

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 340**

51 Int. Cl.:

**C08B 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/US2016/038909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003808**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16734840 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3317304**

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

30 Prioridad:

**30.06.2015 US 201562186570 P**

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

**11.03.2021**

73 Titular/es:

**DUPONT INDUSTRIAL BIOSCIENCES USA, LLC  
(100.0%)  
Chestnut Run Plaza, 974 Centre Road  
Wilmington, Delaware 19805, US**

72 Inventor/es:

**PAULLIN, JAYME L.;  
NAMBIAR, RAKESH y  
LENGES, CHRISTIAN PETER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 811 340 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de poli(ésteres de alfa-1,3-glucano) usando anhídridos orgánicos cíclicos

**Campo de la invención**

5 La presente descripción está en el campo de los derivados de poli-alfa-1,3-glucano. Por ejemplo, la descripción pertenece a poli(ésteres de alfa-1,3-glucano) y métodos para su preparación usando anhídridos de ácido orgánico cíclico.

**Antecedentes**

10 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 elaborarse de forma económica a partir de materias primas basadas en fuentes renovables. Uno de tales 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).

15 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.

20 Yui et al. (Int. J. Biol. Macromol. 14:87-96, 1992) describen 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.

25 Ogawa et al. (Carb. Poly. 3:287-297, 1983) usaron 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.

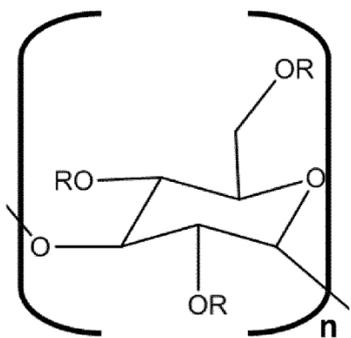
30 Las Publicaciones de Solicitud de Patente de EE. UU. N.º 2014/0187767 y 2014/0187766 describen poli(ésteres de alfa-1,3-glucano) y métodos para su producción, así como películas que comprenden tales poli(ésteres de alfa-1,3-glucano).

35 Nasrollahi et al. describen un éster succínico de poli-beta-1,3-glucano en J. Control. Release 202:49-56, 2015, pero se sabe que las propiedades de los poli-beta-1,3-glucanos son significativamente diferentes de las de los poli-alfa-1,3-glucanos.

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

**Compendio de la invención**

40 Una realización de la presente descripción 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 un primer grupo que comprende -CO-C<sub>x</sub>-COOH, en donde la parte -C<sub>x</sub>- de dicho primer grupo comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, y en donde además la parte -C<sub>x</sub>- comprende

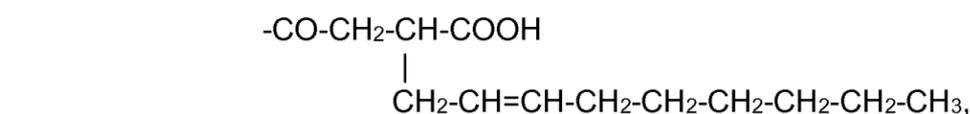
5

(a) al menos un doble enlace en dicha cadena, y/o (b) al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico; y

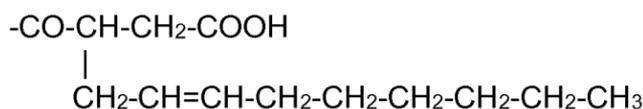
(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0.

10

En otra realización, la parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo comprende al menos un doble enlace en la cadena de átomos de carbono. El primer grupo comprende -CO-CH=CH-COOH en otra realización.



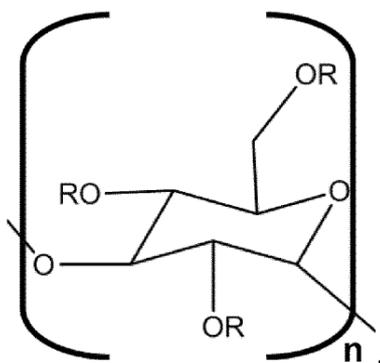
o



en otra realización.

15 En otra realización, la presente descripción se refiere a un método para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Este método comprende:

(a) poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción con un anhídrido orgánico cíclico, produciendo de esta manera 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 un primer grupo que comprende -CO-C<sub>x</sub>-COOH, en donde la parte -C<sub>x</sub>- de dicho primer grupo comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono; y

25

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0; y en donde además:

(a) la reacción consiste inicialmente en el poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido orgánico cíclico, y el anhídrido orgánico cíclico se funde; o

(b) cada uno del poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) está en forma sólida durante la reacción.

En otra realización, cada uno del poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) está en forma sólida durante la reacción.

En otra realización, el poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) están en una suspensión durante la reacción.

- 5 En otra realización, la reacción no comprende un catalizador.

En otra realización, se aísla el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la etapa de puesta en contacto.

### Descripción detallada

- 10 A menos que se describa de otra manera, los términos "un" y "una" como se usa en la presente memoria, pretenden abarcar una o más (es decir, al menos una) de una característica de referencia.

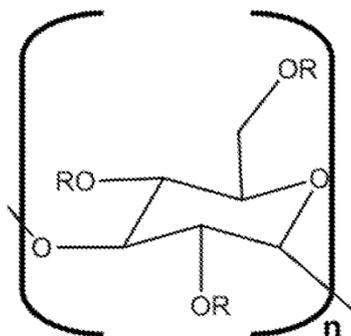
Los términos "poli-alfa-1,3-glucano", "polímero alfa-1,3-glucano", "alfa-1,3-glucano", "polímero de glucano" y similares se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El poli-alfa-1,3-glucano es un polímero que comprende unidades monoméricas de glucosa unidas por uniones glucosídicas, en donde 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.

- 15 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), tal como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 2014/0087431.

- 20 Los términos "enzima glucosiltransferasa", "enzima gtf", "catalizador enzimático gtf", "gtf", "glucanosacarasa" y similares 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 formar productos de poli-alfa-1,3-glucano y fructosa. Otros productos (subproductos) de una reacción gtf pueden incluir glucosa, diversos oligosacáridos solubles (DP2-DP7), y leucrosa. Las formas tipo silvestre 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).

- 30 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. Las uniones glucosídicas (*glycosidic*) de un alfa-1,3-glucano en la presente memoria se pueden denominar también como "uniones glucosídicas (*glucosidic*)". En la presente memoria, "alfa-D-glucosa" se denomina como "glucosa".

- 35 Los términos "compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano)", "poli(éster de alfa-1,3-glucano)", "derivado de poli(éster de alfa-1,3-glucano)", "éster de glucano" y similares 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:



- 40 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 primer grupo que comprende -CO-C<sub>x</sub>-COOH, en donde la parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo puede comprender una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente en donde cada átomo de carbono tiene cuatro enlaces covalentes. Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0.

Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) se denomina un "éster" en la presente memoria en virtud de que

comprende la subestructura  $-C_G-O-CO-C_x-$ , 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 " $-CO-C_x-$ " está comprendido en el primer grupo.

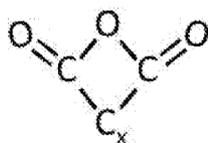
5 Un "primer grupo" en la presente memoria comprende  $-CO-C_x-COOH$ . El término " $-C_x-$ " se refiere a una parte del primer grupo que típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, teniendo cada átomo de carbono, preferiblemente, cuatro enlaces covalentes.

Los términos "monoéster de poli-alfa-1,3-glucano" y "monoéster" se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Un monoéster de poli-alfa-1,3-glucano contiene un tipo de primer grupo.

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 primer grupo.

10 Los términos "reacción", "reacción de esterificación", "composición de reacción", "preparación de reacción" y similares se usan de forma intercambiable en la presente memoria y se refieren a una reacción que comprende, o que consiste en, poli-alfa-1,3-glucano y al menos un anhídrido orgánico cíclico. Una reacción se pone en condiciones adecuadas (por ejemplo, tiempo, temperatura, pH) para la esterificación de uno o más grupos hidroxilo de las unidades de glucosa de poli-alfa-1,3-glucano con un primer grupo proporcionado por el anhídrido orgánico cíclico, proporcionando así un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano).

15 Los términos "anhídrido orgánico cíclico", "anhídrido de ácido orgánico cíclico", "anhídrido de ácido cíclico" y similares se usan de forma intercambiable en la presente memoria. Un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede tener la fórmula:



20 La parte  $-C_x-$  de la fórmula I típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono; cada átomo de carbono en esta cadena tiene, preferiblemente, cuatro enlaces covalentes. Durante una reacción de esterificación en la presente memoria, el grupo anhídrido ( $-CO-O-CO-$ ) de un anhídrido orgánico cíclico se rompe de modo que un extremo del anhídrido roto se convierte en un grupo  $-COOH$  y el otro extremo se esterifica a un grupo hidroxilo del poli-alfa-1,3-glucano, dando lugar así a un primer grupo esterificado ( $-CO-C_x-COOH$ ).

25 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 no puede ser mayor que 3.

30 "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 (por ejemplo, dos componentes mezclados antes de mezclar en un tercer componente).

35 El término "anhídrido orgánico cíclico fundido" y términos relacionados como se usa en la presente memoria se refieren a un anhídrido orgánico cíclico que está a una temperatura a la cual el compuesto se funde (es decir, pasa al estado líquido) (la temperatura está por encima del punto de fusión del anhídrido).

Una reacción de esterificación que comprende "condiciones acuosas" en ciertas realizaciones se refiere a una reacción que, como se estableció inicialmente, comprende al menos 1% en peso de agua.

Un "pH básico" en ciertas realizaciones se refiere a un pH que es al menos aproximadamente 7,5.

40 Un "catalizador" como se usa en la presente memoria se refiere a una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción de esterificación en la presente memoria se experimentar ella misma ningún cambio químico permanente. Los catalizadores ácidos son ejemplos de tales catalizadores.

El término "suspensión de poli-alfa-1,3-glucano" en la presente memoria se refiere a una mezcla acuosa que comprende los componentes de una reacción enzimática de glucosiltransferasa tal como poli-alfa-1,3-glucano, sacarosa, una o más enzimas glucosiltransferasas, glucosa y fructosa.

45 El término "torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano" en la presente memoria se refiere a poli-alfa-1,3-glucano que se ha separado de una suspensión y se ha lavado con agua o una disolución acuosa. El poli-alfa-1,3-glucano no se seca cuando se prepara una torta húmeda.

El término "película" como se usa en la presente memoria se refiere a un material delgado, visualmente continuo. Una película puede estar comprendida como una capa fina o revestimiento sobre un material, o puede estar en solitario (por ejemplo, no fijada a la superficie de un material). Un "revestimiento" como se usa en la presente memoria se refiere a una capa fina que cubre una superficie de un material.

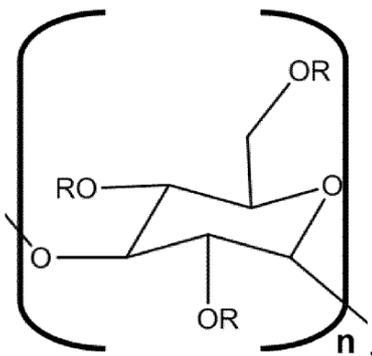
- 5 Los términos "porcentaje en volumen", "porcentaje de volumen", "% en volumen", y "% en v/v" y similares se usan de forma intercambiable en la presente memoria. El porcentaje en volumen de un soluto en una disolución puede determinarse usando la fórmula:  $[(\text{volumen de soluto})/(\text{volumen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

- 10 Los términos "porcentaje en peso", "porcentaje de peso (% en peso)" y "porcentaje en peso-peso (% en p/p)" y similares 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.

- 15 El término "aumentado" como se usa en la presente memoria puede referirse a una cantidad o actividad que es al menos aproximadamente 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%, 50%, 100%, o 200% mayor que la cantidad o actividad con la que se está comparando la cantidad o actividad aumentada. Los términos "aumentado", "elevado", "potenciado", "mayor que", "mejorado" y similares se usan de forma intercambiable en la presente memoria.

El término "aislado" como se usa en la presente memoria se refiere un material (por ejemplo, poli(éster de alfa-1,3-glucano)) que se ha purificado complete o parcialmente. Los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) de la presente descripción son compuestos sintéticos, hechos por el hombre. Se cree que tales compuestos no se dan en la naturaleza.

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



en donde

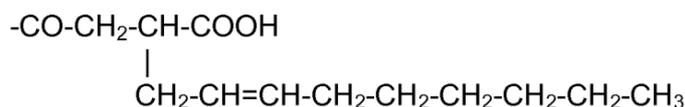
- (i) n es al menos 6;
- 25 (ii) cada R es independientemente un -H o un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ , en donde la parte  $-\text{C}_x-$  del primer grupo típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, y en donde además la parte  $-\text{C}_x-$  comprende (a) al menos un doble enlace en dicha cadena, y/o (b) al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico; y
- 30 (iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0.

De manera significativa, tales compuestos de éster pueden producirse en reacciones que comprenden un número limitado de reactivos, y aislarse de una manera fácil.

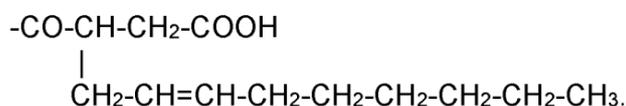
- 35 Cada R grupo en la fórmula de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede ser, independientemente, un -H o un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ . La parte  $-\text{C}_x-$  del primer grupo típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono; cada uno de estos átomos de carbono está implicado preferiblemente en cuatro enlaces covalentes. En general, cada carbono en la cadena, aparte de estar unido covalentemente con un átomo o átomos de carbono adyacente(s) en la cadena o un átomo de carbono de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{COOH}$  flanqueantes, puede estar unido también a hidrógeno(s), un grupo o grupos sustituyentes tales como un grupo orgánico, y/o estar implicado en un doble enlace carbono-carbono. Por ejemplo, un átomo de carbono en la
- 40 cadena  $-\text{C}_x-$  puede estar saturado (es decir,  $-\text{CH}_2-$ ), unido mediante doble enlace con un átomo de carbono adyacente en la cadena  $-\text{C}_x-$  (por ejemplo,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), y/o estar unido a un hidrógeno y un grupo orgánico (es decir, un hidrógeno está sustituido con un grupo orgánico). Los expertos entenderán cómo pueden estar unidos típicamente los átomos de carbono de la parte  $-\text{C}_x-$  de un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ , dado que el carbono tiene una valencia

de cuatro. Se contempla que, en algunas realizaciones, la parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo puede comprender una cadena de 2 a 16, de 2 a 17, o de 2 a 18 átomos de carbono.

- La parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo (-CO-C<sub>x</sub>-COOH) en la presente memoria comprende (i) al menos un doble enlace en la cadena de átomos de carbono, y/o (ii) al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico. Por ejemplo, la parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo puede tener al menos un doble enlace en la cadena de átomos de carbono. Ejemplos de un primer grupo en el que la parte -C<sub>x</sub>- comprende un doble enlace carbono-carbono incluyen -CO-CH=CH-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, y -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH. Como se describe adicionalmente más adelante con respecto a procesos para sintetizar un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), cada uno de estos primeros grupos pueden derivarse haciendo reaccionar el anhídrido orgánico cíclico apropiado con poli-alfa-1,3-glucano. Por ejemplo, para producir un primer grupo que comprende -CO-CH=CH-COOH, puede hacerse reaccionar anhídrido maleico con poli-alfa-1,3-glucano. De esta manera, un anhídrido orgánico cíclico que comprende una parte -C<sub>x</sub>- representada en cualquiera de los primeros grupos indicados anteriormente (donde la parte -C<sub>x</sub>- correspondiente de un anhídrido orgánico cíclico es aquella parte que une cada lado del grupo anhídrido [-CO-O-CO-] entre sí para formar un ciclo) puede hacerse reaccionar con poli-alfa-1,3-glucano para producir un éster del mismo que tiene el primer grupo correspondiente (-CO-C<sub>x</sub>-COOH).
- La parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo (-CO-C<sub>x</sub>-COOH) en algunos aspectos en la presente memoria puede comprender al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico. Ejemplos de un primer grupo en el que la parte -C<sub>x</sub>- comprende al menos una ramificación de grupo orgánico incluyen:



y



- Como se describe adicionalmente más adelante con respecto a procesos para sintetizar un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), cada uno de estos dos primeros grupos pueden derivarse haciendo reaccionar anhídrido 2-nonen-1-il succínico con poli-alfa-1,3-glucano. Puede verse que la ramificación grupo orgánico (denominada genéricamente "R<sup>b</sup>" en la presente memoria) en estos dos ejemplos es -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Puede verse también que el grupo R<sup>b</sup> sustituye a un hidrógeno en la cadena de carbono -C<sub>x</sub>.

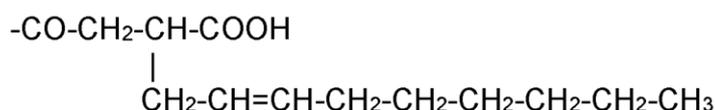
- De esta manera, por ejemplo, un primer grupo (-CO-C<sub>x</sub>-COOH) en la presente memoria puede ser cualquiera de -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, o -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, pero en el que al menos uno, dos, tres, o más hidrógenos del mismo está/n sustituido/s con un grupo R<sup>b</sup>. También por ejemplo, un primer grupo (-CO-C<sub>x</sub>-COOH) en la presente memoria puede ser cualquiera de -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, o -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, pero en el que al menos uno, dos, tres, o más hidrógenos del mismo está/n sustituido/s con un grupo R<sup>b</sup> (tales primeros grupos son ejemplos en los que la parte -C<sub>x</sub>- comprende al menos un doble enlace en la cadena de átomos de carbono y al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico). Ejemplos adecuados de grupos R<sup>b</sup> en la presente memoria incluyen grupos alquilo y grupos alqueno. Un grupo alquilo en la presente memoria puede comprender 1-18 carbonos (lineal o ramificado), por ejemplo (por ejemplo, un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo). Un grupo alqueno en la presente memoria puede comprender 1-18 carbonos (lineal o ramificado), por ejemplo (por ejemplo, un grupo metileno, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo [por ejemplo, 2-octenilo], nonenilo [por ejemplo, 2-nonenilo], o decenilo).

- Como se describe adicionalmente más adelante con respecto a procesos para sintetizar un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), cada uno de estos primeros grupos que comprende una parte -C<sub>x</sub>- con al menos una ramificación de grupo orgánico pueden derivarse haciendo reaccionar el anhídrido orgánico cíclico apropiado con poli-alfa-1,3-glucano. Un ejemplo del uso de anhídrido 2-nonen-1-il succínico se ha descrito anteriormente. Otro ejemplo ilustrativo incluye usar anhídrido metilsuccínico para derivatizar a éster un poli-alfa-1,3-glucano, donde el primer grupo resultante es -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH o -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-COOH. Otro ejemplo ilustrativo más incluye usar anhídrido

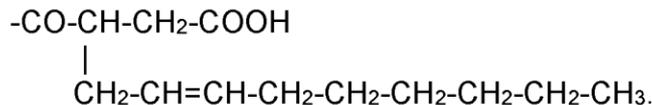
metilmaleico para derivatizar a poli(éster de alfa-1,3-glucano), donde el primer grupo resultante es  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  o  $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COOH}$ . Otro ejemplo ilustrativo más incluye usar anhídrido itacónico (anhídrido 2-metilensuccínico) para derivatizar a poli(éster de alfa-1,3-glucano), donde el primer grupo resultante es  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOH}$  o  $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . De esta manera, un anhídrido orgánico cíclico que comprende una parte -C<sub>x</sub>- representada en cualquiera de los primeros grupos indicados anteriormente (donde la parte -C<sub>x</sub>- correspondiente de un anhídrido orgánico cíclico es aquella parte que une cada lado del grupo anhídrido [-CO-O-CO-] entre sí para formar un ciclo) puede hacerse reaccionar con poli-alfa-1,3-glucano para producir un éster del mismo que tiene el primer grupo correspondiente (-CO-C<sub>x</sub>-COOH).

Los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones pueden contener un tipo de un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ . Por ejemplo, uno o más grupos R unidos mediante éster al grupo glucosa en la fórmula anterior pueden ser  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ; los grupos R en este ejemplo particular serían, por tanto, independientemente, hidrógeno y grupos  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (un compuesto éster de este tipo puede denominarse como succinato de poli-alfa-1,3-glucano). Como otro ejemplo, uno o más grupos R unidos mediante éster al grupo glucosa en la fórmula anterior puede ser  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ; los grupos R en este ejemplo particular serían, por tanto, independientemente hidrógeno y grupos  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  (un compuesto éster de este tipo puede denominarse como maleato de poli-alfa-1,3-glucano).

De forma alternativa, los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descritos en la presente memoria pueden contener dos o más tipos diferentes de un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$  (es decir, pueden ser ésteres mixtos). Ejemplos de tales compuestos de éster mixto de poli-alfa-1,3-glucano pueden contener  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  y  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  como primeros grupos (un compuesto éster de este tipo puede denominarse como succinato maleato de poli-alfa-1,3-glucano). Otros ejemplos de tales compuestos contienen los dos siguientes primeros grupos:



y



Estos dos primeros grupos pueden derivarse haciendo reaccionar un único anhídrido orgánico cíclico (anhídrido 2-nonen-1-il succínico) con poli-alfa-1,3-glucano. De esta manera, se entendería que ciertos anhídridos orgánicos cíclicos, cuando se usan para derivatizar un poli(éster de alfa-1,3-glucano), puede producir dos primeros grupos esterificados diferentes, puesto que hay dos maneras, estructuralmente hablando, en el que el anhídrido cíclico puede reaccionar con grupos hidroxilo de glucano.

La parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo ( $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ ) de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en algunos aspectos no comprende ningún ciclo/estructura de anillo tal como un anillo de benceno.

Los expertos en la materia entenderían que, en ciertas realizaciones en la presente memoria, un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede estar en una forma aniónica en condiciones acuosas. Este comportamiento aniónico se debe a la presencia de un grupo carboxilo (COOH) en el primer grupo esterificado ( $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ ). Los grupos carboxilo (COOH) de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria pueden convertirse en grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>) en condiciones acuosas. Estos grupos aniónicos pueden interactuar con cationes de sal tales como cationes potasio, sodio o litio, si están presentes.

El compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria tiene un grado de sustitución (DoS) con uno o más primeros grupos ( $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ ) de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0. De forma alternativa, el DoS de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede ser de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,02, 0,025, 0,03, 0,035, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,25, 0,5 o 1,0, por ejemplo. Aún de forma alternativa, se cree que el DoS puede ser al menos aproximadamente 0,001, 0,01, 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, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9 o 3,0, por ejemplo. El DoS puede expresarse, opcionalmente, como un intervalo entre dos cualquiera de estos valores. Los expertos en la materia entenderían que, dado que un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria tiene un grado de sustitución entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 3,0, los grupos R del compuesto pueden no ser solo hidrógeno.

En la presente memoria puede hacerse referencia, si así se desea, al % en peso de uno o más primeros grupos ( $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ ) en un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en lugar de o además de hacer referencia al valor de DoS. Por ejemplo, el % en peso de un primer grupo 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%. El % en peso puede expresarse, opcionalmente, como un intervalo entre dos cualquiera de estos valores.

5

Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede tener al menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100% (o cualquier número entero entre 50% y 100%) de uniones glucosídicas que son alfa-1,3. En tales realizaciones, por consiguiente, el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) tiene menos que 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. Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) preferiblemente tiene al menos aproximadamente 98%, 99% o 100% de uniones glucosídicas que son alfa-1,3.

10

La cadena principal de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria es preferiblemente lineal/no ramificada. En ciertas realizaciones, el compuesto no tiene puntos de ramificación o tiene menos de aproximadamente 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o 1% 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.

15

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), por ejemplo. El valor de n en otros ejemplos más puede estar en un intervalo de 25-250, 50-250, 75-250, 100-250, 150-250, 200-250, 25-200, 50-200, 75-200, 100-200, 150-200, 25-150, 50-150, 75-150, 100-150, 25-100, 50-100, 75-100, 25-75, 50-75, o 25-50.

20

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 ponderal ( $M_w$ ). De forma alternativa, el peso molecular puede medirse en Dalton o en gramos/mol. Puede ser útil también hacer referencia al  $DP_w$  (grado de polimerización promedio ponderal) o  $DP_n$  (grado de polimerización promedio en número) del componente polimérico poli-alfa-1,3-glucano del compuesto. El  $M_n$  o  $M_w$  de un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 1000, por ejemplo. De forma alternativa, el  $M_n$  o  $M_w$  puede ser al menos de aproximadamente 1000 a aproximadamente 600.000. De forma alternativa aún, el  $M_n$  o  $M_w$  puede ser al menos de aproximadamente 10.000, 25.000, 50.000, 75.000, 100.000, 125.000, 150.000, 175.000, 200.000, 225.000, 250.000, 275.000 o 300.000 (o cualquier número entero entre 10.000 y 300.000), por ejemplo.

25

30

Las composiciones adecuadas que comprenden un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) como el descrito actualmente se contempla que incluyen fibras (por ejemplo, fibra hilada) y películas, por ejemplo.

Una fibra, en ciertos aspectos, puede ser un filamento continuo, un filamento discontinuo, o una fibra recortada. Para preparar una fibra hilada en la presente memoria, un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), en primer lugar, típicamente se disuelve en un disolvente tal como un haluro orgánico, un ácido orgánico, un alcohol fluorado, o una mezcla de los mismos. Son representativos de tales disolventes cloruro de metileno (diclorometano), ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético, ácido fórmico, hexafluoroisopropanol, y mezclas tales como ácido trifluoroacético/cloruro de metileno, ácido tricloroacético/cloruro de metileno, ácido dicloroacético/cloruro de metileno, y ácido fórmico/cloruro de metileno. Otros disolventes adecuados incluyen moléculas que no son disolventes por sí mismas (por ejemplo, agua) en combinación con ácidos orgánicos fuertes, tales como ácido trifluoroacético/agua, ácido tricloroacético/agua, ácido dicloroacético/agua, o ácido fórmico/agua. Una disolución así preparada puede usarse entonces para el hilado. Una disolución de hilado puede forzarse mediante un pistón o una bomba a través de una hilera de un solo orificio o de múltiples orificios, u otra forma de troquel, por ejemplo. Una hilera puede ser de cualquier forma transversal, incluyendo redonda, plana, multi-lobulada y similares, por ejemplo. Puede hacerse pasar entonces una hebra extruida por medios ordinarios a un baño de coagulación que contiene un líquido que disuelve el disolvente del disolvente de hilado pero no el compuesto éster, haciendo así que el polímero altamente orientado se coagula en una fibra hilada. Una fibra en la presente memoria puede comprender otros componentes, tales como un pigmento o tinte.

35

40

45

Se cree que un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria es útil para preparar una película en algunos aspectos. Un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) como el descrito actualmente típicamente puede disolverse en uno o más disolventes para proporcionar una disolución del compuesto. Los disolventes que pueden ser útiles para este fin incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, cloruro de metileno (diclorometano); metanol; cloroformo; tetracloroetano; ácido fórmico; acético ácido; nitrobenzono; bromoformo; piridina; dioxano; etanol; acetona; alcoholes; compuestos aromáticos tales como monoclorobenceno, benceno y tolueno; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de propilo; éteres tales como tetrahidrofurano, metil cellosolve y monometil éter de etilenglicol; o combinaciones de los mismos. Puede aplicarse una disolución así preparada a una superficie después de dejar que el disolvente se evapore para formar una película del espesor deseado. Las superficies adecuadas para esta aplicación pueden ser, por ejemplo, vidrio, Teflón®, plástico, o varios tipos de sustratos. Los métodos para hacer películas usando cualquiera de las disoluciones anteriores aunque no están limitados a, recubrimiento en disolución, recubrimiento por

50

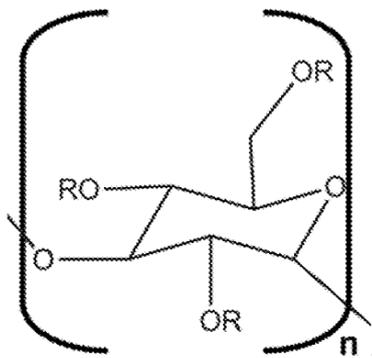
55

60

rotación, pulverizado térmico y regular.

- La resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, estabilidad a temperatura, turbidez y transmitancia de una película puede determinarse en la presente memoria por cualquier método conocido. 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 puede aguantar una película 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 aproximadamente 0,1 gf/mil (0,04 N/mm), por ejemplo. La resistencia a la tracción de una película, en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 5 o 10 kg/mm<sup>2</sup>, por ejemplo. Como se usa en la presente memoria, el término "turbidez" se refiere al porcentaje de luz que se desvía más de 2,5 grados de la dirección de la luz entrante. Valores bajos de turbidez típicamente corresponden a una mayor 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. Una película de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede tener una turbidez por debajo de aproximadamente 20%, y/o una transmitancia de al menos aproximadamente 80%, por ejemplo.
- Las realizaciones de la presente descripción se refieren también a un método para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Este método comprende:

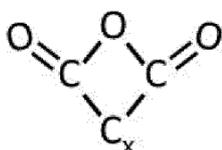
(a) poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción con un anhídrido orgánico cíclico, produciendo de esta manera un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



- en donde
- (i) n es al menos 6;
  - (ii) cada R es independientemente un -H o un primer grupo que comprende -CO-C<sub>x</sub>-COOH, en donde la parte -C<sub>x</sub>- del primer grupo típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono; y
  - (iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0; y en donde además
    - (a) la reacción consiste inicialmente en el poli-alfa-1,3-glucano y el anhídrido orgánico cíclico, y el anhídrido orgánico cíclico se funde; o
    - (b) cada uno del poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) está en forma sólida durante la reacción.

Se cree que cualquier compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) como el descrito actualmente puede producirse siguiendo este método, que se puede caracterizar también como una reacción de esterificación o un método de esterificación, por ejemplo. De manera significativa, una reacción de esterificación en la presente memoria puede comprender opcionalmente un número limitado de reactivos (por ejemplo, solo poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido orgánico cíclico). También, los productos de éster de glucano de esta reacción pueden aislarse de una manera fácil.

El poli-alfa-1,3-glucano se pone en contacto con al menos un anhídrido orgánico cíclico en la reacción descrita. Un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede tener la fórmula:



(I).

La parte -C<sub>x</sub>- de la fórmula I típicamente comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, teniendo cada átomo de carbono, preferiblemente, cuatro enlaces covalentes. Se contempla que, en algunas realizaciones, la parte -C<sub>x</sub>- puede comprender una cadena de 2 a 16, de 2 a 17 o de 2 a 18 átomos de carbono. Durante una reacción del presente método, el grupo anhídrido (-CO-O-CO-) del anhídrido orgánico cíclico se rompe de manera que un extremo del anhídrido roto se convierte en un grupo COOH y el otro extremo se esterifica a un grupo hidroxilo del poli-alfa-1,3-glucano, dando lugar así a un primer grupo esterificado (-CO-C<sub>x</sub>-COOH). Dependiendo del anhídrido orgánico cíclico usado, puede haber típicamente uno o dos posibles productos de una reacción de esterificación de este tipo.

Ejemplos de anhídridos orgánicos cíclicos que pueden estar incluidos en una reacción en la presente memoria incluyen anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido pimélico y anhídrido subérico. Estos pueden usarse, respectivamente, para esterificar -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, y -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano. Estos son todos ejemplos de primeros grupos en los que la parte -C<sub>x</sub>- comprende únicamente grupos CH<sub>2</sub>. De esta manera, un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede ser uno en el que la parte -C<sub>x</sub>- de la fórmula I comprende solo grupos CH<sub>2</sub> (por ejemplo, de 2 a 6 grupos CH<sub>2</sub>).

Un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede ser, en algunos aspectos, uno en el que la parte -C<sub>x</sub>- de la fórmula I comprende, al menos, un doble enlace en la cadena de átomos de carbono. Ejemplos de tales anhídridos orgánicos cíclicos incluyen aquellos que producirían cualquiera de los siguientes primeros grupos: -CO-CH=CH-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, o -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH. Un experto en la materia entenderá, basándose en la fórmula I y su implicación en el proceso esterificación descrito (descrito anteriormente), qué anhídrido orgánico cíclico particular es adecuado para derivar cualquiera de estos primeros grupos.

Un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede ser, en algunos aspectos uno en el que la parte -C<sub>x</sub>- de la fórmula I comprende, al menos, una ramificación que comprende un grupo orgánico. Ejemplos de tales anhídridos orgánicos cíclicos incluyen aquellos que producirían -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-COOH o -CO-CH(CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-COOH como primeros grupos. Otros ejemplos de tales anhídridos orgánicos cíclicos incluyen aquellos que producirían -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, o -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH como primeros grupos, pero en los que al menos uno, dos, tres, o más hidrógenos de los mismos está/n sustituido/s con una ramificación de grupo orgánico (R<sup>b</sup>). Otros ejemplos más de tales anhídridos orgánicos cíclicos incluyen aquellos que producirían -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-COOH, o -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-COOH como primeros grupos, pero en los que al menos uno, dos, tres, o más hidrógenos de los mismos está/n sustituido/s con un grupo R<sup>b</sup>. Ejemplos adecuados de grupos R<sup>b</sup> en la presente memoria incluyen grupos alquilo y grupos alquenilo. Un grupo alquilo en la presente memoria puede comprender 1-18 carbonos (lineal o ramificado), por ejemplo (por ejemplo, un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo). Un grupo alquenilo en la presente memoria puede comprender 1-18 carbonos (lineal o ramificado), por ejemplo (por ejemplo, un grupo metileno, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo [por ejemplo, 2-octenilo], nonenilo [por ejemplo, 2-nonenilo] o decenilo). Un experto en la materia entendería, basándose en la fórmula I y su implicación en el proceso esterificación descrito (descrito anteriormente), qué anhídrido orgánico cíclico particular es adecuado para derivar cualquiera de estos primeros grupos.

Ejemplos de anhídridos orgánicos cíclicos, por su nombre, que pueden estar incluidos en una reacción en la presente memoria incluyen anhídrido maleico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido metilmaleico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido 2-etil-3-metilmaleico, anhídrido 2-hexil-3-metilmaleico, anhídrido 2-etil-3-metil-2-pentenodioico, anhídrido itacónico (anhídrido 2-metilenosuccínico), anhídrido 2-nonen-1-il succínico, y anhídrido 2-octen-1-il succínico. En particular, por ejemplo, se puede usar el anhídrido maleico para esterificar -CO-CH=CH-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar el anhídrido metilsuccínico para esterificar -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH y/o -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido metilmaleico para esterificar -CO-CH=C(CH<sub>3</sub>)-COOH y/o -CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido dimetilmaleico para esterificar -CO-C(CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>3</sub>)-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido 2-etil-3-metilmaleico para esterificar -CO-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>3</sub>)-COOH y/o -CO-C(CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido 2-hexil-3-metilmaleico para esterificar -CO-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>3</sub>)-COOH y/o -CO-C(CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido itacónico para esterificar -CO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>)-COOH y/o -CO-C(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano; se puede usar anhídrido 2-nonen-1-il succínico para esterificar -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-COOH y/o -CO-CH(CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-COOH como un primer grupo a poli-alfa-1,3-glucano.

Se pueden usar uno, dos, tres, o más anhídridos orgánicos cíclicos como el descrito actualmente en una reacción de esterificación, por ejemplo. Se puede obtener, típicamente, un anhídrido orgánico cíclico comercialmente en una forma concentrada (por ejemplo, >95%, 96%, 97%, 98% o 99% pura). La cantidad de anhídrido orgánico cíclico en una reacción de esterificación en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 o 90% en peso (o cualquier valor entero entre 25 y 90% en peso), por ejemplo.

La parte -C<sub>x</sub>- de un anhídrido orgánico cíclico en algunos aspectos no comprende ningún ciclo/estructura de anillo tal como un anillo de benceno.

En ciertas realizaciones de la invención, una reacción de esterificación consiste inicialmente en poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido orgánico cíclico, donde el anhídrido orgánico cíclico se funde. Tal reacción no comprende inicialmente ningún componente adicional, tal como un catalizador (por ejemplo, un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico), un disolvente orgánico (aparte del disolvente que se proporciona por usar el anhídrido orgánico cíclico fundido), o un disolvente acuoso. Se cree que justo después, o un momento después (por ejemplo, 5-10 segundos) del establecimiento inicial de la reacción, se forman el producto éster de glucano y agua. No se añaden componentes exógenos (por ejemplo, catalizador, disolvente orgánico o acuoso) a una reacción en marcha (condiciones de reacción post-iniciales) en algunas realizaciones.

Un anhídrido orgánico cíclico en la presente memoria puede fundirse, típicamente, elevando su temperatura por encima de su punto de fusión en al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10°C. Se cree que los puntos de fusión para anhídridos orgánicos cíclicos en la presente memoria son conocidos en la técnica o fácilmente determinables. La fusión del anhídrido orgánico cíclico puede realizarse en primer lugar, seguida de la adición de poli-alfa-1,3-glucano, o puede realizarse en presencia de poli-alfa-1,3-glucano. Tales reacciones pueden agitarse (por ejemplo, agitarse, girarse), si así se desea. En algunos aspectos de este proceso, una reacción de esterificación puede mantenerse durante aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6 o más horas a, o por encima de, una temperatura que mantiene al(los) anhídrido(s) orgánico(s) cíclico(s) fundido(s).

En algunas realizaciones alternativas, una reacción de esterificación en la presente memoria puede comprender poli-alfa-1,3-glucano, anhídrido orgánico cíclico fundido y uno o más componentes adicionales. Los componentes adicionales adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más catalizadores (por ejemplo, catalizador ácido) y/o disolventes orgánicos.

El compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) según la invención se puede preparar también en condiciones acuosas alternativas (por ejemplo, cuando se prepara la reacción inicial). Por ejemplo, una reacción de esterificación, tal y como se establece inicialmente, puede comprender aproximadamente 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 o 30% en peso agua. Como otro ejemplo, inicialmente puede haber aproximadamente 1-30, 5-30, 10-30, 15-30, 20-30, 25-30, 1-25, 5-25, 10-25, 15-25, 20-25, 1-20, 5-20, 10-20, 15-20, 1-15, 5-15, 10-15, 1-10, 5-10 o 1-5% en peso agua en una reacción de esterificación en la presente memoria. Una reacción de esterificación en la presente memoria, por tanto, no necesariamente tiene que ser anhidra en algunas realizaciones.

En ciertos casos en los que están comprendidas condiciones acuosas en una reacción de esterificación en la presente memoria, se mantiene un pH básico durante la reacción. Por ejemplo, se puede mantener un pH básico a lo largo de la mayor parte de, o de la totalidad de, la reacción. Un pH básico puede ser entre aproximadamente 7,5-10,0, por ejemplo. En otros ejemplos, un pH básico puede tener un intervalo de aproximadamente 7,5-9,5, 7,5-9,0, 7,5-8,5, 7,5-8,0, 8,0-9,5, 8,0-9,0 o 8,0-8,5. El mantenimiento de un pH básico particular durante una reacción de esterificación puede realizarse siguiendo diversos medios, tales como añadiendo, en consecuencia, un hidróxido alcalino (por ejemplo, NaOH).

Por "la totalidad de" una reacción, se entiende que se mantiene un pH básico empezando desde el comienzo de la reacción, por ejemplo, cuando al menos un poli-alfa-1,3-glucano y un anhídrido orgánico cíclico se ponen juntos en condiciones acuosas, hasta el final de la reacción. El final de una reacción puede ajustarse arbitrariamente (por ejemplo, el producto éster formado en un punto temporal dado puede aislarse entonces), o puede ser cuando el pH básico permanece relativamente sin cambios (dentro de 0,1-0,3 del valor de pH que se está manteniendo) (por ejemplo, no tiene que añadirse una base exógena tal como hidróxido alcalino para mantener el pH básico diana). Por "la mayor parte de" una reacción, se entiende que se mantiene un pH básico a lo largo de al menos aproximadamente el 90% o el 95% de la reacción, tal como desde el comienzo de la reacción hasta un momento en el cual la mayor parte del producto de éster anticipado se ha producido. Una reacción de esterificación en cualquiera de estas realizaciones puede terminarse, por ejemplo, haciendo bajar el pH a aproximadamente neutro (por ejemplo, pH de aproximadamente 6,75-7,25, o aproximadamente 7,0).

Las condiciones acuosas de una reacción de esterificación en la presente memoria, tales como aquellas mantenidas a un pH básico constante, pueden ser a una temperatura de aproximadamente 30-50°C o 35-45°C (por ejemplo, 40°C), por ejemplo. La cantidad de anhídrido orgánico cíclico puede ser como se ha descrito en cualquier parte en la presente memoria, tal como aquellas cantidades de fundido anhídrido aplicadas en algunos otros aspectos. Aunque una reacción de esterificación en condiciones acuosas puede establecerse de diversas maneras, un ejemplo es proporcionar poli-alfa-1,3-glucano en agua a un pH básico, después de lo cual se añade anhídrido orgánico cíclico. Una reacción de esterificación en condiciones acuosas puede mantenerse durante aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6,

7, 8 o más horas.

5 Una reacción de esterificación en algunos aspectos de la presente descripción no comprende un disolvente orgánico (distinto de un anhídrido orgánico cíclico fundido en ciertas realizaciones, si se considera que un anhídrido orgánico cíclico fundido es un disolvente orgánico). Se describen a continuación ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden excluir (por ejemplo, tolueno).

10 En algunas realizaciones alternativas, pueden incluirse uno o más disolventes orgánicos en una reacción de esterificación. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen formamida; cloruro de metileno (diclorometano); alcoholes tales como metanol y etanol; cloroformo; bromoformo; tetracloroetano; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético; piridina; dioxano; acetona; compuestos aromáticos tales como monoclorobenceno, benceno, nitrobenzoceno, y tolueno; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de propilo; y éteres tales como tetrahidrofurano, metil cellosolve y monometil éter de etilenglicol.

15 Una reacción de esterificación en ciertas realizaciones no comprende un catalizador. En algunas realizaciones alternativas, puede incluirse uno o más catalizadores. Ejemplos de catalizadores en la presente memoria incluyen catalizadores ácidos, tales como un ácido inorgánico. Ejemplos de un ácido inorgánico incluyen 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 cualquier combinación de los mismos. Otro ejemplo de un catalizador es piridina.

20 El sustrato de poli-alfa-1,3-glucano se puede proporcionar en una reacción de esterificación en la presente memoria a un porcentaje en peso de aproximadamente, o al menos aproximadamente 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% o 50%, por ejemplo.

25 El poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede tener al menos aproximadamente 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% o 100% (o cualquier número entero entre 50% y 100%) de uniones glucosídicas que son alfa-1,3, por ejemplo. En tales realizaciones, por consiguiente, el sustrato de 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. Un sustrato de poli-alfa-1,3-glucano preferiblemente tiene al menos aproximadamente 98%, 99% o 100% uniones glucosídicas que son alfa-1,3.

30 La cadena principal del 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 ramificada. En ciertas realizaciones, el sustrato de poli-alfa-1,3-glucano no tiene puntos de ramificación o tiene menos de aproximadamente 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% o 1% puntos de ramificación como un porcentaje de las uniones glucosídicas en el polímero. Ejemplos de puntos de ramificación incluyen los puntos de ramificación alfa-1,6.

35 El poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar los compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en ciertas realizaciones puede tener un  $DP_w$  o  $DP_n$  de al menos 6. De forma alternativa,  $DP_w$  o  $DP_n$  puede ser 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), por ejemplo.  $DP_w$  o  $DP_n$  en otros ejemplos más puede estar en un intervalo de 25-250, 50-250, 75-250, 100-250, 150-250, 200-250, 25-200, 50-200, 75-200, 100-200, 150-200, 25-150, 50-150, 75-150, 100-150, 25-100, 50-100, 75-100, 25-75, 50-75 o 25-50.

40 El  $M_n$  o  $M_w$  de un sustrato de poli-alfa-1,3-glucano útil en la presente memoria puede ser al menos aproximadamente 1000, por ejemplo. De forma alternativa, el  $M_n$  o  $M_w$  puede ser al menos de aproximadamente 1000 a aproximadamente 600000. De forma alternativa aún, el  $M_n$  o  $M_w$  puede ser al menos aproximadamente de 5000, 10000, 25000, 50000, 75000, 100000, 125000, 150000, 175000, 200000, 225000, 250000, 275000 o 300000 (o cualquier número entero entre 10000 y 300000), por ejemplo.

45 El poli-alfa-1,3-glucano usado para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria puede producirse enzimáticamente, opcionalmente, a partir de usando uno o más enzimas glucosiltransferasa (gtf). El poli-alfa-1,3-glucano producido mediante tal reacción enzimática puede purificarse antes de usarlo para preparar un éster. De forma alternativa, un producto de poli-alfa-1,3-glucano de una reacción con gtf se puede usar con poco o ningún procesamiento para preparar compuestos de poli(éster de alfa-1,3-glucano). Se describen ejemplos de enzimas gtf adecuadas y condiciones de reacción para sintetizar un sustrato de poli-alfa-1,3-glucano en la Publicación de Solicitud de EE. UU. N.º 2014/0087431, por ejemplo. El poli-alfa-1,3-glucano no tiene que someterse a intercambio de ácido antes de proporcionarlo como un sustrato en una reacción de esterificación.

55 Se puede usar una suspensión de poli-alfa-1,3-glucano directamente en cualquiera de los procesos anteriores para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) descrito en la presente memoria. Como se usa en la presente memoria, una "suspensión de poli-alfa-1,3-glucano" se refiere a una mezcla que comprende los componentes de una reacción enzimática gtf. Una reacción enzimática gtf puede incluir, además del propio poli-alfa-1,3-glucano, diversos componentes tales como sacarosa, una o más enzimas gtf, glucosa, fructosa, leucrosa, tampón, FermaSure®, oligosacáridos solubles, cebadores de oligosacárido, componentes de extracto enzimático bacteriano, boratos,

5 hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, lisatos celulares, proteínas y/o ácidos nucleicos. Mínimamente, los componentes de una reacción enzimática gtf pueden incluir, además del propio poli-alfa-1,3-glucano, sacarosa, una o más enzimas gtf, glucosa, y fructosa, por ejemplo. En otro ejemplo, los componentes de una reacción enzimática gtf pueden incluir, además del propio poli-alfa-1,3-glucano, sacarosa, una o más enzimas gtf, glucosa, fructosa, leucrosa y oligosacáridos solubles (y opcionalmente componentes de extracto enzimático bacteriano). Debería ser evidente que el poli-alfa-1,3-glucano, cuando está en una suspensión como se describe en la presente memoria, no tiene que purificarse o lavarse. Debería ser evidente también que una suspensión típicamente representa una reacción enzimática gtf que es completa o para la cual se ha producido una cantidad observable de poli-alfa-1,3-glucano, que forma un sólido, puesto que es insoluble en el medio de reacción acuoso (tiene pH de 5-7, por ejemplo). Una suspensión de poli-alfa-1,3-glucano puede prepararse realizando una reacción gtf como se describe en la Publicación de Solicitud de EE. UU. N.º 10 2014/0087431, por ejemplo.

15 De forma alternativa, se puede usar directamente una torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano en cualquiera de los procesos anteriores para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria. Una "torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano" como se usa en la presente memoria se refiere a poli-alfa-1,3-glucano que se ha separado (por ejemplo, filtrado) de una suspensión y se ha lavado con agua o una disolución acuosa. Una torta húmeda puede lavarse, al menos, 1, 2, 3, 4, 5 o más veces, por ejemplo. El poli-alfa-1,3-glucano no se seca cuando se prepara una torta húmeda. Una torta húmeda se denomina "húmeda" por la retención de agua del poli alfa-1,3-glucano lavado.

20 Se puede preparar una torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano usando cualquier dispositivo conocido en la técnica para separar los sólidos de los líquidos, tal como un filtro o una centrífuga. Por ejemplo, los sólidos de poli-alfa-1,3-glucano en una suspensión se pueden recoger en un embudo Buchner usando un tamiz de malla sobre papel de filtro. La torta húmeda filtrada puede resuspenderse en agua (por ejemplo, agua desionizada) y filtrarse una o más veces para eliminar los componentes solubles de la suspensión tales como sacarosa, fructosa y leucrosa. Como otro ejemplo para preparar una torta húmeda, los sólidos de poli-alfa-1,3-glucano de una suspensión se pueden recoger como unos gránulos mediante centrifugación, resuspenderse en agua (por ejemplo, agua desionizada), y volver a granularlos y resuspenderlos una o más veces adicionales. Una torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano puede introducirse en una reacción para producir cualquier compuesto de éster en la presente memoria.

30 Los componentes de sustrato de poli-alfa-1,3-glucano y producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) de una reacción de esterificación pueden permanecer, cada uno de ellos, en una forma sólida (es decir, estar en un estado no disuelto) durante la reacción en ciertas realizaciones. De esta manera, una reacción de esterificación puede caracterizarse visualmente, en ocasiones, como una mezcla o suspensión. Tales realizaciones aprovechan, por tanto, que no hay que disolver el sustrato de poli-alfa-1,3-glucano (lo que típicamente supone usar disolventes fuertemente ácidos o básicos) y precipitar el producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano).

35 Opcionalmente, se puede mantener una reacción de esterificación en la presente memoria bajo un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno). Como se usa en la presente memoria, el término "gas inerte" se refiere a un gas que no experimenta reacciones químicas en un conjunto dado de condiciones, tales como aquellas descritas para preparar una reacción en la presente memoria.

40 Una reacción de esterificación se interrumpe, típicamente, al o cerca de completarse la reacción. La interrupción en la presente memoria sirve para degradar y, por tanto, desactivar, cualquier anhídrido orgánico cíclico sin reaccionar. La interrupción puede lograrse poniendo en contacto la reacción con agua o base, por ejemplo. En ciertas realizaciones, se usa una cantidad en exceso de agua que es al menos aproximadamente 1,5, 2, 3, 4 o 5 veces el volumen de la reacción. La temperatura del agua para la interrupción puede ser elevada, tal como a por encima de 60, 70, 80, 90, 95 o 100°C. Otros materiales de interrupción adecuados incluyen hidróxido alcalino (por ejemplo, 10-20%) (por ejemplo, NaOH) y bicarbonato de sodio (por ejemplo, 5-10%) aproximadamente a temperatura ambiente.

45 El compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) puede lavarse opcionalmente. Por ejemplo, puede realizarse cualquiera de las etapas indicadas en los siguientes Ejemplos.

50 Un poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en una reacción en la presente memoria puede aislarse opcionalmente. El aislamiento se puede realizar con un producto de éster de glucano usando un embudo, centrífuga, filtro-prensa, o cualquier otro método o equipo conocido en la técnica que permita la eliminación de líquidos de los sólidos. Un producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) aislado puede secarse usando cualquier método conocido en la técnica, tal como secado a vacío, secado al aire (por ejemplo, -16-35°C) o secado por congelación. En algunas realizaciones, el aislamiento de un producto de éster de glucano puede realizarse, simplemente, (o consiste en) añadir un exceso de una cantidad de agua, seguido de separación y/o secado del producto de éster.

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

La estructura, peso molecular y DoS de un producto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) en la presente memoria se puede confirmar usando diversos análisis fisicoquímicos conocidos en la técnica, tales como espectroscopia de RMN y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

## Ejemplos

La presente descripción se ejemplifica adicionalmente en los siguientes ejemplos. Debería entenderse que estos ejemplos, aunque indican ciertos aspectos preferidos en la presente memoria, se dan únicamente a modo de ilustración. A partir de la discusión anterior y estos ejemplos, un experto en la materia puede determinar las características esenciales de las realizaciones descritas, y sin alejarse del alcance de la misma, puede hacer varios cambios y modificaciones para adaptar las realizaciones descritas a diversos usos y condiciones.

### Ejemplo 1

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

Este Ejemplo describe la producción del derivado de éster de glucano, succinato de poli-alfa-1,3-glucano.

- 10 Se mezcló 1 g de poli-alfa-1,3-glucano seco (grado de polimerización promedio ponderal  $[DP_w] = 800$ ) con 6,4 g de anhídrido succínico. Esta preparación se agitó en un matraz de fondo redondo de 50 ml sobre una placa de agitación magnética a 120°C durante 3 horas. Esta etapa permitió la fusión del anhídrido succínico, permitiendo su reacción con el poli-alfa-1,3-glucano. La reacción se dispersó entonces en agua desionizada (DI) (80°C) para degradar cualquier anhídrido succínico restante (sin reaccionar), interrumpiendo de esta manera la reacción. Los sólidos se lavaron en un vaso de precipitados con agua DI a 80°C hasta que se alcanzó un pH neutro, después de lo cual se secaron en un horno de vacío con una ligera purga de nitrógeno hasta que se consiguió una sequedad constante. La funcionalidad succinato del poli-alfa-1,3-glucano derivatizado se confirmó mediante espectroscopía de infrarrojos (IR).

20 De esta manera, se preparó y aisló el derivado de éster de glucano, succinato de poli-alfa-1,3-glucano. Resulta evidente a partir de este Ejemplo que no es necesario un disolvente orgánico para llevar a cabo la esterificación de poli-alfa-1,3-glucano con un anhídrido de ácido orgánico cíclico.

### Ejemplo 2

Preparación de succinato de poli-alfa-1,3-glucano usando un catalizador de ácido sulfúrico

Este Ejemplo describe la producción del derivado de éster de glucano, succinato de poli-alfa-1,3-glucano, en un proceso que emplea un catalizador.

- 25 Se añadieron 25,4 g de anhídrido succínico a un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador superior. El anhídrido succínico se calentó a 130°C usando un baño de aceite controlado por una placa caliente equipada con un termopar. El sólido se agitó hasta que se fundió completamente (~45 minutos). Se añadieron tres gotas de ácido sulfúrico al anhídrido fundido, que se agitó después a 130°C durante 1 minuto más. Se añadieron después 3 g de poli-alfa-1,3-glucano seco ( $DP_w = 800$ ), después de lo cual la reacción se agitó a 130°C durante 1 hora. La reacción se dispersó entonces en DI agua (80°C) para degradar cualquier anhídrido succínico restante (sin reaccionar), interrumpiendo de esta manera la reacción. Los sólidos se lavaron en un vaso de precipitados con agua DI a 80°C, después con metanol (100%), y finalmente con bicarbonato de sodio al 5% hasta que se alcanzó un pH neutro. Los sólidos se secaron entonces en un horno de vacío con una ligera purga de nitrógeno hasta que se consiguió una sequedad constante. La funcionalidad succinato del poli-alfa-1,3-glucano derivatizado se confirmó mediante espectroscopía de IR.

35 De esta manera, se preparó y aisló el derivado de éster de glucano, succinato de poli-alfa-1,3-glucano. Es evidente a partir del Ejemplo 1 y este Ejemplo que las reacciones que usan al menos un anhídrido de ácido orgánico cíclico para derivatizar el éster del poli-alfa-1,3-glucano pueden realizarse con o sin presencia de un catalizador.

### Ejemplo 3

- 40 Preparación de nonenil succinato de poli-alfa-1,3-glucano

Este Ejemplo describe la producción del derivado de éster de glucano, nonenil succinato de poli-alfa-1,3-glucano.

- 45 Se mezclaron 8,1 g de torta húmeda de poli-alfa-1,3-glucano (37% de sólidos) ( $M_n = 71127$ ) con 4,9 g de DI agua para obtener una suspensión de glucano al 30%. Después se añadió hidróxido de sodio al 4,5% a la suspensión hasta que el pH fue de aproximadamente 8,5. Se añadió anhídrido 2-nonen-1-il succínico (8,2 g) a la preparación, y después el pH se ajustó a 8,0 con hidróxido de sodio al 4,5%. La preparación se agitó en un vaso de precipitados de vidrio de 500 ml sobre una placa de agitación magnética a 40°C durante 6 horas, mientras se mantenía el pH a 8,5 a través de la reacción. Cuando el pH permaneció constante durante al menos 30 minutos, la reacción se neutraliza a pH 7 usando ácido clorhídrico al 10%. Los sólidos se filtraron usando un embudo Buchner con papel de filtro de 35 micrómetros, y después se lavaron en un vaso de precipitados por agitación con metanol acuoso (70%) durante 20 minutos. Después de retirar el metanol por filtración, los sólidos se lavaron dos veces más con metanol al 70%. Los sólidos se secaron entonces en un horno de vacío con una purga de nitrógeno. La funcionalidad nonenil succinato del poli-alfa-1,3-glucano derivatizado se confirmó mediante espectroscopía de IR.

50 De esta manera, se preparó y aisló el derivado de éster de glucano, nonenil succinato de poli-alfa-1,3-glucano. Este

Ejemplo demuestra, por ejemplo, que la derivatización de poli-alfa-1,3-glucano con al menos un anhídrido de ácido orgánico cíclico puede realizarse en condiciones acuosas.

#### Ejemplo 4

##### Preparación de maleato de poli-alfa-1,3-glucano

5 Este Ejemplo describe la producción del derivado de éster de glucano, maleato de poli-alfa-1,3-glucano.

Se mezclaron 5 g de poli-alfa-1,3-glucano seco (peso molecular promedio ponderal  $[M_w] = -200000$ ) con 30 g de anhídrido maleico. Esta preparación se agitó en un matraz de fondo redondo de 50 ml sobre una placa de agitación magnética a 87°C durante 5 horas. Esta etapa permitió la fusión del anhídrido maleico, permitiendo su reacción con el poli-alfa-1,3-glucano. La reacción se dispersó entonces en DI agua (97°C) para degradar cualquier anhídrido maleico restante (sin reaccionar), interrumpiendo de esta manera la reacción. Los sólidos se lavaron en un vaso de precipitados con agua DI a 80°C, después con bicarbonato de sodio al 5%, y después con metanol (100%) hasta que se alcanzó un pH neutro. Los sólidos se secaron entonces en un horno de vacío con una ligera purga de nitrógeno hasta que se consiguió una sequedad constante. La funcionalidad maleato del poli-alfa-1,3-glucano derivatizado se confirmó mediante análisis espectroscópicos de IR y RMN. Se midió que el grado de sustitución (DoS) del maleato de poli-alfa-1,3-glucano era de 0,139 por RMN.

Se prepararon muestras adicionales de maleato de poli-alfa-1,3-glucano usando el proceso anterior, pero con algunas modificaciones como se esboza en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestras de maleato de poli-alfa-1,3-glucano preparadas en diversas condiciones				
Denominación de la muestra de producto	Sustrato de glucano (g)	Anhídrido maleico (g)	Disolución de interrupción <sup>b</sup>	DoS
124-1	5	6,1	agua DI (100°C)	0,027
124-2	5	6,1	hidróxido de sodio al 20%	0 <sup>a</sup>
125	5	9,2	agua DI (100°C)	0,049
130-1	5,1	7,8	bicarbonato de sodio al 5%	0,048
130-2	5,1	7,8	hidróxido de sodio al 15%	0,024
140	100	180	bicarbonato de sodio al 5%	0,072

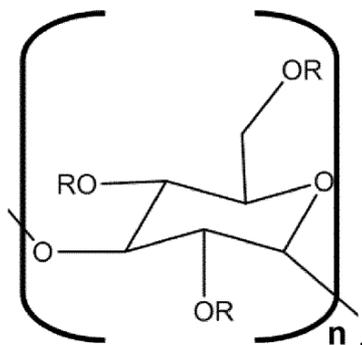
<sup>a</sup> Inactivar la reacción con hidróxido de sodio al 20% dio como resultado la hidrólisis de los grupos éster y, por tanto, la no funcionalización del sustrato de poli-alfa-1,3-glucano.

<sup>b</sup> Esta se usó para interrumpir la reacción, consumiendo de esta manera cualquier anhídrido restante (sin reaccionar). Las soluciones indicadas de hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio estaban a temperatura ambiente. Después de la interrupción, los sólidos se lavaron con agua DI a 80°C, y después con metanol (100%).

20 Por lo tanto, se preparó y aisló el derivado de éster de glucano, maleato de poli-alfa-1,3-glucano. Este Ejemplo es adicional a los Ejemplos 1-3 en tanto que muestra que la esterificación de poli-alfa-1,3-glucano usando un anhídrido de ácido orgánico cíclico puede realizarse sin un disolvente orgánico.

REIVINDICACIONES

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



en donde

5 (i) n es al menos 6;

(ii) cada R es independientemente un -H o un primer grupo que comprende -CO-C<sub>x</sub>-COOH, en donde la parte -C<sub>x</sub>- de dicho primer grupo comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono, y en donde además la parte -C<sub>x</sub>- comprende (a) al menos un doble enlace en dicha cadena, y/o (b) al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico; y

10 (iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la parte -C<sub>x</sub>- de dicho primer grupo comprende al menos un doble enlace en dicha cadena.

3. La composición de la reivindicación 2, en donde dicho primer grupo comprende:

15 -CO-CH=CH-COOH.

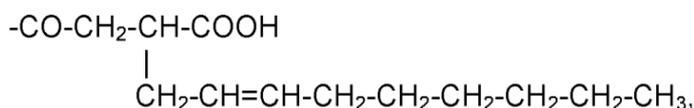
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la parte -C<sub>x</sub>- de dicho primer grupo comprende al menos una ramificación que comprende un grupo orgánico.

5. La composición de la reivindicación 4, en donde la cadena de átomos de carbono en dicha parte -C<sub>x</sub>- es de dos átomos de carbono, y hay una ramificación desde la cadena.

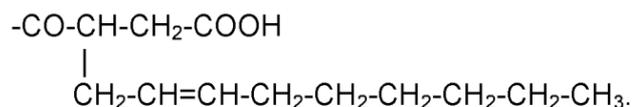
20 6. La composición de la reivindicación 4 o 5, en donde la ramificación es un grupo alquenoilo.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en donde la ramificación es lineal y de 1 a 18 átomos de carbono de longitud.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en donde dicho primer grupo comprende:

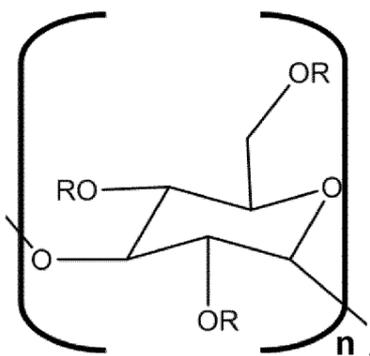


o



25 9. Un método para producir un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano), comprendiendo el método:

poner en contacto poli-alfa-1,3-glucano en una reacción con un anhídrido orgánico cíclico, produciendo de esta manera un compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) representado por la estructura:



en donde

(i) n es al menos 6;

5 (ii) cada R es independientemente un -H o un primer grupo que comprende  $-\text{CO}-\text{C}_x-\text{COOH}$ , en donde la parte  $-\text{C}_x-$  de dicho primer grupo comprende una cadena de 2 a 6 átomos de carbono; y

(iii) el compuesto tiene un grado de sustitución con el primer grupo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3,0;

y en donde además:

10 (a) la reacción consiste inicialmente en el poli-alfa-1,3-glucano y anhídrido orgánico cíclico, y el anhídrido orgánico cíclico se funde; o

(b) cada uno del poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) está en forma sólida durante la reacción.

10. El método de la reivindicación 9, en donde cada uno del poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) está en forma sólida durante la reacción.

15 11. El método de la reivindicación 10, en donde el poli-alfa-1,3-glucano y el poli(éster de alfa-1,3-glucano) están en una suspensión durante la reacción.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la reacción no comprende un catalizador.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, que comprende además aislar el compuesto de poli(éster de alfa-1,3-glucano) producido en la etapa de puesta en contacto.