

COPOLÍMEROS A BASE DE PROPIOLACTONA BETA QUE CONTIENEN CARBONO BIOGÉNICO, MÉTODOS PARA SU PRODUCCIÓN Y USOS DE LOS MISMOS

CAMPO

[0001] La presente descripción se refiere en general a materiales poliméricos y a la producción de polímeros derivados de beta-propiolactona que se produce a partir de fuentes de alimentación de óxido de etileno y monóxido de carbono renovables. Más específicamente, esta invención se refiere a copolímeros de propiolactona adecuados para su uso en aplicaciones termoplásticas, aplicaciones de barrera contra la humedad, aplicaciones de envasado, etc. y como precursores químicos junto con métodos para producir tales polímeros.

ANTECEDENTES

[0002] La poli (beta-propiolactona) es un poliéster alifático y puede ser completamente biodegradable en CO₂ y agua. La poli (beta-propiolactona) tiene aplicaciones potenciales en muchas áreas diferentes, incluidas las industrias médica, farmacéutica y de envasado debido a su biodegradabilidad. La presente invención se refiere a la producción de copolímeros a partir de beta-propiolactona y un co-monómero.

[0003] La polipropiolactona (PPL) es un polímero biodegradable que se puede usar en muchas aplicaciones, como fibras y películas. También se sabe que la PPL puede degradarse térmicamente a ácido acrílico de alta pureza, que tiene una gran demanda para la producción de polímeros superabsorbentes, coadyuvantes, dispersantes, floculantes y espesantes basados en ácido poliacrílico.

[0004] Los recientes avances en la carbonilación de epóxidos descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.852.865 y la eficiente polimerización por apertura de anillo de beta-propiolactona abrieron las rutas sintéticas eficientes a poli (beta-propiolactona) a partir de óxido de etileno y CO. Sin embargo, existen problemas prácticos que impiden que la poli (beta-lactona) altamente amorfa sea procesada industrialmente. La poli (beta-propiolactona) altamente amorfa ha sido casi imposible de producir a tasas de operación razonables debido a su bajo punto de fusión.

[0005] Existe la necesidad de proporcionar polímeros altamente biodegradables para productos que tengan una vida útil corta y, por lo tanto, necesiten una rápida asimilación en el medio ambiente. La producción de dichos polímeros a partir de fuentes renovables y fuentes recicladas reducirá aún más la huella de su entorno. Como tal, sigue existiendo la necesidad de métodos para producir un copolímero de beta-propiolactona, que tenga una capacidad de procesamiento y estabilidad térmica mejorados.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION.

[0006] La polimerización de poli-propiolactona (PPL) a partir de beta-propiolactona (bPL) es generalmente conocida, sin embargo, la presente invención se refiere a sistemas y métodos para incluir bPL obtenida de la carbonilación de óxido de etileno (OE) y, preferiblemente, monóxido de carbono (CO) de fuentes de biomasa en copolímeros a base de lactona. La bPL de origen renovable puede polimerizarse para producir homopolímeros de PPL y heteropolímeros de PPL y derivados de polímeros de PPL. Estos polímeros excepcionalmente sostenibles son altamente biodegradables y al mismo tiempo cumplen con los requisitos de rendimiento para los materiales demandados en muchas aplicaciones. Dichos polímeros derivados de bPL retienen la biodegradabilidad de los componentes de beta-propiolactona y proporcionan un beneficio ecológico para muchas aplicaciones que ahora utilizan polímeros con propiedades de biodegradación deficientes y un contenido de carbono de baja base biológica. La combinación de la fuente de los precursores de copolímero bPL de OE que contiene carbono de fuentes de biomasa y preferiblemente CO de fuentes de biomasa proporciona beneficios ambientales significativos y necesarios.

[0007] La capacidad de usar bPL derivada al menos en parte de OE y CO que contiene carbono renovable y reciclado aumenta el beneficio ambiental obtenido a partir de los polímeros de esta invención y los métodos de producción de esta invención.

[0008] La presente invención se refiere a la producción de copolímeros a partir de beta-propiolactona y un co-monómero en donde al menos la beta-propiolactona tiene un contenido biológico.

[0009] Algunos aspectos de esta invención proporcionan un copolímero bPL lineal producido a partir de una corriente de alimentación de bPL y un comonómero en donde la bPL se obtiene mediante la carbonilación de OE y CO y en la que al menos una parte del OE contiene carbono de fuentes de biomasa, también conocidas como carbono biogénico.

En los aspectos preferidos de esta invención, todo el OE se deriva de carbono biogénico. En aspectos altamente preferidos de esta invención, todos los OE y CO se derivan de carbono biogénico.

[0010] Ciertos aspectos de esta invención proporcionan un método para producir un copolímero bPL, que comprende combinar bPL y un iniciador en presencia de un catión metálico y un comonómero para producir el copolímero basado en bPL (en lo sucesivo, también denominado "copolímero") en donde la bPL se produce por la carbonilación de OE y CO provenientes al menos en parte de una o más materias primas renovables. En los aspectos preferidos de esta invención, toda la OE se deriva de fuentes renovables. En otros aspectos preferidos de esta invención, al menos una parte del CO se deriva de fuentes renovables. En aspectos altamente preferidos de esta invención, todos los OE y CO se derivan de fuentes renovables.

[0011] En una amplia forma de realización, el copolímero bPL se produce por polimerización de apertura de anillo de beta-propiolactona biogénica y un co-monómero. En una realización preferida, el co-monómero se selecciona del grupo que comprende lactonas y anhídridos.

[0012] En algunos aspectos, el co-monómero es una lactona que tiene un mayor número de átomos de carbono que bPL y se denomina en el presente documento como una lactona superior.

[0013] En algunos aspectos, el co-monómero es una beta-lactona que tiene un mayor número de átomos de carbono bPL y en el presente documento se denomina como beta-lactona superior.

[0014] En aspectos adicionales, las beta-lactonas superiores adecuadas para la copolimerización incluyen beta-butirolactona, beta-valerolactona, beta-heptanolactona, beta-tridecanolactona, cis-3,4-dimetiloxetan-2-ona, 4- (butoximetil)-2-oxetanona, 4-[[[(1,1-dimetiletil)dimetilsilil]oxi]metil]-2-oxetanona, 4-[(2-propen-1-iloxi)metil]-2-oxetanona, 4-[(benzoiloxi)metil]-2-oxetanona.

[0015] En algunos aspectos de esta invención, el co-monómero es un anhídrido cíclico. En aspectos preferidos, los anhídridos cíclicos incluyen anhídrido succínico y anhídrido maleico.

[0016] En algunas realizaciones, la copolimerización de beta-lactonas y anhídrido cíclico se realiza en presencia de catalizador de polimerización. El catalizador de polimerización inicia la polimerización por apertura de anillo de beta-lactonas o anhídridos cíclicos para producir copolímeros. Se puede usar una amplia gama de catalizadores de polimerización para el inicio de la polimerización por apertura de anillo.

[0017] En otro aspecto, esta invención es un poliéster lineal que comprende un copolímero basado en bPL que tiene cadenas lineales de unidades $(O(CH_2)_2CO)_x$ repetidas que contienen átomos de carbono y oxígeno proporcionadas por una alimentación de bPL producida a partir de la carbonilación de OE que contiene átomos de carbono y oxígeno que se originan de una fuente renovable. En donde X es una unidad de comonomero del párrafo 0014 y/o 0015. En otra variación de la invención, la fuente de carbono es CO que contiene átomos de carbono y oxígeno que se originan de una fuente renovable. En otra variación de la invención, todos los átomos en OE se derivan de una fuente renovable. En otra variación de la invención, todos los átomos en el OE y el CO se originan de una fuente renovable. En ciertas variaciones, las cadenas de polímero tienen grupos extremos opuestos de iniciador y un catión. En otras variaciones, el iniciador comprende un nucleófilo aniónico.

[0018] En las aplicaciones preferidas de esta invención, los copolímeros descritos en el presente documento pueden ser adecuados para uso como termoplásticos. Se sabe que los polímeros de PPL tienen puntos de fusión relativamente bajos. El punto de fusión de los termoplásticos obtenidos por esta invención se puede ajustar mediante la selección del comonomero. Por lo tanto, los termoplásticos de esta invención pueden usarse como fibra, películas y componentes estructurales.

[0019] Los componentes estructurales que pueden formarse usando los copolímeros de esta invención incluyen cualquier artículo que requiera rigidez o capacidad de carga. Los ejemplos de componentes estructurales incluyen artículos para el hogar, muebles, componentes de construcción, esculturas y ensamblajes de maquinaria. Para la aplicación como componentes estructurales, el copolímero de esta invención y los comonomeros se seleccionarán para proporcionar al copolímero una temperatura de fusión relativamente alta.

[0020] La aplicación de fibras y películas para los copolímeros de esta invención también puede incluir un amplio resumen de productos. Dichos productos pueden incluir empaques biodegradables y barreras de humedad biodegradables para multicapas que comprenden un componente de pañales, productos de incontinencia para adultos o productos de higiene femenina. En estas aplicaciones, los comonomers se seleccionarán típicamente para dar al copolímero una temperatura de fusión relativamente baja.

[0021] En aplicaciones preferidas de esta invención, los copolímeros descritos en el presente documento pueden ser adecuados para uso como termoplásticos que tienen bajas temperaturas de fusión. Tales termoplásticos pueden tener uso como materiales de moldeo.

[0022] En otra realización, esta invención es un método para producir un copolímero bPL. Así, en diversos aspectos, se proporcionan sistemas de producción/procesos de producción para producir el copolímero bPL.

[0023] Por consiguiente, en un aspecto, la invención es un método para producir un copolímero bPL que tiene un contenido de carbono renovable. En este aspecto, un componente de alimentación es un monómero bPL derivado que tiene un contenido de carbono biogénico. Otro componente de alimentación es un comonómero. El método combina el monómero y el comonómero con el catalizador de polimerización en una zona de reacción de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero basado en bPL que se recupera como al menos parte de una corriente de producto. Preferiblemente, al menos una porción del componente de alimentación del monómero bPL comprende bPL producida por la carbonilación de óxido de etileno con un contenido biológico de al menos 10% con monóxido de carbono que opcionalmente tiene un contenido biológico de al menos 10% y un comonómero derivado de una lactona distinta de la beta-propiolactona.

[0024] En otro aspecto, el método de esta invención combina el monómero bPL, el comonómero y el catalizador o iniciador de polimerización opcional para producir el copolímero basado en bPL. Esto se puede hacer en uno o más reactores en serie.

[0025] En otro aspecto, método de esta invención, una corriente de producto que contiene el copolímero basado en bPL incluye al menos uno del monómero bPL, el comonómero y el catalizador de polimerización se recuperan de la zona de reacción de polimerización. En este aspecto, al menos una porción del copolímero basado en bPL se separa de cualquier

monómero bPL, se recupera el comonómero y/o el catalizador de polimerización y un copolímero basado en bPL purificado que tiene un contenido de bPL mayor que el de la corriente de producto bPL. En una forma preferida de este aspecto, al menos una porción de cualquier monómero bPL, el comonómero y/o el catalizador de polimerización separado de la corriente de producto se recicla a la zona de reacción de polimerización.

[0026] En un aspecto adicional, la zona de polimerización incluye múltiples reactores de polimerización y uno o más flujos de productos intermedios que comprenden el polímero basado en bPL, el monómero bPL, el comonómero y el catalizador de polimerización pasan de un reactor de polimerización a otro reactor de polimerización. Los reactores de polimerización en este aspecto tienen una o más entradas y una o más salidas y uno o más conductos de transferencia para transferir la corriente de producto intermedio entre los reactores de polimerización.

[0027] En otro aspecto, la invención es un proceso para producir un copolímero basado en bPL sostenible que comprende monómeros de beta-priolactona y monómeros de lactona superior que comienza con la producción de los monómeros de bPL que tienen un contenido biológico adecuado. El proceso comienza con la combinación de OE con un contenido biológico, CO preferiblemente con contenido biológico, catalizador de carbonilación y solvente en una zona de reacción de carbonilación en condiciones de carbonilación; produciendo bPL; y recuperando al menos una parte de la bPL como un flujo de salida de bPL. Al menos una parte de la corriente de salida de bPL pasa a una zona de purificación de bPL que produce una corriente de reciclaje que comprende al menos uno de OE, CO, catalizador de carbonilación y solvente y la corriente de salida de bPL; y, al menos una porción de la corriente de reciclaje de bPL se devuelve a la zona de reacción de carbonilación. Este aspecto combina componentes de alimentación que comprenden un iniciador de polimerización bPL y un donante de cationes, y al menos una porción de la corriente de salida de bPL y se pone en contacto con los componentes de alimentación en un reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero basado en bPL. Al menos una porción del copolímero basado en bPL se recupera como un Este aspecto combina componentes de alimentación que comprenden un iniciador de polimerización bPL y un donante de catión, y al menos una porción de la corriente de salida de bPL y se pone en contacto con los componentes de alimentación en un reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un

copolímero basado en bPL. Al menos una porción del copolímero basado en bPL se recupera como una corriente de salida de copolímero bPL.

[0028] La presente solicitud se puede entender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0029] La siguiente descripción expone métodos, parámetros y similares a modo de ejemplo. Sin embargo, debe reconocerse que dicha descripción no pretende ser una limitación del alcance de la presente divulgación, sino que se proporciona en su lugar como una descripción de aspectos ejemplares.

Definiciones

[0030] Los términos contenido biológico y contenido de base biológica significan carbono biogénico también conocido como carbono derivado de biomasa.

[0031] En algunas variaciones, el contenido biológico (también denominado "contenido de base biológica") se puede determinar según lo siguiente:

[0032] % De contenido biológico o contenido de base biológica =

[0033] $[\text{carbono Bio (orgánico)}] / [\text{carbono (orgánico)Total}] \times 100\%$,

[0034] Según lo determinado por la norma ASTM D6866 (Métodos de prueba estándar para determinar el contenido biológico (biogénico) de muestras sólidas, líquidas y gaseosas utilizando análisis de radiocarbono).

[0035] El contenido biológico de los polímeros puede depender del contenido biológico de la beta-propiolactona utilizada. Por ejemplo, en algunas variaciones de los métodos descritos en el presente documento, la beta-propiolactona utilizada para producir los polímeros descritos en el presente documento puede tener un contenido biológico superior al 0% e inferior al 100%. En ciertas variaciones de los métodos descritos en el presente documento, la beta-propiolactona utilizada para producir los polímeros descritos en el presente documento puede tener un contenido biológico de al menos el 10%, al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el

97%, al menos el 98%, al menos el 99%, al menos el 99,5 %, al menos 99.9%, al menos 99.99%, o del 100%. %. En ciertas variaciones, se utiliza beta-propiolactona derivada de fuentes renovables. En otras variaciones, al menos una parte de la beta-propiolactona utilizada se deriva de fuentes renovables, y al menos una parte de la beta-propiolactona se deriva de fuentes no renovables.

[0036] El contenido biológico de la beta-propiolactona puede depender, por ejemplo, del contenido biológico del óxido de etileno y el monóxido de carbono utilizado. En algunas variaciones, tanto el óxido de etileno como el monóxido de carbono se derivan de fuentes de carbono biogénicas o basadas en biomasa.

Biodegradabilidad

[0037] En algunas variaciones de lo anterior, el polímero tiene una biodegradabilidad de al menos un 10%, al menos un 20%, al menos un 30%, al menos un 40%, al menos un 50%, al menos un 60%, al menos un 70% , al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 99%, al menos el 99.5%, al menos el 99.9%, al menos el 99.99% , o del 100%.

[0038] Biodegradable y biodegradabilidad se definen y determinan en función de la norma ASTM D5338-15 (Método de prueba estándar para determinar la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en condiciones de compostaje controlado, temperaturas termofílicas incorporadas).

[0039] En otros aspectos, la corriente de producto comprende al menos uno de los iniciadores de polimerización de bPL y el donante de cationes y al menos una parte de la corriente de producto pasa a una zona de purificación. La zona de purificación recupera al menos uno de beta-propiolactona, iniciador de polimerización de bPL y donante de catión de la corriente de producto en una o más corrientes de reciclaje y produce una corriente de producto purificada y al menos una parte de una corriente de reciclaje se devuelve a la zona de reacción de polimerización para proporcionar una corriente de producto purificada que comprende un copolímero basado en bPL en una concentración más alta que la corriente de producto que se recupera del proceso. En otros aspectos, la zona de reacción de polimerización comprende múltiples reactores, un reactor de corriente ascendente produce la corriente del producto; al menos una parte de la corriente de producto purificada entra en un reactor de corriente descendente y una corriente de producto de alta pureza se

recupera del reactor de corriente descendiente. Una parte de la corriente de reciclaje puede pasar al reactor de corriente ascendente.

[0040] Las definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos se describen con más detalle a continuación. Los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, la versión CAS, el Manual de Química y Física, Edición 75, cubierta interior, y los grupos funcionales específicos generalmente se definen como se describen en el presente documento. Además, los principios generales de la química orgánica, así como los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en Química orgánica, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March March, Advanced Organic Chemistry, 5ª edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3ª edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987; Los contenidos completos de cada uno de los cuales se incorporan aquí como referencia.

[0041] Los términos "halo" y "halógeno", como se usan en el presente documento, se refieren a un átomo seleccionado de flúor (flúor, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -YO).

[0042] Los términos "haluro", como se usan en el presente documento, se refieren a un halógeno que tiene una carga negativa seleccionada entre el flúor F^- , el cloruro Cl^- , el bromuro Br^- y el yoduro I^- .

[0043] El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en el presente documento, denota un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificado), ramificado o cíclico (incluido policiclo fusionado, puente y espiro fusionado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen 1–30 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–8 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-6 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–5 átomos de carbono, en algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–4 átomos de carbono, en otros aspectos los grupos alifáticos contienen 1–3 átomos de carbono, y en otros aspectos, los grupos alifáticos contienen 1– 2

átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a grupos alquilo, alquenilo y alquinilo lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo.

[0044] El término "heteroalifático", como se usa en el presente documento, se refiere a grupos alifáticos en donde uno o más átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o boro. En algunos aspectos, uno o dos átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden ser sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, cíclicos o no cíclicos, e incluyen grupos "heterociclo", "heterociclilo", "heterocicloalifático" o "heterocíclico".

[0045] El término "acrilato" o "acrilatos", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier grupo acilo que tiene un grupo vinilo adyacente al acil carbonilo. Los términos abarcan grupos vinilo mono, di y tri-sustituidos. Los ejemplos de acrilatos incluyen, pero no se limitan a: acrilato, metacrilato, etacrilato, cinamato(3-fenilacrilato), crotonato, tigolato y senecioato.

[0046] El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende las repeticiones múltiples de unidades derivadas, en realidad o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa. En algunos aspectos, un polímero está compuesto de una sola especie de monómero (por ejemplo, poliOE). En algunos aspectos, un polímero es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero de bloque o heteropolímero cónico de uno o más epóxidos.

[0047] El término "insaturado", como se usa en el presente documento, significa que un resto tiene uno o más enlaces dobles o triples.

[0048] Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto más grande, se refieren a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos alifáticos cíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describe en el presente documento, teniendo de 3 a 12 miembros, en donde el sistema de anillo alifático está opcionalmente sustituido como se definió anteriormente y se describe en el presente documento. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo,

ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo y ciclooctadienilo. En algunos aspectos, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los carbocilos representativos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo[2,2,1]heptano, norborneno, fenilo, ciclohexeno, naftaleno y espiro [4,5] decano. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que se fusionan con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es bicíclico. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es tricíclico. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es policíclico.

[0049] El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarbonados saturados de cadena lineal o ramificada derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en otros aspectos, los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en otros aspectos los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo y similares.

[0050] El término "arilo" usado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillos monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en donde al menos un anillo en el sistema es aromático y en donde cada anillo en el sistema contiene de tres a doce miembros de anillo. El término "arilo" se puede usar indistintamente con el término "anillo arilo". En algunos aspectos, "arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que incluye, pero no se limita a, fenilo, naftilo, antracilo y similares, que pueden llevar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término "arilo", como se usa en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático se fusiona con uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo, y similares.

[0051] Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de un resto mayor, por ejemplo, "heteroaralquilo" o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos en el anillo, preferiblemente 5, 6, 9 o 10 átomos de anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones π compartidos en una matriz cíclica; y que tiene, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, los grupos que forman parte del grupo, y sin limitación, los grupos que forman parte del grupo tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purínilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", como se usan en el presente documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está fusionado con uno o más anillos arilo, cicloalifáticos o heterocíclico, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinol, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazinilo, fenotiazínilo, fenoxazinilo, tetrahydroquinolínilo, tetrahydroisoquinolínilo y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser monocíclico o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar indistintamente con los términos "anillo heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de los cuales incluye los anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en donde las porciones alquilo y heteroarilo independientemente están opcionalmente sustituidas.

[0052] Como se usa en el presente documento, los términos "heterociclo", "heterocíclico", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan de manera intercambiable y se refieren a un monociclo estable de 5 a 7 miembros o a un resto heterocíclico bicíclico estable de 5 a 7 miembros ya sea saturado o parcialmente insaturado y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, como se definió anteriormente. Cuando se usa en referencia a un átomo del anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Como ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados de oxígeno,

azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo), o ^+NR (como en pirrolidinilo N-sustituido).

[0053] Un anillo heterocíclico se puede unir a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que dé como resultado una estructura estable y cualquiera de los átomos del anillo puede estar opcionalmente sustituido. Los ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahydrofuranilo, tetrahydrothienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterociclilo", "anillo heterociclilo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico", se usan de manera intercambiable en el presente documento, y también incluyen grupos en los que un anillo de heterociclilo está fusionado con uno o más arilo, heteroarilo o anillos cicloalifáticos, como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahydroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono- o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heterociclilo, en donde las porciones alquilo y heterociclilo están independientemente sustituidas de manera opcional.

[0054] Como se usa en el presente documento, el término "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un doble o triple enlace. El término "parcialmente insaturado" pretende abarcar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no pretende incluir restos arilo o heteroarilo, como se define en el presente documento.

[0055] Como se describe en el presente documento, los compuestos pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan con un sustituyente adecuado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes contempladas pueden incluir aquellas que dan como resultado la formación

de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se los somete a condiciones para permitir su producción, detección y, en algunos aspectos, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los propósitos divulgados en el presente documento.

[0056] En algunas estructuras químicas del presente documento, los sustituyentes se muestran unidos a un enlace que cruza un enlace en un anillo de la molécula representada. Esto significa que uno o más de los sustituyentes pueden estar unidos al anillo en cualquier posición disponible (generalmente en lugar de un átomo de hidrógeno de la estructura principal). En los casos en que un átomo de un anillo así sustituido tiene dos posiciones sustituibles, dos grupos pueden estar presentes en el mismo átomo de anillo. Cuando hay más de un sustituyente presente, cada uno se define independientemente de los otros y cada uno puede tener una estructura diferente. En los casos donde el sustituyente que se muestra cruzando un enlace del anillo es $-R$, tiene el mismo significado que si se dijera que el anillo está "opcionalmente sustituido" como se describe en el párrafo anterior.

[0057] Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad de una reacción química, mientras que no se consume o experimenta un cambio químico permanente en sí mismo.

[0058] Fuentes renovables significa una fuente de carbono y/o hidrógeno obtenida de formas de vida biológica que pueden reponerse en menos de cien años.

[0059] Carbono renovable significa carbono obtenido de formas de vida biológicas que pueden reponerse en menos de cien años.

[0060] Fuentes recicladas significan carbono y/o hidrógeno recuperado de un uso anterior en un artículo manufacturado.

[0061] Carbón reciclado significa carbono recuperado de un uso anterior en un artículo manufacturado.

[0062] Constituyentes verdes significan los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno de fuentes renovables y de fuentes recicladas en un material.

[0063] Carbono verde significa el total de carbono renovable y carbono reciclado en un material.

[0064] Biodegradabilidad y biodegradable se refiere a la capacidad de un material para desglosarse (descomponerse) rápidamente por la acción de organismos vivos tales como bacterias, hongos, microorganismos u otros medios biológicos en los que rápidamente es típicamente menor a 10 años, 5 años o 2 años.

[0065] Material sostenible y polímero sostenible significa un material y polímero biodegradable, respectivamente, que se deriva al menos en parte para fuentes verdes y tiene un porcentaje de sustituyentes verdes igual a un mínimo del 10%, y más típicamente el 20%, 50% 75%, 90%, 95% o 100% de la cantidad total de carbono e hidrógeno en el material.

[0066] Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" que precede a uno o más valores numéricos significa el valor numérico $\pm 5\%$. Debe entenderse que la referencia a "aproximadamente" un valor o parámetro en el presente documento incluye (y describe) aspectos que se dirigen a ese valor o parámetro en sí. Por ejemplo, la descripción que hace referencia a "aproximadamente x" incluye la descripción de "x" per se.

[0067] Además, se debe entender que la referencia a "entre" dos valores o parámetros en el presente documento incluye (y describe) aspectos que incluyen esos dos valores o parámetros en sí. Por ejemplo, la descripción que hace referencia a "entre x e y" incluye la descripción de "x" y "y" per se.

[0068] Las fracciones en masa descritas en el presente documento pueden convertirse en% en peso multiplicando por 100.

Contenido biogénico y abastecimiento del monómero bPL

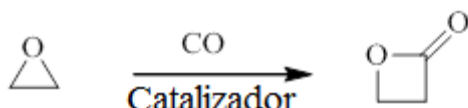
[0069] El polímero de esta invención utilizará bPL que puede producirse a partir de OE y CO de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción generales que se muestran en las Figuras 1 y 2. Además, en esta invención al menos uno de los OE y/o CO utilizados para producir el monómero bPL tendrá un contenido biológico de al menos el 10% y preferiblemente al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 99% o del 100%.

[0070] Los comonómeros utilizados además de los monómeros bPL pueden contener carbono con un contenido biológico significativo. En alguna variación, los comómeros pueden tener un contenido biológico de al menos el 10% y preferiblemente al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 99% o del 100%.

[0071] En variaciones de lo anterior, el copolímero bPL resultante tendrá un contenido biológico mayor que 0% y menor que 100%. En ciertas variaciones de lo anterior, el polímero tiene un contenido biológico de al menos el 10%, al menos el 20%, al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 99%, al menos el 99.5%, al menos el 99.9% o el 100%.

[0072] En este aspecto de la invención, el OE sufre una reacción de carbonilación, por ejemplo, con CO, en presencia de un catalizador de carbonilación para producir el monómero de bPL para la producción del copolímero basado en bPL.

[0073] En el sistema de reacción de carbonilación, el OE se puede convertir en bPL mediante una reacción de carbonilación, como se muestra en el siguiente esquema de reacción.



[0074] La química involucrada en un sistema de reacción de carbonilación puede incluir, pero no se limita a las siguientes tres reacciones: (1) CO + OE a bPL; (2) OE a acetaldehído; (3) bPL a anhídrido succínico. Las conversiones para las tres reacciones pueden variar dependiendo de muchos factores que incluyen la cantidad de reactivos, la cantidad de catalizador, la temperatura, la presión, la velocidad de flujo, etc.

[0075] Los métodos de carbonilación pueden utilizar un catalizador de metal carbonilo-ácido de Lewis tal como los descritos en la Patente Estadounidense N° 6.852.865. En otros aspectos, la etapa de carbonilación se realiza con uno o más de los catalizadores de carbonilación descritos en las solicitudes de patente Estadounidense con números de serie 10/820.958; y 10/586,826. En otros aspectos, la etapa de carbonilación se realiza con uno o más de los catalizadores descritos en las patentes Estadounidenses N° 5.310.948;

7,420,064; y 5.359.081. Catalizadores adicionales para la carbonilación de epóxidos se discuten en una revisión en Chem. Commun., 2007, 657–674. La totalidad de cada una de las referencias anteriores se incorpora aquí como referencia.

[0076] La alimentación del catalizador de carbonilación se puede bombear bajo presión de CO para ayudar a asegurar la estabilidad del catalizador y se puede enfriar, opcionalmente junto con la alimentación, por debajo de la temperatura ambiente para asegurar la estabilidad. El catalizador de carbonilación puede llegar a la fuente del catalizador de carbonilación en forma de sólidos, (que se pueden transportar bajo CO o un gas inerte adecuado) o en una solución de solvente como hexano o THF. La alimentación del catalizador de carbonilación se puede bombear bajo presión de CO para ayudar a asegurar la estabilidad del catalizador y se puede enfriar, opcionalmente junto con la alimentación, por debajo de la temperatura ambiente para asegurar la estabilidad.

[0077] En otras variaciones, los sistemas/procesos proporcionados para practicar el método del presente documento también están configurados para gestionar e integrar el calor producido. La reacción de carbonilación para producir bPL y la reacción de polimerización para producir copolímero basado en bPL son exotérmicas. Por lo tanto, el calor generado a partir de las operaciones de la unidad exotérmica, como el reactor de carbonilación y el reactor de polimerización, puede capturarse y usarse para enfriar en operaciones de la unidad endotérmica, como el aparato de destilación y el reactor de termólisis. Por ejemplo, en algunas variaciones de los sistemas y métodos proporcionados en el presente documento, puede generarse vapor en el equipo de transferencia de calor (por ejemplo, en el intercambiador de calor de carcasa y tubos y en la camisa de refrigeración del reactor) a través de un gradiente de temperatura entre el fluido del proceso y el agua/vapor. Este vapor se puede utilizar para la integración de calor entre las operaciones unitarias exotérmicas y endotérmicas. En otras variaciones de los sistemas y métodos proporcionados en el presente documento, se pueden usar otros fluidos de transferencia de calor adecuados.

[0078] En otras variaciones, la integración de calor puede lograrse combinando ciertas operaciones unitarias. Por ejemplo, la integración de calor puede lograrse combinando la polimerización de bPL y la vaporización del solvente (por ejemplo, THF) de la columna de destilación dentro de una sola unidad de operación. En tal configuración, el calor liberado de la reacción de polimerización de bPL se usa directamente para vaporizar el solvente en

el aparato de destilación y la salida de la unidad produce PPL. En otras variaciones, el calor liberado de la reacción de polimerización se puede exportar a otros sistemas en el mismo sitio de producción. El aparato de destilación puede recuperar al menos una porción del catalizador de carbonilación presente en la corriente de producto bPL usando un sistema de solvente múltiple.

[0079] El OE y el CO tienen preferiblemente una concentración de agua y oxígeno menor a aproximadamente 500 ppm, menor a aproximadamente 250 ppm, menor a aproximadamente 100 ppm, menor a aproximadamente 50 ppm, menor a aproximadamente 10 ppm, menor a aproximadamente 2 ppm o menor a 1 ppm.

[0080] El reactor de carbonilación puede ser un reactor continuo, tal como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR por sus siglas en inglés). También se pueden emplear otros reactores descritos en el presente documento, tales como reactores por lotes, reactores de flujo de pistón (PFR por sus siglas en inglés) y reactores de semi-lotes.

[0081] En ciertas variaciones, el reactor está equipado con un refrigerador externo (intercambiador de calor). En algunas variaciones, la reacción de carbonilación logra una selectividad de bPL por encima del 99%.

[0082] La corriente de producto bPL posterior al aislamiento puede tener cualquier concentración de bPL, solvente, OE, CO, subproductos (tales como acetaldehído y anhídrido succínico), catalizador de carbonilación o componentes de catalizador de carbonilación descritos en el presente documento. En algunos aspectos, la fracción de masa de bPL en la corriente de producto de bPL posterior al aislamiento puede ser de aproximadamente 0,1 a 0,4, o la fracción molar de bPL en la corriente de producto de bPL posterior al aislamiento puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4. La corriente del producto bPL posterior al aislamiento también puede incluir otros componentes que incluyen OE sin reaccionar (en una fracción de masa de aproximadamente 0,005 a 0,1), CO sin reaccionar (en una fracción de masa de aproximadamente 0,0005 a 0,001, o como mucho aproximadamente 0,002), acetaldehído (en fracción de masa). de aproximadamente 0,0005 a 0,001, o a lo sumo a aproximadamente 0,002), anhídrido succínico (en una fracción de masa de aproximadamente 0,0005 a 0,01, o como máximo aproximadamente 0,02), catalizador de carbonilación, catalizador de carbonilación y el solvente restante. En algunos aspectos, la

corriente de producto bPL posterior al aislamiento del sistema de reciclaje del catalizador de carbonilación puede tener una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C. En algunos aspectos, el flujo de producto bPL posterior al aislamiento puede tener una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bar.

[0083] El sistema de producción/proceso de producción de bPL puede recibir componentes adicionales que comprenden diluyentes que no participan directamente en las reacciones químicas de OE. Los diluyentes pueden incluir uno o más gases inertes (por ejemplo, nitrógeno, argón, helio y similares) o moléculas orgánicas volátiles tales como hidrocarburos, éteres y similares. La corriente de reacción puede comprender hidrógeno, CO de dióxido de carbono, metano y otros compuestos que se encuentran comúnmente en las corrientes de CO industrial. Tales componentes adicionales pueden tener una función química directa o indirecta en uno o más de los procesos involucrados en la conversión de OE a bPL y diversos productos finales. El CO puede proporcionarse en una mezcla con hidrógeno de fuentes renovables como el gas de síntesis.

[0084] Detalles adicionales de los métodos y procesos para la producción de OE por carbonilación con CO se describen en USSN 15/197,838, presentada el 30 de junio de 2016, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Composición de copolímero basada en bPL

[0085] En una realización, el copolímero se produce mediante polimerización por apertura de anillo de beta-propiolactona y un co-monómero. Se puede usar una amplia variedad de comonómeros con el monómero bPL y generalmente serán aquellos comonómeros que agregarán biodegradabilidad al copolímero resultante.

[0086] Además de la biodegradabilidad y el contenido biológico, los comonómeros y aditivos pueden impartir otras características deseadas en el copolímero basado en bPL resultante. El comportamiento de fase y las propiedades mecánicas son de particular interés. Se puede usar una amplia variedad de aditivos. Tales aditivos incluyen retardantes de llama, plastificantes, pigmentos, estabilizadores de calor y luz, rellenos y refuerzos con fibra.

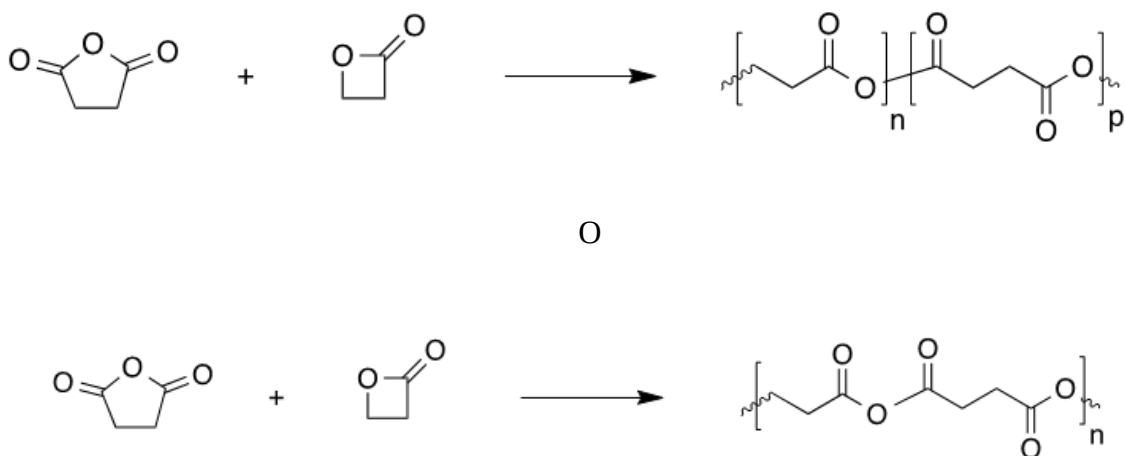
[0087] Los comonómeros adecuados incluyen comonómeros de lactona que tienen un número mayor de átomos de carbono que la beta-propiolactona, en particular las beta-

lactonas, anhídridos y alcoholes. Los ejemplos específicos de compuestos adecuados para proporcionar los comonómeros incluyen dioles, caprolactona y ácido láctico.

[0088] En algunos aspectos, el co-monómero es una beta-lactona superior que tiene un mayor número de átomos de carbono que bPL y en el presente documento se denomina beta-lactona superior. Las beta-lactonas superiores adecuadas para la copolimerización incluyen beta-butirolactona, beta-valerolactona, beta-heptanolactona, beta-tridecanolactona, cis-3,4-dimetiloxetan-2-ona, 4- (but-3-en-1-il) oxetan-2-ona, 4- (butoximetil) -2-oxetanona, 4 - [[[1,1-dimetiletil] dimetilsilil] oxi] metil] - 2-oxetanona, 4 - [(2-propen-1-iloxi) metil] - 2-oxetanona, 4 - [(benzoiloxi) metil] - 2-oxetanona.

[0089] En algunos aspectos de esta invención, el co-monómero es un anhídrido cíclico. En aspectos preferidos, los anhídridos cíclicos incluyen anhídrido succínico y anhídrido maleico. En algunos aspectos de esta invención, el co-monómero es un anhídrido cíclico. En aspectos preferidos, los anhídridos cíclicos incluyen anhídrido succínico y anhídrido maleico.

[0090] Los copolímeros basados en bPL producidos por esta invención tendrán la estructura que se muestra a continuación:



[0091] En algunas realizaciones, la copolimerización de beta-lactonas y anhídrido cíclico se lleva a cabo en presencia de un iniciador de polimerización. El iniciador de polimerización inicia la polimerización por apertura de anillos de beta-lactonas y anhídridos cíclicos para producir copolímeros. Se puede usar una amplia gama de catalizadores de polimerización para el inicio de la polimerización por apertura de anillo.

[0092] En algunos aspectos de esta invención, el iniciador de polimerización es un iniciador iónico. En variaciones de este aspecto, el iniciador iónico tiene la fórmula general de $M^+ X^-$ donde M^+ es catiónico y X^- es aniónico.

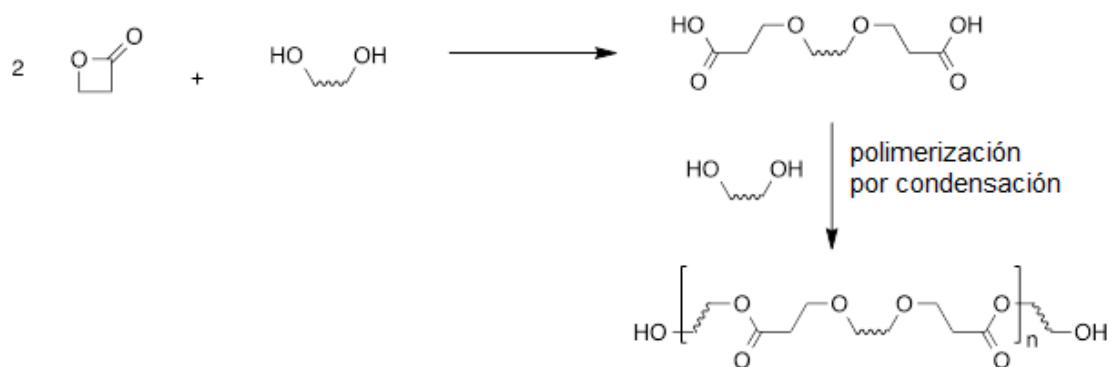
[0093] M^+ se selecciona del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . En algunas realizaciones, M^+ es Na^+ . En algunas realizaciones, M^+ es un catión orgánico. En algunas realizaciones, el catión orgánico se selecciona del grupo que consiste en amonio cuaternario, imidazolio y bis(trifenilfosfina)iminio. En algunas realizaciones, el catión de amonio cuaternario es tetraalquilamonio.

[0094] X^- es un anión nucleófilo. Los aniones nucleófilos adecuados incluyen, pero no se limitan a compuestos que comprenden al menos un grupo carbonilato, al menos un grupo alcóxido, al menos un grupo fenóxido y una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el anión nucleófilo se selecciona del grupo que consiste en haluros, hidróxido, alcóxido, carboxilato y una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador iónico es acrilato de sodio. En algunas realizaciones, el iniciador iónico es acrilato de tetrabutilamonio.

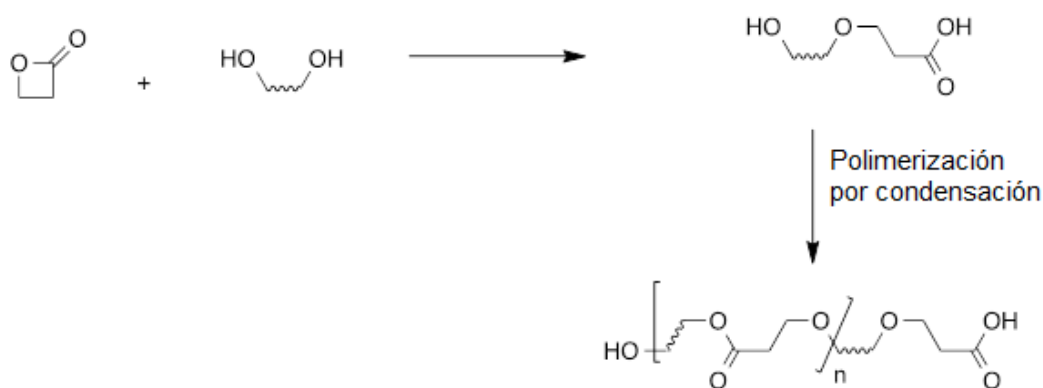
[0095] En algunas realizaciones, la polimerización se realiza en presencia de un solvente. El solvente puede seleccionarse de cualquier solvente y mezclas de solventes.

[0096] Los solventes adecuados para la polimerización con monómeros de anhídrido cíclico incluyen cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, sulfolano, N-metil pirrolidona, diglima, triglima, tetraglima, y ésteres dibásicos.

[0097] En una realización, dicho copolímero se produce haciendo reaccionar beta-propiolactona y un alcohol que comprende al menos dos grupos hidroxilo. Aunque los solicitantes no están vinculados a ninguna teoría sobre cómo el copolímero de beta-lactona y el alcohol que comprenden al menos dos grupos hidroxilo, la beta-propiolactona puede reaccionar con el alcohol para formar un ácido carboxílico que comprende al menos dos grupos de ácido carboxílico como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 1



Esquema 2

[0098] En variaciones de estas realizaciones, el alcohol es un diol. En algunas realizaciones, los dioles adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, bis(hidroximetil) octadecanol y 1,6-hexanodiol.

[0099] En otra variación de esta realización, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. En algunas realizaciones, los disolventes adecuados incluyen tolueno, xileno y mesitileno. En algunas realizaciones, la configuración de la reacción permite la eliminación continua del agua formada durante la reacción de esterificación. En ciertas variaciones, las cadenas de polímero tienen grupos extremos opuestos de un iniciador y un catión. En otras variaciones, el iniciador comprende un nucleófilo aniónico.

[0100] Los nucleófilos aniónicos adecuados incluyen R^xO^- , $R^xC(=O)O^-$, R^xS^- , $R^xO(C=O)O^-$, haluro (Por ejemplo Br^- , I^- , Cl^-), $R^x(SO_2)O^-$ y $PR^x_3O^-$, en donde cada R^x es independientemente seleccionado de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

[0101] En ciertos aspectos donde el nucleófilo aniónico es $R^x C(=O)O^-$, R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, alifático fluorado, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, arilo fluorado y heteroarilo opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en ciertos aspectos el iniciador puede ser $CH_2=CHCO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, o $CF_3CO_2^-$.

[0102] En ciertos aspectos en los que el iniciador es $R^x O^-$, R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en ciertos aspectos, el iniciador es hidróxido, metóxido o etóxido.

[0103] En algunos aspectos, el catión se selecciona del grupo de cationes inorgánicos y orgánicos que se han indicado anteriormente.

[0104] Se puede usar una amplia variedad de otros iniciadores de polimerización y catalizadores. Se puede usar cualquier iniciador de polimerización y/o catalizadores adecuados para convertir el monómero bPL y los comómeros en la corriente de producto de copolímero que ingresa al sistema de producción/proceso de producción del copolímero en una corriente de producto de copolímero.

[0105] Además de la siguiente descripción, los catalizadores, iniciadores, disolventes y disolventes adecuados para la polimerización del monómero bPL y los comonómeros se pueden encontrar en USSN 15/197,838 archivado el 30 de junio de 2016, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

[0106] Otros catalizadores adecuados para la etapa de polimerización de apertura de anillo de los métodos descritos en el presente documento se describen, por ejemplo, en: Journal of the American Chemical Society (2002), 124 (51), 15239-15248 Macromolecules, vol. 24, No. 20, pp. 5732-5733, Journal of Polymer Science, Parte A-1, vol. 9, No. 10, pp. 2775-2787; Inoue, S., Y. Tomoi, T. Tsuruta y J. Furukawa; Macromolecules, vol. 26, No. 20, pp. 5533-5534; Macromolecules, vol. 23, No. 13, pp. 3206-3212; Polymer Preprints (1999), 40 (1), 508-509; Macromolecules, vol. 21, No. 9, pp. 2657-2668; y Journal of Organometallic Chemistry, vol. 341, No. 1-3, pp. 83-9; y en las patentes Estadounidenses N° 3.678.069, 3.169.945, 6.133.402; 5,648,452; 6.316.590; 6,538,101; y 6.608.170. La totalidad de cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia.

[0107] El proceso de polimerización puede comprender además un iniciador de polimerización que incluye, entre otros, aminas, poliaminas, fosfinas, entre otras. Además, se puede usar una variedad de iniciadores de polimerización en el proceso de polimerización, incluidos, entre otros, carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En ciertos aspectos, los iniciadores de polimerización adecuados incluyen sales de carboxilato de iones metálicos o cationes orgánicos. En ciertos aspectos, un iniciador de polimerización se combina con la corriente de producción que contiene bPL. En ciertos aspectos, la relación molar del iniciador de polimerización a la bPL en la corriente de producción es aproximadamente 1:15000. En ciertos aspectos, la relación molar del iniciador de polimerización:bPL es aproximadamente 1:100, 1:10000, 1:1000, 1:20000 o un rango que incluya dos de estas proporciones.

[0108] El iniciador de polimerización puede comprender una sal de carboxilato, el carboxilato tiene una estructura tal que al iniciar la polimerización de bPL, las cadenas de polímero producidas tienen un extremo de cadena de acrilato. En ciertos aspectos, el ion carboxilato en un iniciador de polimerización es la forma aniónica de un agente de transferencia de cadena utilizado en el proceso de polimerización.

[0109] En algunos aspectos, el iniciador de polimerización homogéneo es una sal de amonio cuaternario (por ejemplo, acrilato de tetrabutilamonio (TBA), acetato de TBA, acrilato de trimetilfenilamonio o acetato de trimetilfenilamonio) o una fosfina (por ejemplo, acrilato de tetrafenil fosfonio).

[0110] En algunos aspectos, el catalizador es acrilato de tetrabutilamonio, acrilato de sodio, acrilato de potasio, cloruro de hierro, acetato de tetrabutilamonio, acrilato de trimetilfenilamonio, acetato de trimetilfenilamonio o acrilato de tetrafenilfosfonio.

[0111] En algunos aspectos, el iniciador de polimerización homogéneo se agrega a un reactor de polimerización como un líquido. En otros aspectos, se agrega como un sólido, que luego se vuelve homogéneo en la reacción de polimerización. En algunos aspectos en los que el iniciador de la polimerización se agrega como un líquido, el iniciador de polimerización se puede agregar al reactor de polimerización como una masa fundida o en cualquier solvente adecuado. Por ejemplo, en algunas variaciones, se utiliza como disolvente bPL fundida.

[0112] En algunos aspectos, el disolvente para el iniciador de polimerización se selecciona de modo que el iniciador sea soluble, el disolvente no contamine el polímero del producto y el disolvente esté seco. En ciertas variaciones, la PPL sólida se agrega a un reactor de polimerización, se calienta por encima de la temperatura ambiente hasta que se vuelve líquida y se usa como el disolvente iniciador de polimerización.

[0113] En algunas variaciones, el proceso utiliza catalizadores de polimerización como se describe a continuación y se describe adicionalmente en USSN. 15/197, 838 cuyos contenidos han sido incorporados por referencia.

[0114] En algunos aspectos de la invención, el catalizador comprende una sal de carboxilato como un catalizador de polimerización homogéneo.

[0115] En algunos aspectos, el catalizador es un catalizador de polimerización heterogéneo en forma de una sal de amonio cuaternario con soporte sólido (por ejemplo, acrilato de tetrabutilamonio (TBA), acetato de TBA, acrilato de trimetilfenilamonio o acetato de trimetilfenilamonio) o una fosfina (para Ejemplo, acrilato de tetrafenil fosfonio), cloruro de hierro.

[0116] Además de los ya mencionados, el proceso de polimerización puede incluir uno o más de los solventes que incluyen hidrocarburos, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, amidas, sulfonas, hidrocarburos halogenados y similares. En ciertos aspectos, el disolvente se selecciona de modo que la corriente de producto de copolímero sea soluble en el medio de reacción. Los disolventes también pueden comprender bases de Lewis de polaridad baja a moderada.