



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 174**

51 Int. Cl.:
C08G 65/332 (2006.01)
C12P 7/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99121018 .8**
86 Fecha de presentación : **21.10.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **0999229**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2000**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico con poli(oxialquilenos), y su utilización.**

30 Prioridad: **03.11.1998 DE 198 50 541**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2007

73 Titular/es: **Goldschmidt GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Grüning, Burghard;**
Hills, Geoffrey;
Josten, Wolfgang;
Schaefer, Dietmar;
Silber, Stefan y
Weitemeyer, Christian

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 265 174 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

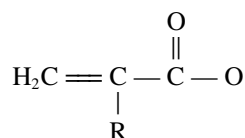
Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico con poli(oxialquilenos), y su utilización.

Es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico con poli(oxialquilenos) en presencia de una enzima que cataliza la esterificación o la transesterificación, así como a su utilización.

Entre los materiales en bruto destinados a la preparación de productos poliméricos, el tratamiento de monómeros acrílicos ha adquirido en los últimos años un desarrollo tempestuoso. Los monómeros acrílicos encuentran empleo predominantemente en la producción de fibras, dispersiones, materiales en bruto para barnices, materiales en bruto para pegamentos y masas termoplásticas. Unas cantidades más pequeñas sirven como sustancias de partida para diferentes síntesis químicas.

En este contexto, presentan un interés creciente también polímeros sobre la base de acrilóil- y/o metacrilóil-poli(oxialquilenos). Mediante una variación planificada de las unidades de poli(oxialquilenos), se pueden obtener monómeros con un comportamiento de solubilidad ajustado a medida de los deseos, que luego pueden reaccionar a solas o en combinación con otros compuestos olefínicamente insaturados para dar polímeros. Tales compuestos encuentran entonces utilización, por ejemplo, como sustancias auxiliares para la formulación de tintas acuosas, tal como se describe en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-196.54.752. Otro sector de empleo de tales compuestos se ha de buscar en el dispersamiento de pigmentos destinados a la preparación de materiales de revestimiento diluibles con agua, tal como se describe en los documentos de solicitud de patente europea EP-A-0.803.556 y de solicitud de patente japonesa JP-A-092.670.34. Por consiguiente, no es sorprendente que los acrilóil- y/o metacrilóil-poli(oxialquilenos) sean también obtenibles comercialmente (de las entidades Nippon Oil y Fats Co.).

En el sentido de este invento, se ha de entender como "acrilóil" o "metacrilóil" un radical de la fórmula general



siendo R = CH₃ o H.

Ya se han descrito procedimientos para la preparación de acrilóil- y/o metacrilóil-poli(oxialquilenos).

Junto a procedimientos para la esterificación y transesterificación de acrilatos y/o metacrilatos, que corresponden en lo esencial a los procedimientos de preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, conocidos a partir de la bibliografía, tal como se han descrito por ejemplo en la obra de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, 1992, son conocidos también unos procedimientos adaptados especialmente en conexión con la modificación de poli(oxialquilenos).

En tal caso, se parte con frecuencia de compuestos precursores con funciones hidroxilo, y el grupo acrilóil y/o metacrilóil se introduce mediante procedimientos de esterificación o transesterificación, partiendo de los correspondientes ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico, o de los ácidos acrílico y/o metacrílico. Por regla general, se utilizan en tal caso sales metálicas, o sus complejos orgánicos o ácidos. El documento DE-A-19.535.936 describe, por ejemplo, la acrilación de poliéter-poliol mediante catálisis por el ácido p-toluenosulfónico y el ácido hipofosforoso, con empleo de un agente de arrastre y de un adicional agente captador de radicales a unas temperaturas de 80 - 100°C. Este procedimiento y otros análogos se llevan a cabo por regla general a unas temperaturas situadas por encima de 80°C, en particular por encima de 100°C, y necesitan una estabilización adicional de la mezcla de reacción por medio de agentes captadores de radicales (por ejemplo metil-hidroquinona), con el fin de reprimir de una manera confiable una polimerización indeseada de los compuestos de acrilóil y/o metacrilóil a estas temperaturas. El catalizador se debe eliminar o por lo menos neutralizar a continuación para muchos sectores de utilización, a fin de evitar reacciones secuenciales indeseadas. Esto exige un costoso proceso de tratamiento, en el que se forman óxidos metálicos, hidróxidos metálicos o correspondientes sales de los metales y respectivamente de los ácidos utilizados como catalizador, y a continuación se separan por filtración por regla general. Tales filtraciones de mezclas de reacción que contienen acrilóil y/o metacrilóil son costosas desde los puntos de vista de la tecnología y la seguridad en el trabajo, y con frecuencia largas. Debido a la alta temperatura, los compuestos con funciones acrilóil y/o metacrilóil, así preparados, están con frecuencia coloreados intensamente (con un color desde amarillo hasta negro parduzco). Esto es con frecuencia prohibitivo para una utilización directa de tales compuestos de acrilóil y/o metacrilóil en aplicaciones con requisitos acrecentados con referencia a la coloración de los materiales en bruto empleados (por ejemplo, la utilización como diluyentes reactivos en barnices claros transparentes que se endurecen por radiaciones o la utilización como material en bruto para poliácrilatos destinados a la industria de los cosméticos).

Con el fin de evitar algunas de las desventajas antes descritas, el documento de patente de los EE.UU. US-A-4.528.334 describe cómo, en una reacción en un solo recipiente (= sin aislamiento de los compuestos intermedios), se

ES 2 265 174 T3

5 puede llevar a cabo la polimerización de ácido acrílico en presencia de poli(oxialquilenos), consiguiéndose, mediante unas temperaturas situadas por encima de 145°C, la formación de un correspondiente poli(ácido acrílico) modificado con un poli(oxialquileno). En el caso de este procedimiento hay que mencionar como desventajas asimismo las necesarias temperaturas elevadas. Además, en el caso de emplearse otros monómeros de la familia, importante y ampliamente propagada, de los ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico tendría lugar una sucesión incontrolable de reacciones de transesterificación, que restringen por consiguiente mucho al procedimiento con respecto a su variabilidad.

10 Con el fin de llegar también en condiciones suaves de reacción a unos rendimientos satisfactorios, se hace uso con frecuencia de derivados de los ácidos acrílico y/o metacrílico especialmente reactivos. Las reacciones de compuestos de poli(oxialquileno) con halogenuros de los ácidos acrílico y/o metacrílico, por regla general con cloruros, se describen, entre otras citas, en Polym. J., volumen 17, páginas 827 y siguientes, Polym. Bull., volumen 15, páginas 425 y siguientes, y Colloid Polym. Sci., volumen 275, 227 - 233.

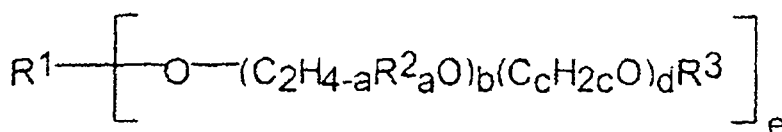
15 La reacción de anhídridos de los ácidos acrílico y/o metacrílico con compuestos de poli(oxialquilenos) se describe en Macromolecules, volumen 30, 6489 - 6493.

20 Estos procedimientos están limitados en su espectro de empleos, en particular, por la manipulabilidad de los reactivos halogenuros y anhídridos de los ácidos acrílico y/o metacrílico. Especialmente, los requisitos en cuanto a las condiciones de almacenamiento, a la necesaria expulsión de los más mínimos vestigios de humedad, y también en cuanto a las condiciones generales de protección en el trabajo, son tan altos que a un aprovechamiento comercial de tales procedimientos se opone con frecuencia un gasto no justificable.

25 R. Tor, Enzyme Micro. Technol., 1990, volumen 12, Abril, páginas 299 - 304, describe la transesterificación catalizada enzimáticamente de ésteres de monómeros acrílicos y metacrílicos para la preparación de acrilatos y metacrilatos de hidroxil- y dihidroxil-alquilo, sin la formación de di- o tri-acrilatos y -metacrilatos. En particular, se investigan ésteres de 2-hidroxil-etilo, 2-hidroxil-propilo y 1,2-dihidroxil-propilo de ácido acrílico y de ácido metacrílico.

30 La misión del presente invento consiste en la puesta a disposición de una esterificación o transesterificación simplificada de los ácidos acrílico y/o metacrílico o de ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico con poli(oxialquilenos), así como en la puesta a disposición de los productos de reacción así obtenibles. Un procedimiento tal de preparación debe hacer posible en particular un color manifiestamente más claro de los productos de reacción, evitar la formación de productos secundarios (a causa de una catálisis selectiva), hacer posible una eliminación sin complicaciones del catalizador enzimático desde el producto, y evitar indeseadas e incontroladas polimerizaciones por radicales de los compuestos de acrilato y/o metacrilato. El procedimiento, además, no debe necesitar ningún tipo de costosas etapas de tratamiento, y además de ello tampoco deben resultar desventajas técnicas algunas en cuanto a la seguridad en el trabajo, tal como se presentan en el caso de la utilización de derivados muy reactivos de los ácidos acrílico y/o metacrílico.

40 El problema planteado por la misión precedentemente mencionada se resuelve mediante compuestos de acrilato y/o metacrilato con poli(oxialquilenos), obtenibles mediante un procedimiento para la esterificación o transesterificación de los ácidos acrílico y/o metacrílico o de ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico, en presencia de una enzima que cataliza la esterificación o transesterificación, con poli(oxialquilenos) de la fórmula general (I)



realizándose que

55 R^1 es = un hidrógeno, un radical hidrocarbilo con e enlaces, eventualmente ramificado, cíclico, insaturado y/o aromático, un radical aromático eventualmente sustituido, un hidrato de carbono o un derivado de hidrato de carbono,

60 los R^2 son = iguales o diferentes, radicales alquilo o radicales alquileno con 1 a 24 átomos de carbono o radicales fenilo eventualmente sustituidos con hasta 24 átomos de carbono,

R^3 es = un radical de hidrógeno o un radical orgánico univalente,

a es = de 0 a 3,

65 b es = de 0 a 100,

c es = de 2 a 12,

ES 2 265 174 T3

d es = de 0 a 100,

e es = de 1 a 30,

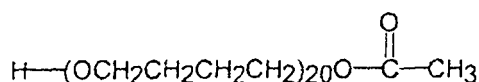
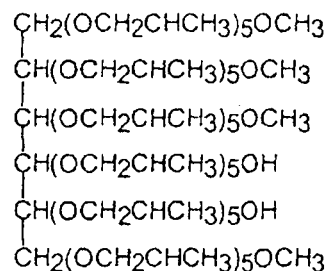
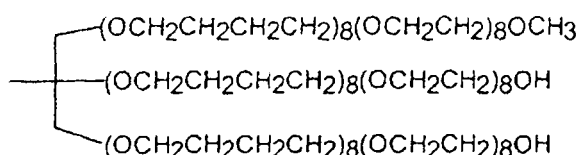
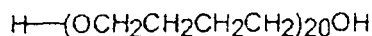
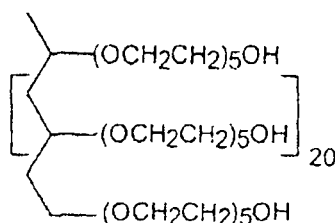
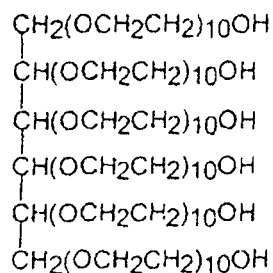
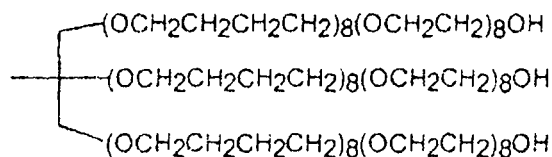
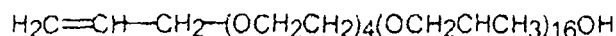
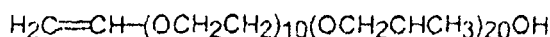
5 la suma de (b + d) es = de 4 a 200,

estando presente por cada molécula por lo menos un grupo OH y siendo arbitrario el orden de sucesión de los segmentos de poli(oxialquilenos) $(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b$ y $(C_cH_{2c}O)_d$.

10 El índice a puede adoptar diferentes valores en un polímero. Con esto se debe expresar que los apropiados poli (oxialquilenos) pueden ser por ejemplo homopolímeros de etilenglicol, copolímeros de etilenglicol y de 1,2-propilenglicol, pero también un copolímero múltiple a base de más de dos monómeros, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,2-butilenglicol. Independientemente de esto, también el índice c en un polímero puede adoptar diferentes valores, de modo que, por ejemplo, los copolímeros múltiples pueden estar constituidos adicionalmente con 1,4-butilenglicol. Los copolímeros pueden estar constituidos en forma estadística o por bloques.

Es habitual para un experto en la especialidad el hecho de que los compuestos se presentan en forma de una mezcla con una distribución regulada esencialmente por leyes estadísticas. Los valores para los índices b y d constituyen por lo tanto valores medios. De modo especialmente preferido en el sentido del presente invento, la suma de (b + d) es =
20 de 8 a 120.

Ejemplos de poli(oxialquilenos), que se pueden hacer reaccionar conforme al invento mediante una esterificación o transesterificación catalizada enzimáticamente, con ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico o con los ácidos acrílico y/o metacrílico, son:



65 Los acrilóil- y/o metacrilóil-poli(oxialquilenos) conformes al invento se distinguen por el hecho de que está contenido por lo menos un radical de los ácidos acrílico y/o metacrílico por molécula. Es especialmente preferido que estén acrilados y/o metacrilados de un 5 a un 100% de los grupos hidroxilo.

ES 2 265 174 T3

El orden de sucesión de los constituyentes de los componentes de partida para la preparación de los poli(oxialquilenos), como se indica por los índices b y d, es arbitrario en el sentido del presente invento y abarca en particular copolímeros de bloques al igual que grupos poliméricos estadísticos así como sus combinaciones.

5 Una forma adicional de realización del invento consiste en el procedimiento para la preparación de los productos de reacción antes mencionados.

10 El procedimiento para la preparación de compuestos de acrilófilo y/o metacrilófilo por reacción de los ácidos acrílico y/o metacrílico y/o de los ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico, en presencia de una enzima que cataliza la esterificación o transesterificación, con un poli(oxialquileno) de la fórmula general I, en particular a bajas temperaturas (de 20 a 100°C, preferiblemente de 40 a 70°C) y en condiciones suaves, es ventajoso a causa del color más claro del producto, de la evitación de la formación de productos secundarios, que en otro caso pueden proceder por ejemplo de catalizadores químicos, de la eliminación sin complicaciones del catalizador enzimático desde el producto, y de la evitación de una indeseada e incontrolable polimerización por radicales de los compuestos de acrilófilo y/o metacrilófilo.

15 El núcleo del presente invento consiste, por consiguiente, en la síntesis de compuestos de acrilófilo y/o metacrilófilo con enzimas, en particular hidrolasas, que actúan como catalizadores para reacciones de esterificación y respectivamente transesterificación en condiciones apropiadas, en particular lipasas, proteasas y esterasas.

20 Mediante la utilización de enzimas como catalizadores de esterificación y respectivamente transesterificación para la preparación de acrilófil- y/o metacrilófil-poli(oxialquilenos), se pueden suprimir un gran número de desventajas de los procedimientos antes mencionados y de otros comparables. Se trabaja a bajas temperaturas; por consiguiente se reprime en gran manera el peligro de una indeseada polimerización de los compuestos de acrilófilo y/o metacrilófilo. No se necesita ningún empleo de derivados especialmente reactivos de los ácidos acrílico y/o metacrílico, tales como los halogenuros o anhídridos, y la enzima utilizada como catalizador se puede separar con facilidad.

La acrilación y/o metacrilación transcurren de una manera óptima con altos rendimientos, con ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico como moléculas donantes, en particular con los ésteres metílicos, etílicos, propílicos o butílicos.

30 Las enzimas, que se pueden emplear por ejemplo como catalizadores, son hidrolasas, en particular esterasas, lipasas y proteasas. Las enzimas se pueden emplear en una forma pura o en una forma inmovilizada sobre un soporte, sobre el que están fijados química o físicamente. La proporción del catalizador enzimático es, en particular, referida al siloxano modificado que se emplea, de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. El período de tiempo de reacción depende de la cantidad utilizada y de la actividad del catalizador enzimático y es, por ejemplo, hasta de 48 horas, preferiblemente hasta de 24 horas.

40 Con el fin de llegar, en condiciones sencillas de reacción, rápidamente a unos altos grados de conversión, es ventajoso utilizar un exceso de por lo menos 10% en peso del ácido acrílico y respectivamente del ácido metacrílico y/o de sus correspondientes ésteres (como donantes) en la mezcla de reacción.

45 El sistema de producción se puede caracterizar o bien mediante un reactor en forma de recipiente con sistema de agitación o mediante un reactor de lecho fijo. El reactor en forma de recipiente con sistema de agitación puede estar equipado con un dispositivo para separar por destilación el alcohol liberado a partir del donante de los ácidos acrílico y/o metacrílico, y respectivamente el agua puesta en libertad a partir de los ácidos acrílico y/o metacrílico.

50 La reacción se lleva a cabo durante tanto tiempo hasta tanto que se alcance el deseado grado de conversión. Se prefiere una realización de la reacción con destilación simultánea, puesto que la eliminación del agua de reacción y respectivamente del alcohol de reacción conduce a unos grados de conversión más altos en más cortos períodos de tiempo de reacción a causa del desplazamiento del equilibrio de reacción.

Con el fin de conseguir unos grados de conversión lo más altos que sean posibles, se necesita la eliminación del agua y respectivamente del alcohol de reacción.

55 Después de haberse terminado la reacción, el catalizador enzimático se puede separar mediante medidas apropiadas, tales como filtración o decantación, y eventualmente se puede emplear múltiples veces.

60 El reactor de lecho fijo es provisto de enzimas inmovilizadas, siendo bombeada la mezcla de reacción a través de la columna llena con un catalizador. Con una enzima inmovilizada sobre un soporte, es posible también llevar a cabo la reacción en un lecho fluidizado.

65 La mezcla de reacción se puede bombear de un modo continuo a través de la columna, habiendo de controlarse con la velocidad de circulación el período de tiempo de permanencia y por consiguiente el deseado grado de conversión. También es posible bombear la mezcla de reacción en circuito a través de la columna, pudiéndose separar simultáneamente el agua y respectivamente el alcohol de reacción por destilación en vacío.

Se pueden utilizar también otros métodos para la eliminación del agua y respectivamente del alcohol de reacción, p.ej. los de absorción o pervaporación.

ES 2 265 174 T3

Otra forma de realización del presente invento consiste en la utilización de los compuestos de acrilóilo y/o metacrilóilo conformes al invento como constituyentes principales o secundarios para la preparación y/o estabilización de dispersiones (sólidas/líquidas así como líquidas/líquidas), como constituyente principal o secundario en revestimientos que se endurecen por radiaciones, en particular en barnices claros transparentes y como componente principal o secundario para la preparación de polímeros mediante una polimerización por radicales.

Ejemplo de realización

282 g de un poli(oxialquileno) de la fórmula general $H_2C=CH-CH_2-(OC_2H_4)_{13,5}-OH$ se calentaron a 70°C con 226 g de metacrilato de butilo y 10 g de Novozym® 435. Bajo un vacío (de 20 a 40 mbar), el butanol puesto en libertad se separó por destilación. Después de un período de tiempo de reacción de 16 h, el grado de conversión fue de 99%. El catalizador se separó por filtración y el metacrilato de butilo en exceso se separó por destilación. El producto era el metacrilóilo-poli(oxialquileno) puro.

15

20

25

30

35

40

45

50

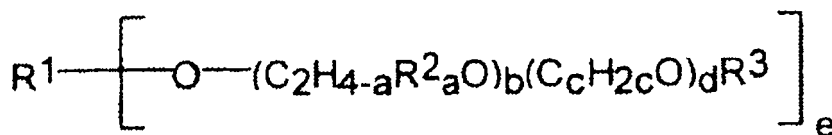
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de acrilóilo y/o metacrilóilo de poli(oxialquilenos) por esterificación o transesterificación de los ácidos acrílico y/o metacrílico o de ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico con poli(oxialquilenos) de la fórmula general (I)



realizándose que

R^1 es = un hidrógeno, un radical hidrocarbilo con e enlaces, eventualmente ramificado, cíclico, insaturado y/o aromático, un radical aromático eventualmente sustituido, un hidrato de carbono o un derivado de hidrato de carbono,

los R^2 son = iguales o diferentes, radicales alquilo o radicales alquilenos con 1 a 24 átomos de carbono o radicales fenilo eventualmente sustituidos con hasta 24 átomos de carbono,

R^3 es = un radical de hidrógeno o un radical orgánico univalente,

a es = de 0 a 3,

b es = de 0 a 100,

c es = de 2 a 12,

d es = de 0 a 100,

e es = de 1 a 30,

la suma de (b + d) es = de 4 a 200,

estando presente por cada molécula por lo menos un grupo OH y siendo arbitrario el orden de sucesión de los segmentos de poli(oxialquilenos) $(C_2H_4 - aR^2_aO)_b$ y $(C_cH_2cO)_d$, **caracterizado** porque la esterificación o transesterificación se lleva a cabo en presencia de una enzima que cataliza la esterificación o transesterificación.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la suma de (b + d) es = de 8 a 120.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como enzima se emplean hidrolasas, en particular enzimas inmovilizadas, que se seleccionan entre lipasas, esterases o proteasas.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las reacciones se llevan a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 20 a 100°C, en particular de 40 a 70°C.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como donante de los ácidos acrílico y/o metacrílico se emplean los ésteres metílicos, etílicos, propílicos o butílicos de los ácidos metacrílico y/o acrílico.

6. Utilización de compuestos de acrilóilo y/o metacrilóilo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, como constituyente principal o secundario para la preparación y/o estabilización de dispersiones.