



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 338 704**

⑯ Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 220/62 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **06819748 .2**

⑯ Fecha de presentación : **24.11.2006**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1957550**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

⑮ Título: **Procedimiento para la transesterificación o para la esterificación de cadenas laterales en polímeros.**

⑯ Prioridad: **29.11.2005 DE 10 2005 056 767**

⑯ Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **11.05.2010**

⑯ Inventor/es: **Häring, Dietmar;**
Herrera Taboada, Lidcay;
Hauer, Bernhard;
Friedrich, Thomas y
Göthlich, Alexander

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **11.05.2010**

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 338 704 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

Procedimiento para la transesterificación o para la esterificación de cadenas laterales en polímeros.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la transesterificación o para la esterificación de cadenas laterales en polímeros, a los polímeros como tales que pueden ser obtenidos según este procedimiento así como al empleo de tales polímeros.

10 Los polímeros, que son preparados totalmente o en parte, a partir de acrilatos y/o a partir de metacrilatos, son denominados poli(met)acrilatos, pudiendo ser llevada a cabo la polimerización en caso dado en presencia de uno o de varios monómeros adicionales, que puedan ser polimerizados con los (met)acrilatos. Se conoce un gran número de campos de aplicación de los poli(met)acrilatos, por ejemplo éstos son adecuados como agentes protectores de las fibras en los agentes de lavado, a modo de agentes protectores contra la corrosión o como formadores de complejos. La finalidad de aplicación, para la cual son adecuados en el mejor de los casos los poli(met)acrilatos, depende de 15 que éstos estén copolimerizados, y en caso dado con que monómeros adicionales estén copolimerizados o de que el polímero obtenido sea modificado ulteriormente. Por consiguiente, tienen un gran interés los procedimientos con los cuales puedan llevarse a cabo las modificaciones de los poli(met)acrilatos.

20 Por un lado, existe la posibilidad de introducir grupos funcionales ya sobre la base monómera y polimerizar a continuación los monómeros modificados de este modo para dar el poli(met)acrilato deseado (derivado). De este modo, la publicación EP-A 0 999 229 se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido acrílico y/o de ésteres del ácido metacrílico de polioxialquilenos. En este procedimiento se esterifican o se transesterifican los monómeros correspondientes (ácido acrílico y/o ácido metacrílico o sus ésteres) en presencia de un enzima catalizante, 25 con polioxialquilenos. Como enzimas han sido indicadas, de manera especial, las esterasas, las lipasas y las proteasas así como a modo de ejemplo concreto de realización el producto comercial Novozym 435®. Sin embargo, no se describe la polimerización de estos monómeros en la publicación EP-A 0 999 229. Sin embargo, en tanto en cuanto esta vía de reacción deba ser recorrida, constituye un problema el hecho de que, por un lado, son inestables los monómeros correspondientes según el tipo de modificación y con frecuencia no pueden polimerizarse sin descomposición. Por otro lado, una modificación de los monómeros puede provocar también que el monómero correspondiente únicamente 30 pueda ser copolimerizado con un reducido número de otros monómeros. Por estos motivos se evita una modificación ya en el plano de los monómeros.

35 La publicación EP-A 0 386 507 se refiere, por el contrario, a un procedimiento en el cual se prepara ácido poliacrílico con grupos hidrocarbonados y con grupos polioxialquíleno de cadena larga, por medio de la transesterificación de ésteres del ácido poliacrílico, que se obtienen por polimerización por medio de radicales, en presencia de catalizadores de transesterificación, en sí conocidos, tales como el metilato de sodio, el ácido metanosulfónico o el ácido trifluoracético. El inconveniente de este procedimiento consiste en las elevadas temperaturas comprendidas entre 70 y 160°C, de manera preferente comprendidas entre 110 y 150°C, con lo cual no pueden ser empleados compuestos que sean lábiles a la temperatura.

40 La publicación WO 2004/042069 se refiere a un procedimiento para la obtención de poli(met)acrilatos endurecibles por radiación y/o endurecibles por doble-(curado). En este procedimiento se preparan polímeros por medio de una polimerización de, al menos, un (met)acrilato (componente A) así como de, al menos, un (met)acrilato de hidroxialquilo (componente B). El componente B presenta en la función éster un resto alquilo, que está substituido, a 45 su vez, con hidroxilo. Esta cadena lateral hidroxifuncional (que procede del componente B) se transforma de nuevo en el polímero obtenido por medio de una transesterificación o por medio de una esterificación con (met)acrilato o con ácido (met)acrílico. Esta reacción tiene lugar en presencia de un enzima que catalice la transesterificación o la esterificación, especialmente en presencia de lipasas, de esterasas o de proteasas.

50 En la literatura existen otros ejemplos para la transesterificación o para la esterificación enzimática de los grupos ácidos en polímeros. De este modo, la publicación US-A 2004/0082023 se refiere a un procedimiento en el cual se lleva a cabo la esterificación de un polímero, que presenta al menos un grupo carboxilo, con un alcohol, en presencia de un enzima, preferentemente en presencia de una lipasa. Como ejemplos concretos de realización se describen, entre otras, la esterificación del ácido poli-L-glutárico o bien del ácido DL-poliásprtico con glicerol en presencia 55 del enzima Novozym-435. Por otra parte se describe la reacción del ácido poliacrílico con etilenglicol así como con glicerol. Con respecto a esta reacción debe observarse que la misma conduce únicamente a un grado muy reducido, independientemente de que esté presente o no un enzima. Sin embargo, la publicación US-A 2004/0082023 no divulga el que la presencia de enzimas pueda tener un influjo sobre la modificación de los poli(met)acrilatos. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto por medio de ensayos comparativos, que han sido realizados por parte de la solicitante, que 60 conduce a una conversión aún menor la presencia de enzimas con ocasión de la esterificación de los grupos ácido, que están directamente enlazados sobre la cadena principal del polímero.

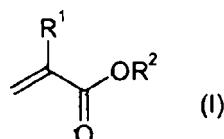
65 Los autores K. Pavel *et al.* Makromol. Chem. 194, 3369-3376 (1993) describen la esterificación de los grupos extremos de carboxilo del ácido metacrílico y de oligómeros con alcohol isopropílico, cuya esterificación está catalizada por medio de una lipasa. Como lipasa es utilizada en este caso una lipasa, que procede de *Candida cylindracea*. De manera alternativa, también puede polimerizarse el monómero empleado (α -(11-metacrilolilaminoundecanoil)- ω -hidroxi-oligo(oxiundecametilencarbonilo) en presencia de estireno o bien de otros copolímeros y el polímero, obtenido de en este caso, puede esterificarse con la misma lipasa. En los polímeros, obtenidos en este caso, tiene lugar la

esterificación en una cadena lateral de la cadena principal del polímero, degradándose en parte como consecuencia de la lipasa presente la cadena lateral, que presenta tanto un enlace de tipo amida así como, también, varios enlaces de tipo éster, es decir que en lugar de una esterificación del polímero se producía una degradación parcial de la unidad monómera en la que estaba basada el polímero. Por consiguiente, el procedimiento descrito por los autores K. Pavel *et al.* tiene el inconveniente de que con el mismo se preparan productos muy heterogéneos.

La publicación de los autores P. Inprakhon *et al.*, *Designed Monomers and Polymers*, (2001), 4, páginas 95-106, describe la transesterificación de oligoacrilatos de metilo con alcohol cinámico catalizada con lipasas, por medio del empleo de una lipasa, que procede de *Rhizomucor*. Sin embargo, la transesterificación discurre únicamente de forma regioselectiva sobre los grupos extremos del oligómero. Sin embargo no son modificados los grupos éster del componente correspondiente al ácido metacrílico, que no se encuentran en el extremo del oligómero sino que se encuentran sobre su cadena principal. Se han descrito resultados análogos en la publicación de los autores T. Lalot *et al.*, *Polymer Bulletin* 26, páginas 55-62 (1991), en la que sólo son transesterificados los grupos extremos de los oligoacrilatos de metilo por alcohol alílico en presencia de lipozimas. Los autores R. Kumar *et al.*, describen en la publicación *Chem. Commun.*, 2004, páginas 862-863, la esterificación de ácidos polietilenglicoldioicos con 4-hidroximetifenol catalizada por medio de un enzima para dar polímeros esterificados en un grupo ácido situado en el extremo.

La tarea, en la que está basada la presente invención, consiste en la puesta a disposición de un procedimiento alternativo para llevar a cabo la modificación de polí(met)acrilatos. De conformidad con la invención, se resuelve esta tarea por medio de un procedimiento para la transesterificación o para la esterificación de las cadenas laterales en polímeros, cuyo procedimiento abarca las siguientes etapas

- a) la obtención de un copolímero, que puede ser obtenido por medio de la polimerización de
 25 aa) al menos un (met)acrilato de la fórmula general (I), como componente A,

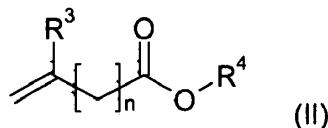


en la que

40 R¹ significa H o CH₃, y

R² significa H o un resto alquilo, que está substituido, en caso dado, con grupos funcionales tales como grupos acrilo, éter, amino, epoxi, halógeno o grupos de ácido sulfónico, y

- 45 ab) al menos un monómero de la fórmula general (II), como componente B,



55 en la que

R³ tiene el mismo significado que R¹,

60 R⁴ tiene el mismo significado que R², y n = 1 hasta 40,

y

- 65 b) la transesterificación o la esterificación del grupo carboxilo, que presenta el resto R⁴, con un alcohol, en presencia de un enzima, que cataliza la transesterificación la esterificación.

En el ámbito de la presente invención se utilizará como abreviatura para “ácido metacrílico o ácido acrílico” la expresión de “ácido (met)acrílico”, de manera correspondiente se emplea como abreviatura para “metacrilato o acrilato” la expresión de “(met)acrilato”. De la misma manera, se cumple para los polímeros preparados a partir de los anteriores, que estos se denominan como “poli(met)acrilatos”. En el ámbito de la presente invención se entenderá por 5 “poli(met)acrilatos” aquellos polímeros o copolímeros, que contengan como componentes monómeros al menos un monómero del grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, acrilato o metacrilato según la definición del componente A. Esto significa que, también, quedan abarcados bajo este concepto los copolímeros, de conformidad con la invención, que pueden ser obtenidos por medio de una polimerización de, por ejemplo, acrilato con, al menos, 10 otro monómero, según el componente B, que no quede abarcado bajo el grupo que ha sido indicado precedentemente (componente A). Un ejemplo de un monómero de este tipo (componente B) es el 10-undecenoato de butilo.

Una ventaja del procedimiento, de conformidad con la invención, reside en que pueden ser preparados o bien pueden ser modificados de manera sencilla los poli(met)acrilatos, en los cuales se introduce otro componente monómero además del componente A con el componente B, cuyo grupo carboxilo no está enlazado en la posición α sobre el 15 enlace de tipo olefínico. Por consiguiente, el grupo carboxilo no está directamente enlazado sobre la cadena principal del polímero. Este componente monómero B puede ser modificado en el polímero de manera sencilla con un alcohol, de tal modo que tiene lugar de manera selectiva con un elevado grado de conversión una transesterificación o una 20 esterificación del polímero (que ha sido obtenido en la etapa a) del procedimiento de conformidad con la invención). En contra de lo que ocurre en los procedimientos, que han sido descritos en el estado de la técnica, no solamente tiene lugar una modificación de los grupos extremos del polímero, sino que tiene lugar, de manera especial, una modificación de las cadenas laterales del polímero, en las cuales está enlazado el grupo carboxilo, a través de un espaciador de tipo alquilo, sobre la cadena principal del polímero. En este caso es especialmente ventajoso que por medio de la incorporación del espaciador de tipo alquilo pueden ser transesterificados o pueden ser esterificados de manera selectiva 25 los grupos carboxilo que procede del componente B con grandes conversiones.

25 Otra ventaja del procedimiento, de conformidad con la invención, especialmente frente al procedimiento descrito en la publicación de los autores K. Pavel *et al.*, debe ser considerada por el hecho de que en las cadenas laterales no tiene lugar ningún tipo de degradación. El procedimiento, de conformidad con la invención, posibilita por el contrario una modificación estable de las cadenas laterales. Así mismo, es ventajoso que el procedimiento, de conformidad con 30 la invención, tiene lugar en tiempos de reacción cortos comprendidos entre 2 y 48 horas.

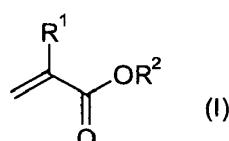
Puesto que es variable el alcohol, que es empleado en la etapa b) del procedimiento de conformidad con la invención, pueden introducirse, de este modo, también otros grupos funcionales en el polímero, que es preparado en la etapa a), con lo cual es posible una modificación repetida del polímero, preparado en la etapa b).

35 Por medio del procedimiento, de conformidad con la invención, pueden hacerse accesibles por consiguiente poli (met)acrilatos novedosos, modificados con alcoholes.

40 Etapa a)

La etapa a) abarca la obtención de un copolímero que puede ser obtenido por medio de la polimerización de, al menos, un componente A, de, al menos, un componente B y, en caso dado, de uno o varios componentes C. El componente A es (al menos) un (met)acrilato de la fórmula general (I),

45



55 en la que

R¹ significa H o CH₃, y

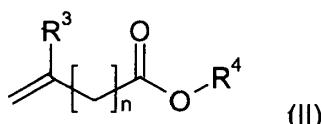
60 R² significa H o un resto alquilo, que en caso dado está substituido con grupos funcionales tales como grupos acrilo, éter, amino, epoxi, halógeno o grupos de ácido sulfónico.

De manera preferente, en la etapa a) es empleado un monómero de la fórmula general (I) como componente A. El componente A es, de manera preferente, un acrilato de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o un metacrilato de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, el ácido metacrílico o el ácido acrílico. De manera especialmente preferente, el componente A es el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo o el acrilato de butilo.

ES 2 338 704 T3

Como componente B es empleado en la etapa a) del procedimiento, de conformidad con la invención, (al menos) un monómero de la fórmula general (II),

5



10 en la que

- 15 R^3 tiene el mismo significado que R^1 ,
- 20 R^4 tiene el mismo significado que R^2 , y $n = 1$ hasta 40.

De manera preferente, en la etapa a) es empleado un monómero de la fórmula general (II). Como componente B son preferentes aquellos monómeros en los cuales $R^3 = H$ o CH_3 , $n = 2$ hasta 8 y $R^4 =$ alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Como componente B son especialmente preferentes aquellos monómeros en los cuales $R^3 = H$, $n = 2$ hasta 8 y $R^4 =$ alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera especial el 10-undecenoato de butilo o el 4-pentenoato de etilo.

En la etapa a) puede copolimerizarse, en caso dado, a título de componente C (al menos) otro monómero con los componentes A y B. Como componente C son adecuados, en principio, todos aquellos monómeros que puedan ser copolimerizados con los monómeros de las fórmulas generales (I) y (II). En tanto en cuanto esté presente el componente C, se copolimerizará, de manera preferente, otro monómero a título de componente C. De manera preferente, a título de componente C, es empleado un monómero elegido entre el grupo constituido por el estireno, el acrilonitrilo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotónico y las amidas de los ácidos que han sido citados. De manera especialmente preferente, el componente C se elige entre el estireno, el acrilonitrilo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno.

En tanto en cuanto no se diga otra cosa, el concepto de resto alquilo significa, por ejemplo para los sustituyentes R^2 o R^4 , un resto alquilo con 1 hasta 30 átomos de carbono, que puede ser tanto lineal como, también, ramificado así como cíclico. Los restos alquilo, que presenten tanto un componente cíclico así como, también, un componente lineal, quedan abarcados por esta definición. De manera preferente, se trata de un resto alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, de una manera más preferente se trata de un resto alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, de manera especialmente preferente se trata de un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. En caso dado, los restos alquilo pueden estar substituidos una o varias veces con grupos funcionales tales como con grupos acrilo, éter, amino, epoxi, halógeno o con grupos de ácido sulfónico. Ejemplos de los restos alquilo son: el metil-, el etil-, el n-propil-, el isopropil-, el n-butil-, el iso-butil-, el 2-ethylhexil-, el terc.-butil-, el ciclohexil-, el terc.-butilciclohexil-, el isobornil- o el trimetil-ciclohexilo.

45 En una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, se emplean en la etapa a)

- 50 • desde un 10 hasta un 90% en peso, de manera preferente desde un 20 hasta un 80% en peso, de manera especialmente preferente desde un 40 hasta un 70% en peso del componente A, y
- 55 • desde un 10 hasta un 90% en peso, de manera preferente desde un 20 hasta un 70% en peso, de manera especialmente preferente desde un 30 hasta un 60% en peso del componente B, y
- desde 0 hasta un 50% en peso, de manera preferente desde 0 hasta un 40% en peso, de manera especialmente preferente desde 0 hasta un 25% en peso del componente C.

Los poli(met)acrilatos, preparados en la etapa a), que presenten grupos carboxilo en la cadena lateral, pueden prepararse también según diversos procedimientos, conocidos por el técnico en la materia. En este caso es preferente la obtención con ayuda de una polimerización por medio de radicales.

60 La polimerización se lleva a cabo, en general, por medio de una polimerización en emulsión, en solución o en substancia, siendo preferente la polimerización en solución.

En una forma de realización se preparan los poli(met)acrilatos, que presentan grupos carboxilo en las cadenas laterales, de conformidad con la etapa a) por medio de una polimerización en emulsión. En el caso de la polimerización por emulsión se hacen reaccionar entre sí los componentes A, B así como, en caso dado, C en presencia de agua, de emulsionantes, de iniciadores y, en caso dado, en presencia de reguladores.

Como emulsionantes son empleadas, en general, los emulsionantes aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros, siendo preferentes los emulsionantes aniónicos o no iónicos. Los emulsionantes aniónicos adecuados son las sales de sodio, de potasio o de amonio de los ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y de los ácidos sulfónicos, los alquilsulfatos de alquilo con 12 hasta 16 átomos de carbono, los alcoholes alifáticos de cadena larga oxetilados y sulfatados o sulfonados o los alquilfenoles y los ésteres de los ácidos sulfodicarboxílicos. Los emulsionantes no iónicos adecuados son los alcoholes grasos oxetilados y los alquilfenoles, pudiendo estar comprendidas las unidades de óxido de etileno entre 2 y 50 mol/mol. Los emulsionantes catiónicos adecuados son los compuestos de amonio, de fosfonio y de sulfonio, que contienen como parte hidrófuga de la molécula al menos una cadena hidrocarbonada alifática larga. De igual modo, es posible emplear una combinación de los diversos emulsionantes, por ejemplo de emulsionantes iónicos y de emulsionantes no iónicos.

El agua empleada es, de manera preferente, agua destilada o agua desalinizada, puesto que las sales pueden perjudicar la estabilidad de la emulsión. En general se lleva a cabo el procedimiento de polimerización bajo nitrógeno, puesto que el oxígeno inhibe la polimerización.

El peso molecular de los poli(met)acrilatos, que son preparados en la etapa a), puede reducirse por medio de la adición de reguladores. Los reguladores adecuados son, por ejemplo, los compuestos halogenados tales como el tetracloruro de carbono, el tetrabromuro de carbono, el bromal, el bromuro de bencilo y el triclorobromometano o los mercaptanos tales como el butilmercaptano o el dodecilmercaptano o el producto Rongalit® C.

Como iniciadores son adecuados, en general, todos los iniciadores conocidos por el técnico en la materia para la polimerización de (met)acrilatos. En general son empleados compuestos peroxy solubles en agua tales como los persulfatos alcalinos o el persulfato de amonio, el peróxido de hidrógeno o el peroxy-etylhexanoato de terc.-butilo. Por otra parte son adecuados los sistemas Redox tales como H_2O_2 -ácido ascórbico, H_2O_2 -Fe(II)/Fe(III), H_2O_2 -Ce(IV), persulfitos-Fe, metabisulfitos-Fe o hidroperóxidos-sales metálicas. Los iniciadores son empleados, en general, en una cantidad comprendida entre un 0,05 y un 8% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 2% en peso, referido a la cantidad de los monómeros empleados.

En caso dado puede desactivarse después de la polimerización el iniciador que está presente todavía después de la polimerización para impedir una posible polimerización de los poli(met)acrilatos, preparados en la etapa b) de conformidad con la invención. La desactivación se lleva a cabo, en general, por medio de la adición de un agente reductor, por ejemplo el ácido ascórbico.

La polimerización se lleva a cabo, en general, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 120°C, de manera preferente comprendido entre 40 y 110°C, de manera especialmente preferente comprendido entre 50 y 90°C. La polimerización se lleva a cabo, en general, a una presión comprendida entre 1 y 20, de manera preferente entre 1 y 15 bares, de manera especialmente preferente comprendida entre 1 y 5 bares.

Los emulsionantes son empleados, en general, en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 15% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,5 y un 10% en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,5 y un 5% en peso, referido a la cantidad de los componentes empleados A, B y, en caso dado, C.

El diámetro de las partículas de los poli(met)acrilatos, obtenidos después de la polimerización, está comprendido, en general, entre 20 y 1.000 nm, de manera preferente está comprendido entre 20 y 500 nm, de manera especialmente preferente está comprendido entre 50 y 400 nm, determinado por medio de la difracción de la luz.

El valor del pH en la polimerización por emulsión está comprendido, en general, entre 1 y 6, de manera preferente está comprendido entre 2 y 6. Los índices de hidroxilo están comprendidos, en general, desde al menos 20 hasta 180, de manera preferente desde al menos 40 hasta 120. El contenido en materia sólida de las dispersiones está comprendido, en general, entre 10 y 50, de manera preferente entre 20 y 40 y la temperatura de transición vítreo de los polímeros obtenidos está comprendida, en general, entre -40 y +80°C.

En otra forma preferente de realización, los poli(met)acrilatos, que presentan grupos carboxilo en las cadenas laterales, se preparan, de conformidad con la etapa a), por medio de una polimerización en solución. En el caso de la polimerización en solución se hacen reaccionar entre sí los componentes A, B así como, en caso dado, C, en presencia de disolventes, de iniciadores y, en caso dado, de reguladores.

Tales procedimientos de polimerización en solución son conocidos. Éstos tienen lugar, de manera usual, en disolventes orgánicos inertes, en los cuales sean solubles los polímeros formados y en los que puedan presentarse frecuentemente en cantidades situadas por encima de un 10% en peso una vez concluida la polimerización. Las reacciones tienen lugar en este caso, de manera usual, en presencia de iniciadores de la polimerización formadores de radicales. Por otra parte pueden ser empleados agentes para la transferencia de las cadenas.

Por otra parte, pueden ser empleados coloides protectores. Éstos pueden ser empleados, por ejemplo, en una proporción situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 4% en peso, referido a los monómeros que son empleados en la polimerización. Si, a título de coloides protectores, son empleados polímeros de alquilviniléteres con 1 hasta 12 átomos de carbono, éstos tendrán preferentemente un valor K comprendido entre 10 y 200 (medido según H. Fikentscher en ciclohexanona a una concentración de polimerización de un 1% en peso y a 25°C).

Como disolventes orgánicos son empleados, de manera típica, los disolventes orgánicos inertes, tales como los que son conocidos en el estado de la técnica para llevar a cabo la obtención de los compuestos que han sido citados precedentemente.

- 5 A título de ejemplo, son utilizados los disolventes aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el o-xileno, el m-xileno, el p-xileno, el etilbenceno, el cumol así como mezclas de los disolventes aromáticos citados, en una relación adecuada. En la práctica son significativas, de manera especial, las mezclas de hidrocarburos aromáticos que son usuales en la industria, por ejemplo mezclas de xilenos.
- 10 Son preferentes aquellos disolventes, que no sean perjudiciales para una reacción enzimática de conformidad con la etapa b) de tal manera, que no se requiera la eliminación del disolvente como paso previo a la realización de la etapa b). Los disolventes más preferentes son elegidos entre el tolueno, el ciclohexano, el 1,3-dioxano, el metil-iso-butiléter, los líquidos iónicos, el terc.-butanol, la metilisobutilcetona, la acetona, el xileno, la N-metilpirrolidona, la metiletilcetona, la metilpropilcetona, la metilamilcetona y la naftadisolvente. De manera preferente se elegirá el disolvente de tal manera, que coincida aproximadamente con la polaridad del polímero que debe ser preparado (en la etapa a)).

15 La copolimerización de los monómeros A y B así como, en caso dado, otros monómeros, se lleva a cabo de manera típica en presencia de iniciadores de la polimerización formadores de radicales. Los iniciadores, que son adecuados para la obtención, son conocidos, por ejemplo, por la publicación EP-B 0 106 991. Estos iniciadores son empleados, de manera típica, en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 20, de manera preferente comprendidas entre un 0,05 y un 10% en peso, referido a los monómeros, que son empleados en la polimerización. La copolimerización puede llevarse a cabo así mismo bajo la acción de irradiación ultravioleta, en caso dado en presencia de iniciadores UV. Tales iniciadores son, por ejemplo, compuestos tales como la benzoína y el éter de benzoína, la α -metilbenzoína o la α -fenilbenzoína. Así mismo pueden ser empleados los denominados sensibilizadores de tipo triplete, tales como los bencildicetales. Como fuentes de irradiación UV sirven, por ejemplo, además de las lámparas UV ricas en energía, tales como las lámparas de arco de carbón, las lámparas de vapor de mercurio o las lámparas xenón, también las fuentes de luz pobres en UV, tales como los tubos fluorescente con una elevada proporción de azul.

20 Los iniciadores, que son especialmente adecuados para la polimerización en solución, son los peróxidos tales como los peróxidos de dialquilo, por ejemplo el peróxido de di-terc.-butilo y el peróxido de di-terc.-amilo, los peroxyésteres tales como el peroxy-2-ethylhexanoato de terc.-butilo y el peroxy-2-ethylhexanoato de terc.-amilo, los peróxidos de diacilo tales como el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo y el peróxido de decanodiol, los percarbonatos tales como el peroxyisopropilcarbonato de terc.-butilo, el peroxidicarbonato de di-2-ethylhexilo, los peracetales y los peróxidos de cetona, así como los iniciadores azoicos tales como el 2,2'-azobis-(2,4-dimetil-pentanotriptilo), el 2,2'-azobis-(2-metilpropanotriptilo), el 2,2'-azobis-(2-metilbutanotriptilo), el 1,1'-azobis-(ciclohexanocarbonotriptilo), el 2,2'-azobis-(2,4,4-trimetilpentano), el 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitriptilo y el 2,2'-azobis-(isobutironitriptilo) [AIBN], que puede ser adquirido en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Porofor N.

25 30 Cuando los copolímeros deban presentar un bajo valor K, la copolimerización se llevará a cabo de manera conveniente en presencia de reguladores. Los reguladores adecuados son, por ejemplo, los compuestos mercapto, tales como el mercaptoetanol, el mercaptopropanol, el mercaptobutanol, el ácido mercaptoacético, el ácido mercaptopropiónico, el butilmercaptano y el dodecilmercaptano. Como reguladores son adecuados, así mismo, los compuestos alílicos, tal como el alcohol alílico, los aldehídos, tales como el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído, el n-butiraldehído y el isobutiraldehído, el ácido fórmico, el formiato de amonio, el ácido propiónico y los butanoles. Cuando la copolimerización se lleve a cabo en presencia de reguladores, será necesario, por regla general, entre un 0,05 y un 20% en peso de los mismos, referido a los monómeros, que son empleados en la polimerización.

35 40 Los coloides protectores adecuados son los polialquilviniléteres con 1 hasta 12 átomos de carbono en el resto alquilo. Los valores K de los polialquilviniléteres están comprendidos de manera típica entre 10 y 200, de manera preferente entre 20 y 100 (medido en solución al 1% en ciclohexanona a 25°C).

45 50 Los polialquilviniléteres adecuados son, por ejemplo, el polimetilviniléter, el polietilviniléter, el polipropilviniléter, el poliisopropilviniléter, el polibutilviniléter, el poliisobutilviniléter y el polihidroxibutilviniléter así como las mezclas de los polialquilviniléteres que han sido citados. De manera preferente, a título de coloide protector es empleado el polietilviniléter. La cantidad aportada de coloide protector está comprendida, de manera usual, entre un 0,05 y un 4, de manera preferente entre un 0,1 y un 2% en peso, referido a los monómeros que son empleados respectivamente en la polimerización.

55 60 De manera usual, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 30°C y 200°C, de manera preferente comprendidas entre 50°C y 160°C. Las temperaturas bajas de polimerización son empleadas para la obtención de copolímeros poco reticulados y de elevado peso molecular, mientras que las elevadas temperaturas de polimerización son elegidas para la obtención de polímeros con valores K bajos. Los pesos moleculares dependen, por otra parte, también de la cantidad de los respectivos iniciadores de polimerización empleados. La copolimerización puede llevarse a cabo a presión normal, a presión reducida así como, en caso dado, bajo presión elevada, por ejemplo a presiones comprendidas entre 1 y 200 bares, de manera preferente la copolimerización se lleva a cabo a la presión normal.

Con objeto de preparar copolímeros poco reticulados y de peso molecular especialmente elevado, se disponen inicialmente en el reactor el disolvente orgánico, el coloide protector, en caso dado presente, y los monómeros y se lleva a cabo la polimerización en corriente de nitrógeno a la temperatura deseada para la polimerización por medio de un aporte del iniciador lento, continuo y en porciones. El iniciador se dosifica en este caso de tal manera, que el calor de la reacción formado pueda ser disipado de forma controlada. El polímero puede presentarse como suspensión en forma de partículas de grano fino y puede aislarse como polvo por medio de un secado o puede permanecer en solución (polimerización por precipitación o polimerización en solución).

Con objeto de preparar copolímeros de peso molecular medio y de bajo peso molecular, se disponen inicialmente en el reactor el disolvente, el coloide protector, en caso dado presente, y el monómero según el componente B, se calientan en corriente de nitrógeno hasta la temperatura deseada para la polimerización y, a continuación, se dosifican el monómero según el componente A así como, en caso dado, el monómero según el componente C durante un período de tiempo prolongado, de manera preferente entre 2 y 8 horas, de manera continua o en porciones. Una vez concluida la copolimerización puede separarse el polímero del disolvente orgánico.

Los poli(met)acrilatos, que son obtenidos en la etapa a), presentan, en general, un peso molecular medio comprendido entre 1.000 y 1.000.000, de manera preferente comprendido entre 5.000 y 500.000, de manera especialmente preferente comprendido entre 10.000 y 200.000. El peso molecular medio se determinó con ayuda de la cromatografía de permeación de gel (GPC). En este caso se trata del peso molecular promedio en peso (M_w).

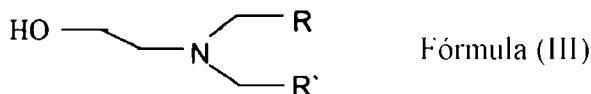
La obtención de los poli(met)acrilatos en la etapa a) es posible por medio de una forma de proceder en un solo recipiente o según una forma de proceder por tandas, según los procedimientos de alimentación y según una forma de proceder en continuo. La realización de las citadas formas de proceder es conocida por el técnico en la materia.

El poli(met)acrilato, que se obtiene en la etapa a), que presenta grupos carboxilo en las cadenas laterales, puede ser aislado según los métodos conocidos por el técnico en la materia. Se ha descrito, por ejemplo, en la publicación EP-A 0 029 637 una forma de realización.

30 Etapa b)

Los copolímeros, que son preparados en la etapa a), se someten a continuación, en la etapa b), a una transesterificación o a una esterificación con un alcohol en presencia de un enzima que catalice la transesterificación o la esterificación. En este caso, son transesterificados o son esterificados de manera preponderante, los grupos carboxilo que presenta el resto R^4 . Por el contrario, los grupos carboxilo, que procede del componente A, no son transesterificados o no son esterificados o únicamente lo son en una ligera proporción. La etapa b) puede llevarse a cabo en caso dado en presencia de un estabilizante.

Como alcoholes son adecuados, en principio, todos los alcoholes, de manera preferente es empleado un alcohol, sin embargo pueden ser empleados en caso dado dos o varios alcoholes en forma de una mezcla. De manera preferente, el alcohol se elige entre los azúcares, los tioalcoholes, los aminoalcoholes, los alcoholes saturados, los alcoholes alifáticos saturados o los polioles. Ejemplos de azúcares son la glucosa, la sacarosa, la sorbita o el metilglucósido. Como tioalcoholes son adecuados, en principio, todos aquellos compuestos que presenten tanto un substituyente hidroxi así como, también, un substituyente mercapto. Los tioalcoholes preferentes tienen la fórmula química: HO-(alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono)-SH, de manera especial el mercaptoetanol. Como aminoalcoholes son adecuados, en principio, todos aquellos compuestos que presenten un substituyente hidroxi y un substituyente amino. Como substituyentes amino entran en consideración, de manera especial, $-NH_2$, $-NH$ (alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono) y $-N$ (alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono)₂, pudiendo estar a su vez al menos monosustituidos, en caso dado, los substituyentes amino, por ejemplo con uno o con varios substituyentes del grupo formado por $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-CH_2COOH$ y $-CH_2N(CH_2COOH)_2$. Los aminoalcoholes preferentes son aquellos compuestos de la fórmula general (III),



en la que significan

- 60 1. $R = R' = COOH$, SO_3H , PO_3H_2 o H o
2. $R = CH_2COOH$, $R' = CH_2N(CH_2COOH)_2$.

65 Los aminoalcoholes especialmente preferentes son el aminoetanol y el dimetilaminoetanol. Como alcoholes insaturados son adecuados, por ejemplo, el alcohol propargílico así como el alcohol alílico, en principio son adecuados así mismo los alcoholes aromáticos tal como el fenol. Los alcoholes alifáticos adecuados son aquellos compuestos que presenten una cadena alquilo con 1 hasta 30 átomos de carbono así como un substituyente hidroxilo. En este caso, son

ES 2 338 704 T3

preferentes los alcoholes alquílicos con 8 hasta 18 átomos de carbono, de manera especial el alcohol laurílico. Como polioles son adecuados, en principio, todos aquellos compuestos que presenten, al menos, dos substituyentes hidroxi. En el ámbito del compuesto presente se entenderá por el concepto de polioles también aquellos compuestos que están definidos en la publicación EP-A 386 507, es decir aquellos compuestos que contengan fragmentos $(CH_2-CH_2-O)_n$.

5 Los polioles preferentes son el butanodiol, el etilenglicol o el glicerol.

En una forma de realización de la presente invención son empleados en la etapa b), a título de alcoholes, azúcares, tioalcoholes, aminoalcoholes o polioles.

10 En una forma preferente de realización de la presente invención, son empleados en la etapa b) tioalcoholes o aminoalcoholes. Como alcoholes en la etapa b) son empleados de una manera especialmente preferente el mercaptoetanol, el dimetilaminoalcohol o el alcohol laurílico.

15 En otra forma de realización de la presente invención son empleados en la etapa b) alcoholes alifáticos saturados, de manera preferente alcoholes alquílicos con 8 hasta 30 átomos de carbono.

En esta otra forma de realización de la presente invención, son empleados en la etapa b), de manera preferente, alcoholes alquílicos con 8 hasta 18 átomos de carbono, de manera especialmente preferente se emplea el alcohol laurílico.

20 En otra forma preferente de realización de la presente invención son empleados en la etapa b) alcoholes, que presenten además de un substituyente hidroxi, al menos otro grupo funcional. De manera preferente, este grupo funcional es un grupo tio, amino o es otro grupo hidroxi.

25 Como enzimas, catalizadoras de la transesterificación o de la esterificación, son empleadas, de manera preferente, hidrolasas. Las hidrolasas son, en el sentido de la presente invención, enzimas, que disocian por vía hidrolítica productos en una reacción reversible. La reacción catalizada por las hidrolasas es clasificada también por medio del número EC (número de la comisión de enzimas -enzyme commission number-) EC 3.X.X.X. Las hidrolasas adecuadas son conocidas por el técnico en la materia, por ejemplo las amidas, las amilas, las carboxipeptidasas, la quimotripsina, las desoxirribonucleasas, las esterasas, las glicosidasas, las hemicelulosas, las lactasas, las peptidasas, la tripsina, las ureasas, las lipasas o las proteasas. Los enzimas, que catalizan la transesterificación o la esterificación, tales como las hidrolasas, que han sido citadas precedentemente, y que son adecuadas de una manera especialmente buena para ser empleadas en el procedimiento de conformidad con la invención, pueden ser identificadas por medio de un cribado enzimático, tal como se describe en el ejemplo 1. Las hidrolasas adecuadas se transforman en el procedimiento de cribado según el ejemplo 1 en una proporción mayor que el 0%, de manera preferente mayor que el 10%, mayor que el 20%, mayor que el 30%, mayor que el 40%, mayor que el 50% o mayor que el 60% sobre un substrato.

40 De manera especial, las hidrolasas pueden ser elegidas entre el grupo constituido por las lipasas (EC 3.1.1.3), las esterasas (EC 3.1.X.X), las glicosidasas (EC 3.2.X.X) y las proteasas (EC 3.4.X.X). Como enzima es más preferente una lipasa, que proceda de la fracción B de *Candida antarctica*, de la especie *Alcaligenes*, de la especie *Aspergillus*, de la especie *Mucor*, de la especie *Penicilinum*, de la especie *Geotrichum*, de la especie *Rhizopus*, de la especie *Burkholderia*, de la especie *Burkholderia plantarii*, de la especie *Candida*, de la especie *Pseudomonas*, de la especie *Thermomyces* o del páncreas de cerdo. Son especialmente preferentes las lipasas, que proceden de la fracción B de *Candida antarctica* o que proceden de *Burkholderia plantarii*.

45 Las lipasas, que proceden de la fracción B de *Candida antarctica*, que pueden ser empleadas en el procedimiento de conformidad con la invención, tienen, de manera preferente, una secuencia de aminoácidos como la que ha sido depositada en uno de los siguientes números de acceso de la genoteca: gi:1085991, gi:1170790, gi:1311320, gi:576303, gi:576302, g:576301, gi:576300, gi:576299 o gi:515792. Las lipasas, que proceden de la especie *Burkholderia*, que pueden ser empleadas en el procedimiento de conformidad con la invención, tienen preferentemente una secuencia de aminoácidos como la que ha sido depositada en uno de los siguientes números de acceso a la genoteca: gi:76583779, gi:69989725, gi:67763516, gi:67754522, gi:67711158, gi:67682447, gi:67662116, gi:67651564, gi:67647896, gi:67641733, gi:67632700, gi:67545107, gi:67533555, gi:67464317, gi:67464316, gi:6710422, gi:46314081, gi:3660419, gi:2194041, o gi:576295. El banco de datos de la genoteca puede obtenerse de la NCBI, USA (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>). Otras lipasas preferentes están citadas en el ejemplo 1 y pueden ser obtenidas con procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

50 Los enzimas, que deben ser empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, pueden presentarse en una forma purificada o pueden ser empleados en forma de lisados celulares. El técnico en la materia conoce procedimientos para la purificación de los enzimas y éstos abarcan, por ejemplo, las técnicas cromatográficas y el empleo de anticuerpos específicos. Los lisados celulares pueden ser obtenidos a partir de cultivos de los microorganismos, que han sido citados precedentemente, por medio de una digestión de las membranas celulares.

55 Los enzimas pueden ser empleados en forma libre o en forma inmovilizada sobre un soporte, sobre el cual se encuentren enlazados por vía química o por vía física. La cantidad del catalizador enzimático está comprendida, de manera preferente, entre un 0,1 y un 20% en peso, de manera especialmente preferente está comprendida entre un 1 y un 10% en peso, referido a la cantidad de los grupos carboxi que deben ser esterificados o que deben ser transesterificados en los copolímeros, que han sido preparados en la etapa a).

La transesterificación o la esterificación enzimática con un alcohol se lleva a cabo, en general, a bajas temperaturas, preferentemente comprendidas entre 20 y 100°C, de manera especialmente preferente comprendidas entre 40 y 80°C. Las condiciones de la reacción con ocasión de la transesterificación o de la esterificación enzimática son suaves. Como consecuencia de las bajas temperaturas y de las otras condiciones suaves, se evita la formación de productos secundarios en la etapa b), que podrían formarse en otro caso, por ejemplo, cuando se utilizasen catalizadores químicos (como se ha indicado en la publicación EP-A 386 507).

Para la reacción enzimática (etapa b)) puede ser empleado en general sin otro tratamiento el producto que procede de la etapa a). Sin embargo, en tanto en cuanto se haya empleado en la etapa a) agua a título de disolvente, tendrá que 10 eliminarse el agua ampliamente como paso previo a la realización de la reacción enzimática de conformidad con la etapa b). En caso necesario, puede ser liberado el producto, preparado en la etapa a), de los productos volátiles (por ejemplo disolventes) o pueden ser aportados productos adicionales (por ejemplo disolventes). El producto, que debe ser obtenido en la etapa a), debería estar lo más exento posible de iniciadores por medio de radicales o debería ser 15 pobre en iniciadores por medio de radicales, que podrían dañar por oxidación al enzima.

15 El tiempo necesario para la reacción depende, entre otras cosas, de la cantidad empleada y de la actividad del catalizador enzimático y del grado de conversión deseado así como del tipo de los grupos carboxilo, que están contenidos en las cadenas laterales.

20 El alcohol, que es empleado para llevar a cabo la transesterificación o la esterificación, se emplea, en general, en cantidades equimolares o en un exceso en relación con el número de los grupos carboxilo que presenten un resto R⁴, contenidos en el copolímero. Es preferente una relación molar entre el alcohol y los grupos carboxilo comprendida entre 1:1 y 10:1. Mayores excesos no son perjudiciales. De manera especialmente preferente la relación está 25 comprendida entre 2 hasta 4:1, de manera especial es de 3:1.

25 En general, en la etapa b) es transesterificado o es esterificado al menos el 10%, de manera preferente al menos el 20%, de manera especialmente preferente al menos el 40% de todos los grupos carboxilo que presenten un resto R⁴.

30 Los estabilizantes adecuados, que son empleados en caso dado, se eligen entre el grupo constituido por los 2,6-dibutilfenoles tales como el di-terc.-butilfenol, el p-cresol, la hidroquinona, el monometiléter de hidroquinona, la dimetilhidroquinona o la fenotiazinas. Sin embargo es posible también llevar a cabo la etapa b) sin el empleo de estabilizantes.

35 La reacción puede ser llevada a cabo en todos los reactores que son adecuados para las reacciones de este tipo. Tales reactores son conocidos por el técnico en la materia. De manera preferente, la reacción se lleva a cabo en un reactor de cuba con agitador, en un reactor de lecho fijo o en un reactor de tipo Taylor.

40 Puede eliminarse el agua de la reacción, que se forma durante la transesterificación o durante la esterificación, o bien el alcohol formado, de conformidad con los métodos conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo por medio de una absorción (por ejemplo con tamiz molecular), por medio de una destilación o por medio de una pervaporación.

45 La reacción se lleva a cabo hasta que se alcance la conversión deseada que, en general, está comprendida entre un 5 y un 100%. En este caso pueden alcanzarse mayores conversiones en menores tiempos de la reacción cuando se lleve a cabo la conducción de la reacción con eliminación simultánea del alcohol o bien del agua que se forman durante la reacción, como consecuencia del desplazamiento del equilibrio de la reacción.

50 El catalizador enzimático puede ser separado después de la conversión, con ayuda de medidas adecuadas, por ejemplo por medio de una filtración o de una decantación y, en caso dado, puede ser empleado varias veces.

55 La etapa b) puede llevarse a cabo, en caso dado, en presencia de un disolvente. La elección de un disolvente adecuado depende en gran medida de la solubilidad de los polímeros empleados. Ejemplos de disolventes adecuados son el tolueno, el tetrahidrofurano (THF), el dioxano, el terc.-butanol, el sulfóxido de dimetilo (DMSO), la acetona o un líquido iónico. Así mismo son adecuadas mezclas constituidas por dos o por varios de los disolventes citados. En caso dado puede renunciarse a un disolvente cuando el alcohol que deba ser esterificado de la etapa b) provoque la disolución o la solvatación del polímero. El polímero se disuelve claramente, se emulsiona, se dispersa o se disuelve sólo en parte en el disolvente. En este caso, el contenido en agua debe ser < 10% en peso con objeto de reprimir la hidrólisis de los productos. De manera preferente, el contenido en agua es menor que < 2% en peso referido a la cantidad del polímero empleado en la etapa a).

60 Otro objeto de la presente invención está constituido por los polímeros que pueden ser obtenidos de conformidad con el procedimiento que ha sido indicado precedentemente. En este caso son preferentes aquellos polímeros, en los cuales haya sido introducido en la etapa b) del procedimiento que ha sido descrito precedentemente, otro grupo funcional en las cadenas laterales del fragmento que procede del componente B. De manera especial, se trata en este caso de un grupo amino, de un grupo mercapto o de otro grupo hidroxi. Por otra parte son preferentes aquellos polímeros en los cuales el grado de transesterificación o el grado de esterificación de los grupos carboxilo que presenten el resto R⁴, sea de un 10%, preferentemente de un 20%, de manera especial de un 40%. En otra forma preferente de realización, los polímeros de conformidad con la invención están esterificados con un alcohol con 8 hasta 18 átomos

de carbono, de manera especial con el alcohol laurílico. De manera preferente este grado de esterificación supone un 20%, de manera especial supone un 40%.

Otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de los polímeros de conformidad con la invención como agentes protectores de las fibras en agentes de lavado como inhibidores de la incrustación, para la formación de complejos con los metales, como inhibidores del agrisado, en agentes protectores contra la corrosión para el pasivado de superficies de acero, en pinturas en dispersión, en productos químicos para la construcción, en pegamentos, para la fabricación del papel, como agentes dispersantes, en dispersiones, en barnices y en recubrimientos o como formadores de complejos. De acuerdo con el tipo de alcohol, que es empleado en la etapa b) del procedimiento de conformidad con la invención para llevar a cabo la transesterificación o la esterificación, se ejerce un influjo sobre el tipo de la aplicación. Son adecuados, de una manera especialmente buena, aquellos alcoholes, que presenten, así mismo, un grupo tio, como agentes protectores contra la corrosión, mientras que los alcoholes, que presenten adicionalmente un grupo amino, pueden ser empleados, de una manera especialmente buena, como aditivos para los agentes de lavado.

15 La invención se explica por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos

20 *Obtención del copolímero de conformidad con la etapa a)*

Copolímero 1

Se disponen inicialmente 200 g de tolueno en una instalación piloto con agitador de 2 litros, sometida a un control 25 de la conducción del proceso, con agitador de ancla, con refrigerante y con baño de aceite, una vez que se ha barrido con nitrógeno la instalación piloto con agitador. A continuación, se calienta a 85°C. A través de una primera alimentación se dosifican 595,0 g de acrilato de etilo (al 70% en peso) durante 5,5 horas. A través de una segunda alimentación se dosifican 260,2 g de 10-undecenoato de butilo (30% en peso) durante 4 horas. A través de una tercera alimentación se dosifican 2,55 g de Porofor N en 90 g de tolueno (contenido en materia sólida: 2,7% de Porofor N en tolueno; 0,3% en peso en total) durante 6,5 horas. Estas alimentaciones 1 a 3 se inician simultáneamente tan pronto como la carga previa esté calentada a 85°C, una vez concluida la tercera alimentación se lleva a cabo una polimerización final durante una hora más.

El contenido en materia sólida del copolímero, obtenido en este caso, es de un 62,8% (determinado a 120°C durante 35 2 horas en vacío). El copolímero se denomina a continuación como poli(acrilato de etilo co-undecenoato de butilo).

Copolímero 2

40 El copolímero 2 se prepara de manera correspondiente a la del copolímero 1. Sin embargo, en la alimentación 1 es empleado el acrilato de butilo. El contenido en materia sólida del copolímero, que se obtiene en este caso, es de un 63,1% (determinado a 120°C en vacío durante 2 horas). El copolímero se denomina a continuación como poli(acrilato de butilo co-undecenoato de butilo).

45 Copolímero 3

El copolímero 3 se prepara de manera correspondiente a la del copolímero 2. Sin embargo, en la alimentación 2 es empleado el 4-pentenoato de etilo. El copolímero, obtenido en este caso, tiene un contenido en materia sólida de un 50 58,4% (determinado en vacío a 120°C durante 2 horas). El copolímero se denomina a continuación como poli(acrilato de butilo-co-4-pentenoato de etilo). $M_w = 64.000$.

Copolímero 4

55 El copolímero 4 se prepara de manera correspondiente a la de los copolímeros 1 a 3. En la alimentación 1 son empleados 595,0 g de acrilato de etilo y en la alimentación 2 son empleados 138,67 g de 4-pentenoato de etilo. El copolímero, que se obtiene en este caso, tiene un contenido en materia sólida de un 63,7% (determinado en vacío a 120°C durante 2 horas). El copolímero se denomina a continuación como poli(acrilato de etilo-co-4-pentenoato de etilo).

Copolímero 5

65 El copolímero 5 se prepara de manera correspondiente a la del copolímero 4, sin embargo, en la alimentación 2 son empleados 260,2 g de 4-pentenoato de etilo. El copolímero, que se obtiene en este caso, tiene un valor M_w de 67.000. El copolímero se denomina a continuación como poli(acrilato de etilo-co-4-pentenoato de etilo).

ES 2 338 704 T3

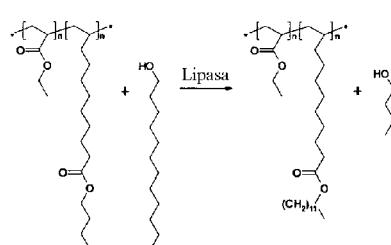
Análisis por medio de HPLC para llevar a cabo la cuantificación del n-butanol y del etanol

Se emplea una columna “Aminex Fermentation Monitoring” (150 * 7,8 mm; Biorad) con una columna previa de tipo “Cation H”. Se inyectan 5,0 μ l de muestra a 30°C y con una velocidad de flujo de 1,0 ml/min y se lleva a cabo la elución con solución de ácido sulfúrico 5 mM. El etanol eluye al cabo de 6,5 minutos y el n-butanol eluye al cabo de 11,0 minutos. Para llevar a cabo la detección se utiliza un detector de RI. Para llevar a cabo la cuantificación se preparan curvas de calibración con soluciones de contraste.

10 Ejemplo 1

Cribado enzimático para llevar a cabo la transesterificación del poli(acrilato de etilo-co-undecenoato de butilo)

Esquema I



25 Se sacuden durante 24 horas, a 60°C, 5,0 g de una solución toluénica del poli(acrilato de etilo-co-undecenoato de butilo) (que contiene 3,92 mmoles de undecanoato) (calculado a través del contenido en materia sólida y del porcentaje en peso de los monómeros empleados) y 7,84 mmoles de alcohol laurílico con 100 mg de preparado enzimático. Por medio de la HPLC se determinan las cantidades liberadas de butanol y se calcula la conversión.

30	Enzima	Butanol [mmol/L]	Conversión [%]
35	Ausente	0,0	0
40	Novozym 435	312	57
45	Lipasa que procede de <i>Rhizopus miehei</i> (Lipozym RM IM)	292	54
50	Lipasa que procede de <i>Pseudomonas fluorescens</i>	23	4
55	Lipasa que procede de <i>Thermomyces lanuginosa</i> (Lipozym TL IM)	232	43
60	Lipasa que procede de <i>Candida antarctica</i> A (Chirazim L-5)	264	49
65	Lipasa que procede de <i>Achromobacter</i> spp. (Lipase ALC)	48	9
	Lipasa que procede de <i>Alcaligenes</i> spp. (Lipase QLC)	120	22

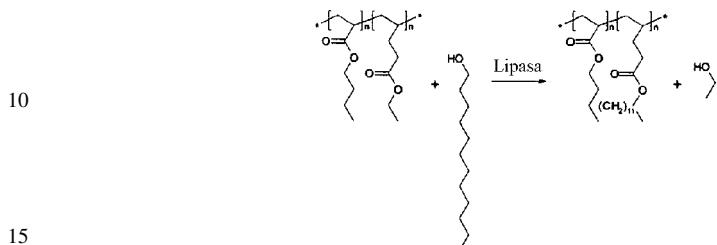
ES 2 338 704 T3

Ejemplo 2

Cribado enzimático para llevar a cabo la transesterificación del poli(acrilato de butilo-co-pentenoato de etilo)

5

Esquema II



Se sacuden durante 24 horas, a 60°C, 5,0 g de una solución toluénica del poli(acrilato de butilo-co-pentenoato de etilo) (que contiene 6,835 mmoles de pentenoato) y 13,67 mmoles de alcohol laurílico con 100 mg de preparado enzimático. Por medio de la HPLC se determina la cantidad liberada de etanol y se calcula la conversión.

20

25	Enzima	Etanol [mmol/L]	Conversión [%]
30	Ausente	0,0	0
35	Lipozym RM IM	371	47
40	Lipasa que procede de <i>Pseudomonas fluorescens</i>	28	4
45	Lipozym TL IM	98	12
	<i>Candida antarctica</i> A (C.F Chirazym L-5)	357	45
	Lipasa que procede de <i>Achromobacter</i> spp. (Lipase ALC)	53	7
	Lipasa que procede de <i>Alcaligenes</i> spp. (Lipase QLC)	127	16

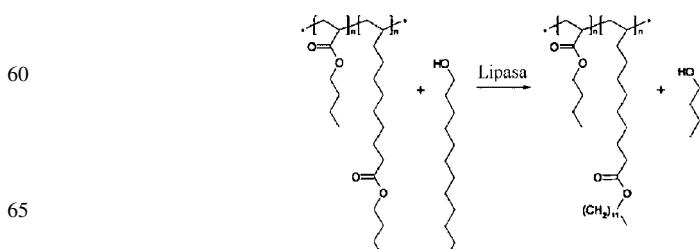
50

Ejemplo 3

Variación de la relación del substrato en el caso del poli(acrilato de butilo-co-undecenoato de butilo)

55

Esquema III



ES 2 338 704 T3

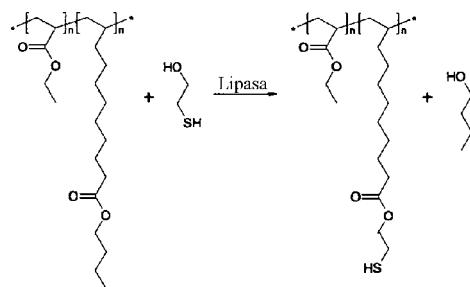
Se sacuden durante 24 horas, a 60°C, 5,0 g de una solución toluénica del poli(acrilato de butilo-co-undecenoato de butilo) (que contiene 3,94 mmoles de undecenoato) y 3,94/7,88/11,81 mmoles de alcohol laurílico con 100 mg de Novozym 435. Por medio de una HPLC se determinan las cantidades liberadas de butanol y se calcula la conversión.

Alcohol laurílico [mmol]	Exceso molar de alcohol laurílico	Butanol [mmol/L]	Conversión [%]
3,94	1	357	66
7,88	2	333	54
11,81	3	345	71

Ejemplo 4

Mercaptoetanol con poli(acrilato de etilo-co-10-undecenoato de butilo)

Esquema IV



Se sacuden durante 24 horas, a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno 5,0 g de una solución toluénica del poli(acrilato de etilo-co-10-undecenoato de butilo) (que contiene 3,94 mmoles de undecenoato) y 1,96/3,92/5,88 mmoles de mercaptoetanol con 100 mg de Novozym 435. Por medio de la HPLC se determinan las cantidades liberadas de butanol y de etanol. Se encuentra una cantidad muy pequeña de etanol. A partir de la cantidad del etanol se calcula la conversión.

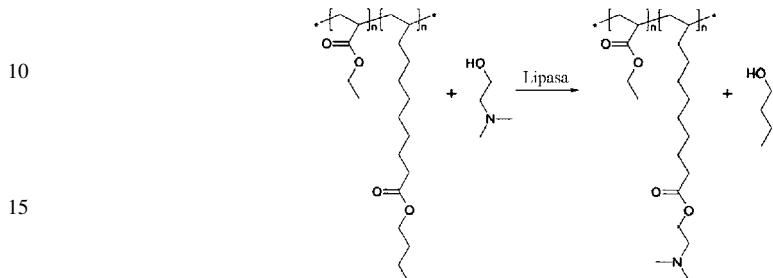
Mercaptoetanol [mmol]	Exceso de mercaptoetanol	Etanol [mmol/L]	Butanol [mmol/L]	Conversión del butanol [%]
1,959	1	31	190	30
3,919	2	33	199	33
5,878	3	44	180	32

Ejemplo 5

Dimetilaminoetanol con poli(acrilato de etilo-co-10-undecenoato de butilo)

5

Esquema V



20 Se sacuden durante 24 horas, a 60°C, 5,0 g de una solución toluénica de poli(acrilato de etilo-co-10-undecenoato de butilo) (que contiene 3,92 mmoles de undecenoato) y 3,92/7,84/11,76 mmoles de dimetilaminoetanol (DMAE) con 100 mg de Novozym 435. Por medio de la HPLC se determinan las cantidades liberadas de butanol y de etanol. Se encuentra una cantidad muy pequeña de etanol. A partir de la cantidad de butanol se calcula la conversión.

25

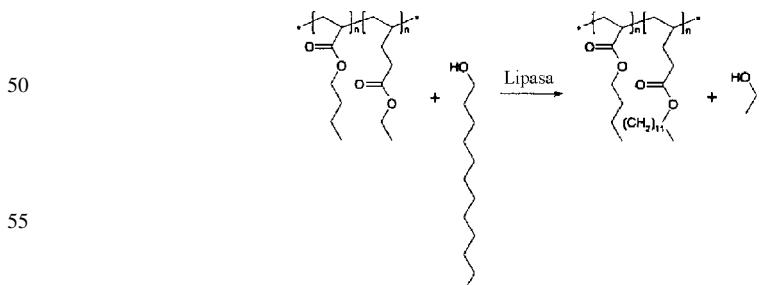
DMAE [mmol]	Exceso de DMAE	Etanol [mmol/L]	Butanol [mmol/L]	Conversión del butanol [%]
3,919	1	42	213	34
7,837	2	55	288	49
11,756	3	34	254	46

40 Ejemplo 6

Reacciones de control con poli(acrilato de butilo-co-pentenoato de etilo)

45

Esquema VI



60 Se agitan durante 24 horas, a 60°C, 5,0 g de una solución toluénica de poli(acrilato de butilo-co-pentenoato de etilo) (que contiene 6,76 mmol de pentenoato) y 20,27 mmoles de alcohol laurílico con 100/200 mg de Novozym 435. Por medio de la HPLC se determinan las cantidades liberadas de butanol y de etanol. A partir de la cantidad de butanol se calcula la conversión.

65

ES 2 338 704 T3

Condiciones / modificaciones	Butanol [mmol/L]	Etanol [mmol/L]	Conversión del etanol [%]
Sin enzima	6,5	5	1
Sin alcohol laurílico	0	45	4
Sin polímero	0	0	0
Ejemplo 6 sin modificaciones	66	398	61

Los ejemplos comparativos A) y B) siguientes se han realizado de conformidad con la publicación US 2004-0082023.

Ejemplo comparativo A)

Se agitan durante 20 minutos, a 85°C, en un matraz redondo de 100 ml, ácido poliacrílico (7,2 g o bien 100 mmoles de grupos ácido) y etilenglicol (18,6 g o bien 300 mmoles). Tras adición de 2,58 g de Novozym se agita durante otras 24 horas a 85°C. Se aplica vacío a intervalos para eliminar el agua que se forma. Tras enfriamiento se disuelve la carga en metanol y se separa por filtración el enzima soportado. El producto se precipita con acetato de etilo y se analiza la conversión por medio de la ¹H-NMR en D₂O o bien en DMSO (sulfóxido de dimetilo) de manera análoga a la de la publicación US 2004-0082023.

Condiciones	Conversión [%]
Novozym 435	13
Sin enzima	22

Ejemplo comparativo B)

Se agitan durante 20 minutos, a 85°C, en un matraz redondo de 100 ml, una parte en peso de ácido poliacrílico y entre tres y 10 partes en peso de etilenglicol. Tras adición de 0,1 partes en peso de Novozym 435 se agita durante otras 24 horas a 85°C. Se aplica vacío a intervalos para eliminar el agua que se forma. Tras enfriamiento se disuelve la carga en metanol, se separa por filtración el enzima soportado y se elimina el metanol en el evaporador rotativo. La conversión se determina por medio de la ¹H-NMR de manera análoga a la de la publicación US 2004-0082023.

Novozym 435	Equivalente de etilenglicol	Tiempo [h]	Conversión [%]
-	3	24	16
-	3	24	17
10 % en peso	3	24	9
10 % en peso	3	31	10
20 % en peso	3	24	10
10 % en peso	5	24	9
10 % en peso	10	24	6

ES 2 338 704 T3

Los ejemplos precedentes muestran claramente el efecto que tiene el empleo de un enzima en la transesterificación o en la esterificación de las cadenas laterales en polímeros con alcoholes. Los ejemplos comparativos muestran que el empleo de un enzima en la transesterificación o en la esterificación de grupos ácido del ácido poliacrílico, que están directamente enlazados sobre la cadena principal del polímero, no conduce a ninguna mejora (la conversión 5 es incluso menor). Si, por el contrario, se transesterifican o se esterifican los grupos ácido de los polímeros que no estén directamente enlazados sobre la cadena principal del polímero, de conformidad con el procedimiento según la invención, el empleo de un enzima provoca un claro aumento de la conversión. De manera especial, puede verse por medio de los ejemplos 2 así como 6, que incluso en ausencia de un enzima tiene lugar una transesterificación en un 10 grado muy pequeño. Sin embargo, tan pronto como se utiliza un enzima se transesterifican de manera selectiva (con una conversión claramente mayor) los grupos ácido, que no están directamente enlazados sobre la cadena principal del polímero.

Con respecto a los esquemas I hasta VI debe observarse que, en este caso, se trata de una representación idealizada 15 del proceso de transesterificación del polímero correspondiente. El copolímero que se forma en el lado derecho del esquema correspondiente (producto de la transesterificación) ha sido representado para una conversión idealizada del 100%. Sin embargo, tal como puede verse por los ejemplos comparativos, la conversión no tiene lugar por regla general hasta un 100% de tal modo, que el polímero correspondiente presenta también aquellos componentes como lo que han sido representados sobre el lado izquierdo del respectivo esquema para el correspondiente copolímero de partida antes de la transesterificación.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

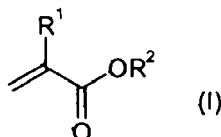
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la transesterificación o la esterificación de cadenas laterales en polímeros, que comprende 5 las etapas siguientes de

- a) la obtención de un copolímero, que puede ser obtenido por medio de la polimerización de
aa) al menos un (met)acrilato de la fórmula general (I), como componente A,

10

15



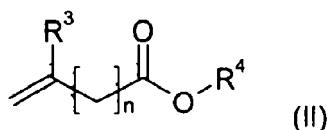
en la que

20 R^1 significa H o CH_3 , y

25 R^2 significa H o un resto alquilo, que está substituido, en caso dado, con grupos funcionales tales como grupos acrilo, éter, amino, epoxi, halógeno o grupos de ácido sulfónico, y

- ab) al menos un monómero de la fórmula general (II), como componente B,

30



en la que

35 R^3 tiene el mismo significado que R^1 ,

40 R^4 tiene el mismo significado que R^2 , y $n = 1$ hasta 40,

y

- 45 b) la transesterificación o la esterificación del grupo carboxilo, que presenta el resto R^4 , con un alcohol, en presencia de un enzima, que cataliza la transesterificación la esterificación.

50

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el alcohol, que es empleado en la etapa b), se elige entre los azúcares, los tioalcoholes, los aminoalcoholes, los alcoholes insaturados, los alcoholes alifáticos saturados o los polioles, de manera especial se elige entre el mercaptoetanol, el dimetilaminoalcohol o el alcohol laurílico.

55

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque como enzima se emplea una lipasa, que procede de la fracción B de *Candida antarctica*, de la especie *Alcaligenes*, de la especie *Aspergillus*, de la especie *Mucor*, de la especie *Penicilinum*, de la especie *Geotrichum*, de la especie *Rhizopus*, de la especie *Burkholderia*, de la especie *Burkholderia plantarii*, de la especie *Candida*, de la especie *Pseudomonas*, de la especie *Thermomyces* o que procede del páncreas de cerdo.

4. procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se transesterifica o se esterifica más de un 40% del resto R^4 en la etapa b) con el alcohol.

60

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en la etapa a) es empleado, a título de componente C, al menos otro monómero, que pueda ser copolimerizado con los monómeros de las fórmulas generales (I) y (II), de manera preferente elegido entre el estireno, el acrilonitrilo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno.

65

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como componente A es empleado un acrilato de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, un metacrilato de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, el ácido metacrílico o el ácido acrílico, significando $R^3 = H$ o CH_3 , $n = 2$ hasta 8 y $R^4 =$ alquilo con 1 hasta 4 átomos de

ES 2 338 704 T3

carbono en el componente B, en la etapa b) es empleado, a título de alcohol, el mercaptoetanol o el dimetilaminoalcohol y/o como enzima es empleada una lipasa, que procede de la fracción B de *Candida antarctica* o que procede de *Burkholderia plantarii*.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque en la etapa b) es empleado, a título de alcohol, el alcohol laurílico en lugar del mercaptoetanol o del dimetilaminoalcohol.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque

10 en la etapa a) se emplea

desde un 10 hasta un 90% en peso del componente A

desde un 10 hasta un 90% en peso del componente B

15 15 desde 0 hasta un 50% en peso del componente C, dando el 100% en peso la suma total de los componentes A hasta C.

20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, de manera preferente comprendida entre 40 y 80°C.

25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la etapa b) se lleva a cabo en un disolvente, preferentemente en tolueno.

25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque en la etapa b) la relación molar entre del alcohol y los grupos carboxilo, que presentan el resto R⁴, es desde 2 hasta 4 sobre 1.

30 12. Polímero que puede ser obtenido de conformidad con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.

35 13. Empleo de un polímero según la reivindicación 12 como agente protector de las fibras en los agentes de lavado como inhibidor de la incrustación, para la formación de complejos con metales, como inhibidor del agrisado, en agentes protectores contra la corrosión para el pasivado de superficies de acero, en pinturas de dispersión, en productos químicos para la construcción, en pegamentos, para la fabricación de papel, como agentes dispersantes, en dispersiones, en barnices y en recubrimientos o como formadores de complejos.

40

45

50

55

60

65