (III):



(III);

15 donde

R es metilo,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ son H,

p=2,

m y s son cualquier entero seleccionado independientemente de 1,2,3,4 ó 5,

t es un número entero mayor que 1 y menor que 31,

r = 1 ó 2,

u = 1 ó 2,

n es un entero mayor que 2.

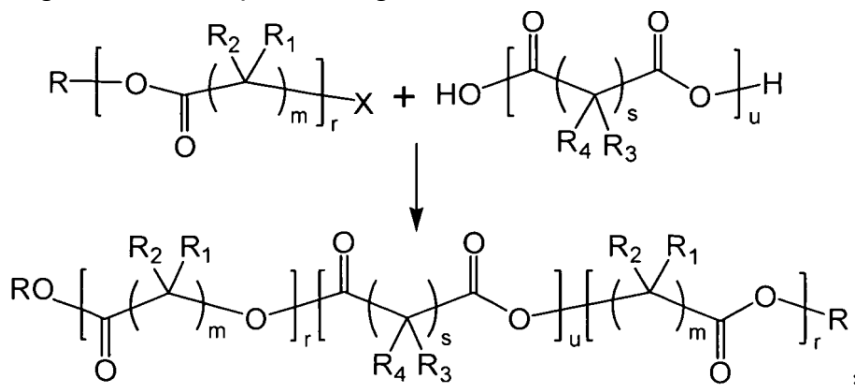
- 5 También se describen aquí polímeros de poliéster obtenidos por polimerización por condensación según se define más arriba, obteniéndose polímeros $-(AB)_n-$ con una estructura según la fórmula (III) donde p, m, s, r y u son enteros mayores que 1; R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ son miembros seleccionados independientemente en cada unidad estructural de entre H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido y heteroarilo sustituido o no sustituido, éster, nitro, amina, amida, tiol o alcoxi sustituidos o no sustituidos.

- 15 También se describen aquí polímeros de poliéster obtenidos por polimerización por condensación según se define más arriba, obteniéndose polímeros de poliéster $-(AB)_n-$ con una estructura según la fórmula (III) donde p, m, s, r y u son enteros mayores que 0 e inferiores a 11; t es un entero mayor que 1, menor que 31; n es un número entero mayor que 1; R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ se seleccionan independientemente en cada unidad estructural de entre H ó alquilo(C₁-C₁₀); R₇ se
20 seleccionado de H, alquilo sustituido o no sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido.

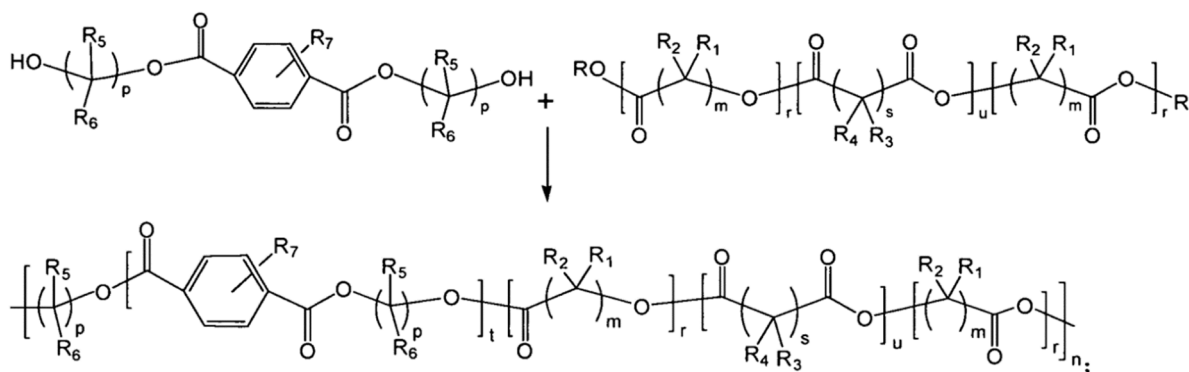
- También se describen aquí polímeros de poliéster obtenidos por polimerización por condensación según se define más arriba, obteniéndose polímeros de poliéster $-(AB)_n-$ con una estructura según la fórmula (III) donde p, m, s, r y u son enteros
25 mayores que 0, menores que 11; t es un número entero mayor que 1, menor que 31; n es un número entero mayor que 1; R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ se seleccionan independientemente en cada unidad estructural de entre H o metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo tert-butilo; R₇ se selecciona de H, alquilo sustituido o no
30 sustituido, heteroalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo sustituido o no sustituido.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación para producir polímeros de poliéster de degradación rápida según se indica a continuación:

a) Síntesis orgánica de bloques B degradables:



b) Polimerización por condensación de bloques A no degradables y bloques B degradables mediante polimerización en solución o polimerización en masa:



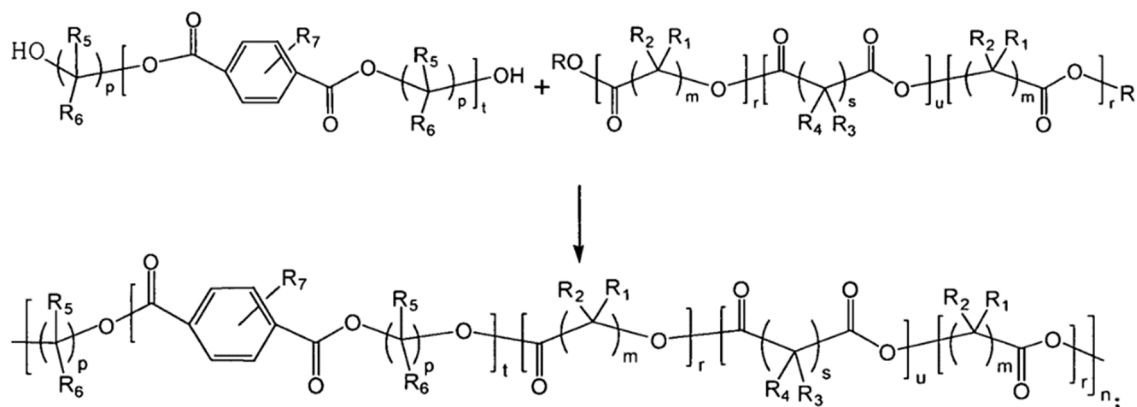
5

donde la definición de R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y p, m, s, r, u, t, n es la misma arriba dada y X se selecciona de Cl, Br, I, NH₂ u OH.

En algunas realizaciones, la síntesis de los bloques A no degradables consiste en los siguientes pasos:

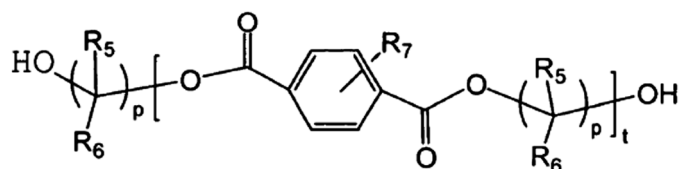
- 10 En algunas realizaciones, otro método de preparación para obtener polímeros de poliéster rápidamente degradables es como sigue:

En algunas realizaciones, otro método de preparación para producir polímeros de poliéster de rápida degradación es el siguiente:



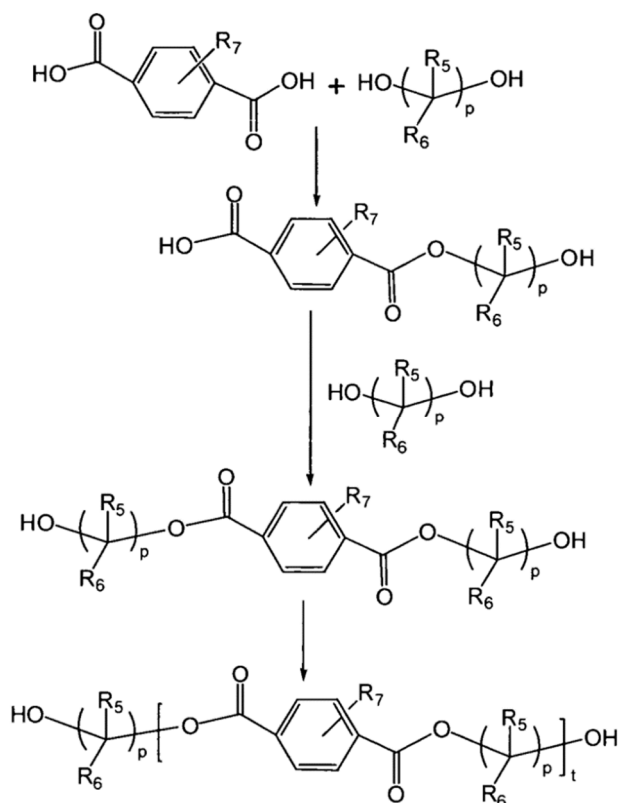
donde la definición de R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y p, m, s, r, u, t, n es la misma que la arriba indicada.

En otras realizaciones, la síntesis de



5

incluye los siguientes pasos:



Para asegurar que los bloques degradables se distribuyan de modo uniforme a lo largo de las cadenas poliméricas principales, se sintetizan los bloques u oligómeros primero mediante polimerización por condensación en fusión (por ejemplo reacción al vacío a 240-290°C durante 2~7 horas), para después añadir los bloques degradables y continuar con la polimerización por condensación en fusión (por ejemplo continuar la reacción al vacío a 240-290°C durante 2~7 horas).

Los polímeros de alto peso molecular pueden obtenerse siempre que los moles de los bloques no degradables sean mayores que los moles de los bloques degradables debido a que se puede eliminar el etilenglicol en los bloques no degradables dosificados en exceso bajo vacío a alta temperatura y, por tanto, producir una polimerización por autocondensación para formar polímeros de alta molecularidad.

Si se compara con las tecnologías existentes, los polímeros de poliéster descritos en la presente invención comprenden bloques degradables diferentemente estructurados a lo largo de las cadenas poliméricas principales y reducen, por tanto, la cristalinidad, haciendo que su temperatura de fusión sea mucho más baja que la de los polímeros de poliéster normales. Además, debido a los bloques degradables incluidos, se alargan los segmentos dúctiles del polímero y también es más baja la temperatura de transición vítrea del polímero que la de los polímeros de poliéster normales. Así, los polímeros de poliéster de la presente invención no sólo tienen excelentes características para el procesamiento, sino también pueden degradarse rápidamente en muchas cadenas cortas no degradables en un entorno adecuado (tal como soluciones alcalinas) seguido por otra degradación completa de los segmentos cortos no degradables. Se resuelven efectivamente los problemas de contaminación ambiental que resultan de la utilización de este tipo de polímeros y satisface la necesidad de un uso amplio de este tipo de polímeros. Especialmente, es posible asegurar este tipo de polímeros aplicados en botellas de bebidas, películas para envoltentes de alimentos, bolsas de compra y otros recipientes para alimentos. Adicionalmente, el método de preparación según la presente invención es simple, barato y la materia prima es fácil de obtener a bajo precio. Es adecuado para la producción a gran escala y tiene un valor práctico y gran potencial de uso.

Leyenda de las figuras

Figura 1: curva DSC para el poliéster mPET(MeGSGMe) preparado según el ejemplo 1.

Figura 2: curva de degradación del poliéster mPET(MeGSGMe) preparado según el ejemplo 1.

Figura 3: relación de la viscosidad intrínseca frente al tiempo de polimerización para oligómeros PET preparados según el ejemplo 2.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos son una demostración detallada y completa de la presente invención. Todos los métodos experimentales siguientes en todos los ejemplos son métodos experimentales normales, excepto si se comenta especialmente. Todos los productos químicos y materiales se obtienen comercialmente excepto cuando se menciona especialmente.

A continuación se describen los métodos de análisis químico y los instrumentos analíticos en la presente invención:

1. Determinación de la viscosidad intrínseca (IV)

Método estándar industrial para determinar el PET: de acuerdo con la sociedad de la industria plástica (SPI's) sobre mediciones estándar de una solución mixta de polímeros PET en fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60:40 en peso), con un viscosímetro Ubbelohde, temperatura de determinación de 25°C.

Debido a que el grado de polimerización de PET se calcula con la siguiente fórmula:

$$DP_n = 1,19 \times IV - 7;$$

donde la unidad para IV es dl/g, la longitud de cadena del poliéster de acuerdo con la presente invención se calcula con los mismos métodos.

2. Composición química y estructura

Las estructuras químicas de acuerdo con la presente invención se determinan por NMR a una temperatura de 20°C en solución con un disolvente de cloroformo D-sustituido (CDCl₃).

3. Mediciones de las características térmicas

Las características térmicas de los polímeros de poliéster preparados según la presente invención se miden con un calorímetro de escaneo diferencial (DSC) Q20, fabricado por TA Instruments.

4. Mediciones de la degradación

La medición de degradación es el porcentaje de la pérdida de peso de los polímeros de poliéster preparados según la presente invención en solución acuosa de NaOH al 5% a 100°C agitando durante n horas.

5. Ensayo de características mecánicas

- 5 La medición de la resistencia a la tracción es realizada por el Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, de acuerdo con métodos estándar según ASTM D638-97.

Ejemplo 1

1. Síntesis de un bloque degradable: succinato de di(metil-hidroxiacetato)
10 (MeGSGMe)

A una solución de ácido succínico (23,62 gramos, 0,20 mol) y trimetilamina (56 ml, 0,4 mol) en acetonitrilo anhidro (50 ml) se añadió bromoacetato de metilo (73,43 g, 0,48 mol) gota a gota. La solución se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas y se añadieron otros 100 ml de acetonitrilo anhidro al aparecer un precipitado
15 blanco. Después de 24 horas de reacción, se filtró la solución con el fin de separar las sales amónicas y se eliminó el disolvente acetonitrilo al vacío. El residuo se mantuvo al vacío (3 mmHg) a 50°C durante 16 horas para eliminar el bromoacetato de metilo en exceso. A continuación se disolvió el residuo en acetato de etilo (200 ml) y se lavó con agua DI para eliminar cantidades mínimas de amonio. El
20 disolvente se eliminó al vacío después de secado con MgSO₄ y se obtuvieron 41,43 gramos del bloque degradable sólido, MeGSGMe, rendimiento: 79%. ¹HNMR (CDCl₃, 400 Mz) δ 4,66 (D, 4H); δ 3,77 (S, 6H); δ 2,80 (T, 4H).

2. Síntesis de los polímeros de poliéster según la presente invención

En un reactor a presión de acero inoxidable con una barra de agitación magnética
25 se introduce tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET, 71,19 gramos) y succinato de di(metil-hidroxiacetato) (bloques degradables MeGSGMe, 10,49 gramos) (la fracción molar unitaria de repetición para BHET:MeGSGMe es 7:1) y un 0,01% en peso de Sb₂O₃, se realiza una purga al vacío con N₂ tres veces y se reduce el vacío a aproximadamente 2 mm Hg. El sistema se coloca en un baño de aceite a 275°C
30 durante 5 horas agitando bajo vacío. A continuación se abre la bomba y se añade hielo seco para enfriar rápidamente la masa fundida hasta temperatura ambiente. Se obtuvieron 57,2 gramos de sólidos, es decir el polímero de poliéster de degradación rápida descrito en la presente invención, llamado mPET(MeGSGMe).

La masa del sólido se tritura toscamente en pequeñas piezas y se mide la viscosidad en fenol/1,1,2,2,-tetracloroetano (proporción en peso 60/40 según procedimiento de medición PET estándar de SPI (The Society of Plastic Industry)).

La figura 1 es la medida DSC (aumento de temperatura 10°C/min) para el polímero sintetizado arriba indicado y muestra sus características térmicas. Como se puede ver, la temperatura de transición vítrea del nuevo polímero es de 56°C, la temperatura de fusión es de 216°C, la temperatura de recristalización durante el aumento de la temperatura es de 121°C. La figura 1 muestra que, debido a los bloques degradables estructurados de modo diferente, bloques incorporados en las cadenas principales del polímero, la cristalinidad de los polímeros de poliéster obtenidos en la presente invención se reduce y su temperatura de fusión es mucho más baja que la del PET normal. Además, debido a la incorporación de bloques degradables, los segmentos dúctiles de las cadenas del poliéster son más largos, reduciendo la temperatura de transición vítrea del poliéster según la presente invención por debajo de la del PET normal.

La viscosidad intrínseca del polímero obtenido se mide como 0,57 dl/g en fenol/1,1,2,2,-tetracloroetano (proporción en peso 60:40) en base a métodos estándar de medición de la Society of Plastic Industry (SPI) para PET.

Además, el cálculo basado en la fórmula de B. Gantillon muestra que el grado de polimerización de los poliésteres sintetizados en este ejemplo es igual a $DP_n = 1,19 \times IV - 7 = 1,19 \times (0,57 \times 100) - 7 = 61$, el grado de polimerización para PET normal.

De acuerdo con la norma ASTM D638-97, el módulo Young para el polímero sintetizado en este ejemplo se mide como 910 Mpa, la tensión de tracción es de 57 MPa.

La figura 2 muestra la pérdida de peso de los polímeros de poliéster sintetizados a 100°C, en solución acuosa al 5% de NaOH, mediante agitación durante n horas. De la figura se puede ver que el porcentaje de pérdida de peso del polímero sintetizado en este ejemplo alcanza un 49,78% después de 120 minutos, un 83,84% después de 240 minutos, un 92,24% después de 480 minutos. Esto demuestra además la rápida degradación de los polímeros de poliéster sintetizados según la presente invención bajo determinadas condiciones.

Ejemplo 2

1. Síntesis de un bloque degradable: MeGSGMe

A una solución de ácido succínico (23,62 g, 0,20 mol) y trietilamina (84 ml, 0,6 mol) en cloruro de metileno (50 ml) se añadió por goteo cloroacetato de metilo (65,11 g, 0,6 mol) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Cuando se formó un precipitado blanco se añadió cloruro de metileno (100 ml). Se agitó la solución durante 24 horas, se eliminó la parte sólida por filtración. Se lavó el filtrado con agua para eliminar las aminas residuales, se secó con MgSO_4 anhidro. Se eliminó al vacío el disolvente CH_2Cl_2 y se obtuvieron 47,20 g del bloque degradable sólido MeGSGMe con un rendimiento del 90%. $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 400 Mz) δ 4,66 (D, 4H); δ 3,77 (S, 6H); δ 2,80 (T, 4H).

10 2. Síntesis de bloques no degradables: oligómero PET

Se introdujeron en un reactor a presión, purgado con gas nitrógeno tres veces, tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET, 200 gramos, 0,393 mol) y Sb_2O_3 (0,02 gramos) y se calentaron bajo vacío durante 45 minutos hasta 275°C. Se mantuvo el sistema bajo vacío de 3 mmHG a 275°C durante varios periodos de tiempo (2~7 horas) para obtener diferentes oligómeros de PET de diferentes viscosidades intrínsecas. Los oligómeros de PET obtenidos se midieron en cuanto a la viscosidad intrínseca en una solución mixta fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (proporción en peso 60:40). La figura 4 muestra la correlación de la viscosidad intrínseca del oligómero PET frente al tiempo de polimerización.

20 3. Síntesis de polímeros de poliéster descritos en la presente invención

Los bloques degradables sintetizados en el paso 1 se añadieron a los oligómeros de PET sintetizados en el paso 2 y se continuó la polimerización a 275°C durante 1~3 horas y se terminó al grado determinado de polimerización (viscosidad intrínseca). De acuerdo con este método, pueden sintetizarse polímeros con diferentes proporciones de moles de bloques degradables/bloques no degradables = 1:5, 1:7, 1:9 y así sucesivamente (es decir $t = 5, 7, 9 \dots$ etc.).

La Tabla 1 es el resultado del ensayo de las características mecánicas de los polímeros de este ejemplo de acuerdo con las proporciones de moles 1:5, 1:7, 1:9 bloques degradables/bloques no degradables.

Tabla 1 Resultados de caracterización de varios polímeros

bloques degradables /bloques no degradables	IV (dl/g)	Tg (°C)	Tm (°C)	módulo Young (MPa)	tensión tracción (MPa)
1:5	0,61	54	199	890	57,5
1:7	0,57	56	216	910	57,0
1:9	0,713	63	213	930	57,5

En resumen, los polímeros de poliéster proporcionados en la presente invención no sólo tienen excelentes características de procesamiento mecánico, sino también

5 pueden degradarse rápidamente en un entorno adecuado (como en solución alcalina) y, por tanto, solucionan de modo efectivo los problemas de contaminación medioambiental causada por este tipo de polímeros. Satisfacen la gran demanda de utilización y aseguran especialmente que este tipo de polímeros pueden aplicarse para botellas de bebidas, películas para envolver alimentos, bolsas de

10 compra y otros recipientes para alimentos. Además, el método de preparación según la presente invención es simple, barato y la materia prima puede obtenerse fácil y económicamente. Son adecuados para producción a gran escala y tienen un valor práctico y uso potencial.

Finalmente, los ejemplos arriba dados se utilizan sólo para explicar más en detalle

15 la demostración técnica de la invención y no se pueden interpretar como una limitación del alcance de la invención protegida, cualquier perfeccionamiento y ajuste no esencial basado en el contenido de la invención quedará dentro del alcance de protección de la misma.

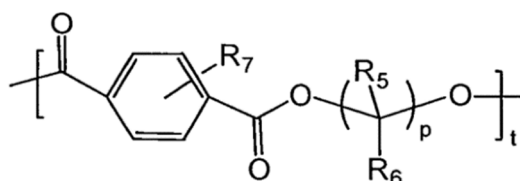
Reivindicaciones

1. Polímeros de poliéster de rápida degradación,



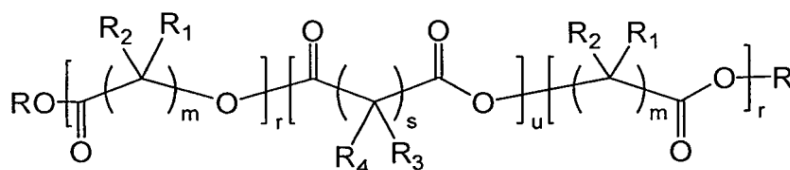
que se obtienen por policondensación de unidades de repetición estructurales
5 que comprenden bloques A no degradables y bloques B degradables, donde:

los bloques A no degradables tienen una estructura de fórmula (I):



(I);

y donde los bloques B degradables tienen una estructura de fórmula (II):

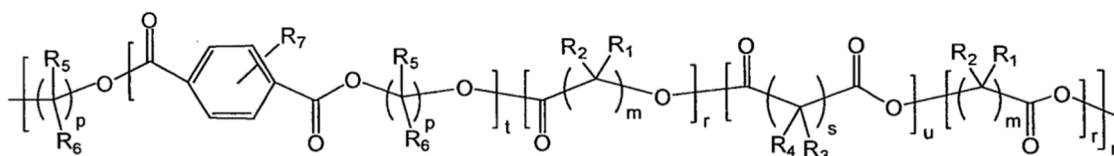


(II);

- 10 resultando en polímeros de poliéster



con una estructura de fórmula (III):



(III);

donde

- 15 R es metilo,
R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 son H,
p=2,

m y s son cualquier entero seleccionado independientemente de 1,2,3,4 ó 5,
t es un número entero mayor que 1, menor que 31,

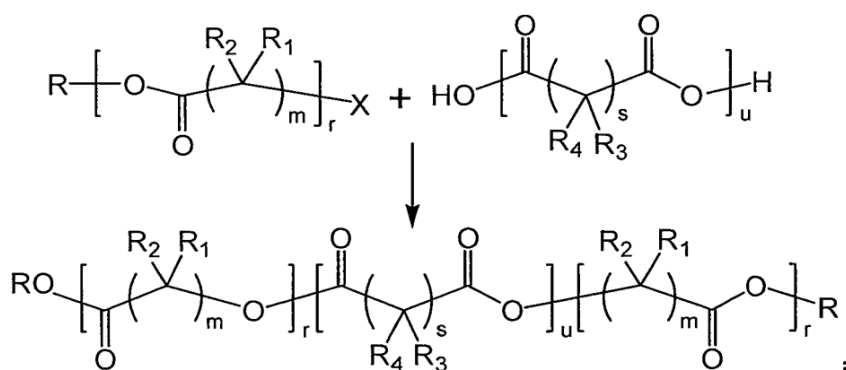
r = 1 ó 2,

u = 1 ó 2,

5 n es un entero mayor que 2.

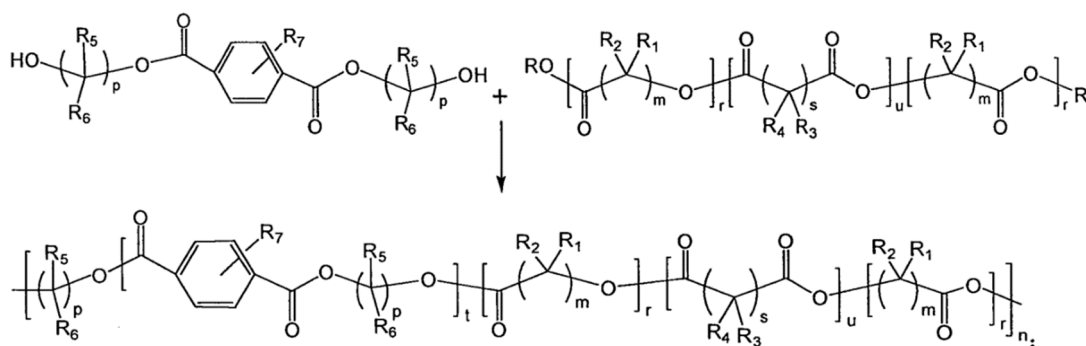
2. Método para preparar un polímero de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende bloques degradables y bloques no degradables, comprendiendo dicho método los pasos de:

a) Síntesis de bloques degradables B



10

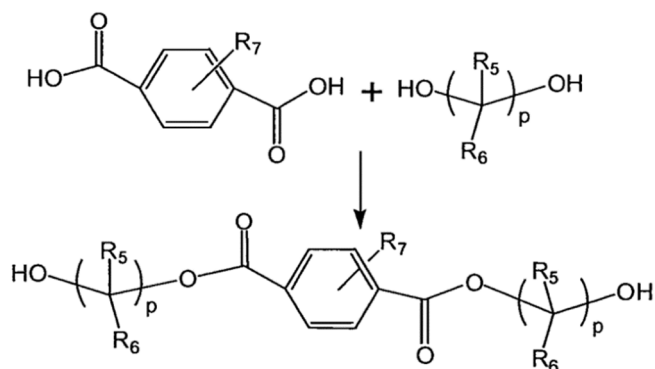
b) Polimerización por policondensación de bloques no degradables con bloques degradables mediante polimerización en solución o polimerización por fusión



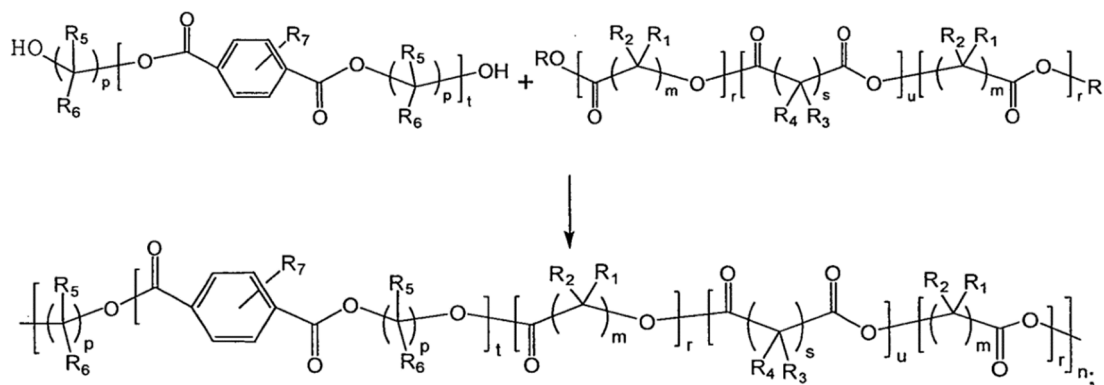
donde la definición de R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y p, m, s, r, u, t, n es la
misma que en la reivindicación 1 y X se selecciona de Cl, Br, I, NH₂ u OH.

15

3. Método para preparar un polímero de acuerdo con la reivindicación 2, donde la síntesis de dicho bloque no degradable A comprende los pasos de:

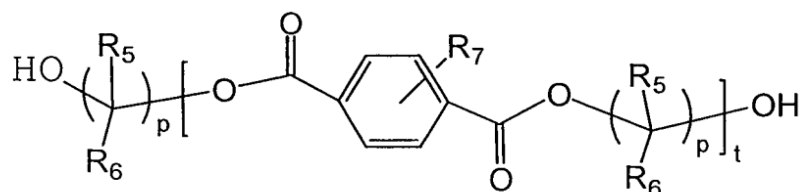


4. Método para preparar dichos polímeros de poliéster de degradación rápida de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el paso de:

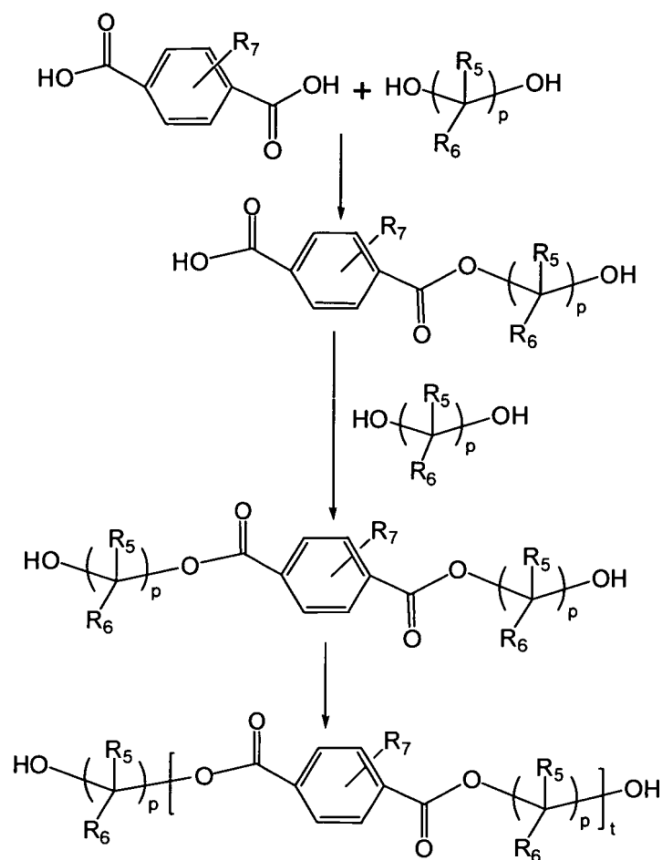


- 5 donde la definición de R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y p, m, s, r, u, t, n es la misma que la definida en la reivindicación 1.

5. Método según la reivindicación 4, donde dicha síntesis de



comprende los pasos:



6. Método para preparar polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 4, donde los bloques no degradables u oligómeros se sintetizan en primer lugar para después añadir los bloques degradables y continuar la polimerización por fusión.
7. Método según la reivindicación 6, donde las condiciones para la polimerización por fusión son: polimerización a 240 ~ 290°C bajo vacío durante 2 ~ 7 horas.
8. Método según las reivindicaciones 2 ó 4, donde los moles de hidroxilo contenidos en los bloques no degradables son mayores que los moles de hidroxilo contenidos en los bloques degradables.
9. Polímeros de poliéster según la reivindicación 1, para su uso en envases para bebidas, láminas para envolver alimentos, bolsas de la compra y otros recipientes de alimentos.

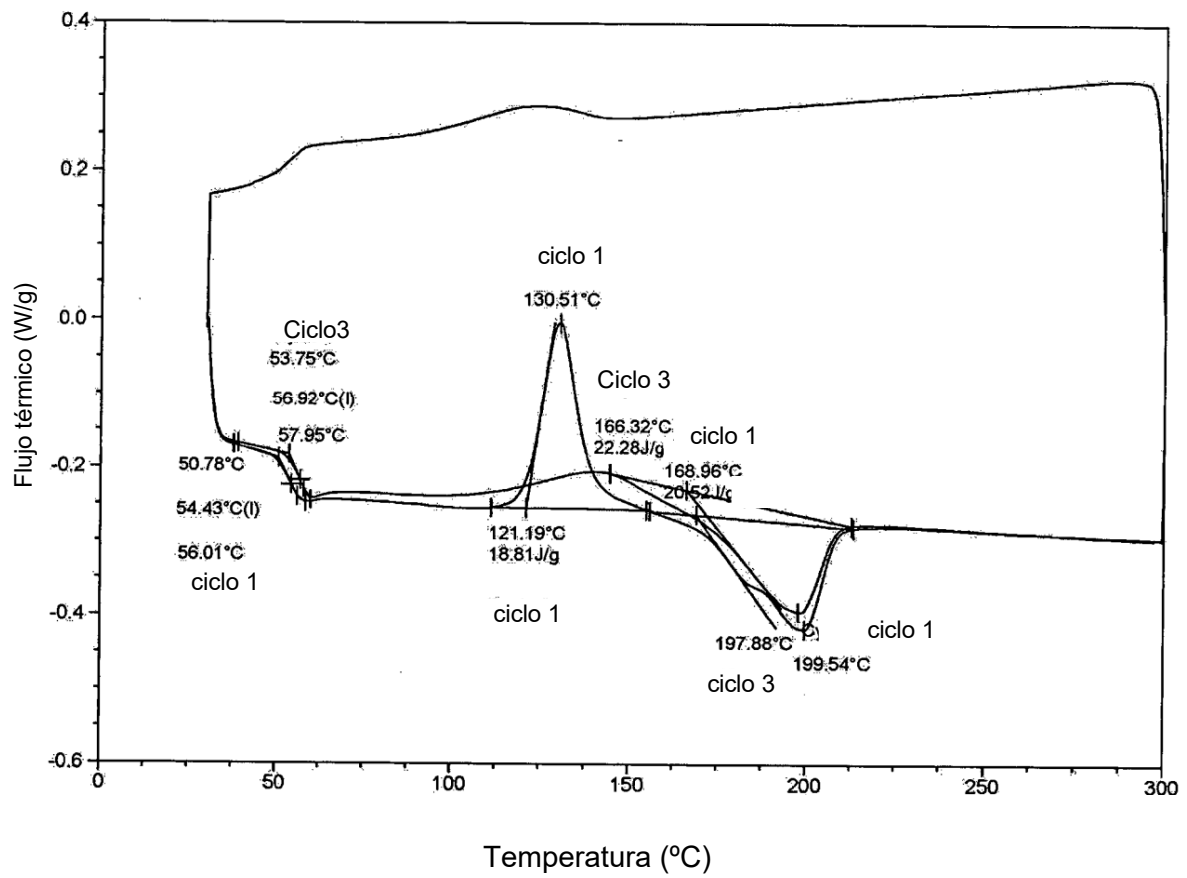


Figura 1

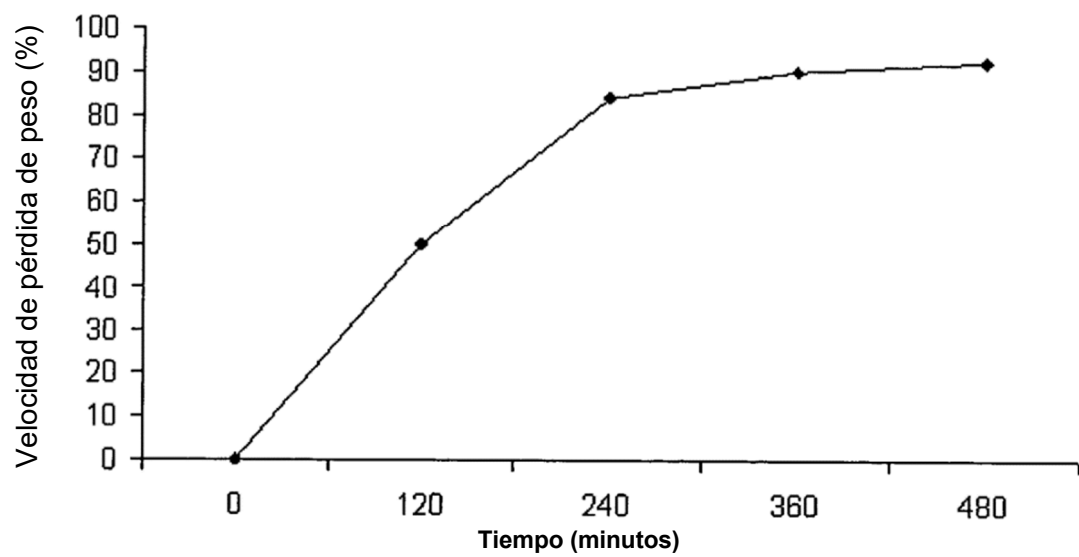


Figura 2

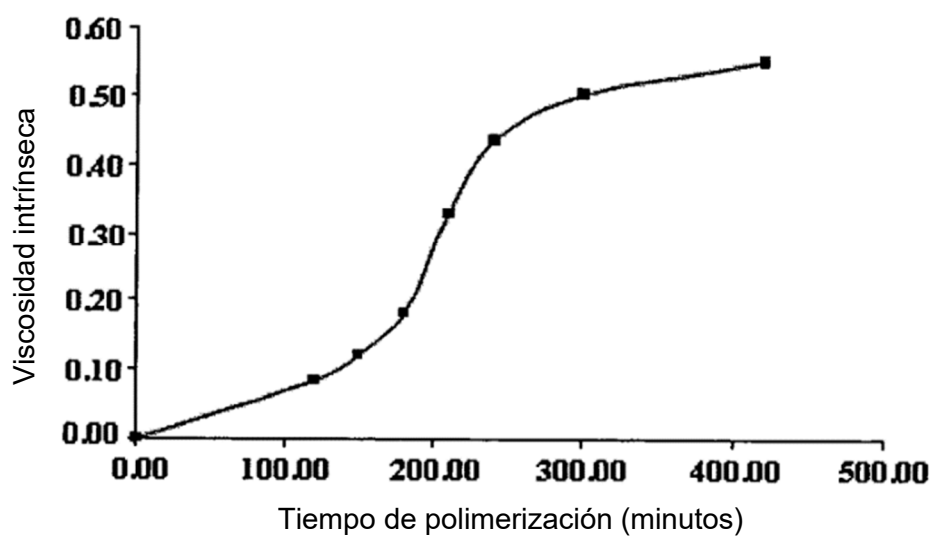


Figura 3