



INPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102022000016-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102022000016-6

(22) Data do Depósito: 03/01/2022

(43) Data da Publicação Nacional: 21/06/2022

(51) Classificação Internacional: C07C 43/13; C07C 41/01; C08G 65/00; C07C 309/62; C11C 3/02.

(52) Classificação CPC: C07C 43/135; C07C 41/01; C08G 65/00; C07C 309/62; C11C 3/02.

(54) Título: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLIGERÓIS LINEARES PARTINDO UM 3-HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHPD) PARA PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO, 280 2º ANDAR, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010-200, Brasileira

(72) Inventor: MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA; ANGELO ROBERTO DOS SANTOS OLIVEIRA; TICIANE VIEIRA DE PAULA SOUZA ARAÚJO; MICHEL NEVES DE MIRANDA; ALINE SILVA MUNIZ.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 03/01/2022, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2023

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



**PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLICERÓIS LINEARES PARTINDO UM 3-
HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHPD) PARA PRODUÇÃO DE
BIOLUBRIFICANTES**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001]. A presente patente de invenção relata o processo para obtenção de poligliceróis potencialmente lineares, com maior grau de pureza, com um melhor controle de massa molar e tamanho estrutural deste produto, que podem ser utilizados como matéria prima para produção de biolubrificantes, além de outros insumos como surfactantes, cosméticos, como percussores na indústria farmacêutica, dentre outras aplicações. Mais particularmente, a invenção refere-se ao processo de obtenção do produto, sendo uma técnica mais otimizada e que ocorre em condições mais amenas do que ao processos quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um para obtenção de poligliceróis lineares.

[002]. Este processo inventivo ocorre a partir da polimerização de um 3-halogenopropan-1,2-diol (3-MHPD) na presença de um sal de caráter básico (como carbonatos e acetatos de metais alcalinos) ou um hidróxido, sob temperaturas menores, entre 150 e 180°C, do que as tipicamente utilizadas para condensação partindo do glicerol, entre 220 e 240°C. Mais especificamente, a invenção partiu de um material que pode ser obtido da modificação química do glicerol, que é um coproduto da produção de biodiesel, fazendo uso de um halogenopropanol como uma alternativa promissora no meio reacional.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO E ESTADO DA TÉCNICA

[003]. O biodiesel é um biocombustível obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais e que desempenha um importante papel na matriz energética brasileira, de modo que a produção desse biocombustível no país alcançou 6,4

milhões de m³ em 2020, e 3,9 milhões m³ até julho de 2021 com 50 plantas instaladas em território nacional. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEL - ANP. “Painel Dinâmico Produtores de Biodiesel”. Retrieved 06/09/2021).

[004]. Dentro desse cenário é fundamental utilizar e agregar valor ao coproduto do biodiesel, a glicerina (Nda-umar, U. I., I.Ramli, et al. “Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals.” Catalysis **9**:1-47, 2018). As modificações no glicerol permitem obter diversos produtos com uso nas indústrias de cosméticos, alimentos, polímeros, energia, química fina e muitas outras áreas (Varma, R. S. and C.Len. “Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances.” Green and Sustainable Chemistry **15**:83-90, 2018).

[005]. Uma das tecnologias promissoras para a utilização do glicerol é a sua esterificação catalítica para a produção de poligliceróis, pela excelente conversão de glicerol e pela obtenção de melhores rendimentos do produto (Chong, C. C., A. Aqsha, et al. “A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol.” Environmental Technology & Innovation **19**: 100859, 2020). O poliglicerol pode ser entendido como uma mistura de oligômeros de diferentes tamanhos de cadeia e geometrias (lineares, ramificados e cíclicos), sendo oligômeros os de cadeias menores e lineares (Martin, A. and M. Richter. “Oligomerization of glycerol – a critical review.” European Journal of Lipid Science and Technology **113**: 100-117, 2011). Esses compostos consistem em polióis-poliéteres, que podem ser obtidos em diferentes massas molares e geometrias, o que permite o estudo da relação entre suas estruturas químicas e suas propriedades.

[006]. No documento da patente **0904766** relata o processo de produção de poligliceróis com a utilização de catalisadores de alumínio, sob vácuo, e agente de

clareamento, como facilitadores na liberação de água para a obtenção do poliglicerol. Resultando em um processo com alta eficiência, alta economicidade e a obtenção de um produto claro ou incolor.

[007]. São conhecidos também os poligliceróis hiper-ramificados, que consistem em grandes cadeias hidrocarbônicas hidroxiladas ramificadas, encontrando uso na indústria farmacêutica em sistemas de *drug delivery*, ou seja, transporte de medicamentos pelo corpo às vezes na forma de nanopartículas (Behr, A., J. Eilting, et al. "Improve utilisation on frenewable resources: New important derivatives of glycerol." Green Chemistry **10**: 13-30, 2008).

[008]. No documento da patente **US4960953A** alguns estudos estão relacionados à criação de processos de síntese de poligliceróis, que geram um baixo teor de componentes cíclicos. O que fornece para este um processo de produção de poligliceróis em que não é necessário isolar os componentes intermediários. No qual, por razões de sustentabilidade ambiental, é possível evitar o processamento de tratamento dos produtos finais com solventes.

DESCRIÇÃO DA ABORDAGEM DO PROBLEMA TÉCNICO

[009]. O método clássico de polimerização, ou condensação, do glicerol pode ser classificado de acordo com o meio catalítico usado: catálise básica homogênea ou heterogênea e catálise ácida homogênea ou heterogênea, sendo que o mecanismo da eterificação difere entre as catálises ácida e básica (Ionescu, M. and Z. S. Petrovic. "On the Mechanism of Base-Catalyzed Glycerol Polymerization and Copolymerization". European Journal of Lipid Science and Technology **120**:1800004, 2018).

[010]. A condensação do glicerol pode se dar por três caminhos na catálise ácida, todos causados pela protonação das hidroxilas primárias, gerando um bom grupo de saída. O primeiro deles consiste numa substituição nucleofílica do tipo

S_N1 , no qual o grupo H_2O abandona a molécula de glicerol, formando um carbocátion que é então atacado pelo par de elétrons de livres do oxigênio de outra molécula de glicerol, formando o éter (Varma, R. S. and C.Len. "Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances." Green and Sustainable Chemistry **15**:83-9, 2018). O segundo caminho é a substituição do tipo S_N2 , na qual o ataque do par de elétrons ocorre com a ligação ainda intacta entre o átomo de carbono e a espécie H_2O . O terceiro caminho ocorre em maiores temperaturas, através de uma reação S_N2 intramolecular, ocorrendo formação do glicidol, um epóxido bastante reativo, o anel epóxido é aberto ao reagir com uma molécula de glicerol, a abertura do anel ocorre preferencialmente no carbono mais substituído, formando um éter de carbono terciário (Salehpour, S. and M. A.Dubé. "Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol." Macromolecular Chemistry and Physics **212**:1284-1293, 2011).

[011]. Independente da catálise utilizada na síntese do poliglicerol, uma dificuldade intrínseca ao processo é o controle da massa molar dos produtos obtidos. Uma alternativa consiste no uso de catalisadores heterogêneos, como as zeólitas, para que, através da atuação de seus poros como sítios catalíticos, haja uma maior seletividade no tamanho dos poligliceróis sintetizados alimentícia (Martin, A. and M. Richter. "Oligomerization of glycerol – a critical review." European Journal of Lipid Science and Technology **113**: 100-117, 2011).

[012.] Muitas sínteses do poliglicerol são sugeridas para obter maior controle sobre a massa molar e sobre a geometria dos produtos obtidos, muitas dessas alternativas sem o uso do glicerol como reagente (Sutter, M., E. Da SILVA, et al. "Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies." Chemical Reviews, **115**: 8609-8651, 2015).

[013]. O documento da patente **US4960953A** descreve produções alternativas para a produção de poliglicerol podem ser citados métodos como o da

patente US 4.960.853, de 02/10/1990, intitulada "PROCESS FOR PREPARING POLYGLYCEROLS". Consistindo na reação do glicerol ou de poligliceróis com epícloridrina em elevadas temperaturas, com posterior adição de uma base.

[014]. Outra técnica alternativa é relatada na patente **US 2.520.670**, a invenção mencionada relata um processo de preparação de poligliceróis em menores temperaturas de reação do que os métodos anteriores, reagindo o glicerol com um agente eterificante composto por um monohalopronanodiol e glicidol. Concebendo assim meios de preparação de poligliceróis que sejam isentos das desvantagens decorrentes do processo de polimerização a alta temperatura. Pois os produtos obtidos da polimerização do glicerol em altas temperaturas resultam em uma mistura de vários polímeros de glicerol contaminados com vários subprodutos da reação, como a acroleína.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[015]. Visando um maior controle da massa molar na obtenção de poligliceróis predominantemente lineares e condições de processo em temperaturas mais brandas (evitando assim formação de subprodutos tóxicos), os requerentes desenvolveram um processo baseado no princípio da síntese de Williamson, uma eterificação que ocorre a partir de um haleto orgânico e de um alcóxido. O 3-cloropropan-1,2-diol, um halogenopropanol, pode reagir com álcoois, como o 1-butanol, para formar éteres em condições semelhantes a da síntese de Williamson (Sutter, M., E. Da SILVA, et al. "Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies." Chemical Reviews, **115**: 8609-8651, 2015).

[016]. Os requerentes investigaram um processo em condições reacionais semelhantes, para ser usado na polimerização de um 3-halogenopropan-1,2-dióis (3-MHPDs), com o objetivo de produzir os poligliceróis predominantemente lineares.

[017]. O processo desenvolvido pelos requerentes pode produzir poligliceróis lineares com maior grau de pureza, mais difíceis de serem obtidos por outros processos já existentes (Martin, A. and M. Richter. "Oligomerization of glycerol – a critical review." European Journal of Lipid Science and Technology **113**: 100-117, 2011). Com potencial aplicação para produção de biolubrificantes ou emulsificantes após reações de esterificação ou transesterificação dos mesmos.

[018]. O processo desenvolvido também utiliza condições mais brandas de temperatura, entre 150 e 180°C, resultando em menos subprodutos, tais como a acroleína, quando comparada a outros processos existentes, que ocorrem em temperaturas acima de 220°C (Salehpour, S. and M. A. Dubé. "Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol." Macromolecular Chemistry and Physics **212**:1284-1293, 2011). Além disso utiliza, além do glicerol, um halogenopropanol, como um cloropropanol, que pode ser obtido também a partir de glicerol, por meio de métodos já patenteados apresentados na patente **2009151175**, consistindo assim como uma opção para valorização da glicerina, coproduto do biodiesel. Os requerentes estabeleceram as condições destas sínteses, sendo ambas realizadas em três etapas, e o método para purificação dos produtos obtidos.

[019]. A presente patente trata-se de um processo de obtenção de poligliceróis majoritariamente lineares partindo de um halogenopropanol, pela polimerização de um 3-halogenopropan-1,2-diol (3-MHPD). Utilizando aqui, como exemplo não limitante, o 3-cloropropan-1,2-diol com, como exemplo não limitante, o carbonato de potássio, 1:2 de 3-cloropropan-1,2-diol:K₂CO₃ para neutralizar o ácido halogenídrico (neste exemplo, não limitante, o ácido clorídrico) produzido durante a polimerização. Esta síntese é realizada em 3 etapas: a primeira etapa, para a inicialização das cadeias poliméricas, é feita em atmosfera inerte (gás

nitrogênio, N_2 (g), por exemplo) e, preferencialmente, com aparelhagem de destilação acoplada para retirada de água que possa estar nos produtos. Ocorre num intervalo de tempo que pode variar de 0,1 a 12 h, sendo preferível entre 1 e 6 h, e sendo ainda mais preferível entre 2 e 4 h; sob temperatura que pode variar num intervalo entre 130 e 180°C, sendo preferível o intervalo de 140 e 160°C, sendo ainda mais preferível a temperatura entre 145 e 155°C. A segunda etapa, para crescimento das cadeias, é feita em atmosfera inerte, ocorre num intervalo de tempo que pode variar de 0,1 a 12 h, sendo preferível entre 1 e 10 h, e sendo ainda mais preferível entre 2 e 8 h; sob temperatura que pode variar num intervalo entre 170 e 200°C, sendo ainda mais preferível a temperatura entre 180 e 190°C. A terceira e última etapa, visando a retirada de produtos de menor massa molar e de reagentes que não reagiram, é feita, necessariamente, com uma aparelhagem de destilação acoplada, sob vácuo, podendo este ser de 750 mmHg a 300 mmHg, sendo preferencialmente mantido entre 720 mmHg e 400 mmHg, e sendo ainda mais preferível entre 700 e 660 mmHg; ocorre num intervalo de tempo entre 0,1 e 6h, sendo mais preferível entre 1 e 4h, e sendo ainda mais preferível entre 1 e 2h; sob temperatura que pode variar num intervalo entre 170 e 200°C, sendo ainda mais preferível a temperatura entre 180 e 190°C.

[020]. Ao final do tempo do processo descrito nesta invenção, o produto é separado solubilizando-o, como exemplo não limitante, em etanol ou metanol, e filtrado. Então é purificado sendo mantido, ainda em solução e preferencialmente sob refrigeração, em temperatura entre -10 e 25°C, sendo preferível entre 0 e 20°C, sendo ainda mais preferível entre 5 e 10°C; por cerca de 6 a 48h, sendo preferível entre 8 e 24h, sendo ainda mais preferível entre 10 e 12h, para precipitação de impurezas (sal formado na reação); e é filtrado novamente. O processo de purificação pode ser repetido de 2 a 3 vezes. O solvente é então retirado por algum processo, tal como a rotaevaporação.

[021]. O rendimento da presente invenção alcançado no processo para obtenção do produto indicado é alto, obtendo rendimentos entre 89% a 92% em suas reproduções.

[022]. A Figura 1 apresenta o espectro por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H (solubilizada em metanol deuterado) obtido para a análise e caracterização de um poliglicerol linear obtido a partir de um monohalopronanol. Percebe-se que os sinais dos prótons metilênicos e metinos do poliéter apareceram entre $\delta = 3,5$ e $3,9$ ppm. O sinal dos prótons das hidroxilas é observado em torno de $\delta = 4,7$ ppm, como um sinal limpo e intenso, que são sinais característicos de um polímero linear.

[023]. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho para a análise e caracterização de um poliglicerol linear obtido a partir de um monohalopronanol; a banda observada no infravermelho em número de onda $3400\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ (a) é muito intensa no espectro, devido aos grupos hidroxila presentes na estrutura química do poliglicerol. Outra banda de interesse é a da região $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (b), relativa às vibrações do grupo éter da amostra.

REIVINDICAÇÕES

- 1. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLICERÓIS LINEARES PARTINDO DE UM 3-HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHDP) PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES**, caracterizado pela polimerização do 3-halogenopropan-1,2-diol (3-MHDP) na presença de um sal, como carbonatos e acetatos ou hidróxido no meio reacional, que tenha como função neutralizar o ácido halogenídrico formado na reação, em que o processo é dividido em três etapas: a primeira e a segunda etapas realizadas em atmosfera inerte e a terceira realizada sob pressão reduzida.
- 2. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLICERÓIS LINEARES PARTINDO DE UM 3-HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHDP) PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES**, conforme a reivindicação 1, caracterizado em uma primeira etapa do processo ser conduzida sob atmosfera inerte em um intervalo de tempo que pode variar de 0,1 a 12h e em um intervalo de temperatura que pode variar entre 130°C e 180°C.
- 3. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLICERÓIS LINEARES PARTINDO DE UM 3-HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHDP) PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES**, conforme a reivindicação 1, caracterizado em uma segunda etapa do processo ser conduzida sob atmosfera inerte em um intervalo de tempo que pode variar de 0,1 a 12h e em um intervalo de temperatura que pode variar entre 170°C e 200°C.
- 4. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIGLICERÓIS LINEARES PARTINDO DE UM 3-HALOGENOPROPAN-1,2-DIOL (3-MHDP) PARA A PRODUÇÃO DE**

BIOLUBRIFICANTES, conforme a reivindicação 1, caracterizado em uma terceira etapa do processo ser conduzida sob pressão reduzida, entre 750 e 350 mmHg, em um intervalo de tempo que pode variar de 0,1 a 6h e em um intervalo de temperatura que pode variar entre 170°C e 240°C.

FIGURAS

FIGURA 1

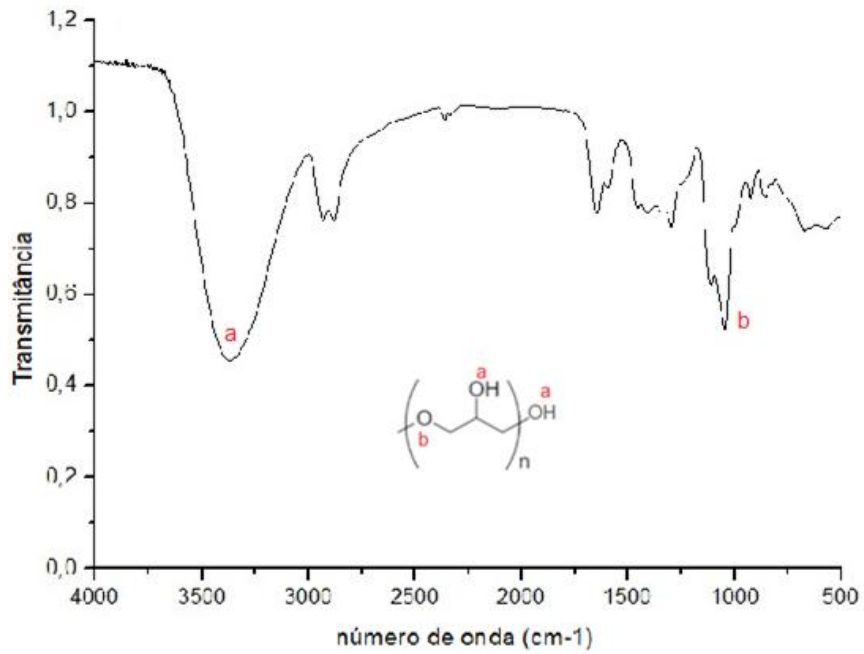


FIGURA 2

