

(11) *Número de Publicação:* **PT 788564 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
D06M016/00 A D06M013/184 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1995.10.27	(73) Titular(es): NOVOZYMES A/S KROGSHOEJVEJ 36 DK-2880 BAGSVAERD DK
(30) Prioridade: 1994.10.28 DK 125794	
(43) Data de publicação do pedido: 1997.08.13	(72) Inventor(es): OLE KIRK HENRIK LUND NIELS MUNK US DK DK
(45) Data e BPI da concessão: 2001.05.16	(74) Mandatário(s): MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA RUA D. JOÃO V, 9, 2º AND.-DTO. 1250 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA O APRESTO QUÍMICO DE POLÍMEROS INSOLÚVEIS

(57) Resumo:

PROCESSO PARA O APRESTO QUÍMICO DE POLÍMEROS INSOLÚVEIS



MEMÓRIA DESCRITIVA

PROCESSO PARA O APRESTO QUÍMICO DE POLÍMEROS INSOLÚVEIS

A presente invenção refere-se a um processo para conseguir um apresto químico de fibras poliméricas insolúveis. Mais concretamente, a invenção refere-se à esterificação enzimática de polímeros insolúveis em que as moléculas orgânicas que contém um resíduo de ácido carboxílico se enlaçam de forma covalente aos polímeros insolúveis como podem ser as fibras celulósicas ou tecidos, essa fibra ou tecido fabricado segundo este método apresentando umas propriedades funcionais aperfeiçoadas como, por exemplo, uma tendência reduzida, a enrugar-se, uma suavidade mais duradoura e melhorada, aparência antiestática, repetência à água, geo-vaporação aperfeiçoada ou resistência às chamas.

ESTADO DA TÉCNICA

Na hora de conseguir um apresto químico em tecidos são conhecidos dois métodos tradicionais de processamento bem destinados a depositar um composto ou composição química sobre o tecido ou bem destinados a conseguir uma reacção química, por exemplo, a reticulação de certos compostos úteis com o tecido.

Alguns exemplos de compostos de depósito são a aplicação de um tratamento com amaciantes que possa melhorar o tacto e a queda dos tecidos, ao mesmo tempo possa também agregar corpo ao tecido, facilitar a aplicação de outros tratamentos e alongar a vida e a utilidade do tecido. Normalmente existem três tipos de amaciantes: o não iônico, o aniônico e o catiônico. Em geral, os grupos de amaciantes aniônicos e não iônicos têm mais utilidade como lubrificantes

que como amaciantes, enquanto que os amaciantes catiônicos provavelmente são os melhores agentes amaciantes disponíveis. Os amaciantes catiônicos dão um toque suave, sedoso e volumoso ao tecido. Os sais amoníacos quaternários, que são afins à maior parte de fibras têxteis devido a sua carga positiva, são o tipo mais comum de amaciante catiônico. Já que a maior parte das fibras desenvolvem uma carga superficial negativa na água, os amaciantes catiônicos são prejudiciais para as fibras.

Mas, nos últimos anos deu-se uma crescente preocupação pelo meio ambiente relacionado ao uso de sais amoníacos quaternários devido tanto à sua pouca biodegradabilidade como à sua relativa alta toxicidade.

Entre os tratamentos reactivos para tecidos, o DMDHEU (Di-metilol-Di-hidroxi-etileno-urea) é o que se emprega mais extensamente para conseguir um tratamento de apresto durável. A uma alta temperatura em presença de um catalisador ácido reage ante os grupos hidroxilares livres e cria reticulações internas nas fibras. A liberação de compostos de formaldeído residuais é um assunto da maior importância devido à toxicidade destes compostos. Um tratamento de apresto durável alternativo livre de formaldeídos faz uso da esterificação com BTCA (ácido 1,2,3,4-Butano-Tetra-Carboxílico) a temperaturas elevadas em ácido ou em presença de catalisadores. O processo com ácido danifica o tecido, enquanto que os catalisadores, por exemplo, os hipofosfitos, é motivo de preocupação ambiental. Em consequência, estes tratamentos livres de formaldeídos apresentam um campo de aplicação limitado.

Com o objectivo de obter as propriedades finais desejáveis, convencionalmente trata-se os papeis ou cartões com um revestimento sintético tais como os polietilenos oxidados, o ácido etileno-acrílico, a resina cetônica, a ureia-formaldeído, formaldeído melamínico, o látex aniônico etc.. Devido às

preocupações pelo meio ambiente, deseja-se substituir os revestimentos baseados em tratamentos petroquímicos com revestimentos baseados em recursos renováveis para criar papel e cartão que sejam por completo CO₂-neutros.

As hidrólises do éster carboxílico (EC 3.1.1), especialmente as lipases e as esterases são bem conhecidas como catalisadores capazes de catalisar a síntese dos ésteres fazendo reagir um álcool ante bem um ácido carboxílico ou bem seu éster derivado solubilizado num dissolvente orgânico com baixa actividade na água. Além disso, estes catalisadores demonstraram ser eficientes para deixar estéril os diferentes carboidratos solubilizado em dissolventes orgânicos. Ainda que a suspensão de enzimas livres tem mostrado certo efeito, têm-se empregado preferivelmente as enzimas imobilizadas devido a que mostram uma estabilidade melhorada nos dissolventes orgânicos e, o que é mais, oferecem benefícios óbvios no que se refere à reutilização do catalisador.

Um exemplo disto poderia ser a esterificação de glucosidos de alquilo simples catalisados por lipases imobilizadas em dissolventes orgânicos com uma baixa actividade na água, tal e como se descreve na US-A-5,191,071.

Recentemente, foram desenvolvidos diferentes métodos para solubilizar os catalisadores enzimáticos em meios orgânicos modificando quimicamente a enzima com polímeros orgânicos como o polietilenoglicol (PEG) (K. Takahashi et al. Biochem. Biophys. Re. Commun. 1984, 121, 261 e T. Yoshimoto et al. Biotech Lett. 1984, 6, 337 e K. Takahashi et al. J. Org. Chem. 1985, 50, 3414) ou completando o catalisador com polímeros orgânico (E. Okahata e K. Ijio, Bull. Chem. Jpn, 1992, 65, 2411). Estes métodos permitem uma reacção entre os substratos orgânicos solubilizado e os catalisadores enzimáticos solúveis.

Como anteriormente descrito, demonstrou-se que tanto as enzimas imobilizadas como as solubilizadas são eficazes para catalisar as reacções da esterificação combinando os diferentes substratos solubilizados (incluindo os carboidratos simples) num dissolvente orgânico adequado com uma baixa actividade na água. Mas, até ao momento não se descreveu nenhuma esterificação de substratos na técnica precedente.

RESUMO DA INVENÇÃO

Surpreendentemente, descobriu-se que as enzimas hidrolíticas como as hidrolases do éster carboxílico (EC 3.1.1), preferivelmente as lipases ou as esterases, são capazes de catalisar a esterificação de substratos poliméricos insolúveis, preferivelmente polímeros como a celulose e a lignocelulose.

Baseado nesta descoberta, hoje em dia é possível levar a cabo um tratamento químico para tecidos, tecidos, fios, etc.. que contenham fibras poliméricas insolúveis, especialmente fibras celulósicas ou lignocelulósicas, mediante um processo enzimático onde um enzima hidrolítica como, por exemplo, uma lipase ou uma esterase, catalisa a formação de enlaces estéricos entre o polímero e um reactivo adequado, ou seja, um doador acíclico que conta preferivelmente uma ou mais funções carboxi.

Em consequência, a presente invenção estabelece um processo para catalisar enzimicamente uma esterificação de fibras poliméricas insolúveis que contém grupos hidroxil livres, onde a fibra polimérica reage ante um ácido carboxílico ou seu éster derivado em presença de um enzima capaz de catalisar a esterificação.

Uma vantagem da esterificação enzimática segundo a invenção radica em que se pode modificar selectivamente as superfícies de materiais porosas, devido a que o acesso ao interior do material está restringido às moléculas enzimáticas grandes. Ao contrário do que acontece em muitos processos convencionais, deste modo pode-se manter uma estrutura básica, por exemplo, de fibras celulósicas, que apresente uma força inerente e umas boas propriedades de resistência química. Além disso, contempla-se que se pode empregar a esterificação da superfície de tecidos para preparar tipos de tecido desconhecidos até ao momento com propriedades funcionais aperfeiçoadas. Por exemplo, contempla-se que a formação do éster catalisado mediante lipase com ácidos gordurosos sendo útil para criar uma repelência à água resistente ao lavado permanente para o algodão ou uma repelência à água para caixas de cartão ou recipientes, baseando-se em materiais renováveis.

O tratamento químico dos tecidos, das fibras e dos fios serve para melhorar as propriedades do produto resultante, normalmente de um tecido, por exemplo, para prendas, tapetes e carpetes. Alguns exemplos deste tipo de propriedades são o apresto permanente, os amaciantes, o geovaporímetro, a repelência à água e a resistência às chamas, a presente invenção estabelece um processo mediante o qual, dependendo do composto químico unido realmente à fibra polimérica através de um enlace estérico, pode-se obter ou aperfeiçoar uma ou mais das propriedades desejadas através de um método fácil, económico e ecológico.

Além disso, o processo segundo a invenção proporciona um apresto durável das fibras poliméricas, ou seja, proporciona uma melhora permanente nas fibras poliméricas, coisa que contrasta com os aprestos de deposição nos quais se deposita um composto químico no polímero e, deste modo, se pode extrair de um modo simples por meios mecânicos ao lavar ou desgastar as prendas ou,

pelo contrário, ao empregar o material polimérico, preferivelmente celulósico ou lignocelulósico.

Em outro aspecto, o processo segundo a invenção refere-se ao tratamento de qualquer material polimérico insolúvel que possua grupos hidroxil livres, ou seja, um material polimérico insolúvel presente em outra forma que não seja em fibra.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Substrato polimérico

Na presente descrição e reivindicações, entende-se que o termo "grupos hidroxil livres que contêm fibras insolúveis em polímeros" refere-se a um material fibroso polimérico que conta com grupos hidroxil capazes de formar enlaces estéricos quando entram em contacto com grupos carboxil, ou seja, ácidos carboxílicos ou seus ésteres derivados.

Preferivelmente, o material fibroso polimérico submetido ao processo segundo a invenção este presente como fibra, uma fibra descontínua como uma fibra SOLVENT-SPUN, um filamento, um fio frio, um fio, ou um tecido que pode estar tecido, não tecido ou tecido o ponto.

Numa forma de realização preferida segundo a invenção, a fibra polimérica é uma fibra polimérica celulósica, ou seja, uma fibra que contém celulose ou derivados de celulose, com preferência, obtidas a partir de algodão, viscosa (raiom), liocel, linho (fio), rami ou qualquer das suas misturas derivadas; e suas misturas derivadas com poliésteres, lã, poliamidas e (poli)acrílicos. Alguns exemplos típicos deste tipo de misturas são viscosa / algodão, viscosa/poliéster, liocel/poliéster, liocel/algodão, algodão/acrílico, algodão/poliéster, algodão/poliéster/acrílico, algodão/poliamida/poliéster.

Em outra forma de realização preferida segundo a invenção o polímero é uma fibra lignocelulósica como, por exemplo, papel ou cartão feito de pastas de papel químicas ou mecânicas derivadas de fibras de plantas ou de madeira.

Noutra forma de realização preferida segundo a invenção, o polímero é um polímero sintético. Preferivelmente, o polímero sintético selecciona-se do grupo consistente em poliésteres, poliamidas, poliacrílicos e seus copolímeros derivados.

Éster do ácido carboxílico

Na presente descrição e reivindicações, entende-se que o término "ácido carboxílico ou seu éster derivado" se refere a qualquer ácido carboxílico ou éster que melhore uma ou mais das propriedades do material polimérico e que seja capaz de formar enlaces estéricos com os grupos hidroxil livres do polímero.

Contempla-se que, por exemplo, para obter uma melhora do apresto com amaciante, ou seja, para melhorar o tacto e a queda do tecido final, para obter uma certa resistência às chamas, para obter uma certa repelência à água e para obter um tratamento mediante resinas ("apresto permanente"), poderia ser conveniente empregar, no processo segundo a presente invenção, um ácido carboxílico ou seu éster derivado com a fórmula geral (I)



onde

R é alquilo C_{1-25} lineal ou ramificado, preferivelmente alquilo C_{3-25} lineal, mais preferivelmente alquilo C_{8-25} lineal, que opcionalmente é substituído por um ou mais carboxi, nitro, cloro, bromo, fluoro, amino, hidroxil, ceto; e

R^1 é hidrogénio, alquilo C_{1-4} ou vinil, preferivelmente metilo, etilo ou vinil.

Para obter um apresto permanente, resultado é vantajoso utilizar um ácido policarboxílico ou seu éster derivado, ou seja, um ácido carboxílico com dois ou mais grupos carboxi capazes de formar enlaces estéricos.

Para obter uma certa resistência às chamas, resultado vantajoso é utilizar um ácido carboxílico alógeno substituído ou seu éster derivado, ou seja, um ácido carboxílico fluorinado, clorurado ou bromado ou seu éster derivado.

Além disso, contempla-se que o processo segundo a invenção resultado útil para tingir, preferivelmente para tingir com uma matéria corante têxtil reactiva a fibra polimérica ou material fazendo reagir a fibra polimérica ou material ante um ácido carboxílico ou seu éster derivado segundo a fórmula geral (I)



onde R compreende um cromóforo e R^1 tem o significado que se lhe deu acima. Normalmente, o cromóforo compreende um ou mais heterociclos, preferivelmente incluído um ou mais átomos nitrogénios, sulfúricos ou de oxigénio. Alguns exemplos de cromóforos úteis são os derivados das acridinas e das fenazinas.

Além disso, contempla-se que o processo segundo a invenção resultado útil para obter luminância, por exemplo, luminância óptica, a partir do material polimérico fazendo reagir o material polimérico ante um ácido carboxílico ou seu éster derivado segundo a fórmula geral (I)



onde R compreende um fluoroforo e R^1 tem o significado que se lhe deu acima. Alguns exemplos de fluoroforos úteis são os derivados dos xantenos.

Além disso, contempla-se que o processo segundo a invenção sendo útil para obter uma certa repelência à água do material polimérico fazendo reagir o material polimérico ante uma cera ou um derivado dessa cera que conta um ou mais grupos carboxi capazes de formar enlaces estéricos.

Outros exemplos de ésteres de ácido carboxílico que se podem empregar de forma vantajosa no processo segundo a presente invenção são os ésteres enólicos. Ao empregar os ésteres enólicos no processo, o processo de reacção química é irreversível e tem como resultado uma acetona ou um produto secundário da reacção aldeída.

O enzima

Na presente descrição e reivindicações, entende-se que os termos "lipase" e "esterase" se referem a hidrolases do éster carboxílico (EC 3.1.1), especialmente um enzima que num ambiente aquático hidrolise os enlaces estéricos presentes bem nas moléculas hidrossolúveis ou bem nas moléculas insolúveis em água (por exemplo, os lípidos de cadeia calço).

Os enzimas adequados para o processo segundo a presente invenção podem-se seleccionar mediante o seguinte método, utilizando a natureza reversível da reacção esterificante, implicando que um enzima que seja capaz de catalisar a formação do éster também poderá ser capaz de catalisar a hidrólise dos enlaces estéricos.

Os ésteres da celulose preparam-se segundo o procedimento do cloruro de ácido piridinico de C.J. Malm et.al, (Ind. and Eng. Chem, Vol. 43, N° 3, março 1951). Os ésteres da celulose incubam-se junto com a preparação enzimática em um gel agar contendo vermelho fenol. Pode-se preparar 1000 ml de gel de agar a partir de 17 g de agarosa tipo 2 medium EEO, Sigma, A-6877, 3 gramas de

NaNO₃, 1 grama de K₂HPO₄, 0,5 gramas de KCl, 1 ml de FeSO₄ ao 1% e 50 ml de uma solução vermelho fenol de 0,4 gramas/litro.

Se o enzima hidrolisa o éster, libera-se o ácido carboxílico e funde-se até converter-se em um gel, mudando a cor de vermelho a amarelo. Deve-se efectuar diversos controles para evitar falsos positivos ou resultados negativos: tanto o éster sem enzima como a enzima sem éster deve dar resultados negativos no ensaio, e a enzima com tributirato de glicerina deveria reagir positivamente e ter como resultado uma mudança de cor.

A lipase é preferivelmente uma lipase microbiana ou de origem animal. Em consequência, a lipase mãe pode-se seleccionar de uma levedura, como as lipases de *Cândida*, pode ser de origem bacteriana, como as lipases de *Pseudomonas*, ou micótico, como as lipases de *Humicola* ou *Rhizomucor*. mais especificamente, consideram-se lipases adequadas a lipase de *Rhizomucor miehei* (por exemplo preparada no modo que aparece na EP-A-238 023), a lipase de *Humicola lanuginosa* preparada, por exemplo, no modo descrito na EP-A-305 216 (disponível em Novo Nordisk baixo o nome comercial Lipolase™), a lipase a ou B de *Candida antártica* ou lipase de *Pseudomonas cepacia*. Outros exemplos de lipases adequadas são as variantes de qualquer das lipases mencionadas anteriormente, por exemplo, no modo que se descreve na WO-A-92/05249 ou na WO-A-93/11254. Alguns exemplos de lipases de origem animal são as lipases extraídas ou, pelo contrário, derivadas de pâncreas suíno ou de porquinho da Índia.

Considera-se preferivelmente útil uma esterase de origem microbiana. Em consequência, a esterase pode ser bem micótica, bem bacteriana ou bem derivada de uma levedura.

Outros enzimas úteis são as lipases ou esterases modificadas quimicamente que se podem obter acoplando um polietilenoglicol (PEG) o resíduos aminoácidos na lipase tal e como se descreve em K. Takahashi et al. 1984, T. Yoshimoto et al., e K. Takahashi et al. 1985; ou completando a lipase com polímeros orgânicos como se descreve em Y. Okahata e K. Ijio.

Outros enzimas úteis são as lipases ou esterases modificadas no modo descrito na WO-A-95/09909, ou seja, enzimas glucosaminadas que apresentam um pI mais alto que o do enzima (mãe) não modificada.

Definição de Unidades Lipásicas (UL)

A actividade lipásica determina-se mediante o seguinte ensaio: prepara-se um substrato para a lipase fazendo emulsionar o tributirato de glicerina (MERCK) utilizando borracha arábica como.

Submete-se o exame à actividade lipásica a um pH 7 utilizando um método de comprovação do pH. A unidade de actividade lipásica (UL) define-se como a quantidade de enzima que se precisa para liberar um micromol (1 M) de ácido gorduroso por minuto.

Condições do processo

Aos expertos na matéria lhes resultará óbvio que o processo se deve levar a cabo sob condições (por exemplo, temperatura, pH, dissolvente) que favoreçam o processo de esterificação sobre a dissociação hidrolítica indesejada dos enlaces estéricos. Em consequência, resultado impossível levar a cabo o processo de esterificação desejado se se emprega água como dissolvente.

O processo da invenção pode-se levar a cabo com a ajuda de um dissolvente adequado. Preferivelmente, o dissolvente é um dissolvente orgânico imiscível

em água. Contempla-se que os dissolventes orgânicos convencionais, exceptuando os álcoois, resultam úteis no processo segundo a invenção. Alguns exemplos de dissolventes úteis são o iso-otano, o n-hexano e o ciclohexano.

Mas, naqueles casos nos que o ácido carboxílico ou o éster a empregar são líquidos sob a temperatura de acordo com o processo, pode-se levar a cabo o processo sem ajuda de dissolventes.

Alternativamente, a reacção pode ter lugar numa micro-emulsão formada agregando um ácido carboxílico ou seu éster derivado a uma mistura de água e um surfactivo adequado. Tipicamente, o surfactivo é um surfactivo não iónico.

O seguinte exemplo não limitativo ilustra a invenção.

EXEMPLO 1

Agregou-se uma amostra de algodão (2 x 2 cm) a uma solução de ácido decanóico (50 mg) em butanona (10 ml). Em continuação, agregou-se a lipase a *Candida antártica* (5 UL/mg, disponível em Novo Nordisk A/S) e removeu-se energeticamente a mistura a 50°C durante 24 horas. Então, enxaguou-se integralmente a amostra em butanona (3 x 10 ml) e deixou-se secar à temperatura ambiente durante 2 horas. Depois, tratou-se a amostra com uma solução aquosa (5 ml) de hidróxido sódico (1 M) a 40°C durante 1 hora. Extraíu-se a amostra e, à continuação, acidificou-se a solução com ácido hidoclorídrico a um pH 2. A extracção desta solução com clorofórmio (5 ml) deu como resultado um extracto que se evaporou ao vazio. A análise por espectroscopia NMR (utilizando um espectrómetro NMR Bruker acp 300 e usando clorofórmio deuterizado como dissolvente) indicava que o extracto continha ácido decanóico.

Tratou-se outra amostra no modo descrito anteriormente, só que não se lhe agregou nenhuma enzima à butanona. A análise NMR não podemos demonstrar a presença de ácido decanóico no extracto de clorofórmio final.

Em consequência, este exemplo mostra que se esterifica com êxito a primeira amostra mediante ácido decanóico em presença da lipase como catalisador.

EXEMPLO 2

Modificação da superfície catalisada com lipase do algodão

Para preparar um tecido esterificado com butirato (C4), secou-se uma amostra de algodão puro de 8 x 8 cm e submergiu-se numa solução de 1 g de vinil de butirato dissolvido em 160 ml de iso-otano. Misturaram-se 200 microlitros de lipase derivada da Lipase a de *Candida antártica* modificada mediante PEG (5 UL/mg) com a solução e incubou-se a dita solução com a amostra durante 4 horas a 60°C mexendo tudo lentamente. Extraíu-se a amostra, deixou-se secar, lavou-se com água desmineralizada e deixou-se secar novamente.

Derivou-se a superfície de outra amostra em um éster de laurato (C12) mediante um tratamento similar, porém em lugar de empregar 1 g de butirato de vinil utilizaram-se 1,5 g de vinil de laurato. Depois da incubação, lavou-se esta mostra com metanol, antes de lavá-la com água desmineralizada e seca-la.

Usou-se uma terceira amostra como referência.

Verificou-se a formação dos enlaces estéricos com uma espectroscopia de infravermelhos transformada mediante um Fouryer fotoacústico, mostrando uns valores máximos de ésteres carbonílicos perto dos 1740 cm⁻¹, salvo na amostra de referência.

Ensaio de propriedades sobre a absorção da água

Submeteram o exame às propriedades sobre a absorção da água das amostras de algodão modificado com um Tensometro (Sigma 70, KSV, Finlândia). Com um ritmo constante de 20 mm/segundo, este aparelho submerge ciclicamente a amostra de 2 mm em água e aumenta-se até alcançar os 5 mm por cima da superfície da água. Em continuação, retorna-se a submergir a amostra e repete-se o ciclo. Anota-se o peso das amostras entre cada uma das vezes que se submerge. Os resultados mostram-se na tabela 1.

Tabela 1

Toma de água g/g	Referencia	Éster celulósico C-4	Éster celulósico C12
0 submersões	0	0	0
2 submersões	0,8	2,6	0,3
4 submersões	1,3	2,7	0,7
6 submersões	1,6	2,7	0,9
8 submersões	1,9	2,7	1,1
10 submersões	2,0	2,7	1,2
12 submersões	2,3	2,7	1,3

Os resultados mostram que os tratamentos de superfície causaram mudanças maiores nas propriedades do tecido de algodão. O algodão C-4 esterificado absorve a água a um ritmo mais elevado que a amostra de referência, enquanto que o algodão C-12 esterificado reduzida sua capacidade para absorver água duas vezes.

Também se levou a cabo um ensaio de impacto: colocaram-se umas gotinhas de 10m-litro de água desmineralizada na superfície de cada amostra. Anotou-se o tempo transcorrido até que as gotinhas desapareceram. Os resultados dos três ensaios repetidos aparecem na tabela 2.

Tabela 2

	segundos	segundos	segundos
Referencia	20	20	20
C-4 esterificado	1	1	2
C-12 esterificado	>3600	>3600	>3600

Os resultados mostram que o algodão C4-esterificado resultou ser muito melhor para absorver a água em comparação com a amostra de referência e, em consequência, resultado particularmente adequada para seu uso, por exemplo, em toalhas. O algodão C-12 esterificado chega a repelir por completo as gotinhas de água e, em consequência, pode ser particularmente útil para seu uso, por exemplo, em roupa desportiva.

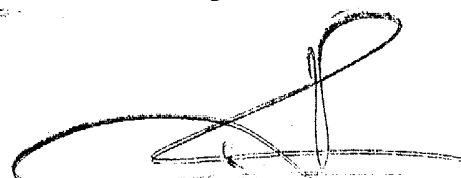
Referências

- K. Takahashi et al.: Biochem. Biophys. Re. Commun. 1984, 121, 261
T. Yoshimoto et al. Biotech Lett. 1984, 6, 337
K. Takahashi et al., J. Org. Chem. 1985, 50, 3414
E. Okahata e K. Ijiro, Bull. Chem. Jpn, 1992, 65, 2411
C.J. Malm et.al, Ind. and Eng. Chem, Vol. 43, No.3, março 1951

Lisboa, 10 de Agosto de 2001.

Pela Requerente

O Agente Oficial



Gonçalo da Cunha Ferreira

Adjunto do Agente Oficial de
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º dt.º - 1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para catalisar enzimaticamente uma esterificação de fibras poliméricas insolúveis caracterizado por conter grupos hidroxil livres, onde as fibras poliméricas reagem ante um ácido carboxílico ou seu éster derivado em presença de um enzima capaz de catalisar a esterificação.
2. Processo segundo a reivindicação 1, caracterizado por as fibras poliméricas estarem presentes em forma de fio, tecido, tecido, pasta para fabricar papel, cartão ou papel.
3. Processo segundo a reivindicação 1 ó 2, caracterizado por o polímero ser um polímero celulósico, preferivelmente um polímero celulósico seleccionado do grupo consistente em algodão, viscosa (rayón), liocel, linho (fio), ramio e qualquer de suas misturas; e suas misturas com poliésteres, lã, poliamidas e (poli)acrílicos.
4. Processo segundo a reivindicação 1 ó 2, caracterizado por o polímero ser um polímero sintético, preferivelmente um polímero sintético seleccionado do grupo consistente em poliésteres, poliamidas e (poli)acrílicos.
5. Processo segundo a reivindicação 1 ó 2, caracterizado por as fibras poliméricas serem fibras poliméricas lignocelulósicas, preferivelmente fibras poliméricas lignocelulósicas obtidas de madeira ou plantas, ainda que se prefira que seja papel ou cartão feito de pastas de papel químicas ou mecânicas de fibras de plantas ou madeira.

6. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-5, caracterizado por o ácido carboxílico ou seu éster derivado apresentar a fórmula geral (I)



onde

R é um alquilo C_{1-25} lineal ou ramificado, preferivelmente alquilo C_{3-25} lineal, ainda que se prefira que seja alquilo C_{8-25} lineal, que é opcionalmente substituído por um ou mais carboxi, nitro, cloro, bromo, fluoro, amino, hidroxí, ceto; e R^1 é hidrogénio, alquilo C_{1-4} ou vinil, preferivelmente metilo, etilo ou vinil.

7. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-5, caracterizado por o ácido carboxílico ou seu éster derivado apresentar a fórmula geral (I)



onde R compreende um cromóforo ou um fluoróforo.

8. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-6, caracterizado por o ácido carboxílico ou seu éster derivado ser uma cera ou um derivado de uma cera.

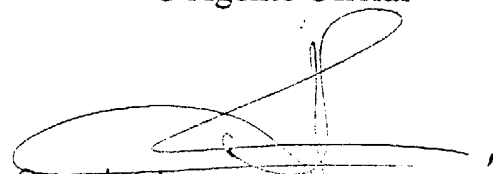
9. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-6, caracterizado por o éster de ácido carboxílico ser um éster enólico, preferivelmente viniléster ou isopropeniléster.

10. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-9, caracterizado por a enzima ser uma lipase, preferivelmente uma lipase microbiana, que opcionalmente é quimicamente modificada.

11. Processo segundo qualquer das reivindicações 1-9, caracterizado por o enzima ser uma esterase.

Lisboa, 10 de Agosto de 2001.

Pela Requerente
O Agente Oficial



Gonçalo da Cunha Ferreira
Adjunto do Agente Oficial de
Propriedade Industrial

R. D. João V, 9-2.º dt.º - 1250 LISBOA