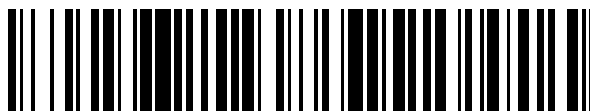


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 340**

51 Int. Cl.:
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07803000 .4**
96 Fecha de presentación: **29.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2059550**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIESTEROLES.**

30 Prioridad:
30.08.2006 EP 06119830

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
GEHRINGER, Lionel;
DUWENHORST, Jörn;
HÄRING, Dietmar;
MAHN, Ulrike;
PERETOLCHIN, Maxim;
STUMBE, Jean-François y
KREITSCHMANN, Mirko

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

ES 2 373 340 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

Método para la preparación de poliesteroles

La presente invención hace referencia a un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de poliesteroles, que son diferentes de al menos un poliesterol base, a partir de al menos un poliesterol base y al menos otro reactivo, en el cual:

(a) se mezclan el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro,

(b) la mezcla generada en a) fluye a través de un reactor, en cuyo caso en el reactor está contenido al menos un paquete con al menos una enzima inmovilizada.

Compuestos de hidroxilo poliméricos, tales como poliesteroles y polieteroles reaccionan con isocianatos para formar poliuretanos que tienen múltiples posibilidades de empleo según sus propiedades mecánicas específicas. Principalmente se usan poliesteroles debido a sus propiedades favorables para productos poliuretánicos de alto valor. Las propiedades específicas de los poliuretanos en cuestión dependen aquí fuertemente de los poliesteroles empleados.

Para la preparación de poliuretanos es especialmente importante que los poliesteroles empleados posean un número ácido bajo (véase Ullmann's Encyclopedia, Electronic Release, editorial Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 2000 en la entrada "Polyesters", párrafo 2.3 "Quality Specifications and Testing"). El número ácido debería ser lo más pequeño posible puesto que los grupos ácidos generados terminales reaccionan más lentamente con diisocianatos que los grupos hidroxilo ubicados en los extremos. Los poliesteroles con números ácidos altos conducen, por lo tanto, a una estructura de peso molecular más baja durante la conversión de poliesteroles con isocianatos en poliuretano.

Otro problema al emplear poliesteroles con números ácidos altos para la reacción de poliuretano es que al reaccionar los numerosos grupos ácidos, ubicados en los extremos, con isocianatos, se forma un enlace de amida liberando dióxido de carbono. El dióxido de carbono gaseoso puede conducir entonces a una formación indeseada de burbujas. Además, los grupos carboxilo libres empeoran la catálisis en la reacción de poliuretano y también la estabilidad de los poliuretanos preparados frente a la hidrólisis.

Según su estructura química, los poliesteroles, es decir los poliésteres con al menos dos grupos OH ubicados en los extremos, pueden dividirse en dos grupos: los tipos de ácido hidroxicarboxílico (poliésteres AB) y los tipos de ácido dihidroxi-dicarboxílico (poliésteres AA-BB). Los primeros se preparan a partir de solo un único monómero mediante, por ejemplo, policondensación de un ácido ω -hidroxicarboxílico o mediante polimerización con apertura de anillo de ésteres cíclicos, las llamadas lactonas. La preparación de tipos de poliéster AA-BB se efectúa por el contrario mediante policondensación de dos monómeros complementarios, regularmente mediante la reacción de compuestos polihidroxílicos multifuncionales (por ejemplo dioles o polioles) con ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido adípico o ácido tereftálico).

La policondensación de compuestos polihidroxílicos multifuncionales y ácidos dicarboxílicos para formar poliesteroles del tipo AA-BB se realiza a gran escala industrial regularmente a altas temperaturas de 160 - 280°C. En tal caso, las reacciones de policondensación pueden realizarse tanto en presencia como también en ausencia de un solvente. Una desventaja de esta policondensación a altas temperaturas es, sin embargo, que ésta transcurre relativamente lento. Por lo tanto, para acelerar la reacción de policondensación a altas temperaturas se emplean con frecuencia catalizadores de esterificación. Como catalizadores de esterificación clásicos sirven aquí preferiblemente compuestos órgano-metálicos como, por ejemplo, tetrabutolato de titanio, dioctoato de estaño o dilaurato de estaño dibutilo, o ácidos como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfúrico; o bases como, por ejemplo, hidróxido de potasio o metóxido de Na. Estos catalizadores de esterificación son homogéneos y permanecen por lo regular después de finalizada la reacción en el poliesterol. Lo desventajoso en este caso es que los catalizadores de esterificación que permanecen en el poliesterol opcionalmente pueden perjudicar la conversión más tarde de estos poliesteroles en poliuretano.

Otra desventaja representa el hecho de que durante la reacción de policondensación a altas temperaturas con frecuencia se forman productos secundarios. Además, las policondensaciones a altas temperaturas deben tener lugar excluyendo agua para evitar la reacción inversa. Esto se logra por lo regular realizando la condensación al vacío en una atmósfera de gas inerte o en presencia de un gas de arrastre para eliminar completamente el agua.

En conjunto, las condiciones de reacción, principalmente las altas temperaturas de reacción, la desactivación eventual o la realización de la reacción al vacío, así como la necesidad de un catalizador, conducen a muy altos costes de inversión y de operación en la policondensación a alta temperatura.

Para evitar estas numerosas desventajas de los procesos de condensación apoyados por catalizador, se desarrollaron métodos alternos para la preparación de poliesteres en los que en lugar de catalizadores de esterificación a altas temperaturas se usan enzimas a bajas temperaturas. Como enzimas por lo regular se emplean aquí las lipasas, entre otras las lipasas *Candida antarctica*, *Candida cylindracea*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens*.

En los procesos conocidos para la preparación de poliesteres del tipo AABB, catalizados por enzimas, además de los compuestos hidroxílicos polifuncionales se usan o bien "componentes de ácido dicarboxílico activado", por ejemplo en forma de diésteres de ácido dicarboxílico (véase Wallace et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 27 (1989), 3271) o bien de "ácidos dicarboxílicos no activados". Estos procesos enzimáticos también pueden realizarse o bien en presencia o bien en ausencia de un solvente.

De esta manera, por ejemplo, en EP 0 670 906 B1 se revela un proceso catalizado por lipasa para la preparación de poliesteres del tipo AA-BB a 10 hasta 90 °C el cual transcurre bien sin emplear un solvente. En este proceso pueden emplearse componentes de ácido dicarboxílico activado o no activado.

También en Uyama et al., *Polym. J.*, Vol. 32, No. 5, 440 - 443 (2000) se describe un proceso para la preparación de poliésteres alifáticos a partir de ácidos carboxílicos no activados y glicoles (ácido sebáico y 1,4-butandiol) en un sistema libre de solvente con ayuda de la lipasa *Candida antarctica*.

En Binns et al, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36 2069 - 1080 (1998) se revelan procesos para la preparación de poliesteres a partir de ácido adípico y 1,4-butandiol con ayuda de la forma inmovilizada de la lipasa B de *Candida antarctica* (comercialmente disponible como Novozym 435®). Principalmente se analizó qué influencia tiene la presencia o la ausencia de un solvente (en este caso tolueno) en el mecanismo de reacción. Pudo observarse que en presencia de un solvente, el poliéster se extiende esencialmente solo mediante una condensación con el mismo, por pasos, de otras unidades de monómero, mientras que en presencia de tolueno como solvente, además de la formación por pasos de otros enlaces de éster, las reacciones de transesterificación también desempeñan un papel. De esta manera, la especificidad enzimática de la lipasa empleada también parece depender, entre otras, de la presencia y del tipo de solvente.

Sin embargo, las policondensaciones a alta temperatura y las policondensaciones catalizadas enzimáticamente para la preparación de poliesteres tienen en común la desventaja de que la preparación de poliesteres se realiza mediante reacciones de condensación en plantas para las que se requiere una periferia costosa. Además, la reacción en reactores por lotes se realiza de tal manera que tampoco es posible una preparación continua de los poliesteres.

En aquellos reactores de tanques con dispositivos de mezcla que son conocidos del estado de la técnica se ha mostrado además que son difíciles de manejar altas concentraciones de catalizador que sobrepasen 10 % en peso, en conexión con viscosidades más altas, asociadas con los polímeros. Principalmente, retirar por filtrado la enzima del polímero se ha mostrado como un gran desafío técnico, ya que se requiere una alta caída de presión debido al pequeño tamaño de las partículas de la enzima (0,3 a 0,5 mm) por lo cual se hacen necesarios presiones más altas y, por consiguiente, reactores a alta presión. Las fuerzas de corte más altas que aparecen debido a viscosidades más altas conducen a una exigencia más alta de la enzima inmovilizada que conduce al desgaste, por lo cual se reduce la vida útil de la enzima.

El uso de reactores continuos se conoce de la producción de ésteres de cadenas cortas. En tal caso se trata en general de reactores de lecho sólido en los que la enzima empleada para la catálisis está contenida en el reactor en forma inmovilizada. Este tipo de reactores se emplea, por ejemplo, en P. Mensah y G. Carta, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 66, No. 3, 1999, 137 a 146, para la preparación de isoamilpropionato y agua a partir de ácido propiónico y alcohol isoamílico.

Otra reacción en la que se utilizan reactores continuos es la transesterificación de geraniol con caproato de etilo. Aquí se emplea un reactor en miniatura en el que está contenida una enzima inmovilizada sobre un soporte. Esta reacción es descrita por D. Pirozzi y P. J. Halling, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 72, No. 2, 2001, 244 a 248.

Además, también se conoce el empleo de reactores continuos en reacciones para la descomposición de poliésteres biodegradables. En este caso se emplea un reactor que contiene un paquete con una enzima contenida en un soporte inmovilizado. El polímero a degradarse se disuelve primero en un solvente y a continuación se conduce a través de un reactor. En el reactor, el poliéster se convierte en oligómeros cíclicos. La reacción es descrita por Y. Osanai et al., *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4, 936 a 942.

Todas estas reacciones en las que se emplea un reactor continuo tienen en común que del reactor sale una mezcla capaz de fluir fácilmente.

Sin embargo, en la preparación de poliesteres se generan productos de reacción de alto peso molecular con diferente peso molecular los cuales, dependiendo de su composición, pueden ser sólidos o tener una viscosidad muy alta y, de esta manera, ser muy poco capaces de fluir.

5 Es objeto de la presente invención proporcionar un método mediante el cual pueden prepararse continuamente poliesteres.

Este objeto se logra mediante un proceso según la reivindicación 1 para la preparación de poliesteres distintos de los poliesteres base a partir de al menos un poliesterol base y al menos otro reactivo, en el cual:

(a) El poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se mezclan,

y

10 (b) la mezcla generada en a) fluye a través de un reactor,

en cuyo caso en el reactor está contenido al menos un paquete con al menos una enzima inmovilizada sobre un soporte.

En el reactor, el poliesterol base se convierte en el poliesterol distinto del poliesterol base mediante una reacción de transesterificación catalizada.

15 Después de la reacción el poliesterol es fluido, principalmente a la temperatura del proceso. Sin embargo, algunos poliesteres pueden cristalizarse al enfriarse.

El poliesterol base empleado en la reacción se prepara, por ejemplo, mediante una policondensación de compuestos polihidroxílicos y poli(ácidos carboxílicos) con desprendimiento de agua, en cuyo caso se necesita un exceso de compuestos polihidroxílicos. El poliesterol base puede prepararse aquí, por ejemplo, de acuerdo con métodos estándar, preferentemente mediante policondensación a alta temperatura, más preferiblemente mediante policondensación a alta temperatura apoyada por catalizador de esterificación.

20 Como alternativa, también es posible que el poliesterol base se prepare mediante una policondensación enzimática en lugar de una policondensación a alta temperatura apoyada por catalizador de esterificación. En la policondensación enzimática se emplea preferentemente una lipasa o una hidrolasa, preferentemente una lipasa, principalmente una de las lipasas *Candida antarctica*, *Candida cylindracea*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens* y *Burkholderia plantarii* a 20 hasta 120 °C, preferentemente a 50 hasta 90°C. Aquí, las enzimas también pueden inmovilizarse sobre un material de soporte.

30 Si se realiza una policondensación a alta temperatura, como catalizador de esterificación se emplea preferentemente un compuesto órgano-metálico, por ejemplo tetrabutylato de titanio, dioctoato de estaño o dilaurato de estaño dibutilo, o un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, o una base, por ejemplo hidróxido de potasio o metóxido de sodio. Este catalizador de esterificación por lo regular es homogéneo y permanece en general después de finalizar la reacción en el poliesterol. La policondensación a alta temperatura se realiza aquí a 160 hasta 280 °C, preferentemente a 200 hasta 250 °C.

35 En la producción del poliesterol base mediante una policondensación convencional a alta temperatura o también mediante una policondensación enzimática, el agua liberada durante la reacción de condensación se retira preferentemente de manera continua.

40 Como ácido policarboxílico se emplean principalmente ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácido adípico u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácido tereftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos. Como compuesto polihidroxílico son adecuados en conjunto al menos alcohol bi-hídricos, aunque preferentemente componentes diol como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 3-metil-1,5-pentandiol.

45 La policondensación puede realizarse tanto en presencia de un solvente como también en ausencia de un solvente, es decir en masa. Esto depende de si se realiza una policondensación (apoyada por catalizador de esterificación) a alta temperatura o una policondensación catalizada enzimáticamente. No obstante, se prefiere la realización de la policondensación para la preparación del poliesterol base en masa, es decir en ausencia de cualquier tipo de solvente.

Los poliesteres base se seleccionan según las propiedades deseadas de los productos finales. Los poliesteres base empleados preferiblemente son poliesteres a base de ácido adípico y de un componente diol,

preferentemente etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 3-Metil-1,5-pentandiol.

El peso molecular preferido de los poliesteres base preparados mediante policondensación se encuentra en el rango de 200 g/mol hasta 10.000 g/mol, particularmente preferible en el rango de 500 a 5000 g/mol.

- 5 Los números ácidos de los poliesteres base preparados por policondensación se encuentran preferentemente en el rango de menos de 3 g KOH/kg, más preferible en el rango de menos de 2 g KOH/kg, principalmente en el rango de menos de 1 g KOH/kg. El número ácido sirve para la determinación del contenido de grupos ácidos orgánicos libres en el poliéster. El número ácido se determina mediante el número de los mg de KOH (o g de KOH) que se consumen para la neutralización de 1 g (o de un kg) de la muestra. La funcionalidad de los poliesteres base
 10 preparados mediante la policondensación se encuentra preferentemente en el rango de al menos 1,9 a 4,0, más preferible en el rango de 2,0 a 3,0. El número de hidroxilo (en lo sucesivo denominado OHZ) de los poliesteres preparados mediante la policondensación se calcula a partir del peso molecular promedio en número M_n y la funcionalidad f del poliéster según la fórmula

$$OHZ = \frac{56100 \cdot f}{M_n}$$

- 15 Se ha mostrado que el método de la invención para la preparación de poliesteres, en el cual se emplea un poliéster base tal como se ha descrito previamente, también es posible para aquellos poliesteres base que provienen de la catálisis clásica a alta temperatura, y de esta manera ya poseen un peso molecular promedio relativamente alto (por ejemplo, 3000 g/mol) y también, por consiguiente, números ácidos bajos. Hasta ahora era conocido que principalmente los poliesteres que poseían pesos moleculares medios solo poseían una muy baja, o
 20 ninguna, tendencia a la transesterificación (véase 2. Sección de McCabe and Taylor, Tetrahedron 60 (2004), 765 a 770).

El otro reactivo que se mezcla con el estireno base en el paso a) es otro poliéster, un poliál, un ácido orgánico o un oligómero o un polímero con al menos un hidroxilo o un residuo de ácido carboxílico.

Si el otro reactivo es otro poliéster entonces este también puede prepararse tal como se ha descrito antes.

- 25 Polioles adecuados, principalmente dioles que pueden mezclarse con el poliéster base como otros reactivos, son por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, neopentilglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina, diglicerina, dimetilolpropano, di-pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros azúcares.

- 30 Ácidos orgánicos adecuados que pueden usarse como otro reactivo son, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido maléico, ácido oléico, ácido ftálico, ácido tereftálico.

Oligómeros o polímeros adecuados con al menos un residuo hidroxilo o de ácido carboxílico son, por ejemplo, politetrahydrofurano, polilactona, poliglicerol, poliéterol, poliésterol, α,ω -dihidroxipolibutadieno.

- 35 La mezcla que contiene el poliéster base y el reactivo, al menos otro, fluye a continuación a través de un reactor en el que está contenido un paquete con al menos una enzima inmovilizada sobre un soporte.

La enzima actúa como catalizador para la conversión del poliéster base con el reactivo, al menos otro, para formar el poliéster distinto del poliéster base.

- 40 Enzimas adecuadas que pueden emplearse como catalizadores son preferentemente lipasas o hidrolasa. Se prefiere emplear una lipasa, principalmente de las lipasas *Candida antarctica*, *Candida cylindracea*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas fluorescens* y *Burkholderia plantarii*. La temperatura a la que opera el reactor para la preparación del poliéster a partir del poliéster base, al menos uno, y del reactivo, al menos otro, se encuentra preferentemente en el rango de 50 a 110 °C, más preferiblemente en el rango de 50 a 90°C. La presión con la cual opera el reactor se encuentra preferentemente en el rango de 0,5 a 10 bar, más preferiblemente en el rango de 0,5 a 5 bar.

- 45 Para que la reacción pueda realizarse en un reactor continuo es necesario que al menos una enzima se inmovilice sobre un soporte. Como materiales de soporte pueden usarse todos los materiales adecuados, aunque

preferentemente materiales sólidos con grandes superficies, más fuertemente preferidos resinas, polímeros, etc., a los que pueden enlazarse las enzimas, preferentemente de manera covalente. Materiales de soporte adecuados son poliacrilato, poli(acrilamida), poliamida, poliestireno, polipropileno, polivinilcloruro, poliuretano, látex, nailon, teflón, polipéptidos, agarosa, celulosa, dextrano, sílice, vidrio, cerámica, tierras diatomáceas (kieselgur), por ejemplo Celite®, carbón de madera u hollín de madera, aserrín, hidroxiapatita y aluminio. Como materiales de soporte particularmente se prefiere poliacrilato, poliamida, poliestireno, sílice, vidrio y cerámica.

Como material de soporte pueden usarse, por ejemplo, esferas de resina con diámetro pequeño (las llamadas "resin beads"). Las esferas de resina son adecuadas, por ejemplo, para formar un lecho fluido, un lecho sólido o un lecho fluidizado. Además, también es posible que el soporte se presente en forma de un paquete o en forma de cuerpos para relleno. Estos se emplean, por ejemplo, cuando el reactor contiene un paquete estructurado o no estructurado al cual se enlaza la enzima. Los soportes preferidos son gel de sílice, óxido de aluminio, tamiz molecular, resinas de intercambio iónico aniónicas y catiónicas.

Principalmente en reactores en los que la enzima inmovilizada sobre el material de soporte se presenta como lecho fluido, lecho sólido, material en partículas o lecho fluidizado, es posible que una parte de la enzima inmovilizada se arrastre fuera del reactor por el medio que fluye a través del mismo. En este caso las enzimas inmovilizadas en el material de soporte se separan preferiblemente del poliesterol después de haber fluido por el reactor. Esta separación puede lograrse, por ejemplo, mediante procesos clásicos de separación, como filtración, centrifugación o similares, los cuales aprovechan los diferentes tamaños de partícula o el diferente peso de las partículas. La separación también puede efectuarse, por ejemplo, en caso de materiales magnéticos de soporte por la aplicación de fuerzas magnéticas. Separando las enzimas inmovilizadas en los materiales de soporte después de haber fluido por el reactor se evita que éstas estorben en la aplicación de los poliesteres preparados, principalmente en el caso de reacciones adicionales de estos poliesteres, como por ejemplo en el caso de la conversión de los poliesteres con isocianatos en poliuretanos.

Un reactor adecuado para la realización del método comprende preferentemente una entrada y una salida y la mezcla de reacción fluye continuamente a través del mismo. En el reactor está contenido al menos un paquete, un material de partículas en lecho sólido o en lecho fluidizado que contiene la enzima inmovilizada en el soporte. El volumen libre del paquete, del lecho sólido o del lecho fluidizado respecto de todo el volumen del paquete, del lecho sólido o del lecho fluidizado se encuentra preferentemente en el rango de 10 a 100 %. Más preferiblemente, la proporción del volumen libre del paquete, del lecho sólido o del lecho fluidizado respecto de todo el volumen del paquete, del lecho sólido o del lecho fluidizado está en el rango de 30 a 100 % y principalmente en el rango de 50 a 100 %. Además, en el paquete que contiene la enzima inmovilizada la proporción de la sección transversal del flujo libre respecto de la sección transversal del paquete se encuentra en el rango de 10 a 80 %, más preferiblemente en el rango de 30 a 78 % y principalmente en el rango de 50 a 74 %.

Para la realización de la reacción del poliesterol base, al menos uno, con el reactivo, al menos otro, es necesario que éstos se mezclen. En este caso es posible que el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se introduzcan por separado al reactor y se mezclen en el reactor o que, sin embargo, el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se mezclen antes de introducirse al reactor.

Si el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se mezclan antes de introducirse al reactor, la mezcla se efectúa preferentemente en un dispositivo de mezcla, tal como es conocido por el experto en la materia. Para este propósito pueden emplearse, por ejemplo, mezcladores usuales, estáticos o dinámicos. Mezcladores estáticos de este tipo comprenden, por ejemplo, componentes internos que desvían el flujo y generan turbulencias de esta manera, por las cuales se mezclan los reactivos. A diferencia de éstos, los mezcladores dinámicos contienen piezas móviles, por ejemplo rotores o agitadores.

La mezcla de reacción, cuando el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se mezclan antes de adicionarse al reactor, o los reactivos, cuando la mezcla se efectúa en el reactor, se adicionan preferentemente en el fondo del reactor. Como resultado de esto se logra un flujo uniforme inmediatamente al inicio cuando el reactor aún no está lleno de líquido.

Las mediciones de la cinética de la reacción de transesterificación enzimática han mostrado que son necesarios grandes tiempos de permanencia o concentraciones altas de catalizador para realizar la reacción de transesterificación. El tiempo de residencia requerido para la reacción puede lograrse, por ejemplo, haciendo que la mezcla de reacción pase varias veces por el reactor. Además, también es posible seleccionar la velocidad de flujo de la mezcla de reacción de tal modo que el lapso de tiempo que requiere la mezcla de reacción para fluir a través del paquete que contiene la enzima inmovilizada corresponde al tiempo de reacción requerido.

La conversión del poliesterol base, al menos uno, y del reactivo, al menos otro, en el poliesterol puede realizarse en presencia de un solvente. Si la reacción se realiza en presencia de un solvente, pueden emplearse todos los solventes adecuados conocidos, principalmente los solventes: tolueno, dioxano, hexano, tetrahidrofurano, ciclohexano, xileno, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, cloroformo. La selección depende en el

caso individual de las sustancias de partida empleadas (del poliesterol base, al menos uno, y del reactivo, al menos otro,) y principalmente de sus propiedades de solubilidad. La conversión en presencia de un solvente tiene sin embargo la desventaja de que se requieren sub-pasos adicionales de proceso, a saber: la disolución del poliesterol base, al menos uno, en el solvente y la remoción del solvente después de la reacción. Además, la disolución del poliesterol base, al menos uno, en el solvente puede ser problemática según las propiedades hidrófugas del poliesterol y puede reducir opcionalmente el rendimiento.

En una forma preferida de realización del método, la reacción del poliesterol base, al menos uno, y del reactivo, al menos otro, se efectúa en ausencia de un solvente (llamada "reacción en masa"). Si los poliesteroles base con peso molecular alto deben someterse a la transesterificación enzimática, la efectividad de esta reacción de transesterificación se limita por la baja solubilidad de estos poliesteroles base con alto peso molecular en la mayoría de los solventes. Por el contrario, el número de grupos hidroxilo del solvente tiene solo una pequeña influencia en la efectividad de la reacción de transesterificación. De esta manera, por ejemplo, según McCabe and Taylor, Tetrahedron 60 (2004) 765 a 770, en 1,4-butandiol como solvente no tiene lugar una reacción de transesterificación a pesar de que la concentración de grupos hidroxilo es muy alta. En solventes polares (dioxano, tolueno), por el contrario, tiene lugar una transesterificación.

En otra forma preferida de realización del proceso para la preparación del poliesterol se emplean preferentemente aquellos poliesteroles base, enzimas y opcionalmente compuestos polihidroxílicos adicionales que en conjunto poseen un contenido de agua de menos de 0,1 % en peso, preferentemente de menos de 0,05 % en peso, más preferiblemente de menos de 0,03 % en peso, principalmente de menos de 0,01 % en peso. En caso de contenidos altos de agua, durante la reacción del poliesterol base, al menos uno, con el reactivo, al menos otro, además de la transesterificación también puede tener lugar una hidrólisis, de tal modo que el número ácido del poliesterol se incrementaría de una manera indeseada durante la transesterificación. La realización de la transesterificación del método de la invención a un contenido de agua de menos de 0,1 % en peso, preferentemente menos de 0,05 % en peso, más preferentemente menos de 0,03 % en peso, principalmente menos de 0,01 % en peso, conduce a la preparación de poliesteroles especiales con bajo número ácido como productos finales.

Los poliesteroles con bajo número ácido son en general más estables a la hidrólisis que los poliesteroles con un número ácido más alto, ya que el grupo ácido cataliza la reacción inversa, es decir la hidrólisis.

Una preparación de poliesteroles con contenidos de agua de más de 0,1 % en peso conduce a poliesteroles con un número ácido > 10 mg de KOH/g. Sin embargo, los poliesteroles con números ácidos tan altos (> 10 mg de KOH/g) no son adecuados, o son mal adecuados, para la mayoría de las aplicaciones industriales, principalmente para el uso en la producción de poliesteroles.

Las enzimas pueden tener contenidos de agua de más de 0,1 % en peso, según la humedad del aire. Por esto, antes de emplear la enzima en la reacción de transesterificación se requiere secar la enzima. El secamiento de la enzima se efectúa según los métodos usuales de secamiento, por ejemplo mediante secamiento en una estufa de secado al vacío a temperaturas de 60 a 120 °C y bajo una presión de 0,5 a 100 mbar o por suspensión de la enzima en tolueno y destilación subsiguiente del tolueno al vacío a temperaturas de 50 a 100°C.

Los poliesteroles también absorben al menos 0,01 % en peso, por lo regular, sin embargo, al menos 0,02 % en peso, en algunos casos también más de 0,05 % en peso de agua, según el contenido de humedad en el aire y la temperatura. Según el grado de conversión y el peso molecular de los poliesteroles base empleados, esta concentración de agua es superior a la concentración de agua de equilibrio. Si el poliesterol base no se seca antes de la transesterificación ocurre inevitablemente la hidrólisis del poliesterol.

Por lo tanto, los poliesteroles base que se emplean para transesterificación se secan preferentemente antes de la transesterificación. La enzima a emplearse, así como el reactivo, al menos otro, también se secan preferentemente antes de la reacción de transesterificación con el fin de lograr el contenido de agua bajo arriba mencionado. El secamiento puede realizarse por medio de procesos de secamiento corrientes según el estado de la técnica, por ejemplo mediante secamiento por tamices moleculares o evaporadores de película caída. De manera alterna, los poliesteroles base también pueden obtenerse con bajos contenidos de agua (preferentemente de menos de 0,1 % en peso, preferiblemente de menos de 0,05 % en peso, más preferible de menos de 0,03 % en peso, principalmente de menos de 0,01 % en peso) realizando la reacción y el paso eventual de almacenar entre tanto el poliesterol base, al menos uno, totalmente en condiciones inertes, como por ejemplo en una atmósfera de gas inerte, preferentemente en una atmósfera de nitrógeno. En este caso, los poliesteroles base desde el inicio carecen de cualquier posibilidad de absorber grandes cantidades de agua del ambiente. Entonces podría sobrar un paso especial de secamiento.

Tipos corrientes de reactor que pueden emplearse para la realización de la transesterificación de la invención son, por ejemplo, columnas que contienen un paquete estructurado o no estructurado, reactores de lecho fluido o reactores de lecho fluidizado. El material del que está hecho el reactor debe ser resistente tanto a la corrosión, al calor, como también a los ácidos. Materiales adecuados son, por ejemplo, acero inoxidable, vidrio o cerámica.

Aceros inoxidables apropiados son, por ejemplo, aleaciones austeníticas de cromo-níquel-molibdeno (por ejemplo acero V4A DIN 1.4571).

En lo sucesivo la invención se describe por medio de un ejemplo descrito detalladamente.

Ejemplo

5 El poliesterol base adipato de polietilenglicol se carga en un tanque calentado con dispositivo de mezcla. A este se
adiciona dietilenglicol revolviéndose con el fin de obtener el número ácido deseado de 150 mg de KOH/g. A
continuación la mezcla se adiciona a una columna de reacción que contiene un paquete de Novozym 435®. En este
caso se trata de la forma inmovilizada comercial de la Lipasa B de candida antarctica. En el reactor, el producto de
reacción obtenido por transesterificación en el reactor se transporta a un recipiente colector. Se toman muestras
10 para determinar la viscosidad y la GPC de la columna a intervalos regulares. Las ratas de flujo se encuentran en el
rango de 860 a 1000 g/h. Para verificar la vida útil de la enzima, una cantidad total de 95 kg de la mezcla de adipato
de polidietilenglicol y dietilenglicol se alimentan a la columna por un lapso de tiempo de 5 días.

La columna empleada tiene un diámetro de 30 mm y una longitud de 1 m y se elabora de vidrio. El volumen de la
columna es de 700 ml. La columna se llena con 180 g de la enzima secada que se había disuelto en poliesterol. La
15 concentración de Novozym® se encuentra en 25 % en peso. No es posible un llenado más alto debido al
hinchamiento del catalizador y a la creciente pérdida de presión resultante de esto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de poliesteres, que son diferentes de al menos un poliesterol base, a partir de el poliesterol base, al menos uno, y al menos otro reactivo, en cuyo caso el otro reactivo es un poliesterol, un polioliol, un ácido orgánico o un oligómero o un polímero con al menos un residuo hidroxilo o de ácido carboxílico y el método se realiza continuamente y en el cual
- (a) se mezclan el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro,
- 10 (b) la mezcla generada en (a) fluye a través de un reactor, en cuyo caso en el reactor está contenido al menos un paquete con al menos una enzima inmovilizada en un soporte, en cuyo caso el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se convierten en poliesterol mediante una reacción de esterificación catalizada enzimáticamente, en cuyo caso en el paquete que contiene la enzima inmovilizada la proporción de la sección transversal de flujo libre, respecto de la sección transversal del empaque se encuentra en el rango de 10 a 80 %.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se introducen por separado al reactor y se mezclan en el reactor.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliesterol base, al menos uno, y el reactivo, al menos otro, se mezclan antes de introducirse al reactor.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactor opera con una temperatura en el rango de 50 a 120°C y una presión en el rango de 0,5 a 10 bar.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la al menos una enzima es una lipasa o una hidrolasa.
- 20 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la lipasa se selecciona de Candida antarctica, Candida cylindracea, Mucor miehei, Pseudomonas cepacia, Pseudomonas fluorescens y Burkholderia plantarii.