



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

(11) PI 0602925-6 B1

(22) Data do Depósito: 28/06/2006

(45) Data de Concessão: 13/12/2016



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES

(51) Int.Cl.: C11C 3/02; C07D 301/12

(73) Titular(es): TERESA CRISTINA DA CAMARA LEAL DE CARVALHO. REGINA MARIA PINTO CÉSAR

(72) Inventor(es): TERESA CRISTINA DA CAMARA LEAL DE CARVALHO; REGINA MARIA PINTO CESAR

“PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES”.

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] Trata a presente invenção de processo para a preparação de ésteres graxos vegetais epoxidados aplicados na produção de plastificantes para PVC, tintas, adesivos e borrachas, em intermediários químicos utilizados nas indústrias de poliuretano e, também, como dispersantes de pigmentos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] Processos para a preparação de ésteres graxos são conhecidos pela ciência. Epoxidação de óleos vegetais e de ésteres graxos também são conhecidas pela ciência. De uma forma geral, os ésteres graxos são usados como intermediários em diversos processos químicos, como matérias-primas em várias atividades industriais e, quando epoxidados, além de intermediários químicos alguns deles tem, também, aplicação como plastificantes.

[3] Os plastificantes são substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou Tg) ou diminuir seu módulo de elasticidade.

[4] Os plastificantes comerciais são, de modo geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. Em sua grande maioria, são ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos. Quanto à estrutura química, podem ser classificados como:

[5] - Monoméricos - Esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com peso molecular até 500 g/mol;

[6] - Poliméricos - Os mais utilizados são os poliésteres; entretanto, são também assim classificados alguns ésteres complexos e alguns óleos epoxidados, macromoléculas que não possuem uma unidade de repetição definida. São ainda utilizados em algumas aplicações de elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR),

copolímeros de EVA com alto teor de acetato de vinila (acima de 50%) e poliuretanos termoplásticos (TPU's), os quais oferecem flexibilidade ao PVC, aliada a características como elevada resistência química e à abrasão, bem como a baixa volatilidade.

[7] A característica considerada mais importante nos plastificantes é sua compatibilidade (miscibilidade) com o PVC. Por esse aspecto, classificam-se em dois tipos: os primários e os secundários. Os plastificantes primários possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo sua rápida gelificação. Não há necessidade de serem misturados com outros plastificantes e podem ser utilizados em grandes quantidades (geralmente acima de 150 per = 150 partes de plastificante por 100 partes de resinas) sem problemas de separação da resina de PVC. Os secundários possuem, em média, boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua gelificação. Geralmente, são utilizados em mistura com os plastificantes primários, visando a obtenção de propriedades específicas ou substituição de parte do plastificante primário, reduzindo o custo da formulação.

[8] Por outro lado, é de conhecimento que a epoxidação é uma reação de transferência de oxigênio, para a qual o peróxido de hidrogênio e seus derivados são muito adequados.

[9] Os produtos epoxidados são intermediários comerciais valiosos e versáteis devido à grande gama de reações que sofrem. A maioria das transformações ocorre com compostos de hidrogênio ativo como amônia, aminas, ácidos orgânicos, álcoois e compostos de enxofre.

[10] O único método direto amplamente adotado para epoxidação de óleos vegetais e seus ésteres é executado usando-se um perácido ou combinação de perácidos, tais como peróxido de hidrogênio ou um peróxido orgânico, por exemplo, ácido perfórmico, ou um peróxido norgânico tal como peróxido de sódio ou potássio. Peróxido de hidrogênio e/ou ácido perfórmico é o sistema preferido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[11] A presente invenção refere-se a diferentes ésteres vegetais epoxidados e a processos de sua preparação. Esses produtos podem ser usados como plastificantes para PVC, tintas, adesivos e borrachas, intermediários nas indústrias de poliuretano e

como dispersantes para pigmentos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[12] Para a descrição pormenorizada realizada a seguir, é necessário definir que os números que refletem quantidades de matérias-primas ou condições de reação devem ser entendidos como modificados através da expressão "aproximadamente". Da mesma forma a palavra *óleo*, grafada em itálico, significará um determinado tipo de óleo ou qualquer mistura de um ou mais óleos em quaisquer proporções.

[13] A realização do processo da invenção compreende as etapas de:

- A.1) Transesterificar o *óleo* vegetal para obtenção dos ésteres metílicos;
- A.2) Transesterificar o *óleo* vegetal para obtenção do ésteres etílicos;
- B.1) Transesterificar o éster metílico com o álcool monohídrico ou polihídrico para obtenção do correspondente monodi, tri ou tetraester ou suas misturas;
- B.2) Transesterificar o éster etílico com o álcool monohídrico ou polihídrico para obtenção do correspondente mono, di, tri ou tetraester ou suas misturas;
- C) Obter o éster graxo a partir de seu ácido graxo, obtido a partir de óleo ou sua borra, ou mistura de diferentes tipos de ácidos graxos em diferentes proporções, em reação com álcoois mencionados em B;
- D) Epoxidar os ésteres então obtidos nas etapas A, B, C quer seja ele mono, di, tri ou tetra.

[14] Na Etapa A.1 e A2, os óleos vegetais, com cadeias de ácido graxo mono, di e tri insaturados, terá preferência tendo alto conteúdo de ácido oléico e/ou linoleico. Diversos óleos vegetais e suas diferentes misturas se enquadram nesta aplicação com preferência para o óleo de milho, amendoim, colza, soja, girassol e algodão, entre outros.

[15] Como já mencionado anteriormente o óleo poderá ser qualquer um dos óleos acima ou outros que apresente aquelas características ou a mistura de quaisquer dois ou mais deles em quaisquer proporções.

[16] As cadeias de ácido graxo preferivelmente contem de 8 a 24 átomos de carbono, preferência maior para 12 a 18 átomos de carbono.

[17] A etapa A.1 é executada reagindo-se o óleo com o metanol em presença de

catalisador básico, preferencialmente o metilato de sódio quando se tratar de catálise homogênea. Diversos tipos de zeolitos podem ser usados quando se trabalhar com catálise heterogênea. Podemos também utilizar uma rota enzimática para a obtenção do éster metílico.

[18] A glicerina é obtida como sub-produto e deve ser separada do processo. Esta separação pode ser efetuada por lavagem ou centrifugação. Esse processo, chamado de Etapa A.1, pode ser contínuo ou em batelada. A temperatura de reação da Etapa A.1 pode variar de 40 a 100° C ocorrendo, preferencialmente, entre 65° e 85°C.

[19] A etapa A.2 é executada reagindo-se o óleo com o etanol em presença de catalisador básico, preferencialmente o etilato de potássio quando se tratar de catálise homogênea. Diversos tipos de zeolitos podem ser usados quando se trabalhar com catálise heterogênea. Pode-se também utilizar uma rota enzimática para a obtenção do éster etílico. A temperatura de reação da Etapa A.2 pode variar de 40° a 100°C ocorrendo, preferencialmente, entre 75° e 95°C.

[20] A glicerina é obtida como sub-produto e deve ser separada do processo. Esta separação pode ser efetuada por lavagem ou centrifugação. Esse processo, chamado de Etapa A.2, pode ser contínuo ou em batelada.

[21] Comparada com a produção do éster metílico a produção de éster etílico é mais demorada e apresenta uma maior dificuldade na separação da glicerina.

[22] Na Etapa B.1 o éster metílico obtido na etapa A.1 irá sofrer uma transesterificação através da sua reação com um álcool monohídrico ou polihídrico obtendo-se, então, o correspondente mono, di, tri ou poliéster. Alguns exemplos de álcoois monohídricos podem ser citados, sendo eles:

- a) propanol e isopropanol ;
- b) butanol , sec-butanol e isobutanol ;
- c) pentanol e isopentanol ;
- d) 2 etil hexanol ;
- e) nonanol e isononanol ;
- f) álcool benzílico;
- g) ciclohexanol;

h) quaisquer outros álcoois com uma hidroxila.

[23] Podem ser citados, como exemplo de álcoois polihídricos, aqui incluídos todos os com mais de duas hidroxilas, os seguintes:

- a) mono, di e tri etilenoglicóis, além dos polietilenoglicóis;
- b) propilenoglicol, dipropilenoglicol, além dos polipropilenos glicóis;
- c) MPDiol;
- d) glicerina;
- e) sorbitol;
- f) trimetilol propano;
- g) neo pentil glicol;
- h) pentaeritritol;
- i) quaisquer outros álcoois di, tri ou polihídricos.

[24] A quantidade utilizada de álcool varia em função do tipo empregado no processo, podendo situar-se dentro da quantidade estequiométrica até 200% desta, com maior frequência de 20% - 50% de excesso. A temperatura de reação da Etapa B.1 pode variar de 80° a 180°C dependendo do álcool empregado mas, preferencialmente, entre 120° a 150°C. A reação se completa quando todo o metanol é deslocado pelo novo álcool. O catalisador, de natureza ácida, preferencialmente o ácido metano sulfônico, não varia em função do álcool empregado. Para álcoois com ponto de ebulição superiores a 170 – 180°C podemos utilizar os titanatos como catalisadores.

[25] Na Etapa B.2 o éster etílico obtido na etapa A.2 irá sofrer uma transesterificação através da sua reação com um álcool monohídrico ou polihídrico obtendo-se, então, o correspondente mono, di, tri ou poliéster. Como exemplo de álcoois monohídricos, podem ser citados os seguintes:

- a) propanol e isopropanol;
- b) butanol, sec-butanol e isobutanol;
- c) pentanol e isopentanol;
- d) 2 etil hexanol;
- e) nonanol e isononanol;
- f) álcool benzílico;

- g) ciclohexanol;
- h) quaisquer outros álcoois com uma hidroxila.

[26] Podem ser citados como exemplo de álcoois polihídricos, aqui incluídos todos os com mais de duas hidroxilas, os seguintes:

- a) mono, di e tri etilenoglicóis, além dos polietilenoglicóis;
- b) propilenoglicol, dipropilenoglicol, além dos polipropilenos glicóis;
- c) MPDiol;
- d) glicerina;
- e) sorbitol;
- f) trimetilol propano;
- g) neo pentil glicol;
- h) pentaeritritol;
- i) quaisquer outros álcoois di, tri ou polihídricos.

[27] A quantidade utilizada de álcool varia em função do tipo empregado no processo, podendo situar-se dentro da quantidade estequiométrica até 200 % desta, com maior frequência de 20% - 50% de excesso. A temperatura de reação da Etapa B.2 pode variar de 90° a 200°C dependendo do álcool empregado mas, preferencialmente, entre 120° e 150° C.

[28] A reação se completa quando todo o etanol é deslocado pelo novo álcool. O catalisador, de natureza ácida, preferencialmente o ácido metano sulfônico, não varia em função do álcool empregado. Para álcoois com ponto de ebulição superiores a 170° - 180° C pode-se utilizar os titanatos como catalisadores.

[29] A mesma possibilidade existente na mistura de diversos óleos se repete aqui com a possibilidade de misturarmos ésteres de diferentes álcoois (dois ou mais) em quaisquer proporções.

[30] Também é possível empregar no processo em questão, óleos vegetais já utilizados, os chamados óleos recuperados, devendo ser mantidas as demais condições descritas acima. Tal alternativa é válida tanto para a produção do éster metílico como do éster etílico.

[31] A Etapa C é efetuada quando a obtenção dos ésteres ocorre a partir dos seus

respectivos ácidos graxos. A Etapa C é realizada reagindo-se o ácido graxo de quaisquer um dos óleos, conforme descrito anteriormente, com qualquer um dos álcoois monohídricos ou polihídricos mencionados a seguir.

[32] No caso de álcoois monohídricos podem ser citados os seguintes:

- a) metanol;
- b) etanol;
- c) propanol e isopropanol;
- d) butanol, sec-butanol e isobutanol;
- e) pentanol e isopentanol;
- f) 2 etil hexanol;
- g) álcool benzílico;
- h) nonanol e isononanol;
- i) ciclohexanol;
- j) quaisquer outros álcoois com uma hidroxila

[33] Vale, entretanto, observar que, no caso dos álcoois metílico e etílico, esta rota não é recomendada, porém pode ser possível. Podem ser citados, como exemplo de álcoois polihídricos, aqui incluídos todos os com mais de duas hidroxilas, os seguintes:

- a) mono, di e tri etilenoglicóis, além dos polietilenoglicóis;
- b) propilenoglicol, dipropilenoglicol, além dos polipropilenos glicóis;
- c) MPDiol;
- d) glicerina;
- e) sorbitol;
- f) trimetilol propano;
- g) neo pentil glicol;
- h) pentaeritritol;
- i) quaisquer outros álcoois di, tri ou polihídricos.

[34] É importante destacar que tanto a mistura de ésteres produzidos a partir de quaisquer ácidos graxos em quaisquer proporções com um determinado álcool, ou mesmo variando o tipo ou misturando em diversas proporções quaisquer álcoois, pode resultar no éster graxo desejado.

[35] Chamando o ácido graxo ou suas misturas de ácido graxo e os álcoois, tanto mono como polihídricos, são descritas, a seguir, as condições para a reação.

- I) Carrega-se o reator com o ácido graxo, previamente fundido se for o caso;
- II) Sob agitação, adiciona-se o álcool;
- III) Faz-se, então, vácuo para a completa eliminação de ar;
- IV) Quebra-se o vácuo com nitrogênio que será borbulhado durante toda a reação;
- V) As quantidades de ácido e álcool são definidas pela estequiometria e trabalhando-se com um excesso desse último que varia de 20% a 100%, dependendo do tipo de álcool;
- VI) O processo é executado sob refluxo do álcool a uma temperatura que varia de 80 a 250°C, dependendo do tipo de álcool; diversos tipos de catalisadores podem ser empregados com destaque para os titanatos, preferidos quando o processo pode ser desenvolvido a alta temperatura, e o ácido paratolueno sulfônico;
- VII) A reação tem a duração de 03 a 18 horas, ocorrendo mais frequentemente de 04 a 08 horas;
- VIII) Após decorrido 70% do tempo previsto para a reação inicia-se o controle da acidez, com amostragem a cada 30 minutos; com acidez menor do que 3 corta-se o refluxo destilando-se o álcool restante;
- IX) Concluída a destilação do álcool inicia-se o resfriamento;
- X) Com a temperatura na faixa de 60 – 80°C lava-se o éster formado para remoção do catalisador até que a água de lavagem se apresente neutra ou levemente ácida. Está concluída a produção do éster graxo.

[36] A etapa D, epoxidação, é efetuada utilizando-se um perácido ou combinação de perácidos, tais como peróxido de hidrogênio, por exemplo, ácido perbórico, ou um peróxido inorgânico tal como peróxido de sódio ou potássio. Peróxido de hidrogênio e/ou ácido perbórico é o preferido. A temperatura de reação da etapa D pode variar de 30 a 90° C, preferencialmente entre 55 e 70° C.

[37] Os ésteres reagem até que grupos epóxi ocupem todas as cadeias insaturadas existentes na molécula. Preferencialmente o conteúdo de oxirano deve estar na faixa de 3,5 a 7,0 (teor de epóxi), com um índice de iodo inferior a 9 e, preferencialmente, menor do que 5.

[38] Quando o peróxido de hidrogênio é usado nesta etapa D, uma solução aquosa de H_2O_2 , entre 50% a 70%, tem preferência.

[39] Da mesma forma, esta etapa deve ser executada na presença de ácido fórmico e ácido fosfórico, em adição ao peróxido de hidrogênio.

[40] Superadas as etapas A a D, obtêm-se os diversos ésteres graxos epoxidados, cuja variação entre si é determinada pelo tipo de óleo ou óleos e dos mono, di, tri ou tetra álcoois empregados na produção dos referidos ésteres graxos, em quaisquer das etapas A1, A2, B1, B2 e C acima, obtendo-se por fim o plastificante a ser empregado em produtos de PVC, outras resinas termoplásticas e afins.

[41] É importante entender que a presente invenção não limita sua aplicação aos detalhes e etapas aqui descritos. A Requerente é capaz de aplicar outras modalidades e ser praticada ou executada em uma variedade de modos, ficando entendido que a terminologia empregada tem a finalidade de descrição e não de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, processo do tipo utilizado na obtenção de compostos que são resultado da reação de óleos vegetais epoxidados com hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, etc. a serem usados como intermediários nas indústrias de poliuretano e como dispersantes de pigmentos; e onde o processo é do tipo que compreende as etapas de:

A.1) Transesterificar o óleo vegetal para obtenção dos ésteres metílicos;

A.2) Transesterificar o óleo vegetal para obtenção dos ésteres etílicos;

B.1) Transesterificar o ester metílico com o álcool monohídrico ou polihídrico para obtenção do correspondente mono, di, tri ou tetraester ou suas misturas;

B.2) Transesterificar o éster etílico com o álcool monohídrico ou polihídrico para obtenção do correspondente mono, di, tri ou tetraester ou suas misturas;

C) Obter o éster graxo a partir de seu ácido graxo, obtido a partir do óleo ou sua borra, ou mistura de diferentes tipos de ácidos graxos em diferentes proporções, em reação com álcoois mencionados em B;

D) Epoxidar os ésteres então obtidos em quaisquer das etapas acima (A, B, C) sejam eles mono, di, tri ou tetra; na Etapa A1 e A.2 o óleo vegetal, com cadeias de ácido graxo mono, di e tri insaturados, terá preferência tendo alto conteúdo de ácido oléico e/ou linoleico; caracterizado por:

a temperatura de reação da Etapa A.1 poder variar de 40 a 100 °C;

a temperatura de reação da Etapa A.2 poder variar de 40 a 100 °C;

a temperatura de reação da Etapa B.1 poder variar de 80 a 180 °C dependendo do álcool empregado;

na Etapa B.2 o éster etílico obtido na etapa A.2 sofre uma transesterificação através da sua reação com um álcool monohídrico ou polihídrico obtendo-se o correspondente mono, di, tri ou poliéster;

a temperatura de reação da Etapa B.2 poder variar de 90 a 200 °C dependendo do álcool empregado;

a Etapa C ser realizada reagindo-se o ácido graxo de quaisquer um dos óleos com

qualquer um dos álcoois monohídricos ou polihídricos;

a etapa D ser efetuada utilizando-se um perácido ou combinação de perácidos, tais como peróxido de hidrogênio, por exemplo, ácido perfórmico, ou um peróxido inorgânico tal como peróxido de sódio ou potássio, sendo que o peróxido de hidrogênio e/ou ácido perfórmico são os preferidos;

a temperatura de reação da etapa D poder variar de 30 a 90 °C;

a etapa D deve ser executada na presença de ácido fórmico e ácido fosfórico, em adição ao peróxido de hidrogênio.

2) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 1, numa opção preferencial, a temperatura de reação da Etapa A.1 caracterizado por ocorrer entre 65 e 85 °C.

3) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 1, numa opção preferencial, a temperatura de reação da Etapa A.2 caracterizado por ocorrer entre 75 e 95 °C.

4) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 1, numa opção preferencial, a temperatura de reação da Etapa B.1 e B.2 caracterizado por ocorrer entre 120 a 150 °C.

5) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 1, numa opção preferencial, a temperatura de reação da Etapa D caracterizado por ocorrer entre 55 a 70 °C.

6) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de diversos óleos vegetais se enquadrarem na aplicação do item "D" com preferência para o óleo de milho, amendoim, colza, soja, girassol e algodão, entre outros.

7) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E**

SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES", de acordo com reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato do óleo poder ser qualquer um dos óleos de milho, amendoim, colza, soja, girassol e algodão ou outros que apresentem aquelas características ou a mistura de qualquer dois ou mais deles em quaisquer proporções.

8) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7 caracterizado pelo fato das cadeias de ácido graxo preferivelmente conterem de 8 a 24 átomos de carbono.

9) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com a reivindicação 8, numa opção preferencial, caracterizado por ácido graxo conterem maior para 12 a 18 átomos de carbono.

10) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 12 e 15, caracterizado pela reação se completar quando todo o metanol for deslocado pelo novo álcool; o catalisador, de natureza ácida.

11) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com a reivindicação 12, numa opção preferencial, caracterizado por catalisador, de natureza ácida ser ácido metano sulfônico, não variar em função do álcool empregado.

12) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 15 e numa opção, caracterizado pelo fato de que para álcoois com ponto de ebulição superiores a 170 – 180 °C pode-se utilizar os titanatos como catalisadores.

13) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES",** de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da

quantidade utilizada de álcool variar em função do tipo empregado, podendo situar-se dentro da quantidade estequiométrica até 200%.

14) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 13, numa opção preferencial, caracterizado por quantidade estequiométrica com maior frequência de 20% - 50% de excesso.

15) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na Etapa D os ésteres reagem até que grupos epóxi ocupem todas as cadeias insaturadas existentes na molécula.

16) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 15, numa opção preferencial, caracterizado por conteúdo de oxirano deve estar na faixa de 3,5 a 7,0 (teor de epóxi), com um índice de iodo inferior a 9.

17) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicação 15, numa opção preferencial, caracterizado por índice de iodo menor do que 5.

18) **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS E SUA POSTERIOR EPOXIDAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE PLASTIFICANTES"**, de acordo com a reivindicações 15 a 17, numa opção preferencial, caracterizado por quando usado o peróxido de hidrogênio, uma solução aquosa de H_2O_2 , entre 50% a 70%.