



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

(11) PI 1106280-0 B1



(22) Data do Depósito: 11/10/2011

(45) Data de Concessão: 02/06/2020

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM POLI (ÁCIDO LÁTICO) E ALTA MASSA MOLAR, E, USO DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) DE ALTA MASSA MOLAR

(51) Int.Cl.: C08F 2/16; C08F 2/28; C08G 63/08.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) Inventor(es): PAULO LUIZ DE ANDRADE COUTINHO; ROSINA COIMBRA; CESAR LIBERATO PETZHOLD; ANA CAROLINA DOLVITSCH PFLUCK; DOUGLAS GAMBA; ARTUR LUIZ GUEDES ROCHA.

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM POLI(ÁCIDO LÁTICO) DE ALTA MASSA MOLAR, E, USO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) DE ALTA MASSA MOLAR. A presente invenção se refere ao processo de produção de um poli(ácido láctico) de alta massa molar, que compreende as etapas de: (a) colocar em contato uma solução aquosa de ácido láctico com pelo menos um líquido iônico em quantidade catalítica; (b) adicionar excesso de líquido iônico ao meio reacional, sob atmosfera inerte; e (c) separar o poli(ácido láctico) obtido. Ainda, a presente invenção se refere ao uso do poli(ácido láctico) de alta massa molar obtido.

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM POLI(ÁCIDO LÁTICO) DE ALTA MASSA MOLAR, E, USO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) DE ALTA MASSA MOLAR”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção trata de um processo para obtenção de um poli(ácido lático) de alta massa molar e o uso do poli(ácido lático) de alta massa molar obtido.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

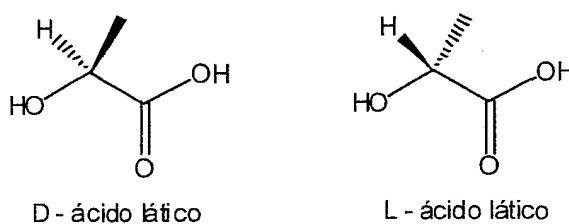
10 Os polímeros termoplásticos exibem muitas propriedades interessantes para uso como embalagens e outros produtos de consumo como, por exemplo, baixa temperatura de processamento (em comparação a metais e vidro), barragem de aromas, boa capacidade de impressão, propriedades termoadesivas e fácil conversão em diferentes formas.

15 O atual consumo global de plásticos ultrapassa 200 milhões de toneladas por ano, com um crescimento anual de cerca de 5%, sendo que a grande maioria destes plásticos deriva de fontes não-renováveis como o petróleo. Enquanto apenas uma pequena parte deste total produzido é destinada à reciclagem, o restante destes materiais é disposto em aterros sanitários, causando grande impacto ambiental. Visando a redução deste
20 impacto causado pelos materiais plásticos, é crescente a demanda para a produção de polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis, mas que possuam propriedades semelhantes aos provenientes de recursos fósseis.

25 Um dos mais promissores biopolímeros é o poli(ácido lático) (PLA), que é um poliéster alifático derivado de fontes renováveis (principalmente amido e açúcar). Devido ao seu alto custo de produção e baixa disponibilidade, os principais usos do PLA, até a última década, eram limitados a aplicações médicas, como dispositivos de implantes, suturas internas, liberação controlada de fármacos e, mais recentemente, em engenharia de tecidos. Entretanto, com os novos avanços obtidos na

tecnologia de produção do PLA, está sendo possível aumentar a gama de aplicações para este polímero, pois apresentam boas propriedades óticas, físicas, mecânicas e de barragem de aromas quando comparados aos materiais existentes. Algumas destas aplicações incluem a sua utilização como embalagens plásticas, fibras têxteis e invólucro para produtos eletrônicos.

A unidade repetitiva do PLA, o ácido láctico (ácido 2-hidróxi propanóico), é um hidróxi ácido contendo um carbono assimétrico que pode existir em duas configurações opticamente ativas, como mostrado abaixo. Ambos os enantiômeros D- e L- são produzidos a partir de fermentação de uma fonte de carboidratos, realizada por bactérias. Contudo, quando sintetizados através de métodos químicos, se obtém apenas uma mistura racêmica. Diversas tecnologias para a purificação do ácido láctico e também para o seu derivado lactídeo podem ser encontradas no estado da técnica.

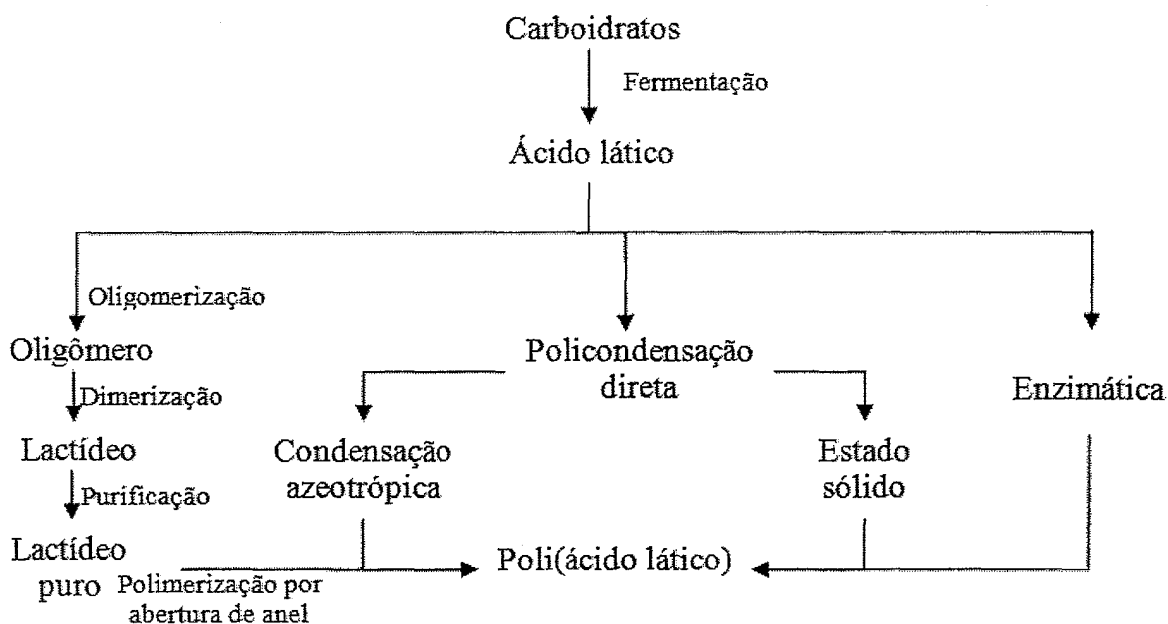


A polimerização do PLA requer um elevado grau de pureza do monômero, uma vez que impurezas presentes podem interferir no curso da reação e reduzir a qualidade do produto final. Impurezas do tipo hidroxila podem ocasionar em transferência de cadeia, transesterificação e formação de iniciadores, resultando em um aumento da taxa de polimerização, diminuição da massa molar do polímero e larga distribuição de massas moleculares. Impurezas de ácidos carboxílicos podem resultar em desativação do complexo catalítico e reduzir a taxa de polimerização.

Além disso, os polímeros de PLA, que podem ser usados em substituição às poliolefinas termoplásticas, requerem um elevado valor de massa molecular, de no mínimo 100 kDa. Isso porque PLA cujas massas moleculares são menores que 100 kDa não apresentam as propriedades

mecânicas e processabilidade necessárias para tal aplicação.

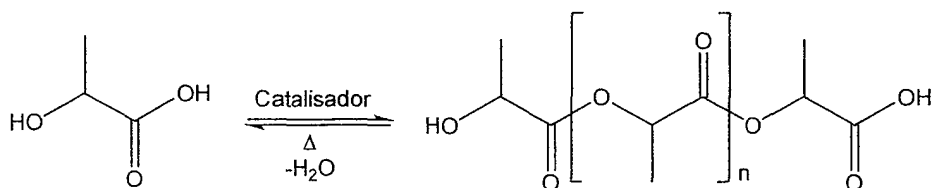
Conforme mostrado no esquema a seguir, existem basicamente três métodos atualmente investigados para a produção do poli(ácido láctico): (a) polimerização por policondensação direta, que envolve as polimerizações por (i) condensação/desidratação azeotrópica, (ii) em estado fundido e (iii) em estado sólido, (b) polimerização por abertura de anel, e (c) polimerização enzimática. Estas últimas não seguem o mesmo mecanismo de polimerização da presente invenção.



(a) Polimerização por policondensação direta:

10 A policondensação direta envolve a polimerização do ácido láctico (geralmente uma solução aquosa), na presença ou não de um catalisador. A reação pode ser realizada em massa ou utilizando solventes orgânicos com alto ponto de ebulição. O polímero obtido frequentemente apresenta baixa massa molecular devido à dificuldade em remover completamente a água da mistura reacional.

15



(i) Polimerização por condensação/desidratação azeotrópica:

As reações de polimerização por condensação/desidratação azeotrópica geralmente envolvem a utilização de um sistema Dean-Stark para remoção de água do sistema reacional. A polimerização do ácido láctico pode ser realizada em diversos tipos de solventes apróticos e empregando-se diferentes catalisadores.

Um dos trabalhos mais importantes para este tipo de reação foi reportado por meio da patente US 5.310.865, na obtenção de PLA de alta massa molar. Foi avaliado o comportamento de diferentes catalisadores na polimerização do ácido láctico, como ácidos próticos, metais, óxidos metálicos, haletos metálicos e sais de ácidos orgânicos. Em suma, o procedimento experimental consiste em uma desidratação azeotrópica de uma solução aquosa de ácido láctico, utilizando éter difenílico como solvente, e à pressão reduzida. Os resultados mostram que foram obtidos polímeros de PLA com massas moleculares alcançando 240 kDa. Porém, devido à utilização de um solvente de alto ponto de ebulição, torna-se difícil a remoção completa deste solvente, o que eleva o custo de produção para o produto final.

(ii) Policondensação em estado fundido:

Muitos trabalhos do estado da técnica reportam a obtenção de polímeros de PLA de alta massa molecular a partir de oligômeros (ou pré-polímeros) de PLA de baixa massa molecular, como, por exemplo, os documentos KR 2002022160-A, CN 1298892-A, CN 1127532-C, DE19517166-A1; JP7304859-A; JP8143649-A; US 5.574.129; JP2847617-B2; JP2864217-B2 e DE19517166-C2.

Estes oligômeros são submetidos a um procedimento conhecido como policondensação em estado fundido, no qual os oligômeros são aquecidos a temperaturas ligeiramente superiores ao seu ponto de fusão, na presença de catalisadores e sob pressão reduzida.

Polimerizações em estado fundido também foram reportadas utilizando micro-ondas para o aquecimento do sistema. No documento WO

2008/139658 foi revelada a obtenção de PLA de baixa massa molar empregando diversos catalisadores, utilizando um sistema composto por um balão de reação, um Dean-Stark e um condensador de refluxo, sob pressão reduzida. Em suas condições otimizadas, obteve-se PLA de baixa massa molecular (16 kDa), utilizando um sistema catalítico binário composto por SnCl_2 /ácido p-toluenossulfônico, irradiado a 200°C por 30 minutos à pressão de 30 mmHg ($3,9 \times 10^3$ Pa), em um rendimento de 54%.

(iii) Policondensação em estado sólido:

As reações de policondensação em estado sólido para a polimerização do ácido láctico são semelhantes àquelas realizadas em estado fundido. Sua abordagem é constituída de, basicamente, três etapas: primeiramente, obtêm-se um pré-polímero de PLA através da metodologia empregada para as polimerizações em estado fundido; na segunda etapa, realiza-se um pré-tratamento deste oligômero em uma temperatura próxima à T_c do polímero; e, finalmente, o oligômero é submetido a um tratamento térmico em uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Este procedimento conduz à formação de poli(ácido láctico) de alta massa molecular e com elevado grau de cristalinidade.

Esta metodologia foi empregada no estado da técnica para a obtenção de polímeros de PLA de alta massa molar (Moon, S. -I.; Leeb, C. -W.; Taniguchia, I.; Miyamotoa, M.; Kimura Y. Polymer 2001, 42, 5059). A partir de uma solução aquosa de L-ácido láctico foram obtidos oligômeros de L-PLA (570 Da) por desidratação à pressão reduzida. A seguir, estes oligômeros foram aquecidos a 180°C por 5 horas à pressão de 10 Torr, na presença do sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / ácido p-toluenossulfônico, obtendo-se polímeros com massas molares da ordem de 13 kDa, em 96% de rendimento. Ao final desta etapa, os pré-polímeros foram macerados para formação de grânulos e submetidos a um pré-tratamento a 105°C por 1 a 2 horas a vácuo e, finalmente, conduzidos a um tratamento térmico entre 130 e 150°C por 10 a

30 horas, sob pressão reduzida de 2 Torr. Os autores relatam a obtenção de polímeros com massas moleculares de até 600 kDa, apresentando cristalinidades entre 38 e 45%.

5 Porém, para o processo acima, o tempo total de reação é extremamente elevado (superior a 30 horas) e a polimerização no estado sólido leva a polímeros com distribuição de massas moleculares bimodal, além disso uma diminuição da massa molar é observada na última etapa da reação (tratamento térmico) para tempos superiores a 20 horas.

10 O documento JP59096123-A trata da policondensação direta do ácido láctico, sendo a obtenção do PLA realizada através da remoção da água do meio reacional por meio de pressão reduzida. A polimerização do ácido láctico ocorre sem a presença de catalisadores e as massas moleculares obtidas alcançaram um máximo de 18 KDa.

15 O documento EP576993 se refere à obtenção de PLA de alta massa molecular, em que o procedimento experimental consiste em, inicialmente, remover a água de uma solução aquosa de ácido láctico, à pressão reduzida de 30 mmHg ($3,9 \times 10^3$ Pa), por 3 horas a 150°C. Após esta etapa, estanho metálico é adicionado ao meio, o qual permanece sob as mesmas condições anteriores para obter um oligômero de PLA. A este oligômero é
20 adicionado éter difenílico e inicia-se uma reação de desidratação azeotrópica, a 150°C e pressão reduzida. Após duas horas nestas condições, o solvente é passado através de uma coluna contendo peneira molecular para remover o excesso de água e, em seguida, retorna para o meio reacional, onde
25 permanece por mais 40 horas sob as mesmas condições. Os resultados mostram que foram obtidos polímeros de PLA com massas moleculares médias alcançando 120 kDa.

Objetivando a elevação da massa molecular dos polímeros de ácido láctico, foram realizadas diversas variações deste procedimento

experimental. Uma maior diminuição na pressão de 15-18 mmHg (1,9-2,4 x 10³ Pa), juntamente com redução de temperatura (130°C), levou a obtenção de PLA com massas moleculares de até 270 KDa, como reportado nos documentos EP603889-A2, JP07002985-A e DE4418643-A1.

5 Porém, os processos descritos acima apresentam dificuldade de eliminar o solvente no produto final e o alto custo do mesmo.

Investigou-se também a variação de solventes no meio reacional. Foram testados solventes halogenados (cloronaftaleno, 1,2,4-triclorobenzeno, *o*-dibromobenzeno, *o*-diclorobenzeno, com massas de até 10 210 KDa), éteres e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, anisol, éter difenílico, naftaleno, bifenila, 2-metil, 2-fluoro e 3-metóxi-bifenila, com massas moleculares de até 330 KDa). Para o caso do benzeno, não foi utilizada pressão reduzida, pois objetivava a obtenção de pré-polímeros de PLA (Mw = 10 KDa), para a posterior reação deste pré-polímero com 15 fosgênio, obtendo-se PLA com massa molecular de 170 KDa.

Outros solventes ainda empregados no estado da técnica foram cetonas (dicicloexilcetona, acetofenona e cicloexanona, com massas moleculares de até 193 KDa), hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa (tetradecano, dodecano e ciclodecano, com massas de até 200 KDa) e ésteres 20 aromáticos como benzoato de *n*-butila e benzoato de di(m)etila, alcançando massas moleculares de até 200 KDa. Na tentativa de realizar este experimento na ausência de pressão reduzida e sob atmosfera inerte (N₂ ou Ar), obteve-se polímeros com massas moleculares de até 75 KDa. Em todos estes procedimentos foram utilizados catalisadores de estanho.

25 Em relação à utilização do solvente *o*-diclorobenzeno, este apresentou boas propriedades para reações de desidratação azeotrópica, sendo que outros depósitos de patentes foram feitos por esta companhia para a obtenção de PLA como, por exemplo, na presença de quantidades catalíticas de ácido metóxi-propiónico, resultando em polímeros com massa de 250 KDa,

como descrito no documento JP08188642-A. Além desta reação, este solvente também foi empregado na polimerização do ácido láctico utilizando extensores de cadeia como isocianato de xileno ($M_w = 200\text{KDa}$) e butóxietóxi etanol ($M_w = 260\text{ KDa}$). Sais de imínio e *o*-diclorobenzeno foram empregados na
5 obtenção de copolímeros de ácido láctico e ácidos tereftálico, succínico, adípico, sebácico, 2-mercaptopropiônico, tiosalicílico. Outros copolímeros de PLA utilizando *o*-diclorobenzeno como solvente e estanho metálico como catalisador, empregaram succinato de polibutileno e éter de 1,1-bis(carboxietila), com massas moleculares obtidas entre 100 KDa e 290 KDa.

10 As referências patentárias pertencentes a Toray Group envolvem, basicamente, o processo de policondensação em estado sólido. Deste modo, um pré-polímero de baixa massa molecular é obtido pela desidratação de uma solução aquosa de ácido láctico à pressão reduzida, entre temperaturas de 160 a 180°C, na presença de catalisadores de estanho
15 ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou ácido sulfônico (metanossulfônico). Este oligômero é então colocado em uma “máquina evaporatória” a 180°C para secá-lo por 2 horas e, posteriormente, aquecido até 150°C por até 140 horas, sempre à pressão reduzida. Os polímeros obtidos possuem massas moleculares de até 100 KDa.

20 Este procedimento também é utilizado com extensores de cadeia (bisfenol-A, 1,4-cicloexano dimetanol, ácido tereftálico, ácido succínico, ácido ftálico) para promover o aumento da massa molecular do polímero a partir de seu oligômero. Entretanto, as massas moleculares reportadas são mais baixas (de 20 a 50 KDa).

25 Outra abordagem realizada pelos autores foi a obtenção de copolímeros em bloco de L-ácido láctico e D-ácido láctico. Primeiramente, os pré-polímeros de ambos os isômeros são polimerizados separadamente a partir de suas respectivas soluções aquosas, obtendo-se oligômeros de aproximadamente 10 KDa. Em seguida, estes pré-polímeros são submetidos a

um processo de extrusão a 220°C e pressão reduzida, para obter uma mistura contendo os polímeros dos dois isômeros. Na etapa seguinte, esta mistura é aquecida, à pressão reduzida de 0,01 mmHg (1,3 Pa), a 170°C por 10 horas, 150°C por 10 horas e, por fim, a 190°C por 20 horas. O que se observa é a
5 obtenção de copolímeros em estereoblocos de L- e D- ácido láctico, com massas moleculares de até 65 kDa e elevados pontos de fusão (221°C).

A patente CN 101492351 descreve a obtenção de PLA de alta massa molar a através da polimerização em suspensão, isto é, o PLA é mantido em suspensão em um líquido inerte, dentre os quais, o líquido iônico
10 [bmim]BF₄. Assim, inicia-se pela utilização de um pré-polímero de PLA de massa molar entre 5-50 kDa, na proporção de 1:50 ([bmim]BF₄:pré-polímero), onde o líquido iônico foi utilizado como solvente da reação. Foram reagidos 250 mL de [bmim]BF₄ e 25 g do pré-polímero em um balão de 500 mL. O balão foi colocado em banho de silicone na temperatura de 140°C por
15 2 horas, sob vácuo numa pressão de 200 Pa. Após este tempo, a temperatura foi sendo aumentada de 2 em 2 graus a cada 30 minutos até a temperatura de 160°C. A reação permaneceu no vácuo e aquecimento de 160°C por 22 horas. A patente alcançou o resultado de Mw = 130 kDa, não apresentando o valor da polidispersão, com 80% de conversão.

20 O líquido iônico é considerado um solvente verde, pois possui alto ponto de ebulição e, portanto, tem baixíssima volatilidade. Porém, seu custo é muito alto, e conseqüentemente a produção de PLA com líquido iônico fica muitas vezes inviável devido ao alto custo, pois exige um alto CAPEX (*capital expenditure*), que é o montante de investimentos realizados
25 em equipamentos e instalações de forma a manter a produção de um produto, e OPEX (*operational expenditure*), que é o capital utilizado com a manutenção dos equipamentos.

A companhia Japan Steel Works caracteriza-se por produzir e comercializar equipamentos para a indústria do aço, estruturas metálicas para

plantas industriais, e também equipamentos para a indústria de polímeros como, por exemplo, peletizadores, injetoras e extrusoras. Entretanto, a companhia possui algumas patentes para a obtenção de PLA de alta massa molecular, essencialmente através da utilização de extrusoras.

5 A obtenção destes polímeros consiste em pré-polimerizar o ácido láctico, a partir de sua solução aquosa, utilizando catalisador de estanho (SnCl_2) e pressão reduzida de 5-8 mmHg ($6,66-10,66 \times 10^2$ Pa) ou por destilação azeotrópica, a uma temperatura entre 120 e 165°C (tempo de reação não informado). O pré-polímero formado ($M_w = 40-45$ KDa) é
10 adicionado a uma extrusora de rosca contendo 13 zonas (zona 1=90°C; zonas 2 e 3= 150°C; zonas 4-10= 170°C; zonas 11-13= 165°C), juntamente com o catalisador, durante um tempo de residência total de 45 minutos. O produto final apresentou uma massa molecular aproximada de 110 KDa. Se a esta extrusora estiver adaptado um sistema de vácuo para remoção da água que sai
15 durante o processo, pode-se obter polímeros de $M_w = 150$ KDa.

 Este método também pode ser utilizado na adição de extensores de cadeia durante a extrusão. De acordo com os autores, após a obtenção de oligômeros de PLA (massas moleculares entre 0,5 e 5 KDa), por metodologia já descrita, os mesmos são copolimerizados com um composto
20 diol (butanodiol). A seguir, este copolímero é introduzido na extrusora, juntamente com um diisocianato (fenildiisocianato, octadecildiisocianato, hexametileno diisocianato), formando copolímeros com grupos uretana na cadeia principal, com alta massa molecular ($M_w = 150$ KDa).

 Porém, a aplicação do ácido de Lewis limita o uso em
25 extrusoras, o que complicaria em um processo industrial, além da dificuldade de processabilidade do PLA que leva a degradação. Um número considerável de documentos do estado da técnica relata a obtenção de poli (ácido láctico) de alta massa molecular através de policondensação em estado sólido e/ou fundido pode ser encontrado. O processo básico para estas reações envolve a

desidratação de uma solução aquosa de ácido láctico (geralmente utilizando altas temperaturas e pressão reduzida), seguido de condensação em estado sólido e/ou fundido. A oligomerização do ácido láctico pode ser realizada na presença de catalisadores de ácido de Lewis (SnCl_2) ou ácido prótico (*p*-toluenosulfônico) e a condensação em estado sólido é geralmente conduzida em uma temperatura abaixo da T_c do polímero, a fim de aumentar a cristalinidade do mesmo.

A patente CN101492351 descreve um processo de uma polimerização em suspensão, isto é, o poli(ácido láctico) deve ser mantido em suspensão em um líquido inerte, como por exemplo o líquido iônico, com agitação controlada levando a formação de partículas de poli(ácido láctico) com diâmetros variando de acordo com a agitação. O documento chinês utiliza o líquido iônico como meio inerte e não como catalisador. O catalisador utilizado é um ácido de Lewis, o que é desvantajoso devido à necessidade de uma etapa adicional para retirada do catalisador do meio para início da reação de polimerização.

A presente invenção foi motivada devido ao crescente mercado de utilização de polímeros biodegradáveis, em especial o PLA, e a retração da sua utilização devido ao alto custo de produção atual, a qual emprega a polimerização por abertura de anel do lactídeo.

Ainda, na presente invenção, o líquido iônico não atua apenas como solvente, mas também como catalisador e dessecante, eliminando, assim, a necessidade de um catalisador ácido de Lewis na etapa inicial da polimerização. Além disso, a presente invenção utiliza uma quantidade consideravelmente menor de líquido iônico na reação, reduzindo consideravelmente o CAPEX e o OPEX da produção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona um processo de produção de um poli(ácido láctico) de alta massa molar compreendendo as seguintes etapas:

- (a) colocar em contato uma solução aquosa de ácido láctico com pelo menos um líquido iônico em quantidade catalítica, a fim de obter um oligômero de ácido láctico; (b) adicionar líquido iônico em excesso ao meio reacional para obtenção do poli(ácido láctico); (c) separar o poli(ácido láctico) obtido; e, 5
opcionalmente (d) recuperar e reciclar o líquido iônico separado na etapa (c).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra o procedimento para a obtenção de estereoblocos de poli(ácido láctico).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 A presente invenção trata do processo de produção de um poli(ácido láctico) de alta massa molar que compreende as seguintes etapas:(a) colocar em contato uma solução aquosa de ácido láctico com pelo menos um líquido iônico em quantidade catalítica, a fim de obter um oligômero de ácido láctico;

15 (b) adicionar líquido iônico em excesso ao meio reacional para obtenção do poli(ácido láctico);(c) separar o poli(ácido láctico) obtido.

Os líquidos iônicos utilizados na presente invenção são selecionados do grupo consistindo de: tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF₄), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio 20 ([bmim]PF₄), cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim]Cl), tetrafluorborato de tetrabutilamônio (Bu₄NBF₄), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (Bu₄NPF₆), tetrafluorborato de 3-metilimidazólio ([mim]BF₄), tetrafluorborato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim]BF₄), tetrafluorborato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim]BF₄), tetrafluorborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio ([dmim]BF₄). Preferencialmente, os líquidos iônicos 25 utilizados no presente processo são cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim]Cl), tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF₄), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]PF₄). Mais preferencialmente, são utilizados cloreto de 1-butil-3-metilimidazol

([bmim]Cl), tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF₄). Opcionalmente, poderão ser utilizados os sais dos líquidos iônicos listados.

Na etapa (a) de obtenção do oligômero de ácido láctico, o líquido iônico está presente em quantidades catalíticas. Preferencialmente, o líquido iônico está presente em quantidades que variam de 0,2 a 5,0 % em massa total de ácido láctico, mais preferencialmente o líquido iônico está presente em quantidade igual a 0,2% em massa total de ácido láctico.

A solução aquosa de ácido láctico utilizada na etapa (a) do presente processo compreende pelo menos 85% de ácido láctico em massa.

Após a oligomerização do ácido láctico, um excesso de líquido iônico deverá ser adicionado ao meio reacional para obtenção do poli(ácido láctico). A relação de oligômero de ácido láctico para líquido iônico varia de 1:1 a 1:5.

Preferencialmente, o processo da presente invenção compreende as seguintes etapas:(a) colocar em contato solução aquosa de ácido láctico com líquido iônico em quantidade catalítica, em temperaturas inferiores a 170°C e pressão de 1 Pa a 50 Pa, a fim de obter um oligômero de ácido láctico;(b) adicionar excesso de líquido iônico no meio reacional, sempre sob atmosfera inerte, para obtenção do poli(ácido láctico) sob pressão variando entre 1 Pa a 50 Pa, e a temperatura variando entre 140 e 170°C;(c) separar o poli(ácido láctico) obtido.(d) opcionalmente, o líquido iônico separado na etapa (c) é recuperado e reciclado.

A separação do poli(ácido láctico) poderá ser feita utilizando métodos já conhecidos de separação, por exemplo, filtração ou decantação, não se limitando a estes.

O processo para obtenção de poli(ácido láctico) da presente invenção se destaca por apresentar as seguintes vantagens:

- Otimização do tempo: o processo é realizado em apenas três etapas e utiliza os mesmos reagentes nas etapas de oligomerização e

polimerização;

- Não há necessidade de adição de ácido de Lewis, o que implicaria em uma etapa adicional de separação e secagem do oligômero;

- O líquido iônico não atua apenas como solvente, mas também como catalisador e dessecante;

- Utilização de quantidade reduzida de líquido iônico, reduzindo consideravelmente o CAPEX e OPEX da produção.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

10 Em um reator de 50mL foram colocadas 15g de uma solução aquosa de ácido láctico 85% e 0,2% de [bmim]BF₄ em massa de catalisador. A solução foi aquecida à 70 °C, sob agitação e conectado a uma bomba de vácuo numa pressão de 1,6 Pa e permaneceu nesta temperatura por 1 hora e 30 minutos. A temperatura da reação foi elevada gradualmente de 70 a 160 °C durante 1 hora e 30 minutos e mantida à temperatura de 160 °C por mais 4 horas e 30 minutos. Nesta etapa utilizou-se uma conexão ao balão da reação de forma esférica para que o excesso de água que condensasse ficasse retida neste aparato, não retornando ao meio reacional. Obteve-se massa molar igual a 2,5 kDa e polidispersão de 1,7, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

20 Após o tempo reacional, foi adicionado líquido iônico [bmim]BF₄ na proporção de 1:5 (pré-polímero: líquido iônico). A reação foi colocada com agitação e em alto vácuo numa pressão de 1,6 Pa, com o aumento gradual da temperatura de 70 °C até 140° C durante 1 hora e 15 minutos. O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Então, a temperatura foi sendo elevada em 2 °C a cada 30 minutos até alcançar 160 °C, totalizando 4 horas. A reação permaneceu nesta temperatura durante 22 horas. O produto foi precipitado em metanol e posteriormente filtrado, com auxílio de vácuo, e seco em estufa em temperatura de até 40 °C. Obteve-se massa

molar igual a 106,2 kDa e polidispersão de 2,3, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

EXEMPLO 2

5 A reação foi feita partindo de 15g de uma solução aquosa de ácido láctico 85% e 0,2% de [bmim]BF₄ em massa de catalisador. A solução foi aquecida à 70 °C, sob agitação e conectado à uma bomba de vácuo numa pressão de 1,6 Pa e permaneceu nesta temperatura por 1 hora e 30 minutos. A temperatura da reação foi elevada gradualmente de 70 a 160 °C durante 1 hora e 30 minutos e mantida à temperatura de 160 °C por mais 4 horas e 30 minutos. Nesta etapa utilizou-se uma conexão ao balão da reação de forma esférica para que o excesso de água que condensasse ficasse retida neste aparato, não retornando ao meio reacional. Obteve-se massa molar igual a 2,5 kDa e polidispersão de 1,7, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

15 Após o tempo reacional, foi adicionado líquido iônico [bmim]BF₄ recuperado na proporção de 1:5 (pré-polímero: líquido iônico recuperado). A reação foi colocada com agitação e em alto vácuo numa pressão de 1,6 Pa, com o aumento gradual da temperatura de 70 °C até 140° C durante 1 hora e 15 minutos. O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Então, a temperatura foi sendo elevada em 2 °C a cada 30 minutos até alcançar 160 °C, totalizando 4 horas. A reação permaneceu nesta temperatura durante 22 horas. Obteve-se massa molar igual a 134,9 kDa e polidispersão de 2,3, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

EXEMPLO 3

25 Em um reator de 50mL foram colocadas 15g de uma solução aquosa de ácido láctico 85% e 0,2% de [bmim]BF₄ em massa de catalisador. A solução foi aquecida à 70 °C, sob agitação e conectado a uma bomba de vácuo numa pressão de 1,6 Pa e permaneceu nesta temperatura por 1 hora e 30 minutos. A temperatura da reação foi elevada gradualmente de 70 a 160 °C

durante 1 hora e 30 minutos e mantida à temperatura de 160 °C por mais 4 hora e 30 minutos. Nesta etapa utilizou-se uma conexão ao balão da reação de forma esférica para que o excesso de água que condensasse ficasse retida neste aparato, não retornando ao meio reacional. Obteve-se massa molar igual a 2,5 kDa e polidispersão de 1,7, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

Após o tempo reacional, foi adicionado líquido iônico [bmim]BF₄ na proporção de 1:5 (pré-polímero: líquido iônico). A reação foi colocada com agitação e em alto vácuo numa pressão de 1,6 Pa, com o aumento gradual da temperatura de 70 °C até 140° C durante 1 hora e 15 minutos. O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Então, a temperatura foi sendo elevada em 2 °C a cada 30 minutos até alcançar 160 °C, totalizando 4 horas. A reação permaneceu nesta temperatura durante 15 horas. O produto foi precipitado em etanol e posteriormente filtrado, com auxílio de vácuo, e seco em estufa em temperatura de até 40 °C. Obteve-se massa molar igual a 112 kDa e polidispersão de 2,1, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

EXEMPLO 4

Em um reator de 50mL foram colocadas 15g de uma solução aquosa de ácido lático 85% e 0,2% de [bmim]BF₄ em massa de catalisador. A solução foi aquecida à 70 °C, sob agitação e conectado a uma bomba de vácuo numa pressão de 1,6 Pa e permaneceu nesta temperatura por 1 Hora e 30 minutos. A temperatura da reação foi elevada gradualmente de 70 a 160 °C durante 1 hora e 30 minutos e mantida à temperatura de 160 °C por mais 4 horas e 30 minutos. Nesta etapa utilizou-se uma conexão ao balão da reação de forma esférica para que o excesso de água que condensasse ficasse retida neste aparato, não retornando ao meio reacional. Obteve-se massa molar igual a 2,5 kDa e polidispersão de 1,7, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

Após o tempo reacional, foi adicionado líquido iônico [bmim]BF₄ na proporção de 1:1 (pré-polímero: líquido iônico). A reação foi colocada com agitação e em alto vácuo numa pressão de 1,6 Pa, com o aumento gradual da temperatura de 70 °C até 140° C durante 1 hora e 15 minutos. O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Então, a temperatura foi sendo elevada em 2 °C a cada 30 minutos até alcançar 160 °C, totalizando 4 horas. A reação permaneceu nesta temperatura durante 22 horas. O produto foi precipitado em metanol e posteriormente filtrado, com auxílio de vácuo, e seco em estufa em temperatura de até 40 °C. Obteve-se massa molar igual a 170 kDa e polidispersão de 2,4, através da análise de Cromatografia por exclusão de tamanho.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de um poli(ácido láctico) de alta massa molar, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) colocar em contato uma solução aquosa de ácido láctico com pelo menos um líquido iônico em quantidade catalítica, em temperatura inferior a 170°C e pressão de 1 Pa a 50 Pa;

(b) adicionar excesso de líquido iônico ao meio reacional, sob atmosfera inerte, a temperatura variando de 140 e 170°C e sob pressão variando de 1 Pa a 50 Pa; e

(c) separar o poli(ácido láctico) obtido;

em que a referida quantidade catalítica de líquido iônico varia de 0,2 a 5,0 % em massa total do ácido láctico;

em que a referida solução aquosa de ácido láctico compreende pelo menos 85% de ácido láctico em massa;

em que, na etapa (b), a relação de oligômero de ácido láctico, obtido na etapa (a), para líquido iônico varia de 1:1 a 1:5.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa em que o líquido iônico separado na etapa (c) é recuperado e reciclado.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida separação do poli(ácido láctico) é feita por filtração ou decantação.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico é selecionado do grupo consistindo de: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF₄), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]PF₄), cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim]Cl), tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (Bu₄NBF₄), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (Bu₄NPF₆), tetrafluoroborato de 3-metilimidazólio ([mim]BF₄), tetrafluoroborato de 1-

hexil-3-metilimidazólio ([hmim]BF₄), tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim]BF₄), tetrafluoroborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio ([dmim]BF₄) e/ou sais dos mesmos.

5. Uso do poli(ácido láctico) de alta massa molar produzido como definido em qualquer umas das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que possa ser utilizado no processamento de peças e filmes para embalagens, aplicações médicas e agropecuárias isoladamente ou em misturas com outros polímeros.

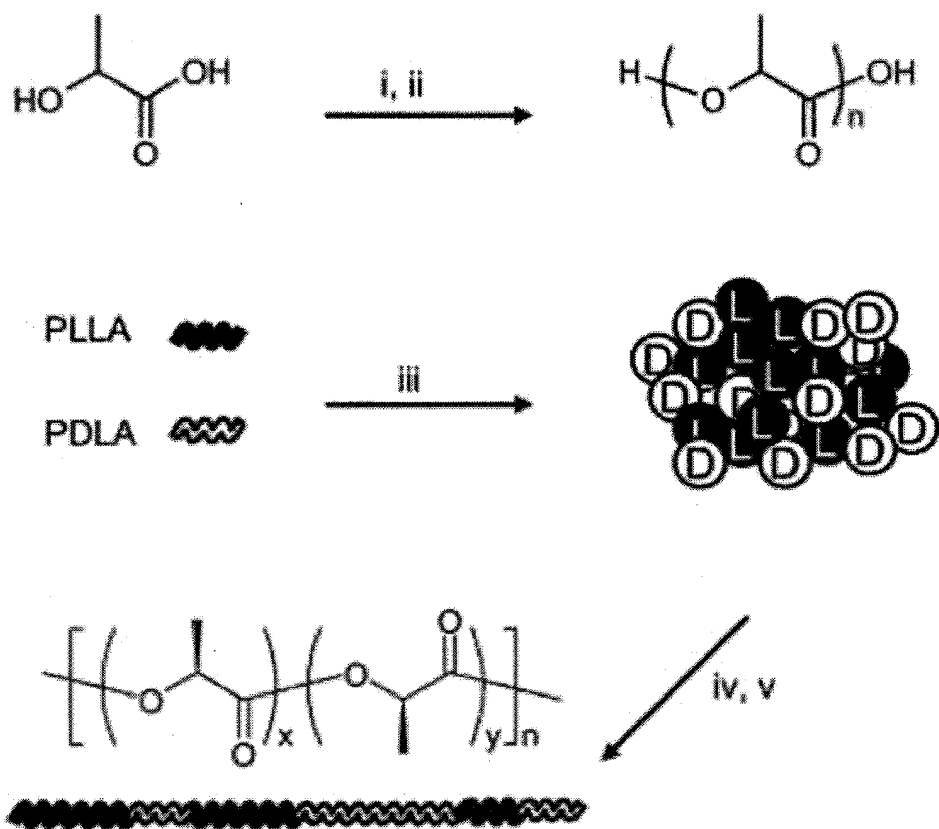


FIG. 1