

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 402**

51 Int. Cl.:

C08G 64/42 (2006.01)

C12P 7/62 (2006.01)

C12N 9/20 (2006.01)

C08G 64/04 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011 E 11762744 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2554563**

54 Título: **Procedimiento para la producción de diacrilato de policarbonatodiol y diacrilato de policarbonatodiol de alta pureza**

30 Prioridad:

06.12.2010 JP 2010271918

29.03.2010 JP 2010075884

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

22.04.2015

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)

1978-96, Oaza Kogushi

Ube-shi Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

YOSHIDA, YOUICHI;

YAMAMOTO, YASUHIITO y

HIROTSU, KENJI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 534 402 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 producción de diacrilato de policarbonatodiol y diacrilato de policarbonatodiol de alta pureza

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol.

Técnica anterior

10 El diacrilato de policarbonatodiol es un compuesto útil como material de partida para tinta, una pintura, un material de recubrimiento, un adhesivo, una resina fotocurable, un agente reticulante, un material electrolítico y otras resinas, etc. Por ejemplo, en la Literatura de patente 1 se divulga una guía de ondas óptica en forma de una película que usa un diacrilato de policarbonatodiol.

15 Como procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol se conoce un procedimiento en el que se hacen reaccionar un policarbonatodiol y un ácido acrílico en presencia de un catalizador de ácido protónico tal como ácido p-toluenosulfónico, etc. (véase, por ejemplo, la Literatura de patente 2).

20 No obstante, según este procedimiento, existe el problema grave de que el diacrilato de policarbonatodiol resultante se colorea dando un color marrón que afecta a la calidad del producto. Además, según este procedimiento, se usa excesivamente ácido acrílico como material de partida, de modo que incluso cuando se elimina por neutralización y se lava después de la síntesis, permanece un catalizador ácido, un componente de azufre producido por el material de partida, o impurezas en el producto resultante, lo que probablemente hace que exista un problema que empeora la calidad del producto (mal olor, corrosión metálica).

Se conoce también un procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol en el que un policarbonatodiol y un compuesto de éster de ácido acrílico se hacen reaccionar en presencia de un catalizador organometálico, mientras que se elimina un alcohol que se forma (véase, por ejemplo, la Literatura de patente 3).
 30 No obstante, según este procedimiento, el alcohol que se forma puede intercambiarse con el enlace carbonato en el policarbonatodiol para formar un alcoxi terminal. El alcoxi terminal reduce la densidad de reticulación del producto curado en la última etapa de curado, de modo que la formación del mismo se evitará de forma deseable. Además, los restos del componente metálico derivado del catalizador organometálico pueden afectar a la calidad del producto, de modo que se requieren etapas de descomposición y recuperación del componente catalizador.
 35 Además, según este procedimiento, cuando el alcohol producido como subproducto se elimina por destilación, existe el problema de que el éster de ácido acrílico de partida forme un azeótropo con el alcohol y se retire por destilación del sistema de reacción. Además, existe el problema que puede causar una polimerización en nódulos (polimerización "popcorn") debida al éster de ácido acrílico de partida vaporizado.

40 Aquí la polimerización en nódulos es un fenómeno que forma un polímero que se vuelve un núcleo principalmente en fase vapor y causa la polimerización de forma explosiva del polímero como un punto de partida acompañada por un calor de polimerización a alta temperatura y forma un producto polimerizado en masa poroso. Si la polimerización en nódulos tiene lugar durante un procedimiento de preparación a gran escala, existe el riesgo de que pueda provocar la obstrucción del aparato, lo que conduce a la rotura de la instalación y la explosión de la misma, de modo que se viene deseando un procedimiento de preparación que pueda evitar el aumento de la
 45 concentración de un compuesto de vinilo y pueda llevarse cabo a temperatura baja.

Se conoce como un procedimiento para la acrilación del grupo hidroxilo libre a una temperatura relativamente más baja sin usar un catalizador ácido o un componente metálico, un procedimiento de uso de una lipasa como un catalizador enzimático (véase, por ejemplo, la Literatura no de patente 1). También se ha informado que es posible producir un éster de ácido acrílico en un disolvente no polar usando acrilato de vinilo y una lipasa inmovilizada (véase, por ejemplo, la Literatura no de patente 2). No obstante, no se ha conocido nunca un ejemplo en el que la acrilación se lleve a cabo usando un policarbonatodiol como sustrato y una lipasa.

55 Literaturas de la técnica anterior**Literatura de patente**

[Literatura de patente 1] documento JP 2009-157125A
 60 [Literatura de patente 2] documento JP 2002-25335A
 [Literatura de patente 3] documento JP 2001-151730A

Literatura no de patente

65 [Literatura no de patente 1] Industrial Biotechnology, vol. 5, página 110 (2009)
 [Literatura no de patente 2] Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic vol. 10, página 551 (2000)

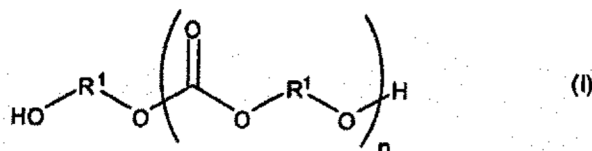
Divulgación de la invención**Problemas que se deben solucionar con la invención**

Un objeto de la presente invención es solucionar los problemas de la técnica anterior mencionados anteriormente. Más específicamente, es proporcionar un procedimiento para preparar un diacrilato de policarbonatodiol a partir de policarbonatodiol y un compuesto de acrilato de vinilo sin usar un ácido protónico o un componente metálico. Aquí el diacrilato de policarbonatodiol se refiere a un compuesto en el que el grupo hidroxilo terminal del policarbonatodiol está acrilado mediante un compuesto de éster de ácido acrílico. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un diacrilato de policarbonatodiol de alta pureza.

Medios para solucionar los problemas

Los presentes inventores han estudiado seriamente como solucionar los problemas mencionados anteriormente y como resultado han hallado un procedimiento de preparación industrial novedoso que comprende someter un policarbonatodiol y un compuesto de acrilato de vinilo a transesterificación en presencia de una hidrolasa (en particular, una lipasa) para preparar un diacrilato de policarbonatodiol, realizando de este modo la presente invención.

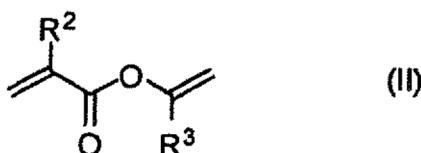
La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol que comprende hacer reaccionar un policarbonatodiol representado por la fórmula (I):



en la que

R¹ es igual o diferente, representa en cada caso un grupo divalente que comprende uno o más grupos alquileo lineales, ramificados o cíclicos, pudiendo tener el grupo divalente un(os) sustituyente(s), y/o uno o más átomos de carbono no terminales pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente, un grupo heterocíclico divalente, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, o representa un grupo de anillo de carbono reticulado divalente, y

n representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50, representándose un compuesto de acrilato de vinilo con la fórmula (II):



en la que

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

en presencia de una hidrolasa.

La presente invención se refiere al procedimiento mencionado anteriormente para preparar un diacrilato de policarbonatodiol, en el que la hidrolasa es una lipasa.

La presente invención se refiere al procedimiento mencionado anteriormente para preparar un diacrilato de policarbonatodiol, en el que la lipasa es una lipasa inmovilizada.

La presente invención se refiere al procedimiento mencionado anteriormente para preparar un diacrilato de policarbonatodiol, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular de flujo cargado con una lipasa inmovilizada.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento mencionado anteriormente para preparar un diacrilato de

policarbonatodiol, en el que la lipasa es una lipasa originaria de *Candida antarctica*.

Efectos de la invención

Según el procedimiento de la presente invención, puede prepararse un diacrilato de policarbonatodiol a partir de policarbonatodiol y un compuesto de acrilato de vinilo usando una hidrolasa como catalizador sin usar un ácido protónico ni un componente metálico. Según el procedimiento de la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura más baja en comparación con el caso en el que la transesterificación se lleva a cabo mientras se somete a reflujo el éster de ácido acrílico a presión normal, de tal manera que esta sea excelente en términos de eficacia y seguridad. Por cierto, usando un compuesto que tiene una estructura molecular de éster acrilato de vinilo en la reacción con un policarbonatodiol, se forma alcohol vinílico como subproducto. Este compuesto se isomeriza inmediatamente en un compuesto carbonilo que es una forma ceto, por lo que puede considerarse que tiene un efecto de desplazamiento del equilibrio de dicha reacción hacia los generadores. Además, existe también un efecto en tanto que se puede inhibir la reacción secundaria tal como una reacción de intercambio de un alcohol que es un subproducto y el carbonato de cadena principal, etc.

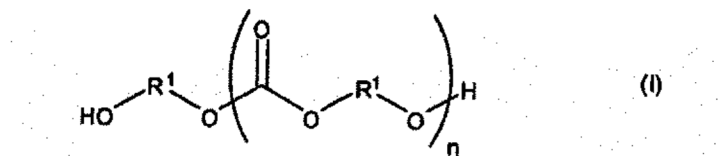
Además, según la presente invención, puede proporcionarse un diacrilato de policarbonatodiol de alta pureza que tiene una proporción acrilada terminal del 97 % o más. Dicho diacrilato de policarbonatodiol es adecuado para un material de recubrimiento, un adhesivo, etc., ya que no se reduce la densidad de reticulado cuando se cura.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse un diacrilato de policarbonatodiol haciendo reaccionar un policarbonatodiol con un compuesto de acrilato de vinilo en presencia de una hidrolasa.

(Policarbonatodiol)

El policarbonatodiol que se va a usar en la presente invención está representado por la fórmula (I):



en la que

R^1 es igual o diferente, representa en cada caso un grupo divalente que comprende uno o más grupos alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, pudiendo tener el grupo divalente un(os) sustituyente(s), y/o uno o más átomos de carbono no terminales pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente, un grupo heterocíclico divalente, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, o representa un grupo anillo de carbono reticulado divalente, y

n representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50.

Del grupo divalente que comprende uno o más grupos alquilenos lineales, ramificados o cíclicos pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico, un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado y un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico.

Un número de carbonos del grupo alquilenos lineal o ramificado es preferentemente de 1 a 25, más preferentemente de 3 a 12, por ejemplo, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo 3-metilpentileno, un grupo heptileno, un grupo octileno, un grupo decileno, etc., preferentemente un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno y un grupo 3-metilpentileno.

Un número de carbono del grupo alquilenos cíclico es preferentemente de 3 a 25, más preferentemente de 3 a 12. El grupo alquilenos cíclico es preferentemente un cicloalquilenos que tiene de 3 a 12 átomos de carbono y se pueden mencionar, por ejemplo, un grupo ciclopropileno, un grupo ciclobutileno, un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo cicloheptileno, un grupo ciclooctileno, etc., preferentemente un grupo ciclohexileno.

Del grupo divalente que comprende el grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado mencionados anteriormente pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo ciclopentano-1,3-dimetileno, un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno, etc., preferentemente un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno.

El grupo divalente mencionado anteriormente puede tener uno o varios sustituyentes (por ejemplo, un grupo benceno-1,4-dimetileno), y/o uno o más átomos de carbono diferentes a los terminales del grupo divalente (cuando

el grupo divalente tiene un(os) sustituyente(s), la porción diferente del(los) sustituyente(s))) pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente (por ejemplo, un grupo fenileno, un grupo naftileno), un grupo heterocíclico divalente (por ejemplo, un grupo piridani), un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

- 5 Del(los) sustituyente o de los sustituyentes pueden mencionarse un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo), un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo ciclohexilo), un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo bencilo), un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo tolilo), un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi) y un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro).

15 R^1 puede ser un grupo divalente de un anillo de carbono reticulado. En el presente documento, "el anillo de carbono reticulado" significa un anillo de carbono en el que dos átomos de carbono que no son adyacentes entre sí están reticulados mediante un grupo reticulante o un enlace directo. El grupo divalente del anillo de carbono reticulado es preferente un grupo divalente de un anillo de carbono reticulado que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y pueden mencionarse, por ejemplo, biciclo-[2.1.1]-hexano-diilo, biciclo-[2.2.1]-heptano-diilo, biciclo-[2.2.2]-octano-diilo, biciclo-[3.3.0]-octano-diilo, biciclo-[4.3.0]-nonano-diilo, biciclo-[4.4.0]-decano-diilo y adamantano-diilo.

20 R^1 es preferentemente uno o más seleccionados de un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo 3-metilpentileno, un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno y un grupo benceno-1,4-dimetileno.

25 En la fórmula (I), n representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50, preferentemente de 2 a 25. El grado de polimerización promedio puede medirse mediante una determinación de grupos terminales usando RMN de 1H .

30 El policarbonatodiol de la fórmula (I) puede ser cualquier material preparado mediante cualesquiera procedimientos. Por ejemplo, puede usarse un policarbonatodiol preparado mediante transesterificación de un alcohol divalente ($HO-R^1-OH$) que tiene un grupo correspondiente a R^1 de la fórmula (I) y un éster de ácido carbónico (por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de difenilo) o un policarbonatodiol preparado mediante la reacción del alcohol divalente mencionado anteriormente y cloroformiato o fosgeno. Del alcohol divalente puede mencionarse, por ejemplo, un alcohol divalente alifático que tenga un grupo alquileo que tenga de 4 a 25 átomos de carbono (preferentemente de 4 a 15 átomos de carbono). O si no, también puede usarse un policarbonatodiol preparado mediante polimerización con apertura de anillo de un éster de ácido carbónico cíclico, etc. Del éster de ácido carbónico cíclico puede mencionarse, por ejemplo, un éster de ácido carbónico cíclico que tenga un grupo alquileo que tenga de 2 a 25 átomos de carbono (preferentemente de 2 a 15 átomos de carbono).

40 De estos, un policarbonatodiol preparado mediante transesterificación de un alcohol divalente alifático que tenga un grupo alquileo que tenga de 4 a 25 átomos de carbono (que tenga preferentemente de 4 a 15 átomos de carbono) y un éster de ácido carbónico es preferente. De dicho alcohol divalente alifático puede mencionarse un alcohol divalente en el que R^1 corresponde a un grupo alquileo lineal o ramificado que tenga de 4 a 15 átomos de carbono, y más específicamente pueden mencionarse los que tengan una porción de trimetileno tales como 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,4-heptanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, etc., los que tengan una porción de tetrametileno tales como 1,4-butanodiol, etc., los que tengan una porción de pentametileno tales como 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dietil-1,5-pentanodiol, 1,5-hexanodiol, etc., los que tengan una porción de hexametileno tales como 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, etc., los que tengan una porción de heptametileno tales como 1,7-heptanodiol, etc., los que tengan una porción de octametileno tales como 1,8-octanodiol y 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol y 1,20-eicosanodiol. Además, puede mencionarse un alcohol divalente en el que R^1 corresponde a un grupo cicloalquileo que tiene de 4 a 15 átomos de carbono y más específicamente puede mencionarse 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol y ciclohexano-1,4-dietanol. Además, puede usarse 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, etc., que es un alcohol divalente en el que R^1 corresponde a un cicloalquileo-alquileo lineal o ramificado-cicloalquileo.

55 No obstante, puede usarse un alcohol divalente diferente los anteriores y pueden mencionarse, por ejemplo, aquellos en los que R^1 es un grupo alquileo reemplazado por un átomo de oxígeno tal como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol, aquellos en los que R^1 es un grupo alquileo lineal o ramificado-cicloalquileo-alquileo lineal o ramificado reemplazado por un átomo de oxígeno tal como 1,4-bis(hidroxietoxi)ciclohexano y aquellos en los que R^1 es un grupo cicloalquileo-alquileo lineal o ramificado por un alquileo lineal o ramificado-átomo de oxígeno tal como como 2,5-tetrahidrofuranodimetanol. Además, también puede usarse un 2,7-norbornanodiol que es un alcohol divalente de un anillo de carbono reticulado.

65 Además, pueden usarse aquellos en los que R^1 es un grupo alquileo reemplazado por un grupo aromático divalente que está no sustituido o sustituido con un(os) átomo(s) de halógeno tales como p-xililendiol, p-

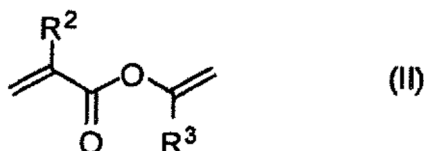
tetracloroxililendiol, benceno-1,4-dimetanol, etc. También pueden usarse aquellos en los que R¹ es un grupo alquileo reemplazado por uno o más átomos de oxígeno y uno o más grupos aromáticos divalentes tales como 1,4-bis(hidroxi)etoxi)benceno, 2,2-bis[(4-hidroxi)etoxi]fenil]propano, etc. El alcohol divalente en el que R¹ tiene un grupo aromático divalente es preferentemente el 25 % en masa o menos en base al alcohol divalente total, preferentemente el 20 % en masa o menos, más preferentemente del 15 % en masa o menos.

En el policarbonatodiol que se va a usar en la presente invención, R¹ pueden ser iguales o diferentes unos de otros. Es decir, cuando se va a obtener el policarbonatodiol mediante transesterificación de un alcohol divalente y un éster de ácido carbónico o mediante la reacción de un alcohol divalente y cloroformiato o fosgeno, el alcohol divalente puede usarse solo, o dos o más en combinación. Además, cuando el policarbonatodiol se obtiene mediante polimerización con apertura de anillo del éster de ácido carbónico, el éster de ácido carbónico cíclico puede usarse solo, o dos o más en combinación.

El policarbonatodiol de la fórmula (I) es preferentemente un policarbonatodiol en el que R¹ es uno o más seleccionado de un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo 3-metilpentileno, un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno y un grupo benceno-1,4-dimetileno en términos de facilidad de manejo. El policarbonatodiol de la fórmula (I) puede usarse solo, o dos o más en combinación.

(Compuesto de acrilato de vinilo)

El compuesto de acrilato de vinilo que se va a usar en la presente invención se representa mediante la fórmula (II):



en la que

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Cuando R² es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo y un grupo etilo. Cuando R³ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo decilo, un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo.

R² es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R³ es preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo.

Del compuesto de acrilato de vinilo de la fórmula (II) pueden mencionarse un éster alquénico de ácido acrílico tal como acrilato de vinilo, acrilato de isopropenilo, etc., un éster alquénico de ácido metacrílico tal como metacrilato de vinilo, metacrilato de isopropenilo, etc. De estos, son preferentes el acrilato de vinilo y metacrilato de vinilo.

El compuesto de acrilato de vinilo de la fórmula (I) puede usarse solo, o dos o más en combinación.

La cantidad de compuesto de acrilato de vinilo puede ser de 0,5 a 60 moles en base a 1 mol del policarbonatodiol y preferentemente de 0,5 a 20 moles. El número molar del policarbonatodiol puede calcularse a partir del peso molecular promedio obtenido por RMN de ¹H (índice de hidroxilo terminal) (véase, por ejemplo, "Koubunshi Jikkengaku" vol. 18 (Magnetic resonance of polymer) pág. 283, Kyoritsu Shuppan (publicado en 1975)).

(Ámbito de la hidrolasa)

De la hidrolasa que se va a usar en la presente invención pueden mencionarse, por ejemplo, una proteasa, una esterasa y una lipasa, preferentemente una esterasa de hígado porcino (PLE), una lipasa de hígado porcino (PPL), una cutinasa o una lipasa de un microorganismo que puede aislarse de levaduras o bacterias, más preferentemente una cutinasa originaria de *Cryptococcus sp*, una lipasa originaria de *Burkholderia cepacia* (por ejemplo, Amano PS (disponible de Amano Enzyme Co.)), una lipasa originaria de *Candida antartica* (por ejemplo, Novozym 435 (disponible de Novozymes)), una lipasa originaria de *Rhizomucor Miehei* (por ejemplo, Lipozyme RM IM (disponible de Novozymes)), una lipasa originaria de *Thermomyces lanuginosus* (Lipase TL), una lipasa originaria de *Mucor Miehei* (Lipase MM), de modo particularmente preferente una lipasa originaria de *Candida antartica*.

Estas hidrolasas pueden ser un material en el que un gen que codifica la hidrolasa obtenida a partir de los microorganismos mencionados anteriormente se introduce en un huésped adecuado tal como levadura y un hongo filamentoso, y se cultiva el recombinante obtenido.

5 La técnica de ADN recombinante que se va a usar para expresar la recombinación de la hidrolasa es bien conocida en este sector de la técnica. La secuencia de aminoácidos de la hidrolasa no está limitada solo a la mencionada anteriormente y, por ejemplo, puede usarse de forma adecuada en la presente invención una proteína que comprende una secuencia de aminoácidos en la que uno o varios aminoácidos se elimina(n), sustituye(n) o se ha(n) añadido a estas secuencias, y que tiene una actividad de hidrólisis. O si no, una proteína que comprende una
10 secuencia de aminoácidos que muestra, por ejemplo, el 90 % o más, preferentemente el 95 % o más, y más preferentemente el 97 % o más de identidad de secuencia con estas secuencias y que tiene una actividad de hidrólisis puede usarse también de forma adecuada en la presente invención.

15 La forma de estas hidrolasas no está particularmente limitada y puede estar en forma de una enzima natural o inmovilizada.

La enzima inmovilizada significa un material en el que se porta una hidrolasa sobre un soporte para inmovilización por absorción, etc. Del soporte para inmovilización pueden mencionarse soportes inorgánicos tales como celite, tierra de diatomeas, caolinita, gel de sílice, tamices moleculares, vidrio poroso, carbono activado, carbonato de calcio y materiales cerámicos, materiales cerámicos en polvo, polímeros orgánicos tales como poli(alcohol vinílico), polipropileno, quitosano, una resina de intercambio iónico, una resina absorbente hidrófoba, una resina quelante, una resina adsorbtiva sintética, etc., y una resina absorbente hidrófoba es particularmente preferente ya que tiene un poder adsorbtivo alto de una enzima. Entre las resinas absorbentes hidrófobas, una resina porosa es preferente ya que puede aumentar la cantidad adsorbida de la enzima debido a su área superficial grande.

25 La hidrolasa puede usarse sola, o dos o más en combinación.

Una cantidad de la hidrolasa es preferentemente de 0,1 a 1000 mg, más preferentemente de 1 a 200 mg, de modo particularmente preferente de 1 a 10 mg en base a 1 g del policarbonatodiol de la fórmula (I) en términos de una
30 realización a una velocidad de reacción eficaz.

En la presente invención, el sistema de reacción no está particularmente limitado y puede llevarse a cabo en cualesquiera sistemas que incluyan un sistema por lotes o un sistema de flujo en continuo en los que los sustratos se hacen pasar a través de una columna en la que está inmovilizada una enzima.

35 (Ámbito del disolvente)

La reacción de la presente invención puede llevarse a cabo usando un disolvente orgánico, o en ausencia de un disolvente. El disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda disolver el sustrato y no desactive la hidrolasa.

De los disolventes orgánicos pueden mencionarse al menos uno seleccionado de, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; éteres tales como dietiléter, t-butilmetiléter, diisopropiléter, ciclopentilmetiléter, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo, preferentemente n-hexano, n-heptano, ciclopentano, ciclohexano, tolueno, diisopropiléter, t-butilmetiléter, ciclopentilmetiléter o tetrahidrofurano, más preferentemente n-hexano, ciclohexano, tolueno, diisopropiléter, t-butilmetiléter, ciclopentilmetiléter y acetonitrilo, de modo particularmente
45 preferente ciclohexano, tolueno y t-butilmetiléter. Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos, o dos o más en combinación.

Una cantidad del disolvente orgánico es preferentemente de 0,1 a 100 ml, más preferentemente de 0,5 a 50 ml, de modo particularmente preferente de 1 a 10 ml, en base a 1 g del policarbonatodiol de la fórmula (I).

55 La reacción de la presente invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización para evitar la polimerización de las porciones de acrilato. El inhibidor de polimerización no está particularmente limitado siempre que se use habitualmente y puede usarse, por ejemplo fenol, cresol, hidroquinona, t-butilhidroquinona, p-metoxifenol (metoquinona), 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fenotiazina, etc. La cantidad del inhibidor de polimerización es preferentemente de 0,000001 a 0,05 mol, más preferentemente de
60 0,000002 a 0,03 mol en base a 1 mol del policarbonatodiol.

(Ámbitos de la temperatura y la presión de reacción)

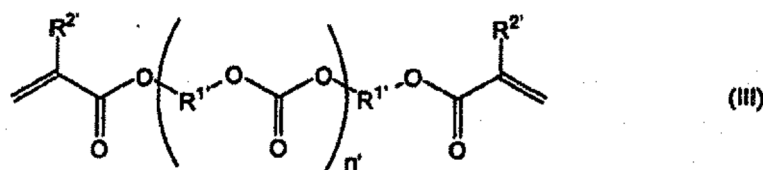
En la presente invención, la temperatura de reacción puede ajustarse a de 0 a 100 °C, preferentemente de 10 a 90 °C, más preferentemente de 40 a 80 °C.

En la presente invención, la presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede llevarse a cabo en condiciones de presión normal o a presión reducida.

Además, la reacción de la presente invención puede llevarse a cabo en un sistema de flujo continuo. Cuando la reacción se lleva a cabo en el sistema de flujo continuo, se ajusta preferentemente una concentración del compuesto de policarbonatodiol en la mezcla de reacción del 10 al 50 % en masa en base a la masa total del sistema de reacción y la concentración del compuesto de acrilato de vinilo es preferentemente del 5 al 30 % en masa en base a la masa total de sistema de reacción. La velocidad lineal de la mezcla de reacción es preferentemente de 0,5 a 400 mm/min, más preferentemente de 1 a 200 mm/min. La velocidad lineal (mm/min) significa un valor representado por el cociente obtenido dividiendo una cantidad de alimentación líquida durante 1 minuto (mm^3/min) (que también se denomina velocidad de alimentación líquida ($10^{-3}\text{ml}/\text{min}$)) por el área de la sección transversal (mm^2) de un lecho empaquetado. El flujo líquido se hace difícil acompañado por un aumento de la presión de la columna empaquetada al aumentar la velocidad lineal, por lo que se requiere una columna empaquetada de oxígeno que tenga una resistencia a altas presiones y existe el riesgo de que la enzima inmovilizada se machaque debido al aumento de la presión en la columna. Por lo tanto, la velocidad lineal se ajusta preferentemente a 400 mm/min o menos. Además, la velocidad lineal se ajusta preferentemente a 1 mm/min o más en el punto de productividad. La actividad de expresión de la enzima inmovilizada cambia en base a la velocidad lineal, de modo que puede llevarse a cabo una reacción según una capacidad de producción deseada y costes de producción deseados seleccionando una velocidad lineal óptima y determinando las condiciones de reacción. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor puede ajustarse dentro del intervalo de 30 segundos a 6 horas.

(Dicarbonato de policarbonatodiol de alta pureza)

Usando el procedimiento de preparación de la presente invención puede obtenerse un diacrilato de policarbonatodiol representado por la fórmula (III):



en la que

R¹ es igual o diferente, representa en cada caso un grupo divalente que comprende uno o más grupos alqueno lineales, ramificados o cíclicos, pudiendo tener el grupo divalente un(os) sustituyente(s), y/o uno o más átomos de carbono no terminales pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente, un grupo heterocíclico divalente, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, o representa un grupo de anillo de carbono reticulado divalente.

R^{2'} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

n° representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50 que tiene una proporción acrilada terminal del 97 % o superior.

La proporción acrilada terminal significa una proporción del grupo acrilato ocupado en el grupo terminal del diacrilato de policarbonatodiol representado por la fórmula (III).

La proporción acrilada terminal podría reducirse debido a la presencia del policarbonatodiol de partida, o la reacción de subproductos tales como un producto monoacrilado, etc. Además, en el procedimiento de hacer reaccionar el policarbonatodiol y el compuesto de éster de ácido acrílico en presencia de un catalizador organometálico mientras se elimina el alcohol formado, es necesario eliminar el alcohol para aumentar la proporción acrilada terminal. No obstante, los puntos de ebullición del alcohol y del éster de ácido acrílico están generalmente cercanos entre sí, de modo que es difícil eliminar únicamente el alcohol. Además, debido a la presencia del catalizador organometálico, el alcohol se intercambia con el enlace carbonato del policarbonatodiol formando un metoxi terminal. Estos dos actos reducen la proporción acrilada terminal.

Usando el procedimiento de preparación de la presente invención, el diacrilato de policarbonatodiol de la formula (III) que tiene la proporción acrilada terminal del 97 % o superior puede obtenerse fácilmente. La proporción acrilada terminal es preferentemente del 98 % o superior.

De estos, es preferente un diacrilato de policarbonatodiol que tiene también una proporción alcoxilada terminal inferior al 0,1 % en el diacrilato de policarbonatodiol de la fórmula (III). Como el alcoxi terminal puede considerarse un metoxi terminal.

La proporción acrilada terminal y la proporción alcoxilada terminal pueden medirse mediante análisis de RMN de ^1H .

Usando el procedimiento de preparación de la presente invención puede reducirse el grupo hidroxilo terminal derivado del policarbonatodiol de partida y puede obtenerse fácilmente el diacrilato de policarbonatodiol de la fórmula (III) en el que existe una proporción de grupo hidroxilo terminal obtenida mediante sustracción de la proporción acrilada terminal y la proporción alcoxilada terminal del 100 % inferior al 2 %.

Cuando R^1 es el grupo divalente que comprende uno o más grupos alquilenos lineales, ramificados o cíclicos puede mencionarse, por ejemplo, un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico, un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado y un grupo divalente que comprende un grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico.

Un número de carbonos del grupo alquilenos lineal o ramificado es preferentemente de 1 a 25, más preferentemente de 3 a 12 y pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo 3-metilpentileno, un grupo heptileno, un grupo octileno, un grupo decileno, etc., preferentemente un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno y un grupo 3-metilpentileno.

Un número de los átomos de carbono del grupo alquilenos cíclico es preferentemente de 3 a 25, más preferentemente de 3 a 12. El grupo alquilenos es preferentemente un cicloalquilenos que tiene de 3 a 12 átomos de carbono y se pueden mencionar, por ejemplo, un grupo ciclopropileno, un grupo ciclobutileno, un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo cicloheptileno, un grupo ciclooctileno, etc., preferentemente un grupo ciclohexileno.

Del grupo divalente mencionado anteriormente que comprende un grupo alquilenos lineal o ramificado-grupo alquilenos cíclico-grupo alquilenos lineal o ramificado puede mencionarse, por ejemplo, un grupo ciclopentano-1,3-dimetileno, un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno, etc., preferentemente un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno.

El grupo divalente mencionado anteriormente puede tener un(os) sustituyente(s) (por ejemplo, un grupo benceno-1,4-dimetileno), y/o uno o más átomos de carbono diferentes a los terminales del grupo divalente (cuando el grupo divalente tiene un(os) sustituyente(s), la porción diferente del(los) sustituyente(s) o de los sustituyentes) pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente (por ejemplo, un grupo fenileno, un grupo naftileno), un grupo heterocíclico divalente (por ejemplo, un grupo piridaniolo), un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

Del(los) sustituyente(s) pueden mencionarse un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo), un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo ciclohexilo), un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo bencilo), un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo toliolo), un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi) y un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro).

R^1 puede ser un grupo divalente de un anillo de carbono reticulado. En el presente documento, "el anillo de carbono reticulado" significa un anillo de carbono en el que dos átomos de carbono que no son adyacentes entre sí están reticulados mediante un grupo reticulante o un enlace directo. El grupo divalente del anillo de carbono reticulado es preferente un grupo divalente de un anillo de carbono reticulado que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y pueden mencionarse, por ejemplo, biciclo-[2.1.1]-hexano-diilo, biciclo-[2.2.1]-heptano-diilo, biciclo-[2.2.2]-octano-diilo, biciclo-[3.3.0]-octano-diilo, biciclo-[4.3.0]-nonano-diilo, biciclo-[4.4.0]-decano-diilo y adamantano-diilo.

R^1 es preferentemente uno o más seleccionados de un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo 3-metilpentileno, un grupo ciclohexano-1,4-dimetileno y un grupo benceno-1,4-dimetileno.

En la fórmula (III), n' representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50, preferentemente de 2 a 25. El grado de polimerización promedio puede medirse mediante determinación de grupos terminales usando RMN de ^1H .

Cuando R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, pueden mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo y un grupo etilo. R^2 es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

El diacrilato de policarbonatodiol preparado mediante el procedimiento de la presente invención puede combinarse con un iniciador de fotopolimerización para preparar una composición de resina que contiene estos componentes. Dicha composición de resina puede recubrirse sobre un sustrato, etc., y después se irradian rayos UV sobre la misma usando una lámpara de mercurio a alta presión, etc., para fotocurar la misma. Además, se combina con un iniciador radical tal como un peróxido orgánico, etc., y se usa como una composición de resina que contiene estos componentes. Dicha composición de resina puede recubrirse sobre un sustrato, etc., y después curarse térmicamente. El diacrilato de policarbonatodiol preparado mediante el procedimiento de la presente invención

puede usarse como material de partida para tintas, una pintura, un material de recubrimiento, un adhesivo, una resina fotocurable, un agente reticulante, un material electrolítico y otras resinas, etc.

Ejemplos

A continuación la presente invención se explica con más detalle con referencia a los ejemplos, pero el ámbito de la presente invención no está limitado por los mismos.

Un peso molecular promedio del policarbonatodiol y del diacrilato de policarbonatodiol se calculó a partir de medición con RMN de ^1H . A partir del peso molecular promedio se calculó el grado de polimerización. Además, se calculó la proporción en la que el grupo hidroxilo terminal del policarbonatodiol se había acrilado por medición con RMN de ^1H .

Ejemplo 1 Acrilación del polilcarbonatodiol

A 1,0 g (0,5 mmol) del carbonatodiol (UH200 disponible de UBE INDUSTRIES, LTD., (poli(hexametilencarbonato))diol: peso molecular promedio 2000 (grado de polimerización 14,6)) se añadieron 5 mmol de acrilato de vinilo y 1 mg de p-metoxifenol como inhibidor de polimerización y se añadió tolueno a la mezcla a un volumen predeterminado de 10 ml para preparar una solución de reacción.

En un tubo de ensayo de vidrio se cargaron 2 ml de la solución de reacción mencionada anteriormente y 20 mg de la lipasa (Novozym 435 (disponible de Novozymes) en el que una lipasa originaria de *Candida antarctica* se inmoviliza en un material poroso de resina) y la mezcla se hizo reaccionar con agitación (1000 rpm) a 70 °C durante 24 horas.

Después de completar la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 0,2 μm y el disolvente del filtrado se eliminó por destilación usando un evaporador rotatorio a presión reducida. El residuo se secó en un desecador a 60°C durante 2 horas a presión reducida para obtener un diacrilato de policarbonatodiol, que se aplicó a análisis de RMN de ^1H .

Un diacrilato de policarbonatodiol se obtuvo del mismo modo que se menciona anteriormente excepto por que se cambió el tiempo de reacción a 48 horas, que se aplicó a análisis de RMN de ^1H .

Los resultados analíticos se muestran en Tabla 1.

Del mismo modo que en el ejemplo 1 excepto en que se usaron los acrilatos y la hidrolasa que se muestran en la tabla 1, se prepararon diacrilatos de policarbonatodiol de los ejemplo 2 a 4 y ejemplo comparativo 1 y se aplicaron a análisis de RMN de ^1H . Los resultados analíticos se muestran en la tabla 1. Amano PS-CI (disponible Amano Enzyme Co.) es un catalizador inmovilizado en el que está adsorbida una lipasa originaria de *Burkholderia cepacia* en un soporte cerámico poroso.

Tabla 1

	Éster de ácido acrílico	Hidrolasa	Tiempo de reacción (h)	Grado de polimerización (n)	Proporción acrilada terminal (%)	Metoxi terminal (%)
Ejemplo 1	Acrilato de vinilo	Novozym 435	24	14,2	95,7	n.d.
			48	13,9	> 99	n.d.
Ejemplo 2	Acrilato de vinilo	Amano PS-CI	24	13,7	64,8	n.d.
			48	14,1	78,7	n.d.
Ejemplo 3	Metacrilato de vinilo	Novozym 435	24	12,5	98,5	n.d.
			48	12,6	> 99	n.d.
Ejemplo 4	Metacrilato de vinilo	Amano PS-CI	24	13,6	85,5	n.d.
			48	13,5	91,4	n.d.
Ejemplo comparativo 1	Acrilato de metilo	Novozym 435	24	4,1	68,8	27,1
			48	3,5	68,1	27,8

Cuando se usó acrilato de metilo como éster de ácido acrílico y se usó Novozym 435 como hidrolasa, se halló una reducción significativa del grado de polimerización y un metoxi terminal en el que el alcohol subproducto se intercambió por el carbonato de cadena principal (ejemplo comparativo 1). Cuando se usó acrilato de metilo como éster de ácido acrílico y se usó Amano PS-CI como hidrolasasa, la proporción acrilada terminal se mantuvo en un valor bajo (ejemplo comparativo 2).

Por otra parte, cuando se usó acrilato de vinilo o metacrilato de vinilo como éster de ácido acrílico y se usaron Novozym 435 o Amano PS-CI como hidrolasa, pueden obtenerse diacrilatos de policarbonatodiol que tienen proporciones acriladas terminales altas sin reducir el grado de polimerización (ejemplos 1 a 4). En particular, las relaciones acriladas terminales de ejemplos 1 y 3 usando Novozym 435 fueron extremadamente altas y la proporción de grupos hidroxilo terminales después de 48 horas fue menos del 1 %.

Ejemplos 5 a 7 Acrilación de policarbonatodiol

5 A 3,0 g del policarbonatodiol que se muestra en la tabla 2 se añadieron 2 equivalentes (cada uno 1,35 g en el ejemplo 5 (UH100) y ejemplo 6 (UC00), y 1,51 g en el ejemplo 7 (UM90 (1/1): un policarbonatodiol que comprende un resto 1,6-hexanodiol y un resto 1,4-ciclohexanodimetanol en un equivalente molar)) de metacrilato de vinilo al grupo hidroxilo terminal, y 1 mg de p-metoxifenol como inhibidor de polimerización, y se añadió tolueno a la mezcla a un volumen predeterminado de 10 ml para preparar una solución de reacción.

10 En un tubo de ensayo de vidrio se cargaron 2 ml de la solución de reacción mencionada anteriormente y 5 mg de la lipasa (Novozym 435), y la mezcla se hizo reaccionar con agitación (1000 rpm) a 70 °C durante el tiempo mostrado en la tabla 2.

15 Después de completar la reacción, cada una de las mezclas de reacción se filtró a través de un filtro de 0,2 µm y el disolvente de cada uno de los filtrados se eliminó por destilación usando un evaporador rotatorio a presión reducida. El residuo se secó en un desecador a 60 °C durante 2 horas a presión reducida para obtener cada uno de un diacrilato de policarbonatodiol, que se sometieron a análisis de RMN de ¹H. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20 Tabla 2

	Policarbonatodiol (PCD)	Composición	Peso molecular promedio	Grado de polimerización (n)
Ejemplo 5	UH100 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	Poli(1,6-hexanodiolcarbonato)diol	1000	7,0
Ejemplo 6	UC100 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	Poli(1,4-ciclohexanodimetanol-carbonato)diol	1000	5,7
Ejemplo 7	UM90 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	Carbonatodiol copolimerizado con 1,6-hexanodiol/1,4-ciclohexanodimetanol (relación molar = 1:1)	900	6,0

Tabla 3

	Policarbonatodiol (PCD)	Tiempo de reacción (h)	Grado de polimerización (n)	Proporción acrilada terminal	Metoxi terminal (%)
Ejemplo 5	UH100 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	3	7,1	74,4	n.d.
		24	7,0	>99	n.d.
Ejemplo 6	UC100 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	6	5,6	80,3	n.d.
		24.	6,0	>99	n.d
Ejemplo 7	UM90 (disponible de UBE INDUSTRIES, LTD.)	3	5,9	96,2	n.d
		24	6,0	>99	n.d

25 En cualquiera de los ejemplos 5 a 7 se obtiene un diacrilato de policarbonatodiol con una proporción acrilada terminal alta. Además, la proporción de grupos hidroxilo terminales después de 24 horas fue menos del 1 %.

Ejemplos 8 a 10 Acrilación de policarbonatodiol mediante reacción en continuo usando enzima inmovilizada

30 A 150 g del policarbonatodiol (UH100, véase la tabla 2) se añadieron 67,5 g de metacrilato de vinilo y 0,05 g de p-metoxifenol como inhibidor de polimerización y se añadió tolueno a la mezcla a un volumen predeterminado de 500 ml para preparar una solución de reacción.

35 En una columna de vidrio (diámetro interno 5 mm X 50 mm, con un filtro de vidrio que tiene un tamaño de poro de 5 µm) se empaquetaron 0,42 g de la lipasa inmovilizada (Novozym 435), la mezcla se mantuvo a 70 °C, y la solución de reacción se alimentó desde la parte inferior con el caudal que se muestra en la tabla 4 usando una bomba cuantitativa.

40 La mezcla de reacción se fraccionó con cada tiempo mostrado en la tabla 4, y con respecto a la mezcla de reacción obtenida, el disolvente se eliminó por destilación por medio de un evaporador rotatorio a presión reducida. El residuo se secó en un desecador a 60 °C durante 2 horas a presión reducida, que se sometió a análisis de RMN de ¹H.

Tabla 4

Ejemplo	Caudal	Tiempo de residencia (h)	Proporción acrilada terminal (%)
8	0,037 ml/min	1	> 99
		2	> 99
		3	> 99
		6	> 99
9	0,11 ml/min	1	93,9
		2	92,1
		3	90,5
		6	87,3
10	0,30 ml/min	1	65,1
		2	63,7
		3	60,2
		6	57,4

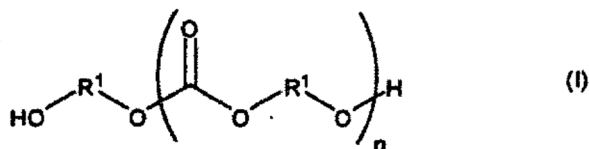
- 5 En cualquiera de los ejemplos 8 a 10 se obtiene un diacrilato de policarbonatodiol con una proporción acrilada terminal alta. En particular, las proporciones de grupos hidroxilo terminales del ejemplo 8 fueron todos inferiores al 1 % en cualquiera de los tiempos de residencia.

Utilidad en la industria

- 10 Según la presente invención, puede prepararse el diacrilato de policarbonatodiol a partir de policarbonatodiol y un compuesto de acrilato de vinilo usando una hidrolasa sin usar un ácido protónico o un componente metálico. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja de modo que es excelente en términos de eficacia y seguridad. Además, según el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse un diacrilato de policarbonatodiol de alta calidad con una proporción acrilada terminal alta. Es decir,
- 15 según la presente invención, puede prepararse fácilmente un diacrilato de policarbonatodiol de alta calidad usando materiales de partida fácilmente disponibles.

REIVINDICACIONES

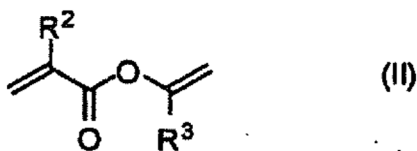
1. Un procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol que comprende hacer reaccionar un policarbonatodiol representado por la fórmula (I):



en la que

R^1 es igual o diferente, representa en cada caso un grupo divalente que comprende uno o más grupos alquileo lineales, ramificados o cíclicos, pudiendo tener el grupo divalente un(os) sustituyente(s), y/o uno o más átomos de carbono no terminales pueden estar reemplazados por un grupo aromático divalente, un grupo heterocíclico divalente, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, o representa un grupo anillo de carbono reticulado divalente,

n representa un grado de polimerización promedio y un número de 1 a 50, representándose un compuesto de acrilato de vinilo por la fórmula (II):



en la que

R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en presencia de una hidrolasa.

2. El procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol según la reivindicación 1, en el que la hidrolasa es una lipasa.

3. El procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol según la reivindicación 2, en el que la lipasa es una lipasa inmovilizada.

4. El procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol según la reivindicación 3, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular de flujo cargado con la lipasa inmovilizada.

5. El procedimiento de preparación de un diacrilato de policarbonatodiol según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la lipasa es una lipasa originaria de *Candida antarctica*.