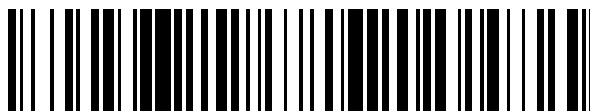


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 042**

51 Int. Cl.:

C07H 13/04 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013** **PCT/US2013/076919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014** **WO14105698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013** **E 13821334 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019** **EP 2938639**

54 Título: **Preparación de poli(ésteres de alfa-1,3-glucano)**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746328 P

27.12.2012 US 201261746338 P

27.12.2012 US 201261746335 P

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

23.12.2019

73 Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)

Chestnut Run Plaza, 974 Center Road, P.O. Box
2915

Wilmington, DE 19805, US

72 Inventor/es:

KASAT, RAHUL, B. y

PAULLIN, JAYME, L.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 042 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

Preparación de poli(ésteres de alfa-1,3-glucano)

Campo de la invención

Esta invención está en el campo de derivados de poli-alfa-1,3-glucano. Específicamente, esta invención pertenece a poli(ésteres de alfa-1,3-glucano), métodos de su preparación y películas hechas de los mismos.

Antecedentes

Conducidos por un deseo de encontrar nuevos polisacáridos estructurales usando síntesis enzimáticas o ingeniería genética de microorganismos o huéspedes vegetales, los investigadores han descubierto polisacáridos que son biodegradables, y que pueden hacerse de forma económica a partir de materias primas basadas en fuentes renovables. Uno de dichos polisacáridos es poli-alfa-1,3-glucano, un polímero de glucano caracterizado por tener uniones alfa-1,3-glucosídicas. Este polímero se ha aislado poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con una enzima glucosiltransferasa aislada de *Streptococcus salivarius* (Simpson et al., Microbiology 141:1451-1460, 1995). Las películas preparadas a partir de poli-alfa-1,3-glucano toleran temperaturas de hasta 150°C y proporcionan una ventaja sobre los polímeros obtenidos a partir de polisacáridos beta-1,4-unidos (Ogawa et al., Fiber Differentiation Methods 47:353-362, 1980).

La Patente de EE.UU. 7.000.000 describió la preparación de una fibra de polisacárido que comprende unidades de hexosa, en donde al menos el 50% de las unidades de hexosa en el polímero se unieron por medio de uniones alfa-1,3-glucosídicas usando una enzima gtfJ de *S. salivarius*. Esta enzima utiliza sacarosa como un sustrato en una reacción de polimerización produciendo poli-alfa-1,3-glucano y fructosa como productos finales (Simpson et al., 1995). El polímero descrito formó una disolución cristalina líquida cuando se disolvió por encima de una concentración crítica en un disolvente o en una mezcla que comprende un disolvente. A partir de esta disolución, se hilaron y usaron fibras parecidas al algodón, fuertes, continuas, altamente adecuadas para usar en tejidos.

La información respecto a la preparación de varios derivados de poli-alfa-1,3-glucano y su aplicación es escasa.

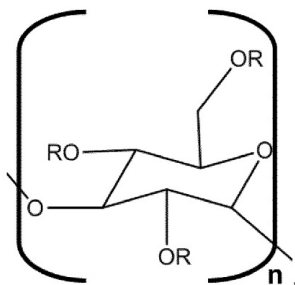
Yui et al. (Int. J. Biol. Macromol. 14:87-96, 1992) describe el uso de poli-alfa-1,3-glucano extraído del cuerpo fructífero del hongo, *Laetiporus silphureus*, para sintetizar poli(triacetato de alfa-1,3-glucano). La estructura de este polímero se analizó por cristalografía de rayos X.

Ogawa et al. (Carb. Poly. 3:287-297, 1983) usó tres muestras diferentes de poli-alfa-1,3-glucano para preparar poli(triacetato de alfa-1,3-glucano). Una muestra se aisló a partir de un polisacárido extracelular bacteriano, y las otras dos muestras se extrajeron de cuerpos fructíferos de hongos. Las estructuras de estos polímeros se analizaron por cristalografía de rayos X.

El desarrollo de nuevos derivados de poli(éster de alfa-1,3-glucano) y métodos de preparación de dichos derivados es deseable dada su potencial utilidad en varias aplicaciones, tales como producción de película.

Compendio de la invención

En una realización, la invención se refiere a una composición que comprende un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



en donde

(i) n es al menos 6,

(ii) cada R es independientemente un H o grupo acilo, y

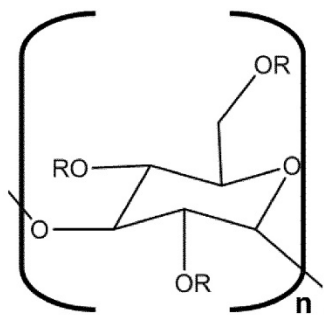
(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0;

en donde el compuesto contiene dos o más tipos de dicho grupo acilo.

En una segunda realización, los dos o más tipos de dicho grupo acilo se seleccionan del grupo que consiste en acetilo, propionilo, butirilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo y octanoilo.

En una tercera realización, los dos o más tipos del grupo acilo pueden ser (i) acetilo y propionilo, o (ii) acetilo y butirilo.

- 5 En una cuarta realización, la invención se refiere a un método para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Este método comprende poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción que es sustancialmente anhidra con al menos un catalizador ácido, al menos un anhídrido de ácido, y al menos un ácido orgánico. Un grupo acilo derivado del anhídrido de ácido se esterifica con el poli-alfa-1,3-glucano en esta etapa de contacto, produciendo por consiguiente un compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



10 en donde

(i) n es al menos 6,

(ii) cada R es independientemente un H o grupo acilo, y

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0, en donde el compuesto contiene dos o más tipos de grupo acilo.

- 15 Un poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido por este método puede aislarse opcionalmente.

En una quinta realización, el poli-alfa-1,3-glucano se intercambia con ácido con un ácido orgánico antes de la etapa de contacto del método para eliminar agua del poli-alfa-1,3-glucano.

En una sexta realización, el catalizador ácido en el método es un ácido inorgánico. El ácido inorgánico es ácido sulfúrico o ácido perclórico en una séptima realización.

- 20 En una octava realización, el anhídrido de ácido en el método es uno o más de anhídrido acético, anhídrido propiónico o anhídrido butírico; y el ácido orgánico es uno o más de ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico. Ejemplos no limitantes de esta realización que corresponden a la novena realización incluyen:

25 (i) los anhídridos de ácido son anhídrido propiónico y anhídrido acético, y los ácidos orgánicos son ácido propiónico y opcionalmente ácido acético, en donde el compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano);

(ii) el anhídrido de ácido es anhídrido propiónico, y los ácidos orgánicos son ácido propiónico y ácido acético, en donde el compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano);

30 (iii) los anhídridos de ácido son anhídrido butírico y anhídrido acético, y los ácidos orgánicos son ácido butírico y opcionalmente ácido acético, en donde el compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano); y

(iv) el anhídrido de ácido es anhídrido butírico, y los ácidos orgánicos son ácido butírico y ácido acético, en donde el compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano).

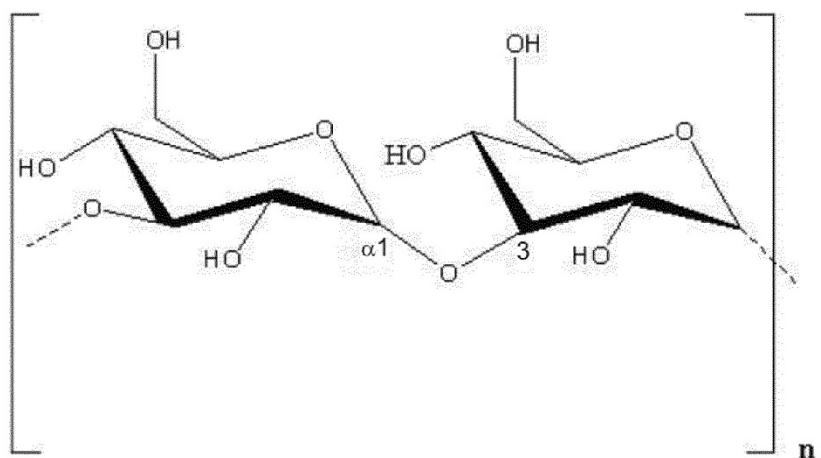
En una décima realización, la reacción comprende además un disolvente orgánico.

35 Descripción detallada de la invención

Como se usa en la presente memoria, el término "invención" o "invención descrita" no pretende ser limitante, sino que se aplica generalmente a cualquiera de las invenciones definidas en las reivindicaciones o descritas en la presente memoria. Estos términos se usan de forma intercambiable en la presente memoria.

40 Los términos "poli-alfa-1,3-glucano", "polímero alfa-1,3-glucano" y "polímero de glucano" se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El poli-alfa-1,3-glucano es un polímero que comprende unidades monoméricas

de glucosa unidas por uniones glucosídicas, en donde al menos aproximadamente el 50% de las uniones glucosídicas son uniones alfa-1,3-glucosídicas. El poli-alfa-1,3-glucano es un tipo de polisacárido. La estructura de poli-alfa-1,3-glucano puede ilustrarse como sigue:



El poli-alfa-1,3-glucano que puede usarse para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede prepararse usando métodos químicos. De forma alternativa, puede prepararse extrayéndolo de varios organismos, tales como hongos, que producen poli-alfa-1,3-glucano. Aún de forma alternativa, el poli-alfa-1,3-glucano puede producirse de forma enzimática a partir de sacarosa usando una o más enzimas glucosiltransferasa (gtf) (p.ej., gtfJ), tal como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 7.000.000, y las Publicaciones de Solicitud de Patente de EE.UU. núms. 2013/0244288 y 2013/0244287, por ejemplo.

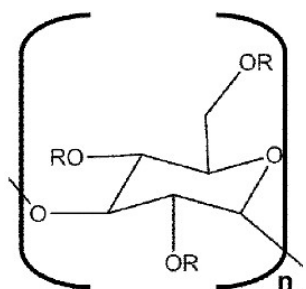
Los términos “enzima glucosiltransferasa”, “enzima gtf”, “catalizador enzimático gtf”, “gtf”, y “glucanosacarasa” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. La actividad de una enzima gtf en la presente memoria cataliza la reacción del sustrato de sacarosa para hacer productos de poli-alfa-1,3-glucano y fructosa. Otros productos (subproductos) de una reacción gtf pueden incluir glucosa (donde la glucosa se hidroliza desde el complejo intermedio glucosilo-enzima gtf), varios oligosacáridos solubles (DP2-DP7), o leucrosa (donde la glucosa del complejo intermedio glucosil-enzima gtf se une a la fructosa). La leucrosa es un disacárido compuesto de glucosa y fructosa unidas por una unión alfa-1,5. Las formas tipo salvaje de enzimas glucosiltransferasa contienen generalmente (en la dirección N-terminal a C-terminal) un péptido señal, un dominio variable, un dominio catalítico y un dominio de unión al glucano. Un gtf en la presente memoria se clasifica en la familia glucósido hidrolasa 70 (GH70) según la base de datos CAZy (enzimas activas de carbohidrato) (Cantarel et al., Nucleic Acids Res. 37:D233-238, 2009).

El porcentaje de uniones glucosídicas entre las unidades de monómero de glucosa de poli-alfa-1,3-glucano usadas para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria que son alfa-1,3 es al menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100% (o cualquier valor entero entre 50% y 100%). En dichas realizaciones, por consiguiente, el poli-alfa-1,3-glucano tiene menos de aproximadamente 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% o 0% (o cualquier valor entero entre 0% y 50%) de uniones glucosídicas que no son alfa-1,3.

El poli-alfa-1,3-glucano usado para producir compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria es preferiblemente lineal/no ramificado. En ciertas realizaciones, el poli-alfa-1,3-glucano no tiene puntos de ramificación o menos de aproximadamente 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o 1% de puntos de ramificación como un porcentaje de las uniones glucosídicas en el polímero. Ejemplos de puntos de ramificación incluyen puntos de ramificación alfa-1,6, tales como los presentes en el polímero mutante.

Los términos “unión glucosídica” y “enlace glucosídico” se usan de forma intercambiable en la presente memoria y se refieren al tipo de enlace covalente que une una molécula de carbohidrato (azúcar) a otro grupo tal como otro carbohidrato. El término “unión alfa-1,3-glucosídica” como se usa en la presente memoria se refiere al tipo de enlace covalente que une moléculas de alfa-D-glucosa las unas con las otras a través de carbonos 1 y 3 en anillos alfa-D-glucosa adyacentes. Esta unión se ilustra en la estructura de poli-alfa-1,3-glucano proporcionada anteriormente. En la presente memoria, “alfa-D-glucosa” se denomina como “glucosa”.

Los términos “compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano)”, “poli(éster de alfa-1,3-glucano)” y “derivado de poli(éster de alfa-1,3-glucano)” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede representarse mediante la estructura:



Respecto a la fórmula de esta estructura, n puede ser al menos 6, y cada R puede ser independientemente un átomo de hidrógeno (H) o un grupo acilo. Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria tiene un grado de sustitución de 0,05 a aproximadamente 3,0.

- 5 Los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descritos en la presente memoria son compuestos sintéticos, hechos por el hombre.

Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) se denomina un "éster" en la presente memoria en virtud a que comprende la subestructura $-C_G-O-CO-C-$, donde " $-C_G-$ " representa el carbono 2, 4, o 6 de la unidad monomérica de glucosa de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), y donde " $-CO-C-$ " está comprendido en el grupo acilo.

- 10 Un grupo "grupo acilo" en la presente memoria puede ser un grupo acetilo ($-CO-CH_3$), grupo propionilo ($-CO-CH_2-CH_3$), grupo butirilo ($-CO-CH_2-CH_2-CH_3$), grupo pentanoilo ($-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), grupo hexanoilo ($-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), grupo heptanoilo ($-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), o grupo octanoilo ($-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), por ejemplo. El grupo carbonilo ($-CO-$) del grupo acilo está unido mediante éster al carbono 2, 4 o 6 de una unidad monomérica de glucosa de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano).

- 15 Respecto a la nomenclatura, un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede describirse haciendo referencia al (a los) ácido(s) orgánico(s) que se ajusta(n) al (a los) grupo(s) acilo en el compuesto. Por ejemplo, un compuesto éster que comprende grupos acetilo puede denominarse como un poli(acetato de alfa-1,3-glucano), un compuesto éster que comprende grupos propionilo puede denominarse como un poli(propionato de alfa-1,3-glucano), y un compuesto éster que comprende grupos butirilo puede denominarse como un poli(butirato de alfa-1,3-glucano) (ésteres mixtos según la invención se tratan a continuación). Sin embargo, esta nomenclatura no pretende referirse a los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria como ácidos *per se*.

- 20 Los términos "poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano)" y "éster mixto" se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Un poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano) contiene dos o más tipos de un grupo acilo. Ejemplos de dichos ésteres mixtos son poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) (que comprende grupos acetilo y propionilo) y poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano) (comprende grupos acetilo y butirilo).

- 25 Los términos "reacción", "composición de reacción", y "reacción de esterificación" se usan de forma intercambiable en la presente memoria y se refieren a una reacción que comprende poli-alfa-1,3-glucano, al menos un catalizador ácido, al menos un anhídrido de ácido y al menos un ácido orgánico. La reacción es sustancialmente anhidra. Una reacción se pone en condiciones adecuadas (p.ej., tiempo, temperatura) para la esterificación de uno o más grupos hidroxilo de las unidades de glucosa de poli-alfa-1,3-glucano con un grupo acilo de al menos el anhídrido ácido, proporcionando así un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano).

Los términos "sustancialmente anhidro" y "anhidro" se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Las condiciones sustancialmente anhidras son condiciones en que hay menos de aproximadamente 1,5% en peso o 2,0% en peso de agua. Dichas condiciones pueden caracterizar una reacción o un componente de reacción, por ejemplo.

- 35 En la presente memoria, un poli-alfa-1,3-glucano que se "intercambia con ácido" se ha tratado con ácido para eliminar agua del poli-alfa-1,3-glucano. Un proceso de intercambio con ácido para producir poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido puede comprender uno o más tratamientos en que el glucano se pone en un ácido (p.ej., ácido orgánico) y después se quita del ácido.

- 40 El término "catalizador ácido" como se usa en la presente memoria se refiere a cualquier ácido que acelera el progreso de una reacción de esterificación. Ejemplos de catalizadores ácidos son ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$).

- 45 El término "anhídrido de ácido" como se usa en la presente memoria se refiere a un compuesto orgánico que tiene dos grupos acilo unidos al mismo átomo de oxígeno. Típicamente, un anhídrido de ácido en la presente memoria tiene la fórmula $(R-CO)_2O$, donde R es una cadena de carbono lineal saturado (hasta siete átomos de carbono). Ejemplos de anhídridos de ácido son anhídrido acético $[(CH_3-CO)_2O]$, anhídrido propiónico $[(CH_3-CH_2-CO)_2O]$ y anhídrido butírico $[(CH_3-CH_2-CH_2-CO)_2O]$.

Los términos “ácido orgánico” y “ácido carboxílico” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Un ácido orgánico tiene la fórmula $R-COOH$, donde R es un grupo orgánico y $COOH$ es un grupo carboxílico. El grupo R en la presente memoria es típicamente una cadena de carbono lineal saturada (hasta siete átomos de carbono). Ejemplos de ácidos orgánicos son ácido acético (CH_3-COOH), ácido propiónico (CH_3-CH_2-COOH) y ácido butírico ($CH_3-CH_2-CH_2-COOH$).

El término “grado de sustitución” (DoS) como se usa en la presente memoria se refiere al número promedio de grupos hidroxilo sustituidos en cada unidad monomérica (glucosa) de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Como hay tres grupos hidroxilo en cada unidad monomérica en el poli-alfa-1,3-glucano, el DoS en un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede ser no mayor que 3.

“Poner en contacto” en la presente memoria puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como disolución, mezcla, agitación u homogeneización, por ejemplo. Donde tres o más componentes de reacción se ponen en contacto los unos con los otros, dicho contacto puede hacerse todo de una vez o en etapas (p.ej., dos componentes mezclados antes de mezclar en un tercer componente).

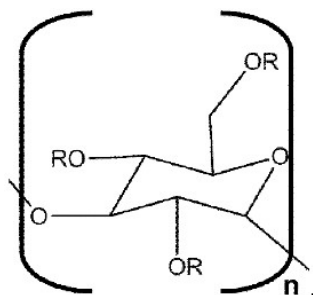
El “peso molecular” de poli alfa-1,3-glucano y de compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria pueden representarse como peso molecular promedio en número (M_n) o como peso molecular promedio en peso (M_w). De forma alternativa, el peso molecular puede representarse como Daltons, gramos/mol, DP_w (grado de polimerización promedio en peso), o DP_n (grado de polimerización promedio en número). Varios medios se conocen en la técnica para calcular estas medidas de peso molecular, tal como cromatografía líquida a alta presión (HPLC), cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), o cromatografía de permeación en gel (GPC).

Los términos “porcentaje en volumen”, “porcentaje de volumen”, “% en volumen”, y “% en v/v” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El porcentaje en volumen de un soluto en una disolución puede determinarse usando la fórmula: $[(\text{volumen de soluto})/(\text{volumen de disolución})] \times 100\%$.

Los términos “porcentaje en peso”, “porcentaje de peso (% en peso)” y “porcentaje en peso-peso (% en p/p)” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El porcentaje en peso se refiere al porcentaje de un material en una base en masa como está comprendido en una composición, mezcla o disolución.

Los términos “aumentado”, “realzado” y “mejorado” se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Estos términos pueden referirse a, por ejemplo, una cantidad o actividad que es al menos 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, 125%, 150%, 175% o 200% (o cualquier número entero entre 1% y 200%) más que la cantidad o actividad para la que la cantidad o actividad aumentada se está comparando.

Las realizaciones de la invención descrita se refieren a una composición que comprende un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



Respecto a la fórmula de esta estructura,

- (i) n es al menos 6,
- (ii) cada R es independientemente un H o grupo acilo, y
- (iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0;

en donde el compuesto contiene dos o más tipos de dicho grupo acilo.

Un grupo acilo en la presente memoria puede ser un grupo acetilo, grupo propionilo, grupo butirilo, grupo pentanoilo, grupo hexanoilo, grupo heptanoilo o grupo octanoilo, por ejemplo. Por consiguiente, un grupo acilo puede comprender una cadena de 2 a 8 carbonos; esta cadena preferiblemente no tiene ramificaciones.

Los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descritos en la presente memoria contienen dos o más tipos diferentes de grupos acilo. Ejemplos de dichos componentes contienen dos grupos acilo diferentes, tal como (i) grupos

acetilo y propionilo (poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano), donde los grupos R son independientemente H, acetilo o propionilo), o (ii) grupos acetilo y butirilo (poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano), donde los grupos R son independientemente H, acetilo o butirilo).

5 El compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) tiene un grado de sustitución (DoS) de 0,05 a 3,0. De forma alternativa, el DoS de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrito en la presente memoria puede ser 0,2 a 2,0. De forma aún alternativa, el DoS puede ser al menos aproximadamente 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9 o 3,0. Se entendería por los expertos en la técnica que como un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrito en la presente memoria tiene un grado de sustitución entre 0,05 a 3,0, los grupos R del compuesto no pueden ser solo hidrógeno.

10 Puede hacerse referencia al % en peso de uno o más grupos acilo en un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria en vez de referirse a un valor de DoS. Por ejemplo, el % en peso de un grupo acilo en un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede ser al menos aproximadamente 0,1%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%, 21%, 22%, 23%, 24%, 25%, 26%, 27%, 28%, 29%, 30%, 31%, 32%, 33%, 34%, 35%, 36%, 37%, 38%, 39%, 40%, 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59% o 60%.

15 El porcentaje de uniones glucosídicas entre las unidades monoméricas de glucosa del compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) que son alfa-1,3 es al menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100% (o cualquier número entero entre 50% y 100%). En dichas realizaciones, por consiguiente, el compuesto tiene menos de aproximadamente 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% o 0% (o cualquier valor entero entre 0% y 50%) de uniones glucosídicas que no son alfa-1,3.

20 La estructura de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrito en la presente memoria es preferiblemente lineal/no ramificada. En ciertas realizaciones, el compuesto no tiene puntos de ramificación o menos de aproximadamente 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o 1% de puntos de ramificación como un porcentaje de las uniones glucosídicas en el polímero. Ejemplos de puntos de ramificación incluyen puntos de ramificación alfa-1,6.

25 La fórmula de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones puede tener un valor n de al menos 6. De forma alternativa, n puede tener un valor de al menos 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900 o 4000 (o cualquier número entero entre 10 y 4000).

30 El peso molecular de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrito en la presente memoria puede medirse como peso molecular promedio en número (M_n) o como peso molecular promedio en peso (M_w). De forma alternativa, el peso molecular puede medirse en Daltons o gramos/mol. Puede ser también útil referirse al DP_w (grado de polimerización promedio en peso) o DP_n (grado de polimerización promedio en número) del componente polimérico de poli-alfa-1,3-glucano del compuesto.

35 El M_n o M_w de los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descritos en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 1000. De forma alternativa, el M_n o M_w puede ser al menos aproximadamente 1000 a aproximadamente 600000. Aún de forma alternativa, el M_n o M_w puede ser al menos aproximadamente 10000, 25000, 50000, 75000, 100000, 125000, 150000, 175000, 200000, 225000, 250000, 275000, o 300000 (o cualquier número entero entre 10000 y 300000), por ejemplo.

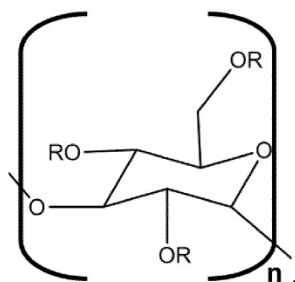
40 Un poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones puede tener un DoS por grupos acetilo de hasta aproximadamente 2,00, 2,05, 2,10, 2,15, 2,20, 2,25, 2,30, 2,35, 2,40, 2,45, 2,50, 2,55, 2,60, 2,65, 2,70, 2,75, 2,80, 2,85, 2,90, 2,95 o 3,00. Por consiguiente, por ejemplo, el DoS por grupos acetilo puede ser hasta aproximadamente 2,00-2,40, 2,00-2,50 o 2,00-2,65. Como otros ejemplos, el DoS por grupos acetilo puede ser aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,60, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,70, aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,60, o aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,70.

45 Un poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones puede tener un % en peso de grupos propionilo de hasta aproximadamente 30%, 31%, 32%, 33%, 34%, 35%, 36%, 37%, 38%, 39%, 40%, 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50%, 51%, 52%, 53%, 54% o 55%. El poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) puede tener un % en peso de grupos acetilo de hasta aproximadamente 0,1%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% o 10%, y un % en peso de grupos propionilo como por cualquiera de los % en peso de propionilo enumerados anteriormente, por ejemplo.

50 Un poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones puede tener un % en peso de grupos butirilo hasta aproximadamente 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%, 21%, 22%, 23%, 24%, 25%, 26%, 27%, 28%, 29%, 30%, 31%, 32%, 33%, 34%, 35%, 36%, 37%, 38%, 39%, 40%, 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, o 60%. Un poli(éster de alfa-1,3-glucano) en otras realizaciones puede tener un DoS por grupos butirilo de hasta aproximadamente 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,00, 1,05, 1,10, 1,15 o 1,20. El poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano) puede tener un % en peso de grupos acetilo de hasta aproximadamente 0,1%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%,

15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%, 21%, 22%, 23%, 24%, 25%, 26%, 27%, 28%, 29%, 30%, 31%, 32%, 33%, 34%, 35% o 36%, y un % en peso de grupos butirilo como por cualquiera de los % en peso de butirilo enumerados anteriormente, por ejemplo.

- 5 La invención descrita también se refiere a un método para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Este método comprende: poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción que es sustancialmente anhidra con al menos un catalizador ácido, al menos un anhídrido de ácido, y al menos un ácido orgánico, en donde un grupo acilo derivado del anhídrido de ácido se esterifica al poli-alfa-1,3-glucano produciendo así un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



10 en donde

(i) n es al menos 6,

(ii) cada R es independientemente un H o el grupo acilo, y

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0, en donde el compuesto contiene dos o más tipos de grupo acilo.

- 15 Un poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido por este método puede aislarse opcionalmente.

Un poli-alfa-1,3-glucano se pone en contacto con al menos un catalizador ácido, al menos un anhídrido de ácido, y al menos un ácido orgánico en una reacción que es sustancialmente anhidra. Una reacción sustancialmente anhidra en la presente memoria no contiene agua o menos de aproximadamente 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 o 2,0% en peso de agua. Pueden obtenerse condiciones sustancialmente anhidras usando componentes de reacción que son sustancialmente anhidros. Los componentes de la reacción que no son sustancialmente anhidros pueden usarse para preparar una reacción, pero solo en cantidades tales que el preparado de reacción final sea sustancialmente anhidro.

20 Los preparados producidos de forma enzimática de poli-alfa-1,3-glucano que pueden usarse en la reacción de esterificación descrita típicamente contienen agua. Este poli-alfa-1,3-glucano puede intercambiarse con ácido para eliminar agua dejando así al glucano ser sustancialmente anhidro. En ciertas realizaciones, el poli-alfa-1,3-glucano puede intercambiarse con ácido con un ácido orgánico (p.ej., ácido acético, propiónico o butírico) antes de la etapa de contacto (a) para eliminar agua del poli-alfa-1,3-glucano. Un proceso de intercambio con ácido en la presente memoria puede comprender hervir el poli-alfa-1,3-glucano en agua, eliminar la mayoría del agua por cualquier medio físico (p.ej., filtración, decantación y/o secado), poner el glucano en un ácido orgánico, y después quitar el ácido orgánico por filtración y/o decantación. El tratamiento con un ácido orgánico puede comprender agitar el glucano en el ácido, y puede realizarse una, dos o más veces. La cantidad de ácido orgánico usado en cada tratamiento puede ser al menos aproximadamente 2 a 20 veces, o 2 a 10 veces, la cantidad de poli-alfa-1,3-glucano a tratar, por ejemplo.

25 El poli-alfa-1,3-glucano se pone en contacto con al menos un catalizador ácido en la reacción descrita. Un catalizador ácido puede ser un ácido inorgánico en ciertas realizaciones. Ejemplos de un catalizador de ácido inorgánico que puede incluirse en una reacción en la presente memoria son ácido sulfúrico y ácido perclórico. Otros ejemplos de catalizadores de ácido inorgánico incluyen ácido clorhídrico, fosfórico, nítrico, bórico, fluorhídrico, bromhídrico, sulfónico, cualquier ácido mineral, y una combinación de los mismos. Un catalizador ácido en la presente memoria puede obtenerse típicamente de forma comercial en una forma concentrada (p.ej., >95%, 96%, 97%, 98% o 99% puro) y/o sustancialmente anhidro. Por ejemplo, el ácido sulfúrico para usar en una reacción en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 95-98% puro. De forma alternativa, un catalizador ácido puede proporcionarse en disolución con un ácido orgánico tal como ácido acético. Un ejemplo de dicha disolución es ácido perclórico (0,1 N) en ácido acético. La cantidad de catalizador ácido en una reacción puede ser al menos aproximadamente 0,005, 0,0075, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75 o 2,0% en peso, por ejemplo.

35 El poli-alfa-1,3-glucano se pone en contacto con al menos un anhídrido de ácido en la reacción descrita. Ejemplos de un anhídrido de ácido que puede incluirse en una reacción en la presente memoria incluyen anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido pentanoico, anhídrido hexanoico, anhídrido heptanoico, anhídrido octanoico y anhídrido ftálico. Cualquier combinación de estos puede usarse en una reacción en la presente memoria (p.ej., anhídridos acético y propiónico, anhídridos acético y butírico, anhídridos propiónico y butírico). Un anhídrido de

ácido en la presente memoria puede obtenerse típicamente comercialmente en una forma concentrada (p.ej., >95%, 96%, 97%, 98% o 99% puro) y/o sustancialmente anhidra. Por ejemplo, anhídrido acético, anhídrido propiónico y/o anhídrido butírico para usar en una reacción en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 97%, 98% o 99% puro. La cantidad de anhídrido de ácido en una reacción puede ser al menos aproximadamente 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 o 70% en peso (o cualquier valor entero entre 10 y 70% en peso), por ejemplo. En ciertas realizaciones, la cantidad de anhídrido acético en una reacción puede ser al menos aproximadamente 20-45% en peso. La cantidad de anhídrido propiónico o butírico en otras realizaciones puede ser al menos aproximadamente 40-50% en peso.

El poli-alfa-1,3-glucano se pone en contacto con al menos un ácido orgánico en la reacción descrita. Ejemplos de un ácido orgánico que puede incluirse en una reacción en la presente memoria incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico y ácido ftálico. La cantidad de ácido orgánico en una reacción puede ser al menos aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 o 80% en peso (o cualquier valor entero entre 5 y 80% en peso), por ejemplo.

Típicamente, uno o más anhídridos de ácido usados en una reacción en la presente memoria se seleccionan en base al tipo de esterificación deseada. Como ejemplos, si la esterificación de poli-alfa-1,3-glucano con grupos acetilo, grupos propionilo y/o grupos butirilo se desea, entonces se incluye(n) anhídrido acético, anhídrido propiónico y/o anhídrido butírico, respectivamente, en la reacción por consiguiente. El (los) anhídrido(s) de ácido seleccionado(s) es (son) la fuente principal de grupos acilo en el proceso de esterificación descrita. Dicho esto, los grupos acilo para la esterificación pueden derivarse también de uno o más ácidos orgánicos incluidos en la reacción. Por ejemplo, un grupo acetilo, grupo propionilo, grupo butirilo, grupo pentanoilo, grupo hexanoilo, grupo heptanoilo y grupo octanoilo puede derivarse de, respectivamente, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico y ácido octanoico. Las reacciones que contienen un anhídrido de ácido particular típicamente también contienen el ácido orgánico que corresponde al anhídrido de ácido.

En ciertas realizaciones de la reacción descrita, el anhídrido de ácido es uno o más de anhídrido acético, anhídrido propiónico o anhídrido butírico; y el ácido orgánico es uno o más de ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico. Las combinaciones de (i) anhídrido propiónico, ácido propiónico, anhídrido acético y opcionalmente ácido acético pueden usarse para preparar poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano); (ii) anhídrido propiónico, ácido propiónico y ácido acético pueden usarse para preparar poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano); (iii) anhídrido butírico, ácido butírico, anhídrido acético y opcionalmente ácido acético pueden usarse para preparar poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano); y (iv) anhídrido butírico, ácido butírico y ácido acético pueden usarse para preparar poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano), por ejemplo. En reacciones que contienen ácido acético junto con ácido propiónico o ácido butírico, la cantidad de ácido acético puede ser aproximadamente 5-10, 5-20 o 5-30% en peso, por ejemplo.

Las reacciones para producir ésteres mixtos (p.ej., poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano), poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano)) típicamente contienen más de un anhídrido de ácido que tiene un grupo acilo por lo que se desea un mayor DoS, y menos de un anhídrido de ácido y/o ácido orgánico correspondiente por lo que se desea un menor DoS. Por ejemplo, para producir un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) con un mayor DoS de grupos propionilo en comparación con grupos acetilo, se incluye más anhídrido propiónico en una reacción en comparación con la cantidad de anhídrido acético y/o ácido acético. El DoS en ésteres mixtos puede modularse también mediante el orden en que se añaden los anhídridos de ácido a una reacción que ya contiene un catalizador de ácido. Por ejemplo, se puede esperar un mayor DoS con grupos propionilo si se añade anhídrido propiónico antes de anhídrido acético (a una preparación que ya contiene catalizador ácido) cuando se prepara una reacción para producir poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano).

Un anhídrido de ácido seleccionado para una reacción en la presente memoria puede corresponder con el ácido orgánico usado para preparar poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido. Por ejemplo, si una reacción incluye anhídrido propiónico, entonces un proceso de intercambio con ácido puede realizarse con ácido propiónico. De forma alternativa, un anhídrido de ácido seleccionado para una reacción en la presente memoria puede diferir del ácido orgánico usado para preparar poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido. Por ejemplo, si una reacción incluye anhídrido propiónico, entonces un proceso de intercambio con ácido puede realizarse con ácido acético.

Una reacción en la presente memoria puede comprender componentes además del poli-alfa-1,3-glucano, catalizador ácido, anhídrido de ácido y ácido orgánico. Por ejemplo, uno o más disolventes orgánicos pueden incluirse en una reacción, tal como cloruro de metileno. Un disolvente orgánico tal como un cloruro de metileno puede incluirse a aproximadamente 30-40% en peso en una reacción (p.ej., produciendo triacetato de glucano), por ejemplo.

Los componentes de una reacción en la presente memoria pueden añadirse en cualquier orden. Por ejemplo, poli-alfa-1,3-glucano, catalizador ácido y ácido orgánico pueden mezclarse primero, después de lo cual puede añadirse el anhídrido de ácido a la mezcla. Como otro ejemplo, el anhídrido de ácido y el ácido orgánico pueden mezclarse primero, después de lo cual pueden añadirse poli-alfa-1,3-glucano y catalizador ácido a la mezcla. Como aún otro ejemplo, el catalizador ácido y el ácido orgánico pueden mezclarse primero, después de lo cual pueden añadirse poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido de ácido a la mezcla. En ciertas realizaciones, se añaden poli-alfa-1,3-glucano y otro componente (p.ej., catalizador ácido o anhídrido de ácido) en orden secuencial a una mezcla que contiene los demás componentes de reacción.

Puede aplicarse enfriamiento durante varias etapas de la preparación de una reacción en la presente memoria. Los términos “enfriar” y “refrigerar” se usan de forma intercambiable en la presente memoria y se refieren a disminuir la temperatura de una reacción o mezcla a una temperatura menor. El enfriamiento puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como con un baño de hielo o sistema de enfriamiento industrial. La etapa (a) de preparar una reacción puede comprender enfriar la reacción después de su preparación (es decir, que contiene todos de poli-alfa-1,3-glucano, catalizador ácido, anhídrido de ácido y ácido orgánico), tal como a aproximadamente 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20°C, o aproximadamente 12-18°C. De forma alternativa, la etapa (a) puede comprender enfriar (p.ej., a cualquiera de las temperaturas anteriores) una mezcla que contiene poli-alfa-1,3-glucano, catalizador ácido y ácido orgánico, y después añadir anhídrido de ácido a la mezcla enfriada. Aún de forma alternativa, la etapa (a) puede comprender enfriar (p.ej., a cualquiera de las temperaturas anteriores) una mezcla que contiene anhídrido de ácido y ácido orgánico, y después añadir poli-alfa-1,3-glucano y catalizador ácido a la mezcla enfriada. Aún de forma alternativa, la etapa (a) puede comprender (p.ej., a cualquiera de las temperaturas anteriores) una mezcla que contiene catalizador ácido y ácido orgánico, y después añadir poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido de ácido a la mezcla enfriada. Una reacción puede opcionalmente mantenerse en cualquiera de los puntos de temperatura más fríos anteriores durante aproximadamente 1-10 minutos después de su preparación inicial.

Una reacción puede entonces (i) ponerse en condiciones de temperatura ambiente sin aplicación directa de calor, y/o (ii) directamente calentarse usando cualquier medio conocido en la técnica (p.ej., baño de agua, calentador industrial o eléctrico). Las condiciones de temperatura ambiente pueden mantenerse durante hasta aproximadamente 30, 60, 120, 240, 360 o 480 minutos (o cualquier valor entero entre 30 y 480 minutos), por ejemplo. De forma alternativa, las condiciones de temperatura ambiente pueden mantenerse durante hasta aproximadamente 24, 48 o 72 horas. El término “temperatura ambiente” como se usa en la presente memoria se refiere a una temperatura entre aproximadamente 15-30°C o 20-25°C (o cualquier número entero entre 15 y 30°C). El calentamiento de la reacción puede ser hasta aproximadamente 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 o 80°C (o cualquier valor entero entre 30 y 80°C), aproximadamente 30-60°C, o aproximadamente 30-50°C, por ejemplo. Dicho calentamiento puede hacerse en etapas, si se desea. Por ejemplo, una reacción puede primero calentarse a aproximadamente 35°C, y después calentarse a aproximadamente 39-50°C. Una temperatura de reacción máxima (p.ej., aproximadamente 36-43°C) puede aplicarse para evitar el exceso de degradación del peso molecular del poli(éster de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones, tal como cuando se produce poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) o poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano). La temperatura después del calentamiento a cualquiera de las temperaturas anteriores puede mantenerse durante aproximadamente 20-30, 20-40, 20-60 minutos, o hasta aproximadamente 40, 60, 80, 100, 120 o 140 minutos, por ejemplo. Cuando el calentamiento se hace por etapas, el (los) primer(os) punto(s) de temperatura puede(n) mantenerse durante aproximadamente 20-40 minutos, por ejemplo. En las realizaciones en que una reacción se pone bajo condiciones de temperatura ambiente sin aplicación directa de calor, la reacción puede calentarse posteriormente, si se desea, a cualquiera de las temperaturas y periodos de tiempo anteriores. Una reacción típicamente no contiene ningún material sólido, pero puede ser viscoso, después de cualquiera de los tratamientos a temperaturas anteriores (temperatura ambiente y/o calentamiento).

Una reacción puede enfriarse opcionalmente después de cualquiera de los tratamientos a temperaturas anteriores (temperatura ambiente y/o calentamiento). Por ejemplo, una reacción puede enfriarse a aproximadamente 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25°C, aproximadamente 20-30°C, o aproximadamente 20-40°C. Una reacción que se calentó a 60-80°C pueden típicamente enfriarse a aproximadamente 35-45°C. La temperatura de una reacción tras el enfriamiento puede mantenerse durante aproximadamente 5-10 minutos, por ejemplo.

Opcionalmente, una reacción en la presente memoria puede mantenerse bajo un gas inerte (p.ej., nitrógeno). Como se usa en la presente memoria, el término “gas inerte” se refiere a un gas que no experimenta reacciones químicas bajo un conjunto de condiciones dadas, tales como las descritas para preparar una reacción en la presente memoria.

Una reacción puede desactivarse opcionalmente después de cualquiera de los tratamientos a temperaturas anteriores (temperatura ambiente y/o calentamiento) y tratamientos de enfriamiento. La desactivación de una reacción puede conseguirse añadiendo ácido, base o ciertas sales a la reacción. Varios ácidos, bases y sales útiles para la desactivación de una reacción incluyen, aunque no están limitados a, ácido acético (p.ej., -50-70% en peso), cualquier otro ácido mineral u orgánico (p.ej., -50-70% en peso), acetato de magnesio (p.ej., -20-25% en peso), hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, bicarbonato sódico, carbonato sódico y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones de producción de poli(acetato de alfa-1,3-glucano), una reacción se desactiva con ácido acético (p.ej., ~50 o 70% en peso) o acetato de magnesio (p.ej., ~20-25% en peso).

Una reacción desactivada puede calentarse opcionalmente a aproximadamente 40°C a 150°C durante hasta 48 horas. Por ejemplo, una reacción desactivada puede calentarse a aproximadamente 100°C durante hasta aproximadamente 20-40 minutos (p.ej., 25-30 minutos), tal como en un proceso para producir poli(acetato de alfa-1,3-glucano). Opcionalmente, puede añadirse agua a una reacción (desactivada o no desactivada), que se calienta después a aproximadamente 40°C a 150°C (p.ej., ~100°C) durante hasta aproximadamente 20-40 minutos (p.ej., 25-30 minutos) para reducir el DoS de grupos acilo por hidrólisis. Dicha etapa de calentamiento/tratamiento con agua puede ser útil para reducir el DoS en un proceso para producir poli(acetato de alfa-1,3-glucano).

Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido por una reacción en la presente memoria puede precipitarse usando un agente que es un no disolvente para el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Por

ejemplo, pueden añadirse agua desionizada y/o metanol a una disolución de reacción en una cantidad suficiente para precipitar un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). La precipitación en la presente memoria puede comprender además mezclar la disolución de reacción y el no disolvente por cualquier medio conocido en la técnica, tal como con un mezclador impulsado por aire.

- 5 El compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) precipitado puede neutralizarse opcionalmente lavándolo con agua dos o más veces, seguido por un lavado en una disolución de bicarbonato (p.ej., bicarbonato sódico) (p.ej., ~5% en peso). El compuesto éster puede después lavarse una, dos o más veces con agua hasta que se alcance pH neutro. De forma alternativa, el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede lavarse con agua y base (p.ej., hidróxido alcalino diluido tal como hidróxido sódico, hidróxido de calcio o hidróxido de potasio) para alcanzar un pH neutro, seguido opcionalmente por lavado con agua. El término "pH neutro" como se usa en la presente memoria se refiere a un pH que sustancialmente es ni ácido ni básico (p.ej., un pH de aproximadamente 6-8, o aproximadamente 6,0, 6,2, 6,4, 6,6, 6,8, 7,0, 7,2, 7,4, 7,6, 7,8 o 8,0).

- 10 Un poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción descrita puede aislarse. El proceso de precipitación anterior puede ser una etapa en un proceso de aislamiento. El aislamiento puede realizarse con producto precipitado antes o después de las etapas de neutralización y/o lavado usando un embudo, centrífuga, filtro de presión, o cualquier otro método o equipamiento conocido en la técnica que permita la eliminación de líquidos a partir de sólidos. Un producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) aislado puede secarse usando cualquier método conocido en la técnica, tal como secado al vacío, secado al aire (p.ej., -16-35°C), o secado por congelación.

- 15 Cualquiera de las reacciones de esterificación anteriores puede repetirse usando un producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) como el material de partida para la modificación adicional. Este enfoque puede ser adecuado para aumentar el DoS de un grupo acilo, y/o añadir uno o más grupos acilo diferentes al producto de éster.

La estructura, peso molecular y DoS de un producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) pueden confirmarse usando varios análisis fisicoquímicos conocidos en la técnica tal como espectroscopia RMN y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC).

- 25 El porcentaje de uniones glucosídicas entre las unidades monoméricas de glucosa de poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria que son alfa-1,3 es al menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100% (o cualquier valor entero entre 50% y 100%). En dichas realizaciones, por consiguiente, poli-alfa-1,3-glucano tiene menos de aproximadamente 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% o 0% (o cualquier valor entero entre 0% y 50%) de uniones glucosídicas que no son alfa-1,3.

- 30 El poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria es preferiblemente lineal/no ramificado. En ciertas realizaciones, el poli-alfa-1,3-glucano no tiene puntos de ramificación o menos de aproximadamente 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o 1% de puntos de ramificación como un porcentaje de las uniones glucosídicas en el polímero. Ejemplos de puntos de ramificación incluyen puntos de ramificación alfa-1,6.

El M_n o M_w del poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 500 a aproximadamente 300000. Aún de forma alternativa, M_n o M_w puede ser al menos aproximadamente 10000, 25000, 50000, 75000, 100000, 125000, 150000, 175000, 200000, 225000, 250000, 275000 o 300000 (o cualquier número entero entre 10000 y 300000), por ejemplo.

- 40 Los poli(ésteres de alfa-1,3-glucano) formados usando varios métodos descritos anteriormente pueden usarse para preparar varios tipos de películas. Los poli(ésteres de alfa-1,3-glucano) preparados según los métodos descritos pueden disolverse en uno o más disolventes para proporcionar una disolución de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Como se usa en la presente memoria, el término "disolución de poli(éster de alfa-1,3-glucano)" se refiere a poli(éster de alfa-1,3-glucano) disuelto en uno o más disolventes. Los disolventes útiles para este propósito incluyen, aunque no están limitados a, cloruro de metileno (diclorometano), metanol, cloroformo, tetracloroetano, ácido fórmico, ácido acético, nitrobenzoceno, bromoformo, piridina, dioxano, etanol, acetona, alcoholes, compuestos aromáticos tales como monoclórobenzoceno, benceno y tolueno, ésteres tales como acetato de etilo y acetato de propilo, éteres tales como tetrahidrofurano, metil-celósolve y etilenglicol-monometiléter o combinaciones de los mismos. Esta disolución puede aplicarse entonces a una superficie y el disolvente se deja evaporar para formar una película de espesor deseado.
- 45 Las superficies adecuadas para esta aplicación pueden ser, aunque no están limitadas a, vidrio, Teflón®, plástico, o varios tipos de sustratos. Los métodos para hacer películas a partir de la disolución mencionada anteriormente, que se conocen bien en la técnica, incluyen aunque no están limitados a recubrimiento en disolución, recubrimiento por rotación, pulverizado térmico y regular. En una realización, la disolución de poli(éster de alfa-1,3-glucano) se recubre en una placa de vidrio.

- 50 La resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y estabilidad de temperatura de las películas de poli(éster de alfa-1,3-glucano) pueden determinarse por métodos bien conocidos en la técnica. Como se usa en la presente memoria, el término "resistencia al desgarro" se define como una medida de cómo de bien una película puede aguantar los efectos del desgarro. El término "resistencia a la tracción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la tensión

máxima que un material puede aguantar sin desgarrarse. La resistencia al desgarro adecuada para una película de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrita en la presente memoria puede ser al menos 0,1 gf/mil (0,04 N/mm). La resistencia a la tracción de la película adecuada para la invención descrita puede ser al menos 10 kg/mm².

- 5 La opacidad y transmitancia de la película de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede determinarse por métodos bien conocidos en la técnica. Como se usa en la presente memoria, el término "opacidad" se refiere al porcentaje de luz que se desvía más de 2,5 grados desde la dirección de la luz entrante. Los valores bajos de opacidad corresponden a mejor claridad. El término "transmitancia" como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción de luz incidente a una longitud de onda especificada que pasa a través de una película.

- 10 La velocidad con que se produce la película puede aumentarse añadiendo un disolvente débil, tal como metanol y ciclohexano, etanol y n-butanol o abundante metanol o etanol además de cloruro de metileno, en la disolución de poli(éster de alfa-1,3-glucano) para acelerar la velocidad de solidificación. Se puede restringir el grado de orientación del plano y el grado de cristalización controlando la temperatura superficial y el porcentaje de encogimiento de una película.

Ejemplos

- 15 La invención descrita se define adicionalmente en los siguientes ejemplos. Debería entenderse que estos ejemplos, aunque indican ciertos aspectos preferidos de la invención, se dan solo por medio de ilustración. A partir de la discusión anterior y estos ejemplos, un experto en la técnica puede determinar las características esenciales de esta invención, y sin separarse del alcance de la misma, puede hacer varios cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a varios usos y condiciones.

- 20 Abreviaturas:

"mL" es mililitro(s); "g" es gramo(s); "agua DI" es agua desionizada; "μL" es microlitro(s); "°C" es grados Celsius; "mg" es miligramo(s); "TFA" es ácido trifluoroacético; "Hz" es Hertzio; "MHz" es megahertzio; "ppm" es partes por millón; "HFIP" es hexafluoro-2-propanol; "TFA-d" es ácido trifluoroacético deuterado.

Materiales

- 25 El ácido sulfúrico, ácido acético y bicarbonato sódico fueron de EMD Chemicals (Billerica, MA). El anhídrido acético fue de Acros Organics (Pittsburgh, PA). El ácido butírico, anhídrido butírico, anhídrido propiónico y ácido perclórico 0,1N en ácido acético fueron de Sigma Aldrich (St. Louis, MO). El ácido propiónico fue de JT Baker (Center Valley, PA). El acetato de magnesio fue de Alfa Aesar (Ward Hill, MA). A menos que se especifique otra cosa, todos los ácidos y anhídridos usados en la presente memoria estaban libres de agua o sustancialmente libres de agua.

- 30 Preparación de poli-alfa-1,3-glucano

El poli-alfa-1,3-glucano se preparó usando una preparación de enzima gtfJ como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 2013/0244288.

Método de ¹H RMN para determinar el grado de sustitución de derivados de poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano)

- 35 El DoS en derivados de poli(éster mixto de alfa-1,3-glucano) se determinó usando ¹H RMN. Aproximadamente 20 mg de muestra derivada se pesó en un vial en una balanza analítica. El vial se quitó de la balanza y se añadieron 0,7 mL de TFA-d al vial. Se añadió una barra de agitación magnética al vial y la mezcla se agitó hasta que la muestra sólida se disolvió. Después se añadió benceno deuterado (C₆D₆), 0,3 mL, al vial para proporcionar una mejor señal de bloqueo de RMN que la que proporcionaría el TFA-d. Una parte, 0,8 mL, de la disolución se transfirió usando una pipeta de vidrio en un tubo de RMN de 5 mm. Se obtuvo un espectro de ¹H RMN cuantitativo usando un espectrómetro de RMN Agilent VNMRS de 400 MHz equipado con una sonda Autoconmutable Quad de 5 mm. El espectro se obtuvo a una frecuencia espectral de 399,945 MHz usando una ventana espectral de 6410,3 Hz, un tiempo de adquisición de 1,278 segundos, una demora entre pulsos de 10 segundos y 32 pulsos. Los datos del dominio de tiempo se transformaron usando el ensanchamiento de línea exponencial de 1,0 Hz y el pico del disolvente de benceno se ajustó a 7,15 ppm.

- 45 Para muestras de poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano), se integraron tres regiones del espectro resultante: de 3,3 ppm a 6,0 ppm, dando la integral para los siete protones de poli-alfa-1,3-glucano; de 1,9 ppm a 2,7 ppm dando la integral para el grupo metileno del grupo propionilo más el grupo metilo del grupo acetilo; y de 0,8 ppm a 1,3 ppm dando la integral para el grupo metilo del grupo propionilo.

- 50 El DoS mediante grupos propionilo en el glucano se calculó dividiendo el valor de la integral para el grupo metilo del grupo propionilo por tres. El valor de la integral del grupo metileno del grupo propionilo se calculó después multiplicando el valor de la integral para el grupo metilo del grupo propionilo por 0,666. Este valor se restó después de la integral para la región del grupo metileno del grupo propionilo más el grupo metilo del grupo acetilo para dar el valor de la integral para el grupo metilo del grupo acetilo. Finalmente, el valor de la integral del grupo acetilo se dividió por tres para obtener el grado de acetilación.

Para las muestras de poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano), se integraron tres regiones del espectro resultante: de 3,3 ppm a 6,0 ppm dando la integral para los siete protones del poli-alfa-1,3-glucano; de 1,9 ppm a 2,6 ppm dando la integral para el grupo metileno alfa al carbonilo del grupo butirilo más el grupo metilo del grupo acetilo, y de 0,6 ppm a 1,0 ppm dando la integral para el grupo metilo del grupo butirilo.

- 5 El DoS mediante grupos butirilo en el glucano se calculó dividiendo el valor de la integral para el grupo metilo del grupo butirilo por tres. El valor de la integral del grupo metileno del grupo butirilo se calculó entonces multiplicando el valor de la integral para el grupo metilo del grupo butirilo por 0,666. Este valor se restó entonces de la integral para la región del grupo metileno del grupo butirilo más el grupo metilo del grupo acetilo para dar el valor de la integral para el grupo metilo del grupo acetilo. Finalmente, el valor de la integral del grupo acetilo se dividió por tres para obtener el grado de acetilación.

Determinación del grado de polimerización

- 15 El grado de polimerización (DP) se determinó por cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Se disolvió poli(éster de alfa-1,3-glucano) en HFIP (2 mg/mL) con agitación durante 4 horas a 45°C. El sistema cromatográfico usado fue el módulo de separación Alliance™ 2695 de Waters Corporation (Milford, MA) acoplado con tres detectores en línea: un refractómetro diferencial 2410 de Waters, un fotómetro de dispersión de luz multi-ángulo Heleos™ 8+ de Wyatt Technologies (Santa Bárbara, CA), y un viscosímetro capilar diferencial ViscoStar™ de Wyatt Technologies. Las columnas usadas para SEC fueron dos columnas de estireno-divinilbenceno GPC HFIP-806M™ Shodex (Showa Denko America, Nueva York) y una columna de estireno-divinilbenceno GPC HIFP-804M™ Shodex. La fase móvil era HFIP destilado de nuevo con trifluoroacetato sódico 0,01 M. Las condiciones cromatográficas usadas fueron 50°C en los compartimientos de la columna y detector, 40°C en los compartimientos de la muestra y el inyector, un caudal de 0,5 mL/min, y volumen de inyección de 100 µL. Los paquetes de software usados para la reducción de datos fueron Astra versión 6 de Wyatt (método de detección triple con calibrado de columna).

Preparación de poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido

- 25 Se preparó poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido poniendo 10 g de poli-alfa-1,3-glucano en un vaso de precipitados de vidrio de 250 mL con 150 mL de agua DI. La mezcla se hirvió durante una hora en una placa caliente, después de lo cual el poli-alfa-1,3-glucano se recuperó por filtración al vacío. El poli-alfa-1,3-glucano se sometió entonces a dos etapas de intercambio con ácido agitándolo con 100 mL de ácido acético glacial a temperatura ambiente seguido por filtración al vacío, proporcionando así poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido.

- 30 Otras formas de poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido se prepararon también siguiendo el proceso anterior, aunque usando ácido propiónico o ácido butírico en vez de ácido acético.

El poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido preparado mediante esas técnicas se usó en ciertos de los siguientes ejemplos para preparar varios derivados de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Como el proceso de intercambio con ácido elimina agua del poli-alfa-1,3-glucano, la introducción de poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido a una reacción de esterificación con un anhídrido de ácido no introduce agua que pueda reaccionar con el anhídrido de ácido.

35 Ejemplo 1

Preparación de poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano)

Este ejemplo describe la producción del derivado de éster mixto de glucano, poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano).

- 40 El poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido (10 g), como se preparó anteriormente con ácido acético o butírico, se añadió a una mezcla que contenía 21 mL de ácido acético glacial, 20 mL de ácido butírico y 0,09 g de ácido sulfúrico en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una barra agitadora magnética, termopar y condensador. La mezcla de refrigeró a 18°C usando un baño de hielo y se agitó durante 1 minuto antes de añadirse el anhídrido butírico (39 mL) al matraz. La reacción se dejó continuar durante 10 minutos sin calentamiento, y después se calentó en un baño de agua a 35°C durante 80 minutos, seguido por calentamiento a 39°C durante 30 minutos donde la temperatura máxima alcanzada fue 39°C para evitar el exceso de degradación del peso molecular del producto. La disolución viscosa resultante, que estaba desprovista de cualquier sólido, se enfrió a 20°C usando un baño de hielo durante 10 minutos. La reacción se desactivó después con 20 mL de ácido acético acuoso al 50% y se agitó durante 40 minutos. El poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano) sólido se precipitó usando un mezclador impulsado por aire y agua DI. El sólido se lavó dos veces con agua durante 30 minutos, seguido por lavado con bicarbonato sódico al 5%. El sólido así obtenido se lavó entonces finalmente con agua DI hasta que se alcanzó el pH neutro (dos lavados con agua). El sólido se recogió por filtración al vacío, se secó al vacío, y se caracterizó por RMN y SEC. Este proceso proporcionó poli(éster mixto de butirato acetato de alfa-1,3-glucano) con un DoS de butirilo de 1,0, un DoS de acetilo de 1,3, y un peso molecular promedio en número (M_n) de 66340.

- 55 El uso de diferentes concentraciones de reactivos permitió que se formaran diferentes productos de éster mixto. La Tabla 1 posterior muestra diferentes poli(ésteres de butirato acetato de alfa-1,3-glucano) sintetizado usando procesos similares al proceso anterior, pero con ciertas modificaciones como se indica en la tabla. Los resultados en la Tabla 1 indican que alterando las condiciones de reacción y el peso molecular de material de partida poli-alfa-1,3-glucano

usado en la reacción, la cantidad de grupos acetilo y butirilo en el producto de éster mixto, además del peso molecular del producto, pueden alterarse.

Tabla 1

Poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano) preparado a partir de poli-alfa-1,3-glucano													
material de partida poli-alfa-1,3-glucano		Intercambio con ácido ^a	Cantidad de ácido acético, ácido butírico, anhídrido butírico, anhídrido acético y ácido sulfúrico usado en cada reacción					Tiempo y temperatura de reacción ^b		Producto poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano)			
M _n	Cantidad (g)		Ácido acético (mL)	Ácido butírico (mL)	Anhídrido butírico (mL)	Anhídrido acético (mL)	Ácido sulfúrico (g)	min	°C	M _n	% en peso de acetilo	% en peso de butirilo	
62714	10	Acético	5	35	50	0	0,09	100	36	58680	12,8	32,6	
47009	2	Butírico	1	8	10	0	0,03	97	48	67700	1,8	42,7	
47009	2	Butírico	1	8	10	0	0,03	70	50	29777	2,7	37,8	
119130	2	Acético	4	4	3	7	0,02	54	40	145300	34,7	9,4	

^a Intercambio con ácido realizado usando o ácido acético o ácido butírico.

^b Temperatura después de calentar la reacción.

^a Intercambio con ácido realizado usando o ácido acético o ácido butírico.^b Temperatura después de calentar la reacción.

Por consiguiente, varias formas del derivado de éster mixto, poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano), se prepararon y se aislaron.

Ejemplo 2

Preparación de poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano)

- 5 Este ejemplo describe la producción de derivado de éster mixto de glucano, poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano).

Se preparó poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido como se describe anteriormente usando ácido propiónico. Una mezcla de 35 mL de ácido propiónico y 0,09 g de ácido sulfúrico se preparó en un matraz de fondo redondo de 500 mL y se refrigeró a 18°C. Se añadió lentamente poli-alfa-1,3-glucano intercambiado con ácido sólido (10 g) a la
 10 mezcla refrigerada y se agitó durante 1 minuto. Se añadió entonces anhídrido propiónico (50 mL), después de lo cual se añadieron 5 mL de ácido acético glacial. La reacción se dejó continuar durante 10 minutos sin calentamiento, y después se calentó en un baño de agua a 30°C durante 1 hora, seguido por calentamiento a 34°C durante 10 minutos. La temperatura máxima no se dejó ir más allá de 36°C para evitar la degradación en exceso del peso molecular del producto. La disolución así obtenida, que estaba desprovista de cualquier sólido, se refrigeró a 20°C en un baño de
 15 hielo durante 5 minutos. La reacción se desactivó entonces con 20 mL de ácido acético acuoso al 50% y se agitó durante 40 minutos. El poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) se precipitó desde la disolución usando un mezclador impulsado por aire y agua DI. El producto de poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) sólido se lavó dos veces con agua durante 30 minutos seguido por un lavado con bicarbonato sódico al 5%. El sólido se lavó después con agua hasta que se alcanzó un pH neutro (dos lavados con agua). El sólido se recogió por filtración al vacío, se
 20 secó al vacío, y se caracterizó por RMN y SEC. El sólido creado se confirmó como un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) que contenía 17,6% en peso de grupos acetilo y 32,9% en peso de grupos propionilo y que tenía un M_n de 64030.

El uso de diferentes concentraciones de reactivos permitió que se formaran diferentes productos de éster mixto. La
 25 Tabla 2 posterior muestra diferentes poli(ésteres de propionato acetato de alfa-1,3-glucano) sintetizados usando procesos similares al proceso anterior, pero con ciertas modificaciones como se indica en la tabla. Los resultados en la Tabla 2 indican que alterando las condiciones de reacción y el peso molecular del material de partida poli-alfa-1,3-glucano usado en la reacción, la cantidad de grupos acetilo y propionilo en el producto de éster mixto, además del peso molecular del producto, puede alterarse.

Tabla 2

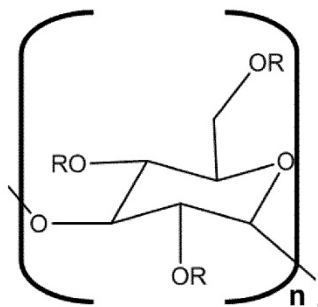
Poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano) preparado a partir de poli-alfa-1,3-glucano										
Material de partida poli-alfa-1,3-glucano		Intercambio con ácido ^a	Cantidad de ácido acético, ácido propiónico, anhídrido propiónico y ácido sulfúrico usado en cada reacción				Tiempo y temperatura de reacción ^b		Producto poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano)	
M _n	Cantidad (g)		Ácido acético (mL)	Ácido propiónico (mL)	Anhídrido propiónico (mL)	Ácido sulfúrico (g)	min	°C	M _n	% en peso de acetilo % en peso de propionilo
62714	10	Propiónico	3	29	55	0,08	135	38	54460	7,4 35,9
62714	10	Propiónico	5	35	50	0,09	135	38	53450	4,9 41,1
71127	10	Propiónico	3	35	50	0,15	75	53	66190	1,7 47,1
47009	2	Propiónico	1	8	9	0,03	60	40	61640	6,5 41,6
25587	1	Propiónico	0,3	3,5	5	0,009	56	43	21380	1,4 49,0
119130	2	Propiónico	0,6	8	10	0,03	55	45	59150	0 44,1

^a Intercambio con ácido realizado usando ácido propiónico en vez de ácido acético.^b Temperatura después de calentar la reacción.

Por consiguiente, varias formas del derivado de éster mixto, poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano), se prepararon y se aislaron.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representada por la estructura:



en donde

5 (i) n es al menos 6,

(ii) cada R es independientemente un H o grupo acilo, y

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0;

en donde el compuesto contiene dos o más tipos de dicho grupo acilo.

10 2. La composición según la reivindicación 1, en donde los dos o más tipos de dicho grupo acilo se seleccionan del grupo que consiste de acetilo, propionilo, butirilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo y octanoilo.

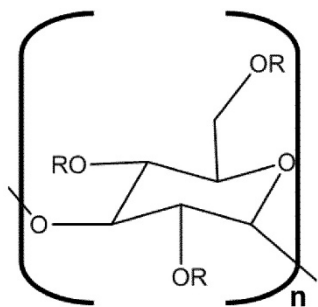
3. La composición según la reivindicación 2, en donde los dos o más tipos de dicho grupo acilo son:

(i) acetilo y propionilo, o

(ii) acetilo y butirilo.

4. Un método de producción de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), comprendiendo el método:

15 (a) poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción que es sustancialmente anhidra con al menos un catalizador ácido, al menos un anhídrido ácido y al menos un ácido orgánico, en donde dos o más tipos de grupo acilo se esterifican al poli-alfa-1,3-glucano produciendo de este modo un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



20 en donde

(i) n es al menos 6,

(ii) cada R es independientemente un H o grupo acilo, y

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución de 0,05 a 3,0, en donde el compuesto contiene dos o más tipos de grupo acilo; y

25 (b) opcionalmente, aislar el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la etapa (a).

5. El método según la reivindicación 4, en donde el poli-alfa-1,3-glucano se intercambia con ácido con un ácido orgánico antes de la etapa de contacto (a) para eliminar agua del poli-alfa-1,3-glucano.

6. El método según la reivindicación 4, en donde el catalizador ácido es un ácido inorgánico.

7. El método según la reivindicación 6, en donde el ácido inorgánico es ácido sulfúrico o ácido perclórico.

8. El método según la reivindicación 4, en donde:

el anhídrido de ácido es uno o más de anhídrido acético, anhídrido propiónico o anhídrido butírico; y el ácido orgánico es uno o más de ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico.

5 9. El método según la reivindicación 8, en donde:

(i) los anhídridos de ácido son anhídrido propiónico y anhídrido acético, y los ácidos orgánicos son ácido propiónico y opcionalmente ácido acético, en donde el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano);

10 (ii) el anhídrido de ácido es anhídrido propiónico, y los ácidos orgánicos son ácido propiónico y ácido acético, en donde el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(propionato acetato de alfa-1,3-glucano);

(iii) los anhídridos de ácido son anhídrido butírico y anhídrido acético, y los ácidos orgánicos son ácido butírico y opcionalmente ácido acético, en donde el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano); o

15 (iv) el anhídrido de ácido es anhídrido butírico, y los ácidos orgánicos son ácido butírico y ácido acético, en donde el compuesto poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la reacción es un poli(butirato acetato de alfa-1,3-glucano).

10. El método según la reivindicación 4, en donde la reacción comprende además un disolvente orgánico.