



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0823493-0 A2

(22) Data do Depósito: 19/12/2008

(43) Data da Publicação: 27/10/2015  
(RPI 2338)



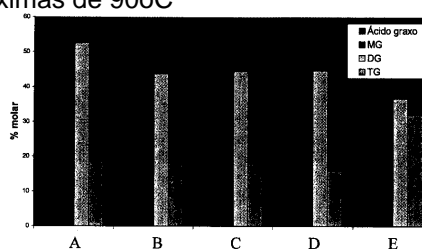
(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

(51) Int. Cl.: C07C 69/30; C07C 67/03

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, KILLING S/A TINTAS E SOLVENTES

(72) Inventor(es): CESAR LIBERATO PETZHOLD, ALEXANDRE AUGUSTO MOREIRA LAPIS, ILLEN CANANI LIBIO, SILMAR BÁLSAMO BARRIOS

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS: A presente invenção difere deste documento por ilustrar um processo de transesterificação através de uma catálise enzimática, utilizando condições mais brandas, com temperaturas máximas de 90°C



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS**

#### **Campo da Invenção**

5           A presente invenção difere deste documento por ilustrar um processo de transesterificação através de uma catálise enzimática, utilizando condições mais brandas, com temperaturas máximas de 90°C.

#### **Antecedentes da Invenção**

10           As resinas alquídicas são uma classe de poliésteres formados pela reação de polióis com poliácidos, e são modificados com ácidos graxos, muitas vezes oriundos de fontes vegetais, conferindo a resina suas propriedades de secagem.

15           Esta classe de resinas são utilizadas em tinta desde o início do século passado, conferindo à formulação grande versatilidade de usos devido à característica de secatividade, excelente aplicabilidade sobre os mais diversos substratos e o baixo custo.

20           Diversos processos existem para a preparação de resinas alquídicas, no entanto todos eles descrevem reações realizadas em temperaturas elevadas e em condições reacionais severas. Dessa forma, tem-se a necessidade de se prover um novo processo para a preparação de tais resinas que seja fácil de ser realizado e que opere em condições brandas.

25           A catálise enzimática é um processo comumente conhecido de diversas outras áreas, como a preparação de biocombustíveis, como o biodiesel, e envolve o uso de enzimas para a produção de ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos.

30           A literatura patentária é rica em exemplos de processos para a produção de ésteres a partir de catálise enzimática. Podemos citar por exemplo o documento WO 02/11543, que relata a modificação de um óleo vegetal e hidrogenado via catálise enzimática em fase sólida, com o objetivo de produzir um monoacilglicerol, útil na indústria alimentícia

A presente invenção difere deste documento por utilizar uma catálise enzimática em fase líquida, e por ser direcionada a produção de resinas alquídicas e não à indústria alimentícia.

5 O estado da técnica compreende também documentos relacionados a produção de resinas alquídicas. O documento MD 20060164 descreve um processo de obtenção de resinas alquídicas através do uso de uma etapa de transesterificação seguida de policondensação. A transesterificação é realizada através do aquecimento a temperaturas da ordem de 240°C.

10 A presente invenção difere deste documento por ilustrar um processo de transesterificação através de uma catálise enzimática, utilizando condições mais brandas, com temperaturas máximas de 90°C.

O documento JP 2007308658 descreve um processo de produção de resinas alquídicas através de uma etapa de transesterificação utilizando como catalisador um composto metálico.

15 A presente invenção difere deste documento por ilustrar um processo de transesterificação através de uma catálise enzimática.

Além disso, nunca antes foi pensado combinar as etapas de realização de uma catálise enzimática seguida de uma policondensação para a produção de resinas alquídicas, de forma que a presente invenção é nova e inventiva.

20

### **Sumário Da Invenção**

Um aspecto da presente invenção é prover um processo para a preparação de resinas alquídicas utilizando condições amenas de reação.

25 É um objeto da presente invenção um processo de preparo de resinas alquídicas compreendendo as etapas de:

a) transesterificação de um óleo vegetal e de um álcool polifuncional na presença de um catalisador enzimático; e

b) policondensação do poliálcool formado com poliácidos.

30 Em uma realização preferencial, a enzima utilizada é uma lipase, o álcool polifuncional é glicerol e o poliácido é o anidrido ftálico.

Além disso, pode-se obter conversão quase total do óleo, levando ao melhor desempenho da resina final.

### **Breve Descrição das Figuras**

5 A Figura 1 mostra os resultados comparativos da alcóólise com óleo de soja e glicerol por análise de CLAE (desconsiderado o glicerol não reagido). Condições da reação enzimática: 40.°C, tempo de 20 a 72 horas, 1%(p/p) de enzima sobre óleo, a quantidade de água indicada é calculada em peso sobre a quantidade de glicerol. O processo normal segue seqüência já citada  
10 anteriormente; A – EXP 07 (Lipase PS, 3,5% água); B – EXP 23 (Lipase PS, 10% água); C – EXP 24 (Lipase PS, 20% água); D – EXP 25 (Lipase PS, 30% água); E – EXP 31 (Processo normal).

A Figura 2 mostra os resultados comparativos da alcoólise com óleo de soja e glicerol (desconsiderado o glicerol não reagido) das experiências  
15 realizadas com Lipase PS, Novozym 435 e processo normal. Condições da reação enzimática: 40.°C, tempo de 20 a 72 horas, 1%(p/p) de enzima sobre óleo, a quantidade de água indicada é calculada em peso sobre a quantidade de glicerol. O processo normal segue seqüência já citada anteriormente; A –  
20 EXP 07 (Lipase PS, 3,5% água); B – Processo Normal; C – EXP 44 (Novozym 435, 3,5% água); D – EXP 48 (Novozym 435, 3,5% água + t-butanol).

### **Descrição Detalhada Da Invenção**

Os exemplos mostrados a seguir têm apenas caráter ilustrativo, e não  
25 devem ser interpretados como restringindo o escopo da invenção, mas sim exemplificando-o.

A presente invenção tem o intuito de prover um processo mais vantajoso para a produção de resinas alquídicas a partir de uma etapa enzimática de transesterificação de óleos vegetais. Dentre as principais vantagens da presente invenção em relação ao estado da técnica estão: o uso de condições  
30 amenas de reação, não utilizando temperaturas maiores que 90°C, enquanto o estado da técnica usa temperaturas em torno de 180-260°C; como utiliza óleos

vegetais, por exemplo óleo de soja, há abundância de matéria-prima; taxas de conversão elevada quando comparados aos processos tradicionais; utilização de catalisador enzimático, que leva a uma reação de conversão mais específica; não requer adaptação considerável nas instalações existentes; e  
5 permite reutilização das enzimas.

Devido ao uso de condições amenas de reação, não há formação de subprodutos indesejáveis e o processo pode então ser melhor controlado. O produto final tem ainda a vantagem de ter melhor coloração, devido a menor temperatura média de processo. Além disso, a resina apresenta maior dureza,  
10 devido ao aumento mais acentuado da massa molecular.

O processo da presente invenção compreende as etapas de:

a) transesterificação de um óleo vegetal e de um poliol na presença de um catalisador enzimático; e

b) policondensação do produto formado com poliácidos.

15 A expressão "óleos vegetais" diz respeito a óleos e/ou gorduras vegetais e/ou animais que contenham triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres. Os materiais glicerídeos úteis para a realização da invenção incluem, mas não se limitam a óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de arroz, óleo de canola, óleo de macaúba  
20 (*Acrocomia aculeata* e/ou *Acrocomia totai mart*), óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de pequi (*Cariocar brasiliensis* e/ou *Cariocar coriaceus*), óleo de ouricuri (*Syagrus coronata*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* e/ou *Jatropha marcocarpa*), óleo de mamona e mamona desidratado, óleo de  
25 coco, demais gorduras vegetais e/ou animais, como por exemplo gorduras de frango, porco e/ou sebo bovino, incluindo-se também óleos e gorduras residuais de frituras.

Adicionalmente, o "óleo vegetal" pode ser escolhido dentre óleos, neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados, proporcionando uma gama significativa de possibilidades de execução deste  
30 processo devido à sua versatilidade quanto à matéria prima empregada.

A expressão "álcool polifuncional" diz respeito a compostos contendo de 2 a 8 átomos de carbono, e compreendendo pelo menos 2 hidroxilas. Exemplos de álcoois polifuncionais adequados de acordo com a invenção incluem, sem limitações, glicóis como etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, 5 trimetilolpropano, glicerol (puro ou como sub-produto da produção do biodiesel), monossacarídeos como frutose, glicose, manose, fucose, gulose, ribose, arabinose, xilose, e combinações dos mesmos.

O catalisador enzimático da presente invenção é qualquer enzima, imobilizada ou não, capaz de realizar uma reação de transesterificação, 10 gerando como produto principal monoglicérides do poliálcool utilizado. Exemplos de tais enzimas incluem, sem limitações enzimas pertencentes às classes das esterases, como as lipases. Lipases úteis na realização da presente invenção são lipases presentes no estado da técnica, como as enzimas Novozym® 435 e as lipases Amano® A, AY e PS. O catalisador enzimático está presente em 15 uma proporção de 0,1% a 10% p/p em relação à quantidade de óleo vegetal. Preferencialmente, a concentração do catalisador é de aproximadamente 1% p/p.

Os poliácidos adequados na presente invenção são ácidos compreendendo pelo menos dois grupos carboxila em sua estrutura. Exemplos 20 não-limitantes de tais poliácidos são os ácidos e anidridos ftálicos, tereftálicos, adípicos, maleicos, itacônicos, fumáricos e tetrahidroftálicos e combinações dos mesmos.

A primeira etapa do processo compreende a mistura do óleo vegetal, do poliálcool e do catalisador enzimático em um recipiente adequado. Esta etapa pode 25 ainda ser realizada na presença de um solvente orgânico. Exemplos de solventes úteis para uso na presente invenção são t-butanol, s-butanol, clorofórmio, hexano e combinações dos mesmos. Preferencialmente, quando presente, o solvente é o t-butanol. A reação se processa em temperaturas brandas, escolhidas dentro de uma faixa de 20°C a 90°C, preferencialmente 30 40°C, por um período de tempo de 1h a 48h, preferencialmente de 6h a 24h.

O produto resultante é separado e aquecido a temperaturas dentro da faixa de 90°C a 160°C, preferencialmente 110°C e os demais poliácidos e/ou polióis são adicionados ao meio reacional, para a realização da reação de policondensação. A temperatura é então aumentada para temperaturas dentro da faixa de 190°C a 260°C, preferencialmente 220°C. A reação será interrompida quando os parâmetros desejados forem alcançados.

Para os processos que possuem a adição de solventes, após a produção da resina o produto sofre uma etapa de remoção do solvente utilizado, que é preferencialmente uma etapa de destilação.

O processo da presente invenção pode ser feito em batelada ou de forma contínua. Na modalidade contínua, um reator tipo leito fixo termoestabilizado é preenchido com a enzima. A mistura de poliálcool e óleo vegetal, compreendendo opcionalmente um solvente, é então forçada a passar através de bomba peristáltica pelo leito a um tempo de residência definido

### Exemplo 1 – Otimização da Alcoolise

Para se determinar as condições ótimas para a etapa de transesterificação do presente processo foi testado como variável inicial o teor de água do sistema, com os seguintes resultados (Figura 1). O sistema foi então testado com relação a outros parâmetros: temperatura (30 e 50°C), relação glicerol/óleo (2 – 5), % enzima/óleo (1 e 10%); % água /glicerol (3,5 – 50%) Um experimento fatorial foi realizado, sendo que os efeitos principais das variáveis estão descritos na Tabela 1 abaixo

Tabela 1 – Efeitos das variáveis analisadas sobre a reação de transesterificação

	Temp	Relação Glicerol/óleo	% Enzima/ Óleo	% Água/ Glicerol	Erro padrão do efeito
<b>Ácido Graxo Livre</b>	9,0	-5,0	10,0	31,0	0,68
<b>Monoglicéridos</b>	-0,8	6,8	5,3	-3,3	2,33
<b>Diglicéridos</b>	-4,5	0,0	-8,0	-16,5	1,16
<b>Triglicéridos</b>	-4,0	-2,0	-6,5	-10,5	1,08

Para haver relevância estatística, o módulo do efeito da variável analisada deverá ser maior que o erro padrão medido. Além disso, o efeito positivo significa aumento do teor do constituinte correspondente diretamente proporcional ao aumento da variável analisada. O efeito negativo significa uma diminuição do teor do constituinte, proporcional à majoração da variável respectiva. Exemplo: quando aumenta-se a variável “temperatura”, o teor de “Ácido Graxo Livre” aumenta na ordem de 9,0 pontos (percentual molar sobre produtos, excetuando-se glicerol), enquanto que os teores de “diglicéridos” e “triglicéridos” diminuem na ordem 4,5 e 4,0 pontos percentuais respectivamente. O teor de “monoglicéridos” não é estatisticamente afetado por esse variável, pois o módulo do efeito (0,8) é inferior ao erro padrão do efeito (2,33).

A condição otimizada para a alcóolise então foi: temperatura 40°C, relação glicerol:óleo de 2:1 a 5:1, % de enzima sobre óleo de 1 a 10% e % de água de 0 a 50% (dependendo da composição do produto desejada).

Outra enzima foi testada, a Novozym 435. Comparada com os resultados já obtidos (Figura 2), tem-se uma melhora significativa na conversão do óleo quando utiliza-se um solvente. Novas resinas então foram sintetizadas, desta vez com o a lipase Novozym 435 em um processo contínuo, com ótimos resultados para a resina final, tal qual a lipase Amano PS.

Pode-se então observar que a conversão do óleo é maior que o processo padrão com maior geração de monoglicéridos. O produto então é apenas filtrado e pode seguir para a policondensação. A adição de solvente terc-butanol, na presença da lipase Novozym 435, ocasionou uma melhor homogeneidade do sistema e menor viscosidade, garantindo uma conversão quase total do óleo e um alto teor de monoglicéridos.

## **Exemplo 2 – Síntese das Resinas**



Depois disso então foram sintetizadas resinas com o produto da transesterificação do óleo de soja e glicerol catalisada com a Lipase PS por processo batelada. Os resultados são mostrados na tabela 2.

5 **TABELA 2 – Resultados dos ensaios realizados na resina alquílica sintetizada. Realizado em Tintas Killing.**

Característica/ Teste	Norma utilizada	Resina (alcóólise padrão)	Resina (alcóólise enzimática)
Tempo de processo alcóólise	NA	1 hora	12 horas
Tempo de processo policondensação	NA	5 horas	3,5 horas
Viscosidade Gardner	ASTM D1545	X	X
Cor Gardner	ASTM D1544	5-6	3-4
Viscosidade Brookfield (20°C)	ASTM D2196	1796 cP	3695 cP
Índice de acidez (mgKOH/g)	ASTM D465	13,2	18,2
"Gel time"	ASTM D4217	6 horas	2 horas
Dureza König (24/ 120 horas de secagem a temperatura ambiente)	ASTM D4366 (método A)	25/30	29/31
Massa molecular (Mn)		2385	2461
Polidispersão (Mn/Mw)		1,59	1,61

## **Reivindicações**

### **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS**

- 5           1. Processo de preparo de resinas alquídicas caracterizado por compreender as etapas de:
- a) transesterificação de um óleo vegetal e de um álcool polifuncional na presença de um catalisador enzimático; e
  - b) policondensação do poliálcool formado com poliácidos.
- 10          2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo ser feito em batelada ou de forma contínua.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo óleo vegetal ser escolhido do grupo que compreende óleos e/ou gorduras vegetais que contenham triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres.
- 15          4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo óleo ser escolhido do grupo que compreende óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de canola, óleo de arroz, óleo de macaúba, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de pequi, óleo de ouricuri, óleo de pinhão manso, óleo de mamona e mamona desidratado, óleo de coco e combinações dos mesmos.
- 20          5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo álcool polifuncional ser um composto compreendendo de 2 a 12 átomos de carbono e pelo menos 2 hidroxilas.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo álcool polifuncional ser escolhido do grupo que compreende etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, trimetilolpropano, glicerol, frutose, glicose, manose, fucose, gulose, ribose, arabinose, xilose, e combinações dos mesmos.
- 25          7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador enzimático ser uma esterase.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela
- 30          esterase ser uma lipase.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo poliácido ser escolhido do grupo que compreende ácidos e/ou anidridos ftálicos, tereftálicos, adípicos, maleicos, itacônicos, fumáricos e tetrahidroftálicos e combinações dos mesmos.

5 10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela temperatura da etapa a) estar compreendida na faixa que vai de 20°C a 90°C.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela temperatura ser de aproximadamente 40°C.

10 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo tempo de reação da etapa a) ser de 1h a 48h.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo tempo de reação ser preferencialmente de 6h a 24h.

15 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender uma etapa adicional de separação do produto da etapa a) antes da reação da etapa b).

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da etapa a) ser aquecido a temperaturas dentro da faixa de 90°C a 160°C.

20 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pela temperatura ser de aproximadamente 110°C.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela temperatura da etapa b) estar compreendida na faixa que vai de 190°C a 260°C.

25 18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela temperatura ser de aproximadamente 220°C.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa a) ser realizada na presença de um solvente orgânico escolhido do grupo que compreende t-butanol, s-butanol, clorofórmio, hexano e combinações dos mesmos.

30 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por compreender uma etapa adicional de remoção do solvente.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador enzimático estar presente em uma proporção de 0,1% a 10% p/p em relação à quantidade de óleo vegetal.

5 22. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo álcool polifuncional estar presente em uma proporção de 2% a 5% p/p em relação à quantidade de óleo vegetal.

## FIGURAS

FIGURA 1

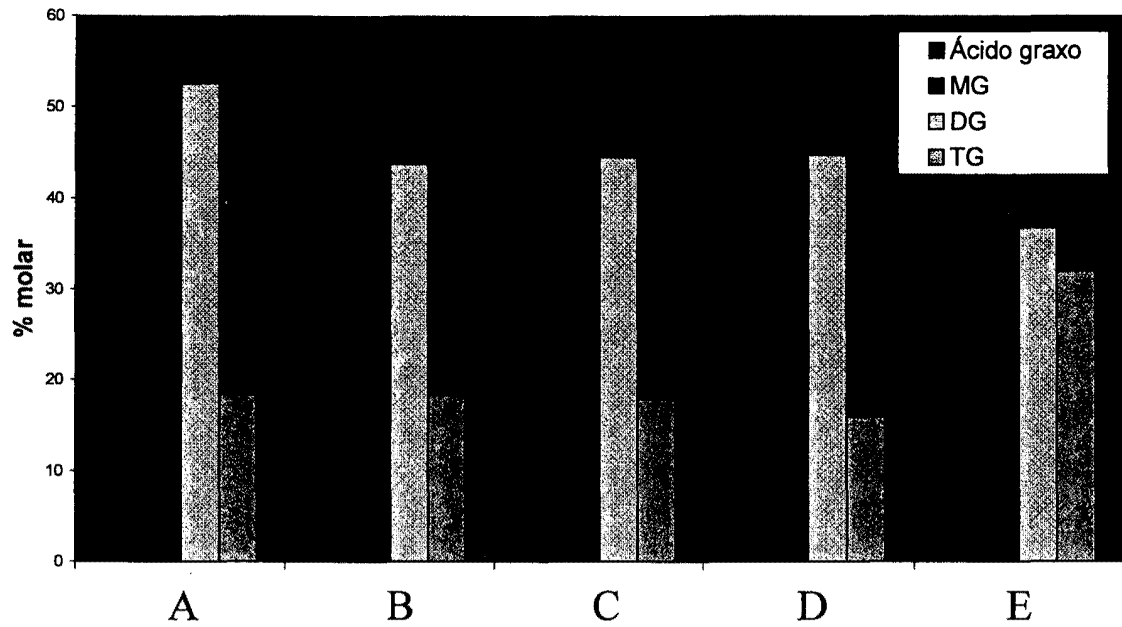
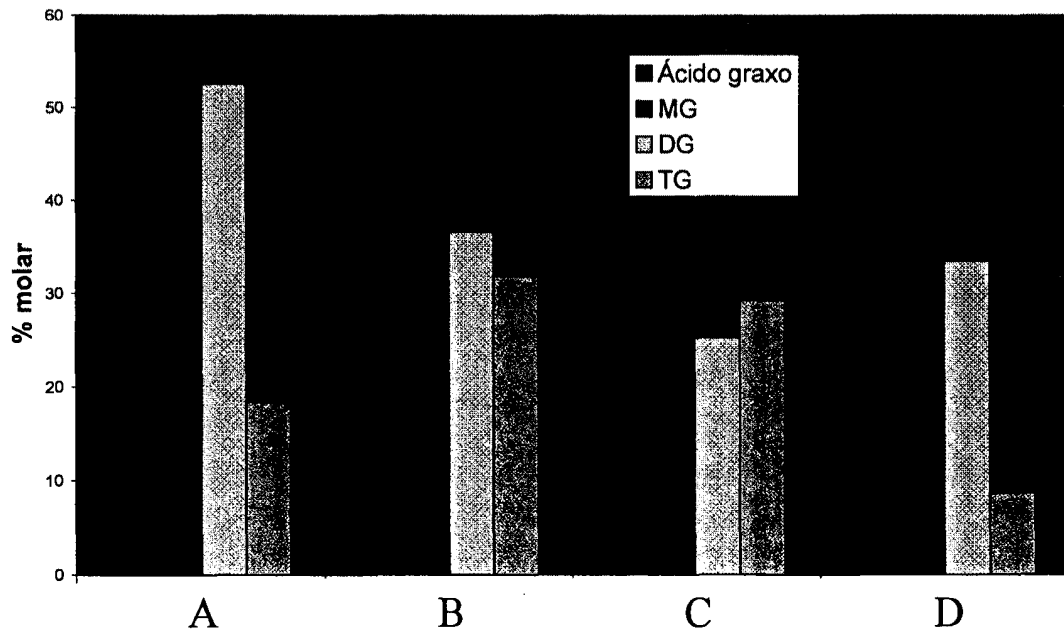


FIGURA 2



**Resumo**

**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS**

5 A presente invenção difere deste documento por ilustrar um processo de transesterificação através de uma catálise enzimática, utilizando condições mais brandas, com temperaturas máximas de 90°C.