



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112018014886-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 01/02/2017**

**(45) Data de Concessão: 02/08/2022**

---

**(54) Título:** ÁCIDO POLILÁCTICO TRANSESTERIFICADO, COMPOSIÇÃO CONTENDO O MESMO E MÉTODO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO POLILÁCTICO

**(51) Int.Cl.:** C08G 63/91; C08G 63/06; C08L 67/08.

**(30) Prioridade Unionista:** 01/02/2016 US 62/289,432.

**(73) Titular(es):** HENKEL IP & HOLDING GMBH.

**(72) Inventor(es):** GRANT B. KENION; ALEXANDER P. MGAYA; BALASUBRAMANIAM RAMALINGAM; ZHENGMIAN CHANG.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2017015927 de 01/02/2017

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/136373 de 10/08/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 20/07/2018

**(57) Resumo:** É revelado um produto de ácido poliláctico transesterificado que foi transesterificado com um diol e pelo menos um óleo natural. O produto de ácido poliláctico transesterificado tem propriedades surpreendentemente aperfeiçoadas em comparação com ácido poliláctico não modificado incluindo: um estado líquido a temperatura ambiente, uma temperatura de ponto de fusão reduzida e solubilidade aumentada em uma variedade de solventes. Também é revelado um método para a produção do produto de ácido poliláctico transesterificado. O produto de ácido poliláctico transesterificado é econômico de produzir e inclui um alto teor de fontes renováveis. Além disso, o produto é biodegradável.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ÁCIDO POLILÁCTICO TRANSESTERIFICADO, COMPOSIÇÃO CONTENDO O MESMO E MÉTODO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO POLILÁCTICO**".

CAMPO DA TÉCNICA

[001] Esta invenção refere-se em geral à transesterificação de polímeros e mais particularmente a transesterificação do polímero ácido poliláctico com óleos naturais.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] No passado alguns tipos de cadeias principais poliméricas foram transesterificados com certos óleos naturais tais como óleo de rícino e óleo de soja. Estas cadeias principais poliméricas não incluíam cadeias principais de ácido poliláctico. Cadeias principais de ácido poliláctico foram transesterificadas com glicóis ou caprolactona. Em ambos os casos, a esperança era de que os processos de transesterificação levariam a polímeros com propriedades aperfeiçoadas.

[003] Ácido poliláctico é um poliéster termoplástico alifático sólido, biodegradável; que é derivado de fontes renováveis, tais como amido de milho; raízes de tapioca, chips ou amido; ou de cana de açúcar. Porque é biodegradável e renovável, há interesse na expansão de seus usos. Estruturalmente, é um poliéster com a unidade de repetição de -[CH(CH<sub>3</sub>)-C(O)-O]- e assim não é um poliácido. Ele foi usado na fabricação de películas selantes para a embalagem alimentícia, copos para iogurte, dispositivos biomédicos e outras aplicações. Uma limitação com o uso de ácido poliláctico em mais produtos é o fato de que o polímero é um sólido mas tem uma carência de resistência e assim sua utilidade é limitada. Tipicamente, ácido poliláctico tem menos do que 10% de alongamento no rompimento. Além disso, ele tem baixa solubilidade em muitos solventes desejáveis e quando dissolvido tende a ter uma viscosidade demasiadamente alta como sendo útil em

algumas aplicações. Assim meios para aumentar as fracas propriedades físicas do polímero foram explorados. Por exemplo, ele foi combinado com policarbonatos ou submetido a transesterificação com etileno glicol, trimetileno glicol e policaprolactona em tentativas para diminuir sua viscosidade, aumentam sua flexibilidade, e mudam sua solubilidade. Uma das questões com combinação do ácido polilácticos com outros compostos é que esta introduz a possibilidade de adição de componentes extraíveis na formulação que pode ser especialmente indesejável nas aplicações de embalagem alimentícia. O nível de componentes extraíveis pode elevar questões de segurança e reguladora. Transesterificação de ácido poliláctico com policarbonatos não produz a flexibilidade desejada no produto final e o custo de produção é demasiadamente alta. O uso de ácidos m-hidróxi, tal como ácido mandélico, foi usado para certas aplicações médicas especializadas, mas é demasiadamente dispendioso para usos industriais. O mesmo é verdadeiro de transesterificação com caprolactona; ele é demasiadamente dispendioso para usos industriais e a disponibilidade de caprolactona é baixa.

[004] É desejável produzir um produto de ácido poliláctico transesterificado, polimérico e método de produção do mesmo que usa fontes renováveis biodegradáveis, prontamente disponíveis, em que o produto produzido pode ser um líquido a temperatura ambiente com uma baixa viscosidade. Em outras variações o produto produzido pode ser um sólido ceroso a temperatura ambiente. O produto produzido é relativamente barato de se produzir.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[005] Em termos gerais, esta invenção provê um ácido poliláctico que foi transesterificado com óleos naturais tal como óleo de soja ou óleo de rícino e um método de produção do mesmo.

[006] Em uma concretização a presente invenção é um produto de

ácido poliláctico transesterificado que resulta da reação de uma mistura de reação compreendendo: a) ácido poliláctico; b) pelo menos um óleo natural; c) um diol; e d) opcionalmente, um catalisador de transesterificação.

[007] Em uma concretização a presente invenção é um produto de ácido poliláctico transesterificado que resulta da reação de uma mistura de reação compreendendo: a) ácido poliláctico presente em uma quantidade de 50 a 85 por cento em peso com base em um peso total de uma mistura de reação; b) pelo menos um óleo natural presente em uma quantidade de 13 a 30 por cento em peso com base no dito peso total da dita mistura de reação; c) um diol presente em uma quantidade de 2 a 36 por cento em peso com base no dito peso total da dita mistura de reação; e d) opcionalmente, um catalisador de transesterificação.

[008] Em uma outra concretização a presente invenção é um método de transesterificação de ácido poliláctico compreendendo as etapas de: a) combinação de pelo menos um diol, um ácido poliláctico e, opcionalmente, um catalisador de transesterificação entre si para formar uma mistura de reação e seu aquecimento para uma temperatura abaixo da temperatura de degradação dos componentes de mistura de reação mas suficiente para formar uma mistura de reação fundida; b) adição, à mistura de reação fundida, de pelo menos um óleo natural e misturação até se tornarem substancialmente homogênea; c) aumento da temperatura para da mistura substancialmente homogênea para uma temperatura suficientemente alta para a transesterificação prosseguir e manutenção de a mistura substancialmente homogênea a ou acima desta temperatura até que a transesterificação esteja completa em uma extensão desejada e d) resfriamento da mistura de reação para uma temperatura conveniente para a manipulação e coleta do produto de ácido poliláctico transesterificado.

[009] Em uma outra concretização a presente invenção é um método de transesterificação de ácido poliláctico compreendendo as

etapas de: a) combinação de um diol, um ácido poliláctico e um catalisador de transesterificação entre si para formar uma mistura de reação e seu aquecimento para uma temperatura de pelo menos 150° C, por exemplo, de 150 a 180° C, para formar uma mistura de reação fundida; b) adição, à mistura de reação fundida, de pelo menos um óleo natural e aumento da temperatura para pelo menos 170° C, por exemplo, de 170 a 195° C, e manutenção da temperatura por um tempo de reação adequada, por exemplo, 3 horas; c) aumento da temperatura para pelo menos 190° C, por exemplo, de 190 a 215° C, e manutenção da temperatura por um tempo de reação adequada, por exemplo, 4 horas; d) aumento da temperatura para pelo menos 210° C, por exemplo, 210 a 245° C, e manutenção da temperatura por um tempo de reação adequada, por exemplo, pelo menos 7 horas; e e) resfriamento da mistura de reação para uma temperatura conveniente para a manipulação e coleta do produto de ácido poliláctico transesterificado.

[0010] Os compostos revelados incluem quaisquer e a totalidade de isômeros e esteroisômeros. Em geral, a não ser que de outra maneira explicitamente afirmado os materiais e processos revelados podem ser alternadamente formulados para compreender, consistir em, ou consistir essencialmente em, quaisquer componentes, porções ou etapas apropriados aqui revelados. Os materiais e processos revelados podem adicionalmente, ou alternativamente, ser formulados de modo a ser destituído de, ou substancialmente livre, de quaisquer componentes, materiais, ingredientes, auxiliares, porções, espécies e etapas usados nas composições da técnica anterior ou que são de outra maneira necessários para a realização da função e/ou objetivo da presente descrição.

[0011] Quando a palavra "cerca de" é usada aqui quer se dizer que a sua quantidade ou condição pode variar alguns além da quantidade afirmada contanto que a função e/ou o objetivo da descrição são

realizadas. O especialista entende que há raramente tempo para totalmente explorar a extensão de qualquer área e espera que o resultado revelado possa prolongar, pelo menos um pouco, além de um ou mais dos limites revelados. Mais tarde, tendo o benefício desta descrição e entendimento do conceito e concretizações revelados aqui, uma pessoa de habilidade comum pode, sem esforço inventivo, explorar além dos limites revelados e, quando concretizações são encontradas como sendo sem quaisquer características inesperadas, aquelas concretizações estão dentro do significado do termo cerca de como usado aqui.

[0012] Estas e outras características e vantagens desta invenção se tornarão mais evidentes por aqueles versados na técnica da descrição detalhada de uma concretização preferida.

#### DESCRIÇÃO DE UMA CONCRETIZAÇÃO PREFERIDA

[0013] Processos de transesterificação são conhecidos na técnica para uma variedade dos componentes reativos. Na reação de transesterificação global um álcool é reagido com um éster na presença de um catalisador e um grupo R no éster é trocado para o grupo R no álcool:  $R'-OH + R''-O-C(O)-R \rightarrow R''-OH + R'-O-C(O)-R$ . A reação de transesterificação não tem sido aplicada ao ácido poliláctico usando-se óleos naturais. Polímeros de ácido poliláctico convencionais submetidos de acordo com o método presente resultam em polímeros de ácido poliláctico transesterificados. Os polímeros de ácido poliláctico transesterificados têm propriedades aperfeiçoadas desejáveis em comparação com ácido poliláctico tal como: um estado líquido ou sólido ceroso a temperatura ambiente e solubilidade aperfeiçoada em uma variedade de solventes.

[0014] O produto de ácido poliláctico transesterificado produzido de acordo com a presente descrição encontrará usos em uma grande variedade de aplicações. Pode ser combinado com outros polímeros

incluindo uretanos para o uso em adesivos, revestimentos, formulações de isolamento, películas, como agente de umectação para películas de poliolefina e como um laminado para uma ampla variedade de aplicações incluindo embalagem flexível para produtos alimentícios tais como bolsas de suco. O produto de ácido poliláctico transesterificado também encontra uso nos adesivos fundidos a quente; nos revestimentos e adesivos de embalagem de alimento; e no campo de dispositivos médicos.

[0015] As seguintes definições são usadas através de todo o presente relatório e reivindicações. Um óleo natural significa um derivado da natureza e pode incluir, a título de exemplo: óleo de soja, óleo de rícino, óleo de canola, óleo de girassol, óleo de açafrão, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de amêndoa, óleo de oliva, óleo de coco, óleo de palma, óleo de tall, e suas misturas. Um diol é qualquer estrutura incluindo dois grupos hidroxila reativos. As seguintes abreviações são usadas: mg significa miligramas, g significa gramas; mol significa mole; mmol significa milimoles; ml significa mililitros, L significa litro. O termo "número de OH" significa o valor de hidroxila de um polímero e é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio exigido para neutralizar o ácido acético colocado na acetilação de um grama de um polímero testado que contém grupos hidroxila livres.

[0016] A seguir é uma descrição geral do processo de transesterificação de acordo com a presente invenção. Pelo menos um diol, um ácido poliláctico e opcionalmente um catalisador de transesterificação são combinados para formar uma mistura de reação e esta mistura de reação é aquecida para uma temperatura abaixo da temperatura de degradação dos componentes de mistura de reação para formar uma mistura de reação fundida. Pelo menos um óleo natural é adicionado à mistura de reação fundida e misturado a uma temperatura elevada até que se tornasse substancialmente homogênea. A temperatura da

mistura substancialmente homogênea é aumentada para uma temperatura suficientemente alta para transesterificação prosseguir. A mistura de reação substancialmente homogênea é mantida a ou acima desta temperatura até que transesterificação esteja completa na extensão desejada. Uma vez que a transesterificação esteja completa na extensão desejada a mistura de reação é resfriada para uma temperatura conveniente para a manipulação e o produto de reação ácido poliláctico transesterificado é coletado. Em geral, o processo de transesterificação é conduzido até que a mistura de reação forme um produto em camadas simples e homogêneas claro. Inicialmente, a combinação da mistura de reação fundida e o óleo natural forma uma mistura em camadas duplas.

[0017] O processo de transesterificação é conduzido em um reator tendo controle térmico, agitação e um condensador. A reação é de preferência realizada sob uma manta de um gás não reativo tal como nitrogênio para excluir oxigênio durante a reação e auxiliar no experimento da água produzida durante a reação. O condensador e processo de agitação trabalham para prevenir perda indesejada do diol durante a reação. No processo de transesterificação a quantidade de diol usada é escolhida com base no peso equivalente desejado do produto transesterificado. O processo converte ácido poliláctico polímero em um produto de ácido poliláctico transesterificado por reação com diol e um óleo natural na presença de um catalisador.

[0018] Em uma concretização e como uma primeira etapa o vaso de reação é mudado com a quantidade desejada de diol, então o catalisador opcional se desejado e finalmente com o estoque de ácido poliláctico. O procedimento de reação inteira é de preferência realizado sob uma manta de um gás inerte. O catalisador de transesterificação pode ser selecionado de uma variedade de catalisadores incluindo: ácido fosfórico e seus ésteres, ácidos sulfônicos tal como ácido p-toluenossulfônico; e



ácido sulfúrico. Além disso reações catalisadas de base podem ser conduzidas usando-se as o catalisador de alcóxidos de metal alcalino, por exemplo, metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ); hidróxidos de metal alcalino, por exemplo, KOH ou NaOH; ou dilaurato de dibutilestanho; ou octoato de estanho. Em algumas concretizações no catalisador de transesterificação é usado. O catalisador de transesterificação preferido é um alcóxido de titânio, por exemplo, butóxido de titânio (IV). O peso molecular médio numérico do estoque de ácido poliláctico não é particularmente limitado e de preferência compreende um ácido poliláctico tendo um peso molecular médio numérico de 2.000 a 200.000, e mais de preferência de 10.000 a 100.000. A mistura de reação é então aquecida para uma temperatura de pelo menos  $150^\circ\text{C}$ , por exemplo, de  $150^\circ$  a  $180^\circ\text{C}$  com agitação para fundir o ácido poliláctico. Contanto que a temperatura seja maior o suficiente para formar uma mistura de reação fundida sem degradação térmica dos componentes de reação, será suficiente. Uma vez que a mistura é totalmente fundida o óleo natural é adicionado à mistura de reação. A temperatura de mistura de reação é então aumentada para pelo menos  $170^\circ\text{C}$ , por exemplo, de  $170$  a  $195^\circ\text{C}$  com agitação por um período de tempo adequado, por exemplo, 3 horas. Depois de 3 horas a temperatura é aumentada para pelo menos  $190^\circ\text{C}$ , por exemplo, de  $190$  a  $215^\circ\text{C}$  e é mantida lá por um período adicional de tempo, por exemplo, 4 horas. Finalmente, a temperatura é aumentada para pelo menos  $210^\circ\text{C}$ , por exemplo, de  $210$  a  $245^\circ\text{C}$  e é mantida lá por um período de tempo, por exemplo, pelo menos 7 horas, até que uma camada simples homogênea clara seja obtida. A mistura de reação inicialmente começa como uma mistura com duas camadas e quando a reação de transesterificação prossegue, ela se torna uma camada simples clara. O produto de reação é então resfriado para uma temperatura de manipulação conveniente e é removido a partir de um vaso de reação. As condições de reação levam o óleo natural a romper

formando os ácidos graxos de constituinte e glicerol, que são então transesterificados juntamente com o diol no polímero de ácido poliláctico. Os ácidos graxos que são derivados do óleo natural são encontrados como cadeias pendentes ligadas ao produto de ácido poliláctico resultante. O diol e glicerol liberado são encontrados nas extremidades terminais de produto de ácido poliláctico ou eles unem cadeias de ácido poliláctico entre si.

[0019] Dióis úteis para a presente reação incluem dietileno glicol, polipropileno glicol tendo uma faixa de tamanho de 400 a 2000 daltons, polietileno glicol tendo uma faixa de tamanho de 400 a 2000 daltons, neopentil glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, hexano diol, etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, butano diol, e politetetra-hidrofurano. O grupo extra hidroxila quando um glicerol une duas cadeias de ácido poliláctico pode também ser o sítio de uma reação de transesterificação. Uso de uma quantidade apropriada de resultará em uma distribuição terminada em OH do poliéster com glicerol e ácidos graxos incorporados no polímero de ácido poliláctico. Os ácidos graxos pendentes diminuem a viscosidade do polímero de ácido poliláctico polímero resultante enquanto a cadeia de ácido poliláctico provê dureza.

[0020] O produto de ácido poliláctico transesterificado produzido de acordo com a presente descrição tem propriedades surpreendentes e vantajosas que não estão disponíveis no ácido poliláctico de origem. Por exemplo, um ácido poliláctico de alto peso molecular tal como um com um peso molecular médio numérico de cerca de 160.000 é um sólido que é insolúvel no solvente acetato de etila. No entanto, o produto de ácido poliláctico transesterificado produzido a partir dele de acordo com a presente descrição pode ser um líquido que é altamente solúvel no acetato de etila. O conteúdo renovável de produtos de ácido poliláctico transesterificados produzidos de acordo com a presente invenção está na faixa de pelo menos 70%.

[0021] De preferência o produto de ácido poliláctico transesterificado revelado tem um índice de hidroxila de 10 a 600 mg KOH/grama, mais de preferência de 40 a 600 mg KOH/grama. De preferência a percentagem em peso de ácido poliláctico no produto final de preferência varia de 50 a 85% em peso com base no peso do produto total, mais de preferência de 50 a 80% em peso. De preferência a percentagem em peso de óleo natural incorporada no produto final como glicerol e ácidos graxos de preferência varia de 13 a 30% em peso com base no peso do produto total. De preferência a quantidade de diol incorporado no produto final varia de 2 a 36% em peso com base no peso do produto total.

#### MÉTODOS DE TESTAGEM

[0022] O índice de hidroxila para cada amostra foi medido usando-se titulação com KOH usando-se o procedimento padrão conhecido por aqueles de habilidade na técnica. Os resultados são apresentados como mg de KOH por g de material. O índice de hidroxila é uma medição do teor de grupos hidroxila livres em uma substância química, usualmente expresso em unidades da massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas equivalentes para o teor de hidroxila de uma grama da substância química. O método analítico usado para determinar valor de hidroxila tradicionalmente envolve acetilação dos grupos hidroxila livres da substância com anidrido acético em solvente de piridina. Depois da conclusão da reação, água é adicionada, e o anidrido acético não reagido restante é convertido em acético e medido por titulação com hidróxido de potássio.

[0023] A viscosidade dos produtos foi medida usando-se um Brookfield DV-1 + usando-se eixo 27, pelas instruções do fabricante.

[0024] O peso molecular médio numérico (Mn) e o peso molecular médio ponderal (Mw) foram determinados por Cromatografia de Permeação de Gel usando-se dimetilacetamida (DMAc) como o solvente e padrões de poliestireno. O índice de polidispersidade (PDI) é

calculado como a razão ( $M_w/M_n$ ) como conhecido por aqueles de habilidade na técnica.

[0025] A estabilidade térmica das amostras foi determinada usando-se análise termogravimétrica (TGA) com ácido poliláctico, óleo de soja e óleo de rícino servindo como os controles. Por uso de TGA nós fomos capazes de medir a temperatura de 5% de perda de peso em cada amostra para determinações de estabilidade.

[0026] Calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi usada para determinar a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para cada amostra. A DSC foi realizada de  $-90^\circ\text{C}$  para cima.

#### EXEMPLOS

[0027] Em um primeiro exemplo, designado Soja-PLA-400, um frasco de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, um termômetro, um manto de aquecimento, condensador de refluxo e entrada de jato de nitrogênio foi carregado como se segue: foi adicionado 60 g de dietileno glicol (565,40 mmol) e então 110 g de um estoque de 80.000 g/mol de ácido poliláctico (.375 mmol). O catalisador, butóxido de titânio (IV), foi inicialmente dissolvido em isopropanol a um nível de 0,1 g/ml e então 0,4 ml desta solução foi carregado ao frasco. A mistura de reação foi aquecida com agitação para  $150^\circ\text{C}$  até  $165^\circ\text{C}$  para fundir o ácido poliláctico. A reação total foi realizada sob uma manta de nitrogênio. Uma vez que a solução é totalmente fundida 30 g de óleo de soja, um óleo natural, foi adicionado à mistura de reação e a temperatura foi aumentada para 170 a  $180^\circ\text{C}$  e foi mantida nesta temperatura com agitação por 3 horas. Depois de 3 horas a temperatura foi aumentada para 190 a  $200^\circ\text{C}$  e foi mantida nesta temperatura com agitação por um adicional de 4 horas. Depois das 4 horas a temperatura foi aumentada para 210 a  $220^\circ\text{C}$  e foi mantida nesta temperatura com agitação por pelo menos 7 horas ou mais até que o produto de reação visualmente fosse uma camada simples homogênea clara. A manta de

aquecimento foi removida e o produto foi deixado se resfriar para uma temperatura de manipulação conveniente e então o produto de ácido poliláctico transesterificado foi removido.

[0028] Em um segundo exemplo, designado Soja-PLA-150, um frasco de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, um termômetro, um manto de aquecimento, condensador de refluxo e entrada de jato de nitrogênio foi carregado como se segue: foi adicionado 26 g de dietileno glicol (245,00 mmol) e então 110 g de um estoque de 80.000 g/mol ácido poliláctico (1,375 mmol). O catalisador, butóxido de titânio (IV), foi inicialmente dissolvido in isopropanol a um nível de 0,1 g/ml e então 0,4 ml desta solução foi carregado ao frasco. A reação total foi conduzida sob uma manta de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida com agitação para 150° C a 165° C para fundir o ácido poliláctico. Uma vez que a solução é totalmente fundida 30 g de óleo de soja foi adicionado à mistura de reação e a temperatura foi aumentada para 170 a 180° C e foi mantida nesta temperatura com agitação for 3 horas. Depois de 3 horas a temperatura foi aumentada para 190 a 200° C e foi mantida nesta temperatura com agitação por um adicional de 4 horas. Depois das 4 horas a temperatura foi aumentada para 210 a 220° C e foi mantida nesta temperatura com agitação for pelo menos 7 horas ou mais até que o produto de reação visualmente fosse uma camada simples homogênea clara. A manta de aquecimento foi removida e o produto foi deixado se resfriar para uma temperatura de manipulação conveniente e então o produto de ácido poliláctico transesterificado foi removido.

[0029] No terceiro exemplo, designado Soja-PLA-50, um frasco de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, um termômetro, um manto de aquecimento, condensador de refluxo e entrada de jato de nitrogênio foi carregado como se segue: foi adicionado 10 g de dietileno glicol (94,23 mmol) e então 110 g de um estoque de 80.000 g/mol ácido poliláctico (1,375 mmol). O catalisador, butóxido de titânio (IV), foi

inicialmente dissolvido em isopropanol a um nível de 0,1 g/ml e então 0,4 ml desta solução foi carregado ao frasco. A reação total foi conduzida sob uma manta de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida com agitação para 150° C até 165° C para fundir o ácido poliláctico. Uma vez que a solução é totalmente fundida 30 g de óleo de soja foi adicionada à mistura e a temperatura foi aumentada para 170 a 180° C e foi mantida nesta temperatura com agitação por 3 horas. Depois de 3 horas a temperatura foi aumentada para 190 até 200° C e foi mantida nesta temperatura por um adicional de 4 horas. Depois das 4 horas a temperatura foi aumentada para 210 até 220° C e foi mantida nesta temperatura por pelo menos 7 horas ou mais até que o produto de reação visualmente fosse uma camada simples homogênea clara. A manta de aquecimento foi removida e o produto foi deixado se resfriar para uma temperatura de manipulação conveniente e então o produto de ácido poliláctico transesterificado foi removido.

[0030] No quarto exemplo, designado Rícino-PLA-400, um frasco de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, um termômetro, um manto de aquecimento, condensador de refluxo e entrada de jato de nitrogênio foi carregado como se segue: foi adicionado 60 g de dietileno glicol (565,40 mmol) e então 110 G de um estoque de 80.000 g/mol de ácido poliláctico (1,375 mmol). O catalisador, butóxido de titânio (IV), foi inicialmente dissolvido em isopropanol a um nível de 0,1 g/ml e então 0,4 ml desta solução foi carregado ao frasco. A reação total foi conduzida sob uma manta de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida com agitação para 150° C até 165° C para fundir o ácido poliláctico. Uma vez que a solução é totalmente fundida 31 g de óleo de rícino, um óleo natural, foi adicionada à mistura e a temperatura foi aumentada para 170 até 180° C e foi mantida nesta temperatura com agitação por 3 horas. Depois de 3 horas a temperatura foi aumentada para 190 até 200° C e foi mantida nesta temperatura por um adicional

de 4 horas. Depois das 4 horas a temperatura foi aumentada para 210 até 220° C e foi mantida nesta temperatura por pelo menos 7 horas ou mais até o produto de reação visualmente fosse uma camada simples homogênea clara. A manta de aquecimento foi removida e o produto foi deixado se resfriar para uma temperatura de manipulação conveniente e então o produto de ácido poliláctico transesterificado foi removido.

[0031] Dois exemplos de adição, designado Rícino-PLA-150 and Rícino-PLA-50, foram conduzidos como descritos acima usando-se os mesmos estoques de ácido poliláctico e processo. Abaixo na TABELA 1 é uma listagem dos componentes de reação usados em cada um dos exemplos acima. O prefixo do nome do óleo significa se o óleo natural usado na transesterificação era óleo de soja ou óleo de rícino. O sufixo numérico (-50, -150 e -400) no nome da amostra significava o número de OH de poliálcool graxo original. Quanto mais alto o número de OH, menor o peso molecular de poliálcool graxo. A abreviação PLA significa ácido poliláctico.

<b>TABELA 1</b>				
<b>Exemplo</b>	<b>% em peso de dietileno glicol</b>	<b>% em peso de Ácido poliláctico</b>	<b>% em peso de Óleo natural</b>	<b>% de Total</b>
Soja-PLA-50	6,5	74,1	19,4	100
Soja-PLA-150	15,5	66,8	17,7	100
Soja-PLA-400	29,9	55,4	14,7	100
Rícino-PLA-50	4,9	73,8	21,3	100
Rícino-PLA-150	10,7	69,0	20,3	100
Rícino-PLA-400	29,5	55,0	15,5	100

[0032] Cada um dos exemplos preparados foi então testado quanto uma variedade de parâmetros usando-se os métodos descritos aqui. Em uma primeira análise o índice de hidroxila para cada amostra foi determinado como descrito aqui, os resultados são apresentados na TABELA 2

abaixo.

<b>TABELA 2</b>	
<b>Exemplo</b>	<b>valor de OH mg KOH/g</b>
Soja-PLA-50	34
Soja-PLA-150	133
Soja-PLA-400	278
Rícino-PLA-50	46
Rícino-PLA-150	116
Rícino-PLA-400	294

[0033] O peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) e o peso molecular médio numérico ( $M_w$ ) de cada amostra foram determinados como descrito aqui e os valores usados para calcular o índice de polidispersidade (PDI) ( $M_w / M_n$ ) de cada amostra, os resultados são apresentados na TABELA 3 abaixo. Os resultados demonstram que quando o índice de hidroxila aumentou o tamanho do produto de ácido polilático transesterificado diminuído como fez a polidispersidade das amostras.

<b>TABELA 3</b>			
<b>Amostra</b>	<b><math>M_n</math></b>	<b><math>M_w</math></b>	<b>PDI</b>
Soja-PLA-50	1534	2415	1.6
Soja-PLA-150	797	1120	1.4
Soja-PLA-400	719	779	1.1
Rícino-PLA-50	1760	3065	1.7
Rícino-PLA-150	883	1418	1.6
Rícino-PLA-400	807	913	1.1

[0034] Análise termogravimétrica foi usada para determinar a estabilidade térmica das amostras. A temperatura em que houve uma perda de 5% em peso para cada amostra é apresentada abaixo na TABELA 4. Em geral, todas as amostras eram termicamente estáveis até 200° C, com os pesos moleculares mais altos mostrando estabilidade térmica mais alta.



<b>TABELA 4</b>	
<b>Amostra</b>	<b>5% em peso perda da temperatura ° C</b>
Soja-PLA-50	228
Soja-PLA-150	235
Soja-PLA-400	200
Rícino-PLA-50	235
Rícino-PLA-150	222
Rícino-PLA-400	188
Ácido poliláctico	363
Óleo de rícino	379
Óleo de soja	396

[0035] Calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi usada para analisar as transições térmicas das amostras incluindo para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Os valores são comparados com os valores para seu ácido poliláctico. Os resultados são mostrados abaixo na TABELA 5. Os resultados demonstram que a transesterificação com os óleos naturais significativamente reduziram a  $T_g$  do produto de ácido poliláctico transesterificado. A  $T_g$  das amostras também diminuíram com a diminuição no peso molecular da amostra. As amostras experimentais mostraram nenhuma temperatura de fusão observável na faixa de  $-90^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ , elas eram todas líquidas nesta faixa de temperatura.

<b>TABELA 5</b>		
<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (° C)</b>	<b><math>T_m</math> (° C)</b>
Soja-PLA-50	-16	1
Soja-PLA-150	-25	1
Soja-PLA-400	-57	1
Rícino-PLA-50	-8	1
Rícino-PLA-150	-34	1
Rícino-PLA-400	-54	1
Ácido poliláctico	56	152

1 Estes materiais são líquidos a temperatura ambiente.

[0036] A viscosidade de cada amostra foi medida como descrita aqui e os resultados são apresentados abaixo na TABELA 6.

<b>TABELA 6</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>	<b>Temp. ° C</b>	<b>RPM</b>
Soja-PLA-50	26800	50	0,3
Soja-PLA-150	6200	25	1,5
Soja-PLA-400	370	25	30
Rícino-PLA-50	39600	40	0,3
Rícino-PLA-150	35250	25	0,3
Rícino-PLA-400	440	25	30

[0037] A invenção exposta acima foi descrita de acordo com os padrões legais relevantes, assim a descrição é exemplar ao invés de limitar na natureza. Variações e modificações para a concretização revelada podem ser tornar evidentes por aqueles versados na técnica e caem dentro do escopo da invenção. Correspondentemente, o escopo de proteção legal fornecido por esta invenção pode apenas ser determinado por estudo das seguintes reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Ácido poliláctico transesterificado, caracterizado pelo fato de que resulta da reação de uma mistura de reação compreendendo:

a) ácido poliláctico presente em uma quantidade de 50 a 85 por cento em peso com base em um peso total de uma mistura de reação;

b) pelo menos um óleo natural presente em uma quantidade de 13 a 30 por cento em peso com base no dito peso total da dita mistura de reação;

c) um diol presente em uma quantidade de 2 a 36 por cento em peso com base no dito peso total da dita mistura de reação; e

d) opcionalmente, um catalisador de transesterificação, em que o dito ácido poliláctico transesterificado é líquido em temperatura ambiente.

2. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito ácido poliláctico transesterificado tem um índice de hidroxila de 10 a 600 miligramas de KOH por grama de ácido poliláctico transesterificado.

3. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito ácido poliláctico transesterificado tem um índice de hidroxila de 40 a 600 miligramas de KOH por grama de ácido poliláctico transesterificado.

4. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito diol é selecionado do grupo que consiste em dietileno glicol, polipropileno glicol, polietileno glicol, neopentil glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, hexano diol, etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, butano diol, politetra-hidrofurano, e suas misturas.

5. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito ácido poliláctico

está presente em uma quantidade de 50 a 80 por cento em peso com base no dito peso total da dita mistura de reação.

6. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um óleo natural é selecionado do grupo que consiste em óleo de soja, óleo de rícino, óleo de canola, óleo de girassol, óleo de açafrão, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de amêndoa, óleo de oliva, óleo de coco, óleo de palma, óleo de tall, e suas misturas.

7. Ácido poliláctico transesterificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito ácido poliláctico tem um peso molecular médio numérico de 2.000 a 200.000 como determinado por Cromatografia de Permeação de Gel usando-se dimetilacetamida (DMAc) como o solvente e padrões de poliestireno.

8. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende o ácido poliláctico transesterificado como definido na reivindicação 1.

9. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um produto de reação do ácido poliláctico transesterificado como definido na reivindicação 1.

10. Método de transesterificação de ácido poliláctico, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a) combinar um diol, um ácido poliláctico e, opcionalmente, um catalisador de transesterificação entre si para formar uma mistura de reação e aquecê-la a uma primeira temperatura para formar uma mistura de reação fundida;

b) adicionar, à mistura de reação fundida, pelo menos um óleo natural e aquecer para uma segunda temperatura maior do que a primeira temperatura e manter a segunda temperatura por um tempo;

c) aquecer para uma terceira temperatura maior do que a segunda temperatura e manter a terceira temperatura por um tempo;

d) aquecer para uma quarta temperatura maior do que a terceira e manter a quarta temperatura por um tempo; e

e) resfriar a mistura de reação e coletar o produto de reação de ácido poliláctico transesterificado.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido poliláctico na etapa a) compreende de 50 a 85 por cento em peso do peso total da combinação das etapas a) e b).

12. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido poliláctico na etapa a) compreende de 50 a 80 por cento em peso do peso total da combinação das etapas a) e b).

13. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a quantidade de óleo natural na etapa b) compreende de 13 a 30 por cento em peso do peso total da combinação das etapas a) e b).

14. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o ácido poliláctico na etapa a) compreende um ácido poliláctico tendo um peso molecular médio numérico de 2.000 a 200.000 como determinado por Cromatografia de Permeação de Gel usando-se dimetilacetamida (DMAc) como o solvente e padrões de poliestireno.

15. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o diol na etapa a) está presente em uma quantidade de 2 a 36 por cento em peso do peso total da combinação das etapas a) e b).

16. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um óleo natural na etapa b) é selecionado do grupo que consiste em óleo de soja, óleo de rícino, óleo de canola, óleo de girassol, óleo de açafrão, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de amêndoa, óleo de oliva, óleo de coco, óleo de palma, óleo de tall, e suas misturas.

17. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de transesterificação na etapa a) é um alcóxido de titânio.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o catalisador de transesterificação é butóxido de titânio (IV).

19. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o ácido poliláctico transesterificado tem um índice de hidroxila de 10 a 600 miligramas de KOH por grama de ácido poliláctico transesterificado.

20. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o diol na etapa a) é selecionado do grupo que consiste em dietileno glicol, polipropileno glicol, polietileno glicol, neopentil glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, hexano diol, etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, butano diol, poli-tetra-hidrofurano, e suas misturas.