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

(11) BR 112017008566-6 B1

(22) Data do Depósito: 23/10/2015

(45) Data de Concessão: 19/10/2021

(54) Título: POLÍMEROS DE ISÔMEROS DE ÁCIDO MUCÔNICO E SEUS DERIVATIVOS

(51) Int.Cl.: C08F 236/04; C08F 220/10; C08G 63/08.

(30) Prioridade Unionista: 28/10/2014 US 62/069,613.

(73) Titular(es): MYRIANT CORPORATION.

(72) Inventor(es): JAY I. MILAN; MICHAEL MANG; AL CENAN OZMERAL.

(86) Pedido PCT: PCT US2015057188 de 23/10/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/069411 de 06/05/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/04/2017

(57) Resumo: A presente invenção refere-se à polimerização de ácido mucônico e seus derivativos. O ácido mucônico útil para a presente invenção pode estar em qualquer uma de suas formas isoméricas, incluindo ácido cis,cis-mucônico (ccMA), ácido cis, trans-mucônico (ctMA), e ácido trans,trans-mucônico (ttMA). O ácido mucônico usado na presente invenção pode ser derivado de recursos renováveis de carbono através de fermentação biológica ou de recursos petroquímicos não-renováveis através de fermentação biológica ou conversão química.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"POLÍMEROS DE ISÔMEROS DE ÁCIDO MUCÔNICO E SEUS DERIVATIVOS".**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica a prioridade do Pedido Provisional dos Estados Unidos No. de Série 62/069.613, depositado em 28 de Outubro de 2014.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção é no campo de produção de polímeros de ácido mucônico de especialidades e utilidades. Mais especificamente, a presente invenção está relacionada com a conversão de isômeros de ácido mucônico e seus derivativos em homopolímeros, polímeros de condensação, polímeros e copolímeros de abertura de anel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[003] Tem havido um crescente interesse em manufaturar substâncias químicas especializadas usando-se materiais biológicos renováveis como estoque de alimentação. Por exemplo, biocatalisadores foram desenvolvidos para manufatura de ácido sucínico, ácido mucônico, ácido lático, ácido 3-hidroxipropiônico, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e butanol usando-se matéria-prima biológica, tal como glicose, glicerol e sacarose. Estas substâncias químicas especializadas derivadas de materiais biológicos podem ser usadas em várias indústrias químicas e poliméricas para desenvolver materiais com propriedades únicas. Estes materiais podem ter propriedades próximas a dos materiais derivados de matéria-prima petroquímica e, portanto, estes materiais derivados de biomassa poderiam ser usados para evitar nossa dependência em combustíveis fósseis. A presente invenção está relacionada à produção de ácido mucônico usando-se materiais biológicos renováveis como estoque de

alimentação e sua aplicação na manufatura de polímeros.

[004] Uma vez que não há diferença química entre o ácido mucônico derivado de materiais biológicos renováveis e o ácido mucônico derivado de estoque de alimentação petroquímico que não a relação C14/C12, o método de manufaturar polímeros de acordo com a presente invenção pode ser praticado usando-se o ácido mucônico derivado de materiais biológicos renováveis ou ácido mucônico derivado de estoque de alimentação petroquímico. Nas modalidades preferidas da presente invenção, é desejável usar ácido mucônico e seus derivativos obtidos de estoque de alimentação biológico renovável usando-se o processo de fermentação.

[005] Um número de biocatalisadores para a produção de ácido mucônico, bem como um número de processos para a produção fermentativa de ácido mucônico, foram desenvolvidos, e esforços estão sendo feitos para manufatura de ácido mucônico derivado de biomassa em escala comercial. Os biocatalisadores podem ser derivados de espécies bacterianas ou fúngicas, incluindo cepas de levedura. Qualquer um destes biocatalisadores e os processos para a produção fermentativa de ácido mucônico podem ser seguidos para obter-se ácido mucônico aplicável como uma matéria-prima para os processos químicos descritos na presente invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] A presente invenção provê um processo para polimerização de isômeros de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico através de uma ou mais série de reações químicas e, em alguns casos, em combinação com outros monômeros adequados. Também providos nesta invenção estão os métodos para derivatização de ácido mucônico em um ou outros monômeros, tais como ácido 3,4-dissulfoexanodioico e ácido 2,3,4,5

tetra-haloexanodioico através de simples reações químicas. Os derivativos de ácido mucônico resultantes, incluindo alquila, arila, alquil aromática e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, podem ser polimerizados sozinhos ou em combinação com outros monômeros adequados. O ácido mucônico adequado para esta invenção é preferivelmente obtido a partir de recursos renováveis de biomassa, através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável, através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[007] Em uma modalidade da presente invenção, homopolímeros são derivados de isômeros de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Em um aspecto desta modalidade, o ácido mucônico monomérico ou seus derivativos são selecionados de um grupo consistindo de isômero *EZ*, isômero *ZZ*, isômero *EE* e isômero *ZE*. Em outro aspecto desta modalidade, a presente invenção provê homopolímeros derivados de ácido mucônico ou seus derivativos, ainda compreendendo um ou mais monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido meta-acrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico e acrilonitrila.

[008] Em outra modalidade, a presente invenção provê homopolímeros derivados de um ou mais monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido meta-acrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico e acrilonitrila, ainda compreendendo monômeros de ácido mucônico ou um de seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico como reticuladores. Os monômeros de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil

aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, usados como reticuladores de acordo com a presente invenção, são selecionados de um grupo consistindo de isômero *EZ*, isômero *ZZ*, isômero *EE*, e isômero *ZE*.

[009] Em já outra modalidade da presente invenção, é provida uma reação de polimerização de abertura de anel envolvendo o isômero ZZ de ácido mucônico. Na primeira etapa desta reação de polimerização de abertura de anel, o isômero ZZ de ácido mucônico é submetido à reação de lactonização, para produzir mucono bis-lactona que, por sua vez, é submetido à reação de polimerização de abertura de anel para produzir um polímero de ácido mucônico.

[010] Em outra modalidade da presente invenção, é provido um processo polimérico para a produção de polímeros de condensação. Em um aspecto desta modalidade, o ácido mucônico ou seus derivativos são submetidos a uma reação de condensação com um diol levando à produção de poliéster mucônico. Os derivativos de ácido mucônico úteis nesta reação de condensação incluem ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Dióis úteis neste processo de reação de condensação são selecionados de um grupo consistindo de dióis alifáticos saturados ou insaturados, dióis aromáticos, alquil aromático diol e aromáticos alquil dióis. Em um aspecto, esta modalidade da presente invenção provê polímeros derivados da condensação de ácido mucônico ou seus derivativos com um diol compreendendo ainda um ou mais monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido metacrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico e acrilonitrila.

[011] Em já outra modalidade da presente invenção, o ácido mucônico ou seu derivativo é submetido a uma reação de condensação com diaminas levando à produção de poliamida

mucônica. Os derivativos de ácido mucônico úteis nesta reação de condensação incluem alifáticos, aromáticos, alquil aromáticos e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Diaminas úteis nesta reação de condensação incluem diaminas alifáticas saturadas ou insaturadas, diaminas aromáticas, alquil aromáticas diaminas e aromáticas alquil diaminas. Em um aspecto, esta modalidade da presente invenção provê polímeros derivados da condensação de ácido mucônico ou seus derivativos com uma diamina compreendendo ainda um ou mais monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido metacrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico, e acrilonitrila.

[012] Em já outra modalidade da presente invenção, é provido um processo polimérico para a síntese de polímeros reticulados. Em um aspecto da presente invenção, as ligações duplas insaturadas, em homopolímeros de ácido mucônico e polímeros de condensação de ácido mucônico, são usadas para reticular estes polímeros com outros monômeros selecionados de um grupo consistindo de ácido acrílico, acrilonitrila, estireno, etileno, ácido metacrílico, propileno, butadieno e isopreno. Em outro aspecto desta invenção, os monômeros de ácido mucônico e seus derivativos são usados como reticuladores para alterar ou modificar as propriedades dos homopolímeros tradicionais, tais como ácido poliacrílico, poliacrilonitrila, poliestireno, polietileno, ácido polimetacrílico, polipropileno, polibutadieno e poliisopreno.

[013] Em já outra modalidade da presente invenção, é provido um processo químico para a produção de ácido hex-3-enodioico. Na primeira etapa deste processo de conversão química, o ácido mucônico ou seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, é submetido a uma reação de eletrólise, usando-se eletrólito, anodo, catodo e eletricidade aplicada ao meio levando à

produção de ácido hex-3-enodioico. O ácido hex-3-enodioico é usado em aplicações poliméricas, tais como polimerização por condensação, polimerização reticulada ou copolimerização. Em um aspecto desta modalidade, o ácido hex-3-enodioico resultante da reação eletrolítica de ácido mucônico é ainda reagido com um aldeído ou uma cetona na condição levando à produção de ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico. O ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico ou seus derivativos são usados em aplicações poliméricas e em aplicações relacionadas a adesivos. Em outro aspecto desta modalidade, o ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico é ciclizado e hidrogenado para produzir derivativos de ácido cicloexano dicarboxílico (CHDA), ou oxidado para produzir derivativos de ácido tereftálico.

[014] Em já outra modalidade da presente invenção, um processo químico para a produção de ácido 3,4-dissulfoexanodióico é provido. Neste processo de conversão química, ácido mucônico e seu derivativo, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, é submetido à reação de sulfonação, usando-se reagentes de sulfonação, tais como sulfito de sódio, tiossulfato de sódio e dióxido de enxofre, levando à produção de ácido 3,4-dissulfoexanodioico. O ácido 3,4-dissulfoexanodioico ou seu derivativo, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres, é usado em aplicações relacionadas à surfactantes. O ácido 3,4-dissulfoexanodioico também é polimerizado com dióis e diaminas para produzir 3,4-dissulfoexanodioico poliéster ou 3,4-dissulfoexanodioico poliamida. Poliésteres e poliamidas derivados do ácido 3,4-dissulfoexanodioico são uteis como produtos modificadores de superfície, tais como floculantes e coagulantes. Os poliésteres e poliamidas derivados do ácido 3,4-dissulfoexanodióico também são usados em resinas de troca de íons ou resinas de troca de prótons

para modificar as propriedades ácidas e básicas das misturas de reação.

[015] Em já outra modalidade da presente invenção, é provido um processo químico para a produção de ácido 2,3,4,5-tetrabromoexanodioico. Neste processo de conversão química, ácido mucônico ou seu derivativo, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, é submetido a reações de bromação, usando-se bromo em sistema solvente orgânico ou aquoso levando à produção de ácido 2,3,4,5-tetrabromoexanodioico. Outros halogênios, tais como cloro, iodo e flúor, também são usados para a síntese de ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico ou seu derivativo, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres, e aromáticos alquil ésteres. Ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico e seus derivativos também são polimerizados com dióis e diaminas, para produzir 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico poliéster ou 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico poliamida. Poliésteres e poliamidas derivados de ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico são úteis na produção de produtos poliméricos e materiais para a produção de aparelhos para prevenção de incêndio, equipamentos eletrônicos, fibras, vestuários e revestimentos para aparelhos elétricos. Poliésteres e poliamidas derivados de ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico também são usados por suas extremas propriedades repelentes à água. Superfícies de materiais revestidas ou modificadas com ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico baseado em poliésteres e poliamidas são capazes de evitar a permeação de água através de forças capilares e são uteis em aplicações elétricas relacionadas debaixo d’água.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[016] As seguintes Figuras são incluídas para ilustrar certos aspectos da presente invenção e não devem ser observadas como

modalidades exclusivas. O assunto descrito é capaz de consideráveis modificações, alterações, combinações, e equivalentes na forma e função, como ocorrerão àqueles hábeis na técnica e tendo o benefício desta descrição.

[017] **Fig. 1** Homopolimerização de monômeros mucônicos. O monômero mucônico adequado para o processo de homopolimerização inclui ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Uma única forma isomérica de monômero mucônico ou uma mistura de isômeros de monômeros mucônicos, incluindo isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE* e isômero ZZ, pode ser usada no processo de homopolimerização. Os monômeros mucônicos aplicáveis na presente invenção são derivados de materiais de biomassa renováveis através de fermentação biológica ou de estoque de alimentação petroquímico através de conversão química ou biológica. Os monômeros mucônicos são submetidos à reação de homopolimerização para produzir homopolímeros baseados em diisotáctico ou dissindiotáctico diastereomericamente puros ou misturas de produtos diastereoméricos.

[018] **Fig. 2**. Preparação de copolímeros compreendendo homopolímeros mucônicos baseados em ácido mucônico e seus derivativos, e polímeros convencionais baseados em monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, acrilonitrila, etileno e propileno. Os polímeros individuais são preparados separadamente e são fisicamente misturados entre si para produzir um copolímero. Os monômeros mucônicos, bem como os monômeros úteis na preparação de polímeros convencionais, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação

petroquímico não-renovável, através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[019] **Fig. 3.** Uso de monômeros mucônicos como reticuladores nas preparações poliméricas convencionais. O monômero de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são úteis como reticuladores nas preparações poliméricas convencional. Uma única forma isomérica de monômero mucônico ou uma mistura de isômeros de monômeros mucônicos, incluindo isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE* e isômero *ZZ*, pode ser usada como reticuladores na preparação de polímero convencional. Um ou mais tipos de monômeros mucônicos são diretamente introduzidos no processo de polimerização para a produção de polibutadieno, poli-isopreno, ácido poliacrílico, poliacrilonitrila, polietileno, polipropileno, poliestireno, e ácido polimetacrílico. Além dos monômeros mucônicos, outros monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido metacrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico, e acrilonitrila também podem ser usados como reticuladores na preparação de polímero. O ácido mucônico e seus derivativos, bem como outros monômeros usados nesta reação de polimerização, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável, através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[020] **Fig. 4**. Polimerização de abertura de anel de mucono bis-lactona. A polimerização de abertura de anel de mucono bis-lactona é iniciada com isômero ZZ do ácido mucônico e usando-se iniciador aniônico, tal como iniciadores de base BrØnsted ou catiônicos, tais como ácido de Lewis. O isômero ZZ do ácido mucônico usado nesta reação de polimerização de abertura de anel é derivado

de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[021] **Fig. 5**. Reação de polimerização por condensação para produzir poliésteres mucônicos. Neste processo de polimerização por condensação, o ácido mucônico ou seus derivativos são submetidos a uma reação de esterificação com um diol levando à produção de um poliéster mucônico. A reação de esterificação pode ser uma reação autocatalizada ou assistida por um catalisador externo. O comprimento da cadeia polimérica pode variar, dependendo das condições de reação e do catalisador usado para a reação. O ácido mucônico e seus derivativos, bem como o diol usado nesta reação de polimerização, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica. Os derivativos de ácido mucônico usados neste processo de polimerização podem ser ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os isômeros mucônicos úteis nesta reação de polimerização por condensação podem ser: isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, isômeros *ZZ* isomericamente puros ou uma mistura de alguns ou todos estes isômeros. Os dióis usados neste exemplo podem ser dióis alifáticos saturados ou insaturados, dióis aromáticos, ou dióis heteroaromáticos, e o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais varia de 0 a 10.

[022] **Fig. 6**: Preparação de copolímeros contendo um ou mais poliésteres mucônicos e polímeros convencionais baseados em monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, acronitrila, etileno e propileno. Os polímeros individuais são preparados separadamente

e são fisicamente misturados entre si para produzir um copolímero. Na primeira etapa deste processo de polimerização, o isômero mucônico é submetido a uma reação de esterificação com dióis levando à produção de produtos de condensação de poliéster. Na segunda etapa, o poliéster da primeira etapa é fisicamente misturado com um ou mais polímeros convencionais derivados de monômeros, tais como etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, estireno, butadieno, isopreno, para produzir produtos copoliméricos. Os isômeros mucônicos usados neste processo podem ser ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os isômeros mucônicos úteis nesta reação de polimerização por condensação podem ser: isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, e isômeros *ZZ* isomericamente puros ou uma mistura de alguns ou todos estes isômeros. Os dióis usados nesta reação de copolimerização podem ser dióis alifáticos saturados ou insaturados, dióis aromáticos ou dióis heteroaromáticos, e o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais varia de 0 a 10. Os monômeros mucônicos e de diol usados na preparação de poliésteres mucônicos, bem como os monômeros úteis na preparação de polímeros convencionais, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável, através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[023] **Fig. 7**. Reação de polimerização por condensação para produzir poliamidas mucônicas. Neste processo de polimerização por condensação, o ácido mucônico ou seus derivativos são submetidos a uma reação de aminação com uma diamina levando à produção de poliamida mucônica. A reação de aminação pode ser uma reação autocatalizada ou assistida por um catalisador externo. O comprimento

da cadeia polimérica pode variar dependendo das condições de reação e do catalisador usado para a reação. O ácido mucônico e seus derivativos, bem como as diaminas usadas nesta reação de copolimerização, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica. Os isômeros mucônicos usados neste processo podem ser ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os isômeros mucônicos úteis nesta reação de polimerização por condensação podem ser: isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, isômeros *ZZ* isomericamente puros ou uma mistura de alguns ou todos estes isômeros. As diaminas usadas neste exemplo podem ser diaminas alifáticas saturadas ou insaturadas, diaminas aromáticas, ou diaminas heteroaromáticas, e o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais varia de 0 a 10.

[024] **Fig. 8**. Preparação de copolímeros compreendendo uma ou mais poliamidas mucônicas e polímeros convencionais baseados em monômeros selecionados de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, acrilonitrila, etileno e propileno. Os polímeros individuais são preparados separadamente e são fisicamente misturados entre si para produzir um copolímero. Na primeira etapa deste processo de polimerização, o isômero mucônico é submetido a uma reação de aminação com diaminas levando à produção de produtos de poliéster de condensação. Na segunda etapa, o poliéster da primeira etapa é fisicamente misturado com um ou mais polímeros convencionais derivados de monômeros, tais como etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, estireno, butadieno, isopreno, para produzir produtos copoliméricos. Os isômeros mucônicos usados neste processo podem ser ácido

mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os isômeros mucônicos aplicáveis nesta reação de polimerização por condensação podem ser: isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, e isômeros *ZZ* isomericamente puros ou uma mistura de alguns ou todos estes isômeros. As diaminas usadas nesta reação de copolimerização podem ser diaminas alifáticas saturadas ou insaturadas, diaminas aromáticas ou diaminas heteroaromáticas e o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais varia de 0 a 10. Os monômeros mucônicos e de diamina usados na preparação de poliésteres mucônicos, bem como os monômeros aplicáveis na preparação de polímeros convencionais, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável, através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica.

[025] **Fig. 9**. Produção de ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico e seus derivativos de ácido mucônico e seus derivativos. Na primeira etapa desta série de reações, ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são submetidos a uma reação eletroquímica levando à produção de ácido hex-3-enodioico. A reação eletroquímica usada neste processo pode ser uma simples reação de eletrólise ou uma reação eletroquímica promovida misturando-se duas ou mais substâncias químicas. Na segunda etapa desta série de reações, o ácido hex-3-enodioico, resultante da primeira etapa da reação, é submetido a uma reação de condensação com um aldeído ou uma cetona. Esta reação de condensação pode envolver um ácido, uma base, um ácido de Lewis ou uma base de BrØnsted. O ácido mucônico e seus derivativos,

utilizados como material de partida para a produção de ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico, são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica. O ácido hex-3-enodioico poderia ser usado em uma variedade de aplicações poliméricas, incluindo, mas não limitadas à polimerização, copolimerização e homopolimerização por condensação. O ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico é útil em uma variedade de aplicações, incluindo, mas não limitadas a adesivos. Além disso, o ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico também pode ser usado em reações de polimerização, copolimerização e homopolimerização por condensação.

[026] **Fig**. **10**. Um processo para preparar ácido tereftálico e seus derivativos de ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico e seus derivativos. O ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico e seus derivativos obtidos a partir de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, como descrito na Fig. 9, são submetidos a uma reação de ciclização para obter-se ácido diidrotereftálico como um produto intermediário. Na segunda etapa desta série de reações, o ácido diidrotereftálico é hidrogenado a ácido cicloexano dicarboxílico. Em outra série de reações, o ácido diidrotereftálico é oxidado para formar ácido tereftálico. Derivativos de ácido 2,5 dimetileno-3-enodióico usados neste processo de reação podem ser ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico.

[027] **Fig. 11**. Um processo para preparar ácido 3,4-dissulfoexanodioico e seus derivativos a partir de ácido mucônico e seus derivativos. O ácido mucônico e seus derivativos, incluindo

ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres, são submetidos a uma reação de sulfonação com mistura de sulfito de sódio e metabissulfito de sódio sob condições de reação alcalina. A mistura resultante é acidificada e purificada para produzir cristais de ácido 3,4-dissulfoexanodioico puro. Em outra série de reações, ácido mucônico também é tratado com dióxido de enxofre em condições de reação alcalina, para produzir ácido 3,4-dissulfoexanodioico. A reação de polimerização de ácido 3,4-disulfoexanodioico é realizada com dióis e diaminas sob condições livres de solvente na presença de catalisador de metal para facilitar o processo de desidratação. Após a completa remoção de água sob vácuo, o polímero é vertido em uma folha de alumínio e moldado nos formatos desejados.

[028] **Fig. 12** Processo para preparar ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico e seus derivativos a partir de ácido mucônico e seus derivativos. O ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres, são submetidos a uma reação de halogenação com uma mistura de halogênio (bromo, cloro, flúor e iodo) e água sob condições de reação neutras. O produto é precipitado e isolado como um sólido cristalino. Em outra série de reações, o ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico também é produzido usando-se reagentes de halogenações, tais como N-halossuccinamida, ácido hipoaloso e hipoaletos de sódio. A reação de polimerização de ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico é realizada com dióis e diaminas sob condições livres de solvente na presença de catalisador de metal, para facilitar o processo de desidratação. Após a completa remoção de água sob vácuo, o polímero é vertido em uma folha de alumínio e moldado nos formatos desejados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[029] A presente invenção provê novos métodos para usar ácido mucônico e seus derivativos na preparação de um ou de outros tipos de polímeros, tais como homopolímeros, polímeros de condensação incluindo poliésteres e poliamidas, polímeros reticulados, copolímeros e polímeros resultantes da reação de polimerização de abertura de anel.

[030] O ácido mucônico aplicável na presente invenção é derivado de recursos biológicos renováveis através de fermentação microbiana ou de estoque de alimentação petroquímico, via conversão química ou biológica. Por exemplo, ácido benzoico, catecol, PCA, ácido xiquímico ou outras matérias primas petroquímicas ou bioquímicas podem ser usadas como um substrato no processo biológico levando à produção de isômeros de ácido mucônico. É preferível usar o ácido mucônico obtido de recursos biológicos renováveis. Vários derivativos de ácido mucônico, incluindo alquila, arila, alquil aromáticos e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são obtidos a partir de ácido mucônico através de uma ou de outras reações químicas. O ácido mucônico também pode ser submetido à reação de sulfonação para produzir ácido 3,4-bissulfoexanodioico. Similarmente, o ácido mucônico pode ser submetido à reação de halogenação para produzir ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico. O ácido mucônico, seus derivativos de ésteres, incluindo alquila, arila, alquil aromático e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, ácido 3,4-bissulfoexanodioico, ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodioico, ácido hex-3-enodioico e ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico, são referidos como monômeros úteis na preparação de um ou de outros polímeros de acordo com a presente invenção. As propriedades de vários polímeros mucônicos derivados de materiais biológicos renováveis são esperadas ser idênticas ou muito similares àquelas dos polímeros derivados de estoque de alimentação petroquímico não-renovável.

[031] Como definido nesta invenção, o material biológico renovável inclui qualquer estoque de alimentação derivado de materiais de planta opostos aos materiais derivados de estoque de alimentação petroquímico. O termo "material biológico renovável" também é usado intercambiavelmente com o termo "biomassa". O termo "biomassa", quando usado na presente invenção, refere-se a carboidratos, açúcares, glicerol, e materiais lignocelulósicos derivados de recursos de planta renováveis que podem ser usados na produção fermentativa de ácido mucônico. O ácido mucônico e seus derivativos, obtidos a partir de materiais biológicos renováveis, são referidos como "derivados de biomassa". Por outro lado, o ácido mucônico e seus derivativos obtidos a partir de estoque de alimentação petroquímico, são referidos como "derivados petroquímicos".

[032] O ácido mucônico bio-baseado manufaturado de acordo com a presente invenção pode ser distinguido do ácido mucônico manufaturado seguindo-se os métodos tradicionais envolvendo estoque de alimentação de petróleo com base em seu teor de carbono 14, seguindo-se a norma ASTM-D6866 provida pela American Society of Testing and Materials. A radiação cósmica produz ^{14}C ("radiocarbono") na estratosfera por bombardeamento de nêutrons de nitrogênio. Os átomos ^{14}C combinam-se com átomos de oxigênio na atmosfera para formar $^{14}CO_2$ pesado, que, exceto no decaimento radioativo, é indistinguível do dióxido de carbono ordinário. A concentração de CO_2 e a relação $^{14}C/^{12}C$ são homogêneas em todo o mundo e, porque é usada pelas plantas, a relação $^{14}C/^{12}C$ é retida pela biomassa enquanto o teor de ^{14}C nas matérias fósseis, originalmente derivado de conversão de energia fotossintética, tem decaído devido a sua curta meia-vida de 5730 anos. Por meio de análise da relação de ^{14}C para ^{12}C é possível determinar-se a relação de combustível fóssil derivado de carbono para carbono derivado de biomassa. As

Publicações de Pedido de Patente Internacional No. WO2009/155085 A2 e de Patente U.S. No. 6.428.767 proveem detalhes sobre o uso do método ASTM-D6866 para determinação do percentual de teor de carbono derivado de biomassa em uma composição química. Os detalhes relacionados à datação de carbono descrita na Patente U.S. No. 6.428.767 são incorporados aqui por referência. Uma nota da aplicação de Perkin Elmer, intitulada "Differentiation between Fossil and Biofuels by Liquid Scintillation Beta Spectrometry – Direct Method" (Diferenciação entre combustível fóssil e Biocombustíveis por Espectrometria Beta de Cintilação líquida – Método direto) provê detalhes sobre os métodos envolvendo a Norma ASTM D6866.

[033] Nas modalidades preferidas, a presente invenção faz uso do ácido mucônico produzido usando-se uma ou outras cepas microbianas. Esforços atuais para a produção microbiana de ácido mucônico podem ser agrupados em três categorias, isto é: (1) Uma via de degradação aromática para produção de ácido mucônico, na qual vários compostos aromáticos são alimentados, e a parte de anel benzeno dos compostos aromáticos é oxidativamente aberta clivada; (2) Uma via de acúmulo de muconato, em que a cadeia principal de ácido mucônico é acumulada de vários C2, C3, C4, compostos ou lisina; e (3) Uma via de ácido mucônico biossintético de aminoácido aromático, em que o ácido mucônico é estruturado a partir de 3-desidroxiquimato, um intermediário na via biossintética de aminoácido aromático em muitos organismos.

[034] Muitos microrganismos são capazes de degradar compostos aromáticos contendo um anel benzeno, tais como fenol, catecol, e ácido benzóico, usando trajetos que clivam o anel aromático para fornecer compostos terminais ou intermediários que são compostos não-aromáticos, tais como, ácido cis, cis-mucônico, ou ácido 3-carbóxi-cis, cis-mucônico (Niu et al., 2002; Perez-Pantoja et

al., 2008). No passado, numerosos grupos tentaram explorar esta capacidade dos micróbios na produção de ácido cis, cis-mucônico em nível industrial (Mizuno et al, 1988; Yoshikawa et al, 1990; Choi et al, 1997). No final dos anos 80, Celgene Corporation dos USA e Mitsubishi Chemical Industries do Japão foram ativas em desenvolver um processo para manufaturar ácido mucônico a partir de tolueno e ácido benzoico, respectivamente, como evidenciado por um número de concedidas patentes dos Estados Unidos e Japonesas nesta área.

[035] Um número de organismos microbianos foi relatado produzir ácido cis, cis-mucônico usando tolueno, ácido benzoico, benzeno ou catecol. Por exemplo, com catecol como a fonte de carbono, a produção de ácido cis, cis-mucônico pode ser obtida com uma conversão molar de quase 100 % produzida usando-se células de *E. Coli* recombinantes expressando o gene *catA*, que codifica o *Pseudomonas putida* mt-2 catecol 1,2-dioxigenase responsável por catalisar orto-clivagem de catecol, como biocatalisador (Kaneko et al, 2011). Foram descritos biorreatores para a produção contínua de ácido mucônico empregando-se este sistema.

[036] Um Pedido de Patente Internacional recentemente publicado (WO 2011/017560) reivindica biocatalisadores tendo uma via de muconato e um método para produzir ácido mucônico usando-se estes biocatalisadores. Em resumo, este pedido de patente publicado descreve quatro diferentes vias para produzir ácido mucônico. A primeira via para produção de ácido mucônico inicia com succinil-CoA e acetil-CoA. A segunda via para a produção de ácido mucônico inicia com semialdeído de piruvato e malonato. A terceira via para a produção de ácido mucônico inicia com semialdeído de piruvato e sucínico. A quarta via para a produção de ácido mucônico inicia com lisina.

[037] Uma rota de fermentação para ácido cis, cis-mucônico

usando o sistema de *E. coli* geneticamente modificado foi descrita na literatura científica (Niu et al., 2002). Em 2002, Niu et al publicou uma rota "livre de benzeno" para produzir ácido adípico que usava um processo de fermentação para produzir ácido cis,cis-mucônico e, em seguida, um processo químico catalítico para converter ácido cis,cis-mucônico em ácido adípico. Este processo foi patenteado (US 5.487.987; US 5.616.496). Houve dois relatos de leveduras de *Saccharomyces cerevisiae* que foram geneticamente modificadas para produzir ácido cis, cis-mucônico a partir de glicose (Weber et al., 2012; Curran et al., 2012).

[038] Um pedido de patente mais recente (WO 2011/085311 A1) descreve uma cepa bacteriana produzindo ácido cis,cis-mucônico, que é então isomerizado em ácido cis,trans-mucônico.

[039] O Pedido de Patente Internacional publicado recentemente No. WO2013/116244 A1 provê um microrganismo geneticamente modificado que produz ácido cis,cis-mucônico partindo de fonte de carbono não-aromático, em que toda a codificação genética para proteína funcionar em uma via de ácido mucônico é integrada no DNA cromossômico de dito microrganismo.

[040] Qualquer uma das cepas microbianas que foram desenvolvidas para produção comercial de ácido mucônico usando-se estoque de alimentação biológico renovável é útil na manufatura de ácido mucônico aplicável na presente invenção.

[041] Como definido nesta invenção, o ácido mucônico é um ácido dicarboxílico insaturado com seis átomos de carbono e duas ligações duplas. Com base na orientação geométrica dos grupos de ácido carboxílico terminais, os monômeros de ácido mucônico possuem configuração cis-cis ou trans-trans, trans-cis ou cis-trans. Os isômeros cis-cis, cis-trans, trans-cis e trans-trans também são referidos como isômeros *ZZ, ZE, EZ* e *EE*, respectivamente. Uma vez

que duas ligações duplas e dois ácidos carboxílicos terminais no ácido mucônico atuam como grupos funcionais, vários derivativos de ácido mucônico são possíveis. Por exemplo, a redução de ligações duplas no ácido mucônico produz ácido adípico. Uma reação de condensação entre os grupos carboxílicos terminais no ácido mucônico e um álcool, tal como metanol, produz dimetil muconato. Com base neste princípio de reação química, uma pessoa hábil na técnica será capaz de sintetizar vários derivativos de ácido mucônico, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico através de uma ou mais séries de reações químicas. Para fins de clareza, os termos "alquil aromático" e "aromático alquila" são definidos aqui. Tanto o alquil aromático éster do ácido mucônico como o aromático alquil éster do ácido mucônico são derivados usando ácido mucônico e álcool tendo ambos grupos alquila e aromático, e a natureza da ligação do grupo hidróxi com anel aromático determina o nome do álcool e do éster do ácido mucônico resultante. No caso de alquil aromático álcool, o grupo hidroxila é ligado ao grupo alquila e o grupo alquila, por sua vez, é ligado a um grupo aromático. Por outro lado, no caso de aromático alquil álcool, o grupo hidroxila é diretamente ligado ao anel aromático em um carbono e o grupo alquila é ligado a outro carbono do anel aromático.

[042] Como definido nesta invenção, um polímero que contém repetidas unidades de um único monômero é um homopolímero. Quando unidades monoméricas reativas idênticas são submetidas à polimerização, elas reagem entre si para formar um polímero com certas propriedades físicas. Poliestireno, polietileno, polipropileno, e polivinil cloreto são alguns dos homopolímeros bem conhecidos que são amplamente utilizados na indústria. Na presente invenção, estes polímeros são referidos como polímeros convencionais, visto que eles têm estado em uso por um longo período. A despeito do uso extensivo

de homopolímeros resultantes de monômeros obtidos de estoque de alimentação petroquímico renovável, a produção de homopolímeros baseada nos monômeros derivados de estoque de alimentação biológico é de escopo limitado. Polilactida, um homopolímero de poliéster alifático biodegradável derivado de ácido láctico obtido de recursos renováveis, é um importante polímero usado em material de acondicionamento compostável, estofamento, utensílios descartáveis, bandeja de microondas e outras coisas. Esforços estão sendo feitos para se produzir ácido acrílico através de reação de desidratação mediada por catalisador envolvendo ácido láctico e ácido 3-hidroxipropiônico obtido de biomateriais renováveis. Ácido acrílico e ésteres do ácido acrílico são importantes substâncias químicas de utilidade empregadas na produção de ésteres poliacrílicos, elastômeros, polímeros superabsorventes, polimentos de piso, adesivos, tintas e similares. Similarmente, o ácido succínico derivado de estoque de alimentação biológico, tal como glicose, sacarose e glicerol, é usado na produção de polibutil succinato (PBS), uma crescente alternativa biodegradável para alguns plásticos comumente utilizados.

[043] Como definido na presente invenção, o termo "monômero mucônico" inclui monômeros de ácido mucônico e seus derivativos. Os monômeros de ácido mucônico podem existir em uma das quatro formas isoméricas, isto é isômero *EZ*, isômero *ZZ*, isômero *EE* e isômero *ZE*. A lista de derivativos de ácido mucônico adequados para a manufatura de um ou outros tipos de polímeros de acordo com a presente invenção inclui alquila, arila, alquil aromático e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os monômeros dos derivativos de ácido mucônico também existem em quatro diferentes formas isoméricas, isto é, isômero *EZ*, isômero *ZZ*, isômero *EE* e isômero *ZE*, como ilustrado nas Figuras 1,3,5, e 9. Os derivativos de ácido

mucônico monoméricos assumem a forma isomérica do monômero de ácido mucônico da qual eles são derivados. Os isômeros mucônicos aplicáveis na presente invenção são derivados de estoque de alimentação renovável, tais como glicose, sacarose, celulose hidrolisada e glicerol, ou de estoque de alimentação não renovável, tais como fenol, ácido benzoico, e catecol. Na presente invenção, monômeros de ácido mucônico e monômeros de ésteres do ácido mucônico são polimerizados com a ajuda de um catalisador interno ou externo para produzir homopolímeros de ácido mucônico e homopolímeros de poliéster mucônicos, respectivamente (Figura 1). Dependendo da forma isomérica original do monômero mucônico de partida, quatro diferentes formas isoméricas de homopolímeros, isto é, Polímero Dissindiotáctico Racêmico, Polímero Diisotáctico Racêmico, Polímero Diisotáctico Meso, e Polímero Dissindiotáctico Meso, são produzidas, como ilustrado na Figura 1.

[044] Quando dois ou mais diferentes polímeros são misturados entre si, o polímero resultante é chamado de copolímero e o processo é referido como copolimerização. Os copolímeros que são obtidos misturando-se dois diferentes polímeros, três diferentes polímeros e quatro diferentes polímeros, são referidos como bipolímeros, tripolímeros, e tetrapolímeros, respectivamente. Os copolímeros comercialmente relevantes incluem plástico de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha de nitrila, estireno-acrilonitrila, estireno-isopreno-estireno (SIS) e acetato de vinil etileno. A copolimerização é usada para modificar as propriedades dos plásticos manufaturados para satisfazer necessidades específicas, por exemplo, reduzir a cristalinidade, modificar a temperatura de transição do vidro, ou melhorar a solubilidade. Os copolímeros também são usados como um modo de melhorar as propriedades mecânicas, em uma técnica conhecida

como endurecimento de borracha. ABS (acrilonitrila butadieno estireno) é um sistema copolimérico onde fases elastoméricas dentro de uma matriz rígida agem como detentoras de fissura e aumentam a absorção de energia quando o material é impactado. Vários polímeros mucônicos podem ser combinados com outros polímeros convencionais para produzir polímeros com certas propriedades físicas e químicas desejáveis.

[045] Em outra modalidade da presente invenção é provido um processo para produzir polímeros mucônicos reticulados. Quando o termo "reticulação" é usado em reação de polimerização, geralmente se refere ao uso de reticulações para promover uma diferença nas propriedades físicas do polímero resultante. Como definido na presente invenção, a reticulação é uma conexão que liga uma cadeia polimérica a outra cadeia polimérica através do uso de um monômero. A reticulação pode ser uma reticulação química, reticulação física, ou uma reticulação oxidativa, dependendo da natureza da formação da reticulação e do processo usado para formá-la. Em uma reticulação química, as reticulações são formadas por reações químicas que são iniciadas por calor, pressão e mudança de pH ou irradiação. A reticulação pode ser ligações covalentes ou ligações iônicas. As reticulações químicas são irreversíveis e são térmica e mecanicamente estáveis. Uma vez formadas, as reticulações químicas são difíceis de brecar. Em alguns casos, se as reticulações químicas forem suficientemente diferentes das ligações formando os polímeros, o processo de reticulação pode ser revertido. Por outro lado, as reticulações físicas não são covalentemente ligadas aos polímeros, porém, de certa forma, contam com a capacidade de integração de camada em sua microestrutura para obterem estabilidade. As reticulações físicas oferecem uma faixa muito mais ampla de propriedades do que as reticulações químicas, porque os domínios

que atuam como reticulações são reversíveis e podem ser reformados por calor. Alguns polímeros podem sofrer reticulação oxidativa quando expostos ao oxigênio atmosférico. Quando a formação de reticulações por oxidação é desejável, um oxidante, tal como peróxido de hidrogênio, pode ser usado para acelerar o processo.

[046] No aspecto preferido desta modalidade, um monômero, que não os monômeros presentes nas cadeias poliméricas sendo reticuladas, é usado com uma reticulação. Em um aspecto desta modalidade, na primeira etapa da reação, homopolímeros de ácido mucônico e homopolímeros de poliéster mucônico ou de poliamida mucônica são produzidos como descrito na modalidade acima. Na segunda etapa da reação, cadeias poliméricas de homopolímero de ácido mucônico e homopolímero de poliéster mucônico são reticuladas usando-se monômeros selecionados de um grupo consistindo monômeros de etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, estireno, butadieno e isopreno. Os monômeros usados na reticulação dos polímeros mucônicos podem ser um único monômero ou uma mistura de monômeros.

[047] Em outro aspecto desta modalidade, um ou outros isômeros mucônicos são usados como reticulações no processo de polimerização. Os monômeros mucônicos em suas formas isomericamente puras, tais como isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, e isômeros *ZZ,* ou uma mistura de alguns ou todos os isômeros, podem ser diretamente introduzidos no processo de polimerização levando à manufatura de polibutadieno, poliisopreno, ácido poliacrílico, poliacrilonitrila, polietileno, polipropileno, poliestireno, ácido polimetacrílico reticulados, como ilustrado na Figura 3. Os monômeros mucônicos adequados para uso como uma reticulação na manufatura de polímeros reticulados incluem monômeros de ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil

aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico.

[048] A polimerização de abertura de anel (ROP) é uma forma de polimerização de crescimento de cadeia, em que o terminal final de uma cadeia polimérica atua como um centro reativo onde outros monômeros cíclicos podem reagir abrindo seu sistema de anel e formando uma cadeia polimérica mais longa. O centro de propagação pode ser um radical, uma espécie aniônica, ou uma espécie catiônica. Alguns monômeros cíclicos, tais como norborneno ou ciclooctadieno, podem ser polimerizados em polímeros de alto peso molecular, usando-se catalisador de metal. As polimerizações de abertura de anel aniônicas (AROP) são polimerizações de abertura de anel que envolvem reagentes nucleofílicos como iniciadores. Os monômeros com uma estrutura de anel são capazes de sofrer ROP aniônico devido à distorção de anel. A abertura de anel será disparada pelo ataque nucleofílico do iniciador ao carbono, formando uma nova espécie que atuará como um nucleófilo. A sequência se repetirá até o polímero ser formado. Alguns dos produtos poliméricos de abertura de anel bem conhecidos são Náilon-6 e ácido poliláctico. Os monômeros com ciclos torcidos podem ser sintetizados a partir de isômeros de ácido mucônico através de um processo de etapa única ou de multietapas. Estes ésteres cíclicos torcidos podem ser monômeros atrativos para polimerização de abertura de anel. Os poliésteres resultantes podem ter propriedades que são de amplo interesse de aplicação. As propriedades destes produtos podem prover alternativas biodegradáveis e renováveis para plásticos tradicionais. Em outra modalidade, isômero de ácido mucônico cis-cis é convertido em mucono bis-lactona através de um processo chamado lactonização. A mucono Bis-lactona pode ser diretamente usada em aplicações poliméricas, tais como polimerização de abertura de anel, como ilustrado na Figura 4.

[049] Os polímeros de condensação são formados através de uma reação de condensação, onde duas moléculas unem-se com a remoção de pequenas moléculas, tais como água ou metanol, como um subproduto. Os tipos de polímeros de condensação incluem poliamidas, poliacetais e poliésteres. Síntese de condensação com frequência envolve unir monômeros com grupo hidroxila (-OH) ou aminas (-NH2) e monômeros com grupo ácido carboxílico (-COOH). Tipicamente, dois ou mais monômeros são usados em uma reação. Poliésteres são criados através de uma reação entre um grupo ácido carboxílico (-COOH) e um grupo hidroxila (-OH). As poliamidas são criadas através de uma reação entre um grupo ácido carboxílico (-COOH) e uma amina (-NH2). Os polímeros de condensação são chamados polímeros de condensação lineares quando contêm uma longa fileira de ligações carbono-carbono, ou polímeros de condensação ramificados quando se ramificam em intervalos irregulares ao longo da cadeia polimérica. Muitos polímeros de condensação, incluindo poliésteres, poliamidas e policarbonatos, são amplamente usados para produzir produtos de plástico, tais como películas, garrafas, e outros produtos moldados. As propriedades mecânicas e físicas destes polímeros são altamente dependentes dos seus pesos moleculares. O processo típico para produzir poliéster ou poliamida envolve reagir diácidos derivados de petroquímicos com dióis ou diaminas. O interesse em desenvolver polímeros de condensação usando-se monômeros derivados de estoque de alimentação biológico renovável têm sido crescente. Polibutil Succinato (PBS) é um produto de condensação de ácido sucínico e butanodiol e é considerado como uma alternativa biodegradável para alguns plásticos comuns. Similarmente, o ácido mucônico também pode ser condensado com dióis e diaminas para produzir poliéster e poliamidas, respectivamente. Estes produtos poliméricos, resultantes

da reação de condensação entre ácido mucônico renovável e dióis ou diaminas renováveis, podem atuar como uma substituição para produtos de plástico tradicionais derivados de estoque de alimentação petroquímico não-renovável.

[050] Em uma modalidade da presente invenção, monômeros mucônicos em suas formas isomericamente puras, tais como isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, e isômeros *ZZ* ou uma mistura de alguns ou de todos os isômeros, são submetidos a uma reação de esterificação com dióis levando à produção de polímero de poliéster mucônico. Os poliésteres mucônicos produzidos neste processo podem estar em uma forma isomericamente pura ou em uma mistura de um ou mais diferentes isômeros, dependendo das condições de polimerização e do catalisador usado no processo de polimerização. Os monômeros mucônicos usados nesta modalidade podem ser ácido mucônico ou ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. Os dióis usados neste exemplo podem ser dióis alifáticos saturados ou insaturados, dióis aromáticos ou dióis heteroaromáticos, onde o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais é na faixa de 0 a 10, como ilustrado na Figura 5.

[051] Em um outro aspecto desta modalidade, as cadeias poliméricas de um poliéster do ácido mucônico são reticuladas usando-se um ou outros monômeros selecionados de um grupo consistindo de etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, estireno, butadieno e isopreno para produzir um polímero reticulado. Os monômeros usados na manufatura de polímero de poliéster mucônico reticulado podem ser um único monômero ou uma mistura de monômeros. A reação de reticulação, de acordo com esta modalidade, pode ser catalisada por um catalisador interno ou externo. As propriedades físicas e químicas dos polímeros de poliéster

mucônico reticulados resultantes podem variar, dependendo das condições de reação e do catalisador usado no processo de reticulação.

[052] Em já outra modalidade da presente invenção, os monômeros mucônicos em suas formas isomericamente puras, tais como isômero *EZ*, isômero *ZE*, isômero *EE*, e isômero *ZZ* ou uma mistura de alguns ou de todos os isômeros, são submetidos a uma reação de polimerização por condensação com diaminas levando à produção de poliamidas mucônicas. As poliamidas produzidas neste processo podem estar em uma forma isomericamente pura ou em uma mistura de um ou mais diferentes isômeros, dependendo dos monômeros mucônicos usados, das condições de polimerização, e do catalisador usado no processo de polimerização. Os monômeros mucônicos usados nesta modalidade podem ser um ou outros isômeros de ácido mucônico ou ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico. As diaminas usadas neste exemplo podem ser diaminas alifáticas saturadas ou insaturadas, diaminas aromáticas, ou diaminas heteroaromáticas, onde o número de átomos de carbono entre os dois átomos de carbono terminais pode variar de 0 a 10, como ilustrado na Figura 7.

[053] Em um outro aspecto desta modalidade, as cadeias poliméricas em poliamidas mucônicas são reticuladas usando-se um ou outros monômeros selecionados de um grupo consistindo de etileno, propileno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, estireno, butadieno e isopreno, para produzir um polímero reticulado. Os monômeros usados na manufatura de polímero de poliamida mucônico reticulado podem ser um monômero único ou uma mistura de monômeros. A reação de reticulação, de acordo com esta modalidade, pode ser catalisada por um catalisador interno ou externo.

As propriedades físicas e químicas dos polímeros de poliamida mucônicos reticulados resultantes podem variar, dependendo das condições de reação e do catalisador usado no processo de reticulação.

[054] Em outra modalidade da presente invenção, monômeros mucônicos, incluindo ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são submetidos a uma reação eletroquímica levando à produção de ácido hex-3-enodioico. A reação eletroquímica usada neste processo pode ser uma eletrólise simples ou uma reação eletroquímica promovida misturando-se duas ou mais substâncias químicas. Como é o caso com outras modalidades da presente invenção, os monômeros mucônicos úteis como um material de partida para a produção de ácido hex-3-enodioico são derivados de recursos de biomassa renováveis através de fermentação ou de estoque de alimentação petroquímico não-renovável através de processos catalíticos químicos ou conversão biológica. O ácido hex-3-enodioico resultante da reação eletroquímica é reagido com um aldeído ou uma cetona para produzir ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico, que pode ser usado em aplicações de adesivo. Em outro aspecto desta modalidade, o ácido hex-3-enodioico é submetido à reação de polimerização incluindo, mas não limitada, à polimerização, copolimerização e homopolimerização por condensação, para produzir poliéster, poliamidas, homopolímeros, e polímeros reticulados. Em outro aspecto desta modalidade, o ácido hex-3-enodioico é convertido em ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico. O ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico é usado em aplicações relacionadas com adesivos. O ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico também é útil como um material de partida na preparação de homopolímero, homopolímero de poliéster, homopolímero de poliamidas, polímeros

reticulados e copolímeros. Em já outro aspecto desta modalidade, o ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico é ciclizado para produzir ácido diidrotereftálico. O ácido diidrotereftálico é convertido em ácido tereftálico através de uma reação de oxidação. Alternativamente, o ácido diidrotereftálico é hidrogenado para produzir cicloexano diácido (CHDA). O ácido tereftálico é útil na produção de polietileno tereftalato (PET), usado em garrafas de recipiente de plástico. O cicloexano diácido (CHDA) é hidrogenado para produzir cicloexano dimetanol (CHDM). O CHDM é amplamente utilizado em aplicações poliméricas relacionadas com policarbonato. O CHDA é usado em aplicações relacionadas com poliéster e poliamidas. Quando se partindo com 2,5 dimetileno-3-enodioico éster, é possível obter-se éster do ácido diidrotereftálico que, sob outra hidrogenação, produz éster do ácido cicloexano dicarboxílico. O éster do ácido diidrotereftálico sob outra oxidação produz éster do ácido tereftálico.

[055] Em outra modalidade da presente invenção, monômeros mucônicos, incluindo ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são submetidos a uma reação de sulfonação levando à produção de ácido 3,4-dissulfoexanodioico. A sulfonação de ácido mucônico e seus derivativos é obtida usando-se agentes de sulfonação, tais como sulfito de sódio ou tiossulfato de sódio, bem conhecidos na técnica. O dióxido de enxofre também é usado como meio e métodos para a sulfonação do ácido mucônico. Ácidos carboxílicos são seletivamente funcionalizados na presença de ácido sulfônico. Simples ésteres carboxílicos e amidas com grupo ácido sulfônico livre são usados como surfactantes em muitas aplicações relacionadas à superfície. Os ésteres carboxílicos e amidas com sais de ácido sulfônico também são produzidos e usados como componentes em sabões e detergentes.

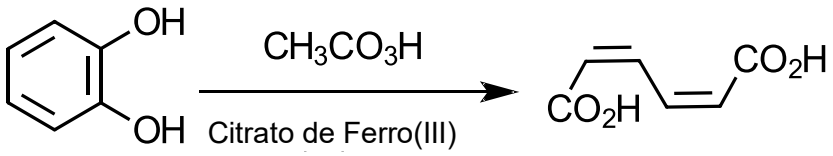
Poliésteres e poliamidas com grupo ácido sulfônico livre ou grupo sal metálico do ácido sulfônico são produzidos por polimerização seletiva do ácido carboxílico em ácido 3,4-dissulfoexanodioico. Os polímeros são usados como resinas de troca de íons ou resinas de troca de prótons em diversas aplicações industriais. Propriedades ácidas e básicas dos polímeros são facilmente modificadas escolhendo-se os tampões apropriados para neutralizar as propriedades dos polímeros.

[056] Em outra modalidade da presente invenção, monômeros mucônicos, incluindo ácido mucônico e seus derivativos, incluindo ésteres alifáticos, ésteres aromáticos, alquil aromáticos ésteres e aromáticos alquil ésteres do ácido mucônico, são submetidos a uma reação de halogenação levando à produção de ácido 2,3,4,5-tetra-haloexanodióico. Os procedimentos de halogenação usados nesta invenção envolvem o uso de simples agentes de halogenação, tais como flúor, cloro, bromo e iodo. Os reagentes de halogenação mais ativos, tais como ácido N-halosuccinamida hipoaloso e hipoaletos de metal, também são úteis como meios e métodos para a halogenação de ácido mucônico. Os ácidos carboxílicos são facilmente funcionalizados na presença de halogênios para formar diésteres ou diamidas. Ésteres 2,3,4,5-tetrabromoexanodioico são usados em revestimentos de prevenção de incêndio, revestimentos resistentes ao fogo e aplicações de modificação de superfície. 2,3,4,5-Tetrabromoexanodioico amidas são usadas como material de coalescência para melhorar as propriedades de resistência ao fogo e calor dos polímeros. Os poliésteres e poliamidas com grupo halogênio livre são produzidos por polimerização de ácido 2,3,4,5-tetrabromoexanodioico e são usados para produzir fibras e materiais resistentes ao fogo e calor. Estes materiais poliméricos são usados sobre a superfície de outros materiais sensíveis ao fogo. Estes polímeros também são usados para produzir materiais e fibras

repelentes à água úteis nas aplicações elétricas debaixo d'água.

Exemplo 1

Síntese de ácido Petro-Mucônico



[057] O ácido peracético foi preparado a partir de anidrido acético, como descrito aqui. 5L de anidrido acético foram adicionados ao frasco de 3L de H_2O_2 a 35 % em gotas e a temperatura foi controlada abaixo de 40 ºC durante 7 horas. A mistura de reação foi agitada durante a noite em temperatura ambiente para garantir completa conversão em ácido peracético. A solução resultante foi usada como tal para a subsequente síntese. 12 g de Citrato de ferro (III) foram adicionados à mistura de reação. Ela foi agitada por 4 horas, até a formação de mistura homogênea vermelha estar completa. 700 g de catecol foram dissolvidos em 1,5 L de ácido acético e foram adicionados à mistura de reação em gotas durante um período de 7 horas. A mistura de reação foi mantida entre 30 ºC a 38 ºC. A mistura de reação foi agitada por outras 2 horas. A cor da reação tornou-se marrom escuro gradualmente. A mistura de reação foi esfriada a 10 ºC sob banho de gelo e foi filtrada fria, lavada com ácido acético e acetona, e secada sob forno a vácuo por 5 h a 50 ºC, para produzir 180 g de ácido mucônico como um pó amarelo pálido.

Exemplo 2

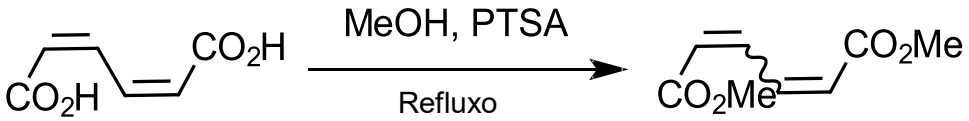
Síntese de ácido Bio-Mucônico

[058] Uma cepa de Escherichia coli geneticamente modificada para produzir ácido mucônico foi desenvolvida em um fermentador microaeróbico em uma escala pequena (200 mL) a 37 ºC usando-se um meio definido contendo 100 g/L de glicose suplementada com 10 microgramas/L de biotina, 1 mg/L de niacina, e 1 mg/L de cloridreto de

tiamina. O frasco da cultura foi agitado em um agitador rotativo a 270 RPM. O pH foi ajustado a 7,0 e controlado pela adição de NH_4OH 2M quando necessário. 15 g/l de ácido mucônico foram produzidos em 192 horas. O caldo de fermentação foi centrifugado para remover massa celular. Uma pré-filtração com papel filtro de 300 mícrons foi usada para remover o sólido residual após centrífuga. Uma ultra filtração 10KD foi realizada para remover macromoléculas, tais como proteínas e peptídeos. Corpos coloridos e precursores coloridos foram removidos por nano filtração NF245. O tratamento de carvão vegetal com 5 % de carbono ativado removeu a maior parte das cores residuais para prover uma solução límpida.

Exemplo 3

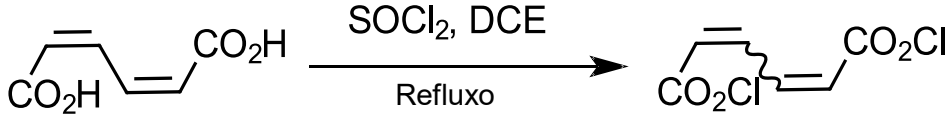
Síntese de Dimetil muconato



[059] Ácido cis, cis mucônico (10 g, 70,4 mmol) foi suspenso em metanol (250 mL). Uma quantidade catalítica de ácido p-tolueno sulfônico (PTSA, 500 mg) foi adicionada e a mistura de reação foi refluxada por 30 horas. Após concentração, o resíduo marrom remanescente é absorvido em acetato de etila e extraído 3 vezes com K_2CO_3 aquoso saturado. Secagem, filtração e evaporação de todos os solventes resultou em um sólido marrom claro (10,8 g, 63,5 mmol, 90 % de produção) consistindo principalmente de cis,cis e cis,trans dimetil muconato, que foi usado em subsequentes etapas sem purificação.

Exemplo 4

Síntese de Cloreto de Muconilo

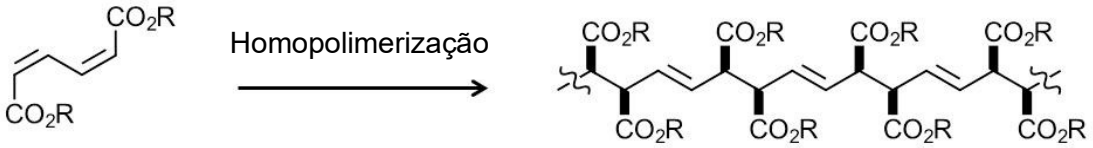


[060] Ácido cis, cis mucônico (10 g, 70,4 mmol) foi suspenso em dicloro etano (DCE, 50 mL). A mistura foi levada ao refluxo. Cloreto de

tionilo (14,4 mL, 200 mmol) foi adicionado lentamente durante 5 h sob refluxo. O refluxo foi continuado por mais 12 horas após o término da adição. A mistura de reação foi concentrada sob vácuo. O resíduo marrom remanescente foi absorvido em acetato de etila. A suspensão marrom foi agitada em temperatura ambiente por 1 hora e filtrada para remover solvente e ácido em excesso. Um sólido marrom claro (14,8 g) foi obtido após secagem sob vácuo por 2 h em temperatura ambiente, consistindo principalmente de cis,cis e cis,trans muconil cloreto, que foi usado em subsequentes etapas sem purificação.

Exemplo 5

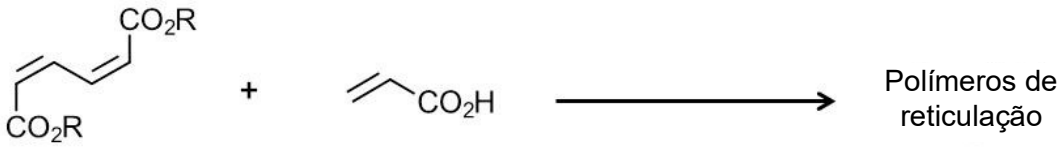
Síntese de Homopolímeros de Ácido Mucônico



[061] A fotopolimerização dos cristais de éster mucônico é realizada em uma ampola Pyrex vedada sob irradiação de luz UV, usando-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão em uma distância de 10 cm. Em um procedimento de polimerização típico, metil muconato monomérico (EMU, 200 mg, 1 mmol) é colocado em uma ampola, que é em seguida evacuada em uma linha de vácuo. Após irradiação, o polímero é isolado por remoção do monômero não reagido com clorofórmio (20 mL) por 5-6 h em temperatura ambiente. Fotopolimerização também é realizada por exposição direta a luz solar. Pós-polimerização é realizada em uma banheira termostática no escuro após contínua fotoirradiação por um dado tempo.

Exemplo 6

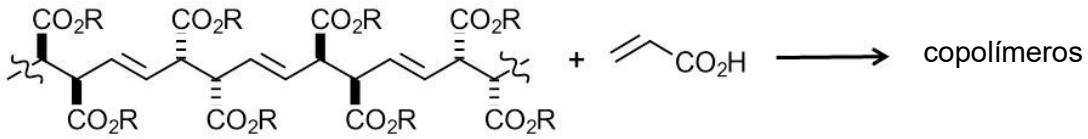
Síntese de Polímero de reticulação Mucônico



[062] Para um sólido marrom, dimetil muconato (10 g) é adicionado em ácido acrílico (30 mL). A mistura de reação é lentamente aquecida a 50 ºC durante 30 min e deixada nessa temperatura durante 3 horas. Uma mistura de reação marrom homogênea é obtida neste ponto. Uma pequena quantidade de peróxido de benzoíla (5 mg) é adicionada à mistura de reação. A mistura de reação é aquecida a 120 ºC e mantida nessa temperatura por 4 h. O ácido acrílico iniciou a destilação neste ponto. O ácido acrílico destilado é coletado e a mistura de reação é ainda aquecida a 180 ºC durante 30 min e deixada nessa temperatura durante 3 horas. A mistura resultante é viscosa espessa e é vertida sobre folha de alumínio e permitida esfriar em temperatura ambiente e solidificar. O sólido marrom é o polímero de reticulação de ácido mucônico.

Exemplo 7

Síntese de Copolímero Mucônico



[063] Homopolímero de ácido mucônico é produzido como descrito no Exemplo 5. Em um homopolímero mucônico (10 g) é adicionado ácido acrílico (30 mL). O polímero é instantaneamente dissolvido para produzir uma mistura de reação marrom homogênea. A esta mistura de reação é adicionada uma quantidade catalítica de peróxido de benzoíla (5 mg). A mistura de reação é aquecida a 50 ºC durante 30 min e deixada ali por 3 h. A mistura de reação é ainda aquecida a 120 ºC durante 30 min e deixada ali por 3h. O ácido acrílico está começando a destilar neste ponto. O ácido acrílico destilado é coletado. Quando a destilação para, a mistura de reação é vedada e ainda aquecida a 180 ºC e deixada ali por 3 h. A mistura de reação quente, espessa e viscosa é vertida sobre folha de alumínio e

permitida esfriar em temperatura ambiente e solidificar. O sólido marrom é o copolímero de ácido mucônico.

Exemplo 8

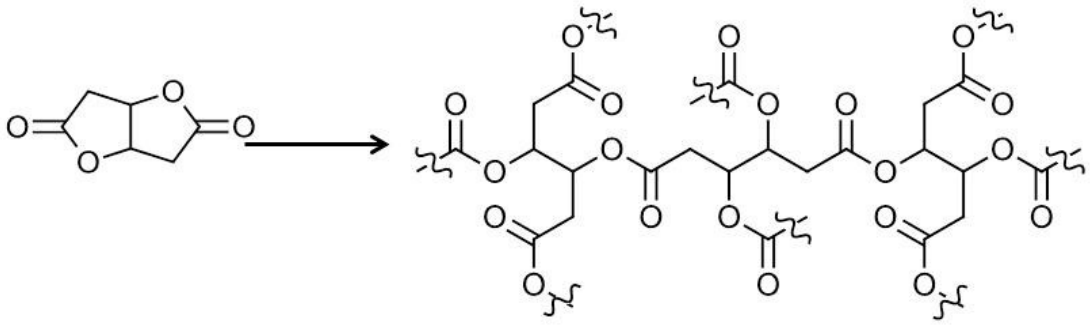
Síntese de Lactona Mucônica



[064] Em uma solução de THF (100 mL), TMSOTf (10 mL) é adicionado em temperatura ambiente sob agitação magnética. Na mistura de reação acima é lentamente adicionado hexametildissilazano (HMDS, 11,8 mL) enquanto mantendo-se a temperatura de reação entre 25 ºC a 35 ºC. A mistura de reação homogênea resultante é agitada em temperatura ambiente durante 2 h. Um pó de ácido mucônico incolor (10 g) é adicionado à mistura de reação acima. A reação é uma suspensão e a mistura é aquecida a 40 ºC e deixada nessa temperatura por 4h. A mistura de reação lentamente tornou-se homogênea e permaneceu homogênea. Após 4 h, solução de HCl 1M é adicionada à mistura de reação. A mistura é agitada vigorosamente por 30 min. As duas fases são separadas. A fase orgânica é lavada com água e secada sobre sulfato de sódio e concentrada para prover Lactona mucônica (8 g).

Exemplo 9

Polimerização de Lactona Mucônica

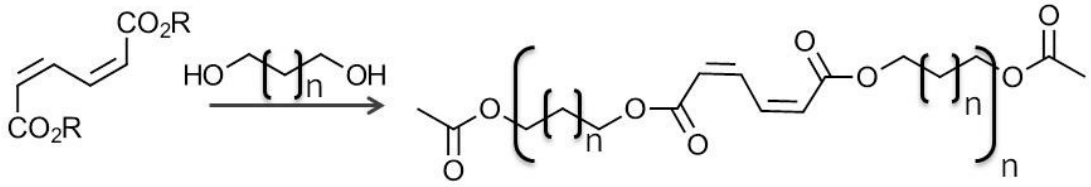


[065] Uma lactona mucônica (10 g) é pesada sob argônio em um tubo vedado. O tubo é vedado com parafuso de Teflon estanque ao ar

e a borda é ainda vedada com parafilme e fita Teflon. O tubo é aquecido a 180 ºC em uma banheira de areia por 4 horas. A mistura de reação tornou-se de mistura límpida, viscosa, líquida para marrom clara. A mistura de reação quente, espessa e viscosa é vertida sobre folha de alumínio e permitida esfriar em temperatura ambiente e solidificar. O sólido marrom é o polímero de lactona mucônica.

Exemplo 10

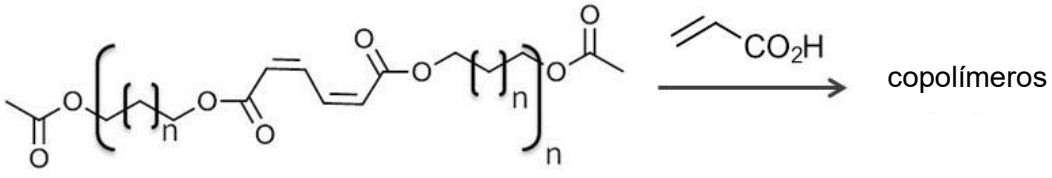
Poliéster do ácido Mucônico



[066] Um frasco de 100 mL de quatro gargalos é carregado com 20 g de ácido mucônico, 18 g de 1,3-propanodiol, 0,03 g de tetraisopropóxido de titânio e 0,07 g de triidrato de fosfato hidrogenado de magnésio sob atmosfera de nitrogênio seco. O frasco com uma entrada e saída de introdução de gás conectado a um condensador é primeiro imerso em uma banheira de óleo de silicone pré-ajustada a 230 ºC, em seguida, aquecido para remover a água do subproduto de esterificação por 1 h. Subsequentemente, o condensador é removido e a policondensação é realizada sobre uma pressão diminuindo gradualmente para um vácuo final menor do que 0,1 mmHg. A policondensação é considerada concluída, uma vez que a viscosidade do produto atinge teor alto o suficiente para torção em torno da haste de agitação.

Exemplo 11

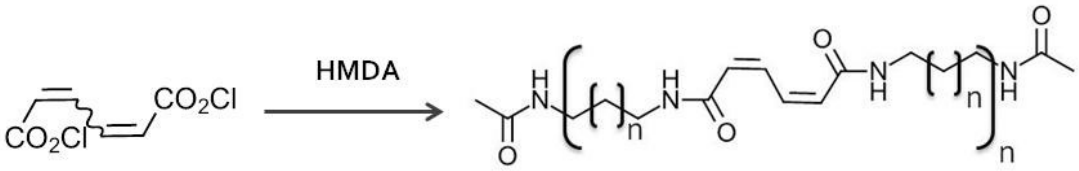
Copolímero de Poliéster do Ácido Mucônico



[067] Poliéster do ácido mucônico é produzido como descrito no Exemplo 10. Em um poliéster mucônico (10 g) é adicionado ácido acrílico (30 mL). O polímero é instantaneamente dissolvido para produzir uma mistura de reação homogênea, límpida e incolor. À esta mistura de reação é adicionada uma quantidade catalítica de peróxido de benzoíla (5 mg). A mistura de reação é aquecida a 50 ºC durante 30 min e deixada ali por 3 h. A mistura de reação é ainda aquecida a 120 ºC durante 30 min e deixada ali por 3 h. O ácido acrílico está começando a destilar neste ponto. O ácido acrílico destilado é coletado. Quando a destilação para, a mistura de reação é vedada e ainda aquecida a 230ºC e deixada ali por 3 h. A mistura de reação quente, espessa e viscosa é vertida sobre folha de alumínio e permitida esfriar em temperatura ambiente e solidificar. O sólido marrom é o copolímero de poliéster do ácido mucônico.

Exemplo 12

Poliamida do Ácido Mucônico

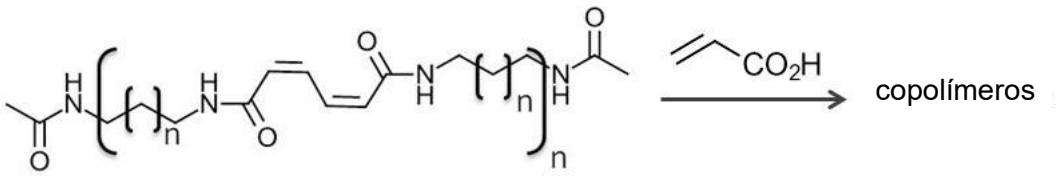


[068] Muconil cloreto é produzido como descrito no Exemplo 4. Uma solução de muconil cloreto (10 g) em 50 mL de cicloexano é preparada em béquer de 250 mL. 50 mL de uma solução aquosa de HMDA a 5 % em NaOH a 5 % é preparada e adicionada lentamente através da lateral do béquer sem agitação. O pH da fase aquosa é continuamente verificado, se estiver muito ácido, uma pequena quantidade de NaOH é adicionada. Um polímero semelhante a película é formado entre a fase orgânica e a aquosa. Uma extremidade de um pedaço de fio de cobre é curvada em formato de gancho e usada para puxar a película formada na interface. Quando um movimento lento e constante é empregado, uma corda de poliamida do

ácido mucônico com vários metros de comprimento é criada. A amida coletada é lavada com água, secada sobre uma toalha de papel e pesada, para produzir 14 g de poliamida do ácido mucônico.

Exemplo 13

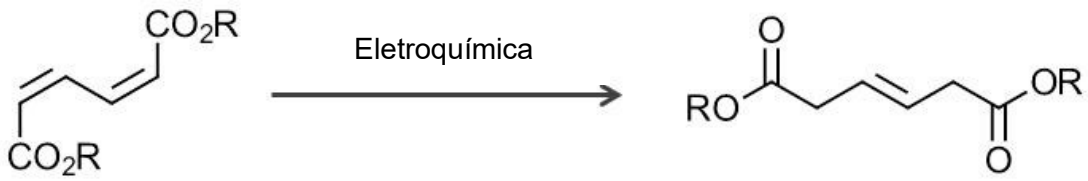
Copolímero de Poliamida do Ácido Mucônico



[069] Poliamida do ácido mucônico é produzida como descrito no Exemplo 12. Em uma poliamida mucônica (10 g) é adicionado ácido acrílico (30 mL). O polímero é instantaneamente dissolvido para produzir uma mistura de reação homogênea, límpida e incolor. À esta mistura de reação é adicionada uma quantidade catalítica de peróxido de benzoíla (5 mg). A mistura de reação é aquecida a 50 ºC durante 30 min e deixada ali por 3 horas. A mistura de reação é ainda aquecida a 120 ºC durante 30 min e deixada ali por 3h. O ácido acrílico está começando a destilar neste ponto. O ácido acrílico destilado é coletado. Quando a destilação para, a mistura de reação é vedada e ainda aquecida a 230 ºC e deixada ali por 3 h. A mistura de reação quente, espessa e viscosa é vertida sobre folha de alumínio e permitida esfriar em temperatura ambiente e solidificar. O sólido marrom é o copolímero de poliamida do ácido mucônico.

Exemplo 14

Síntese de hex-3-enodioico éster

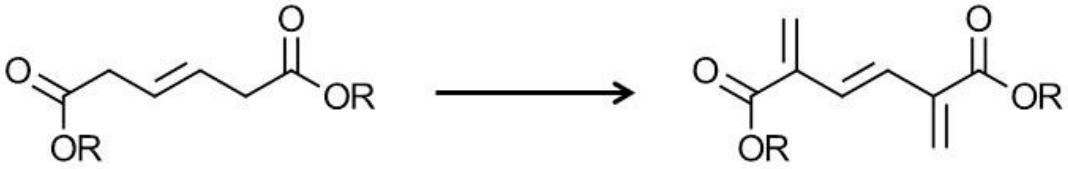


[070] 50 g de muconato diamônio em 500 mL de água são usados para a reação eletroquímica. Uma quantidade catalítica de

tetrabutil amônio tetrafluorborato (1g) é adicionada como um eletrólito. Um catodo de platina e anodo de grafita são usados para a eletrólise. Uma bateria de carro de serviço pesado com 12V e 35Ah é usada para a reação. A reação eletroquímica é conduzida por 4 min, e a reação é analisada a cada min após a eletrólise. A conversão completa aconteceu após 6 min para produzir ácido hex-3-enodioico como um produto único. A solução aquosa é acidificada com ácido sulfúrico e extraída com acetato de etila, concentrada e secada para produzir hex-3-enodioico éster (28 g) como um líquido viscoso incolor.

Exemplo 15

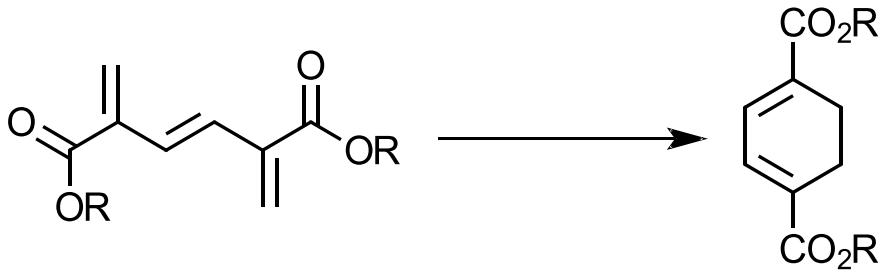
Síntese de 2,5 dimetileno-3-enodioico éster



[071] Hex-3-enodioico éster é produzido como descrito no Exemplo 14. Em uma solução de 10 g de hex-3-enodioico éster em 30 mL de água são adicionados 30 mL de solução de formaldeído a 30 % em água. À mistura de reação são adicionados 10 mL de solução de NaOH 1M. A mistura de reação é aquecida a 80 ºC durante 30 min e deixada nessa temperatura por 12 horas. A mistura de reação resultante é concentrada sob vácuo em um volume total de 20 mL. A mistura de reação é esfriada sob gelo a 10 ºC e acidificada com ácido sulfúrico em pH 1,0. Um precipitado branco de 2,5 dimetileno-3-enodioico éster é imediatamente visualizado. O precipitado é filtrado e secado para produzir 4,8 g de 2,5 dimetileno-3-enodioico éster.

Exemplo 16

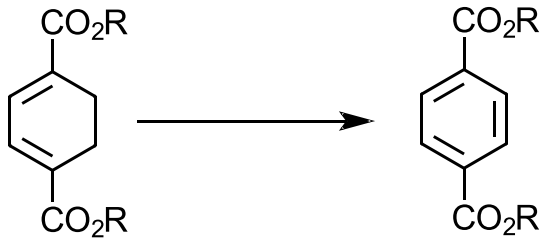
Ciclização de 2,5 dimetileno-3-enodioico éster



[072] 2,5 Dimetileno-3-enodioico éster é produzido como descrito no Exemplo 15. Em uma solução de 2,5 dimetileno-3-enodioico éster (10 g) em THF (60 mL) é adicionada quantidade catalítica (200 mg) de $SnCl_4$. A mistura de reação tornou-se marrom claro imediatamente. A mistura marrom é refluxada sob nitrogênio por 12 horas. A mistura de reação é extinta com solução de Na_2CO_3 a 10 %. A camada orgânica é lavada com água, secada sob sulfato de sódio e concentrada, para produzir sólido marrom (6,8 g) como um produto. O produto é diretamente usado nas subsequentes etapas sem mais purificações.

Exemplo 17

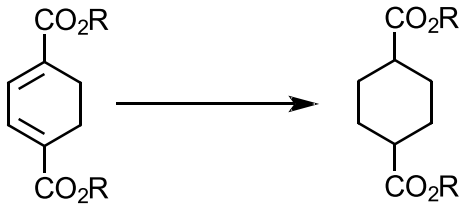
Oxidação de Ácido diidrotereftálico



[073] O produto de reação de ciclização, como produzido acima no Exemplo 16, é dissolvido em 60 mL de THF. Uma quantidade catalítica (10 mg) de Rh/C a 10 % é adicionada à reação. A mistura de reação é transferida para o reator de hidrogenação de alta pressão e aquecida a 120 ºC sob alta pressão. A mistura de reação é analisada quanto à formação de produto a cada 1 hora. A reação é completada após 6 horas a 120 ºC. A mistura de reação é filtrada para remover Rh/C e evaporada para remover THF, para produzir éster tereftálico como uma pasta espessa.

Exemplo 18

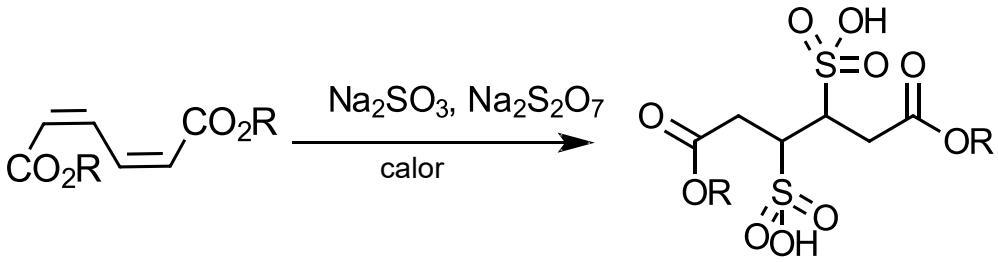
Reação de Hidrogenação



[074] O produto de reação de ciclização, como produzido acima no Exemplo 16, é dissolvido em 60 mL de THF. Uma quantidade catalítica (20 mg) de Pd/C a 5 % é adicionada à mistura de reação. A mistura de reação é transferida para o reator de hidrogenação de alta pressão. A mistura de reação é deslocada a vácuo com gás hidrogênio a 20 psi de pressão de hidrogênio. A mistura de reação é aquecida a 80 ºC e deixada nessa temperatura por 1h. A reação é completada após 1 hora a 80 ºC. A mistura de reação é filtrada para remover Pd/C e evaporada para remover THF, para produzir éster cicloexano dicarboxílico como uma pasta espessa.

Exemplo 19

Síntese de Ácido 3,4-dissulfoexanodioico

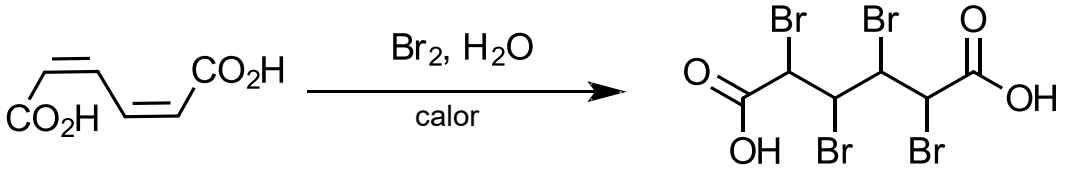


[075] Em uma suspensão de 10 g de ácido mucônico em 60 mL de água destilada foram adicionados 24 g de sulfito de sódio e 6g de tiossulfato de sódio. A suspensão dissolveu-se imediatamente para formar uma solução límpida. A solução homogênea foi aquecida a 80 ºC e deixada nessa temperatura por 36 horas. A mistura de reação foi analisada por HPLC quanto ao consumo de material de partida. O consumo completo é observado em 30 horas. A mistura de reação foi concentrada até a secura, dissolvida em etanol e HCl concentrado adicionado. O sal NaCl precipitado foi filtrado e mistura de etanol/água

foi evaporada à secura para prover ácido 3,4-dissulfoexanodioico puro. O produto resultante é diretamente usado nas subsequentes reações de polimerização.

Exemplo 20

Síntese de Ácido 2,3,4,5 tetrabromoexanodioico



[076] Uma suspensão de 10 g de ácido mucônico em 50 mL de água destilada foi aquecida a 90 ºC. A suspensão virou uma solução homogênea límpida. 16 mL de solução de bromo foram adicionados em gotas à mistura de reação. A mistura de reação tornou-se vermelho escuro, e sólido do ácido 2,3,4,5 tetrabromoexanodioico de cor vermelha começou a aparecer. A reação foi continuada até todo o bromo e ácido mucônico serem consumidos. A mistura de reação quente foi filtrada quente para deixar as impurezas na água. Ácido 2,3,4,5 tetrabromoexanodioico amarelo pálido foi lavado com água quente e secado em forno a vácuo por 8 h para prover 18 g de ácido 2,3,4,5 tetrabromoexanodioico puro. O produto resultante é adequado para outro uso em reações de polimerização.

REFERÊNCIAS

[077] Todas as referências são listadas para a conveniência do leitor. Cada referência é incorporada por referência em sua totalidade.

[078] Patente U.S. No.3.429.949

[079] Patente U.S. No.3.497.479

[080] Patente U.S. No. 3.562.209

[081] Patente U.S. No.3.615.434

[082] Patente U.S. No.3.671.572

[083] Patente U.S. No.3.919.142

[084] Patente U.S. No.3.914.195

[085] Patente U.S. No.4.031.136

[086] Patente U.S. No.4.393.196

[087] Patente U.S. No. 4.401.795

[088] Patente U.S. No.4.461.887

[089] Patente U.S. No. 4.480.034

[090] Patente U.S. No. 4.535.059

[091] Patente U.S. No. 4.588.688

[092] Patente U.S. No. 4.608.338

[093] Patente U.S. No. 4.661.588

[094] Patente U.S. No. 4.681.852

[095] Patente U.S. No. 4.753.883

[096] Patente U.S. No. 4.833.078

[097] Patente U.S. No. 4.968.612

[098] Patente U.S. No. 5.168.056

[099] Patente U.S. No. 5.272.073

[0100] Patente U.S. No. 5.487.987

[0101] Patente U.S. No. 5.616.496

[0102] Patente U.S. No. 6.600.077

[0103] Patente U.S. No. 6.180.373

[0104] Patente U.S. No. 6.210.937

[0105] Patente U.S. No. 6.472.169

[0106] Patente U.S. No. 6.613.552

[0107] Patente U.S. No. 6.962.794

[0108] Patente U.S. No. 7.244.593

[0109] Patente U.S. No. 7.388.064

[0110] Patente U.S. No. 7.638.312

[0111] Patente U.S. No. 7.790.431

[0112] Patente U.S. No. 7.880.030

[0113] Patente U.S. No. 8.367.858

[0114] Patente U.S. No. 8.367.859

[0115] Patente U.S. No. 8.415.496

[0116] Patente U.S. No. 8.426.639

[0117] Patente U.S. No. 8.742.060

[0118] Patente U.S. No. 8.809.583

[0119] Patente U.S. No. 8.829.237

[0120] Patente U.S. No. 8.895.779

[0121] Patente U.S. No. 8.946.472

[0122] Publicação do Pedido de Patente US No. US 2009/0191610

[0123] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2010/0314243 A

[0124] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2011/0288263 A1

[0125] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2013/0085255 A1

[0126] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2013/0085747 A1

[0127] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2014/0171614 A1

[0128] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2015/0225329 A1

[0129] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2014/0171614 A1

[0130] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2014/0228595 A1

[0131] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 20140302573 A1

[0132] Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2015/0203880

[0133] Pedido de Patente Europeu No. 86300748.0

[0134] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO

90/10654

[0135] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2011/017560

[0136] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2011/085311

[0137] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2011/123154

[0138] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2013/085747

[0139] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2013/109865

[0140] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2013/116244

[0141] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2014/047407

[0142] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2014/102280

[0143] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2015/069847

[0144] Publicação do Pedido de Patente Internacional No. WO 2015/086827

Averesch, N. J. H. e Kromer, J. O. (2014) Tailoring strain construction strategies for muconic acid production in S. cerevisiae and E. coli. Metabol. Engineer. Comm. 1, 19-28.

Chiba, T., Okimoto, M., Nagai, H. e Takata, Y. (1983) Electrocatalytic reduction using raney nickel. Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 719-723.

Choi, W. J., Lee, E. Y., Cho, M. H., e Choi, C. Y. (1997) Enhanced production of cis, cis-muconate in a cell-recycle bioreactor. J. Fermentation and Bioengineering. 84, 70-76.

Curran, K. A., Leavitt, J. M., Karim, A. S. e Alper, H. S. (2012) Metabolic engineering of muconic acid production in *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabol. Engineer*. 15, 55-66.

Kaneko, A., Ishii, Y., e Kirimura, K. (2011) High-yield production of cis, cis-muconic acid from catechol in aqueous solution by biocatalyst. *Chem. Lett*. 40, 381-383.

Matsumoto, A. (2003) Polymer structure control based on crystal engineering for materials design. *Polymer J*. 35, 93-121.

Matsumoto, A., Fujioka, D. e Kunisue, T. (2003) Organic intercalation of unsaturated amiines into layeres polymer crystals and solid-state photoreactivity of the guest molecules in constrained interlayers. *Polymer J.* 35, 652-661.

Mizuno, S., Yoshikawa, N., Seki, M., Mikawa, T., e Imada, Y. (1988) Microbial production of cis, cis- muconic acid from benzoic acid. *Appl Microbiol Biotechnol*. 28, 20-25.

Niu, W., Draths, K. M., e Frost, J. W. (2002) Benzene-free synthesis of adipic acid, *Biotechnol Prog* 18, 201-211.

Odani, T. and Matsumoto, A. (2002) Solvent-free synthesis of layered polymer crystals. *Polymer J*. 34, 841-846.

Perez-Pantoja, D., De la Iglesia, R., Pieper, D. H., e Gonzalez, B. (2008) Metabolic reconstruction of aromatic compounds degradation from the genome of the amazing pollutant-degrading bacterium Cupriavidus necator JMP134, *FEMS Microbiol Rev* 32, 736-794.

Perez-Pantoja, D., Donoso, R., Agullo, L., Cordova, M., Seeger, M., Pieper, D. H., e Gonzalez, B. (2011) Genomic analysis of the potential for aromatic compounds biodegradation in Burkholderiales, *Environ Microbiol*.

Sun, X., Lin, Y., Huang, Q., Yuan, Q. e Yan, Y. (2013) A novel muconic acid biosynthesis approach by shunting tryptophan

biosynthesis via anthranilate. *App. Environ. Micorbiol*. 79, 4024-4030.

Weber, C., Bruckner, C., Weinreb, S., Lehr, C., Essl, C. e Bole, E. (2012) Biosynthesis of cis, cis-muconic acid and its aromatic precursors catechol and proteocatechuic acid, from renewable feedstocks by *Saccharomyces cerevisiae, App Environ Microbiol*. 78, 8421-8430.

Xie, N-Z., Lilang, H., Huang, R-B. e Xu, P. (2014) Biotechnological produciton of muconic acid: current status and future prospepcts. *Biotech. Adv*. 32, 615-622.

Yoshikawa, N., Mizuno, S., Ohta, K., e Suzuki, M. (1990) Microbial production of cis, cis-muconic acid. *J. Biotechnol*. 14, 203-210.

Zhang, H., Li, Z., Pereira, B. e Stephanopoulos (2015) Engineering *E. coli-E.coli* cocultures for producitn of muconic acid from glycerol. *Microb. Cell Fact*. 14, 134- 143.

Zhang, H., Pereira, B., Li, Z. e Stephanopoulos (2015) Engineering Excherichia coli coculture system for the production of biochemical products. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 8266-8271.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero, caracterizado pelo fato de que compreende unidades recorrentes de fórmula (i),

--[RO2C-C-C=C-C-CO2R]-- (i)

em que cada um de R é hidrogênio, alquila, arila, alquil aromático ou aromático alquila e as ditas unidades recorrentes de fórmula (i) são derivadas de uma unidade monomérica de fórmula (ii)

RO2C-C=C-C=C-CO2R (ii)

através de uma reação eletroquímica, e cada um de R em dita unidade monomérica de fórmula (ii) é hidrogênio, alquila, arila, alquil aromático ou aromático alquila e em que a dita unidade monomérica de fórmula (ii) é derivada de materiais biológicos renováveis como fonte de carbono usando um processo de fermentação microbiana.

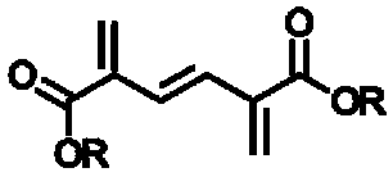
2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita unidade recorrente é ácido hex-3-enodioico.

3. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita unidade recorrente é hex-3-enodioico éster.

4. Polímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que dita unidade monomérica de fórmula RO2C-C=C-C=C-CO2R é selecionada de um grupo consistindo de isômero EZ, isômero EE, isômero ZZ e isômero ZE.

5. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um monômero selecionado de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido metacrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico ou acrilonitrila.

6. Polímero, caracterizado pelo fato de que compreende unidades recorrentes de fórmula (i),



(i)

em que cada um de R é hidrogênio, alquila, arila, alquil aromático ou aromático alquila e a dita unidade recorrente de fórmula (i) é derivada de uma unidade monomérica de fórmula RO2C-C-C=C-C-CO2R através de uma reação de condensação com um aldeído ou cetona, e cada um de R em dita unidade monomérica de fórmula RO2C-C-C=C-C-CO2R é hidrogênio, alquila, arila, alquil aromático ou aromático alquila e as ditas unidades recorrentes de fórmula (i) são derivadas de uma unidade monomérica de fórmula (ii)

RO2C-C=C-C=C-CO2R (ii)

através de uma reação eletroquímica, e cada um de R em dita unidade monomérica de fórmula (ii) é hidrogênio, alquila, arila, alquil aromático ou aromático alquila e em que a dita unidade monomérica de fórmula (ii) é derivada de materiais biológicos renováveis como fonte de carbono usando um processo de fermentação microbiana.

7. Polímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dita unidade recorrente é ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico.

8. Polímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dita unidade recorrente é 2,5 dimetileno-3-enodioico éster.

9. Polímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dita unidade monomérica de fórmula RO2C-C-C=C-C-CO2R é selecionada de um grupo consistindo de isômero EZ, isômero EE, isômero ZZ e isômero ZE.

10. Polímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um

monômero selecionado de um grupo consistindo de butadieno, isopreno, ácido metacrílico, estireno, etileno, propileno, ácido acrílico ou acrilonitrila.

FIG. 1

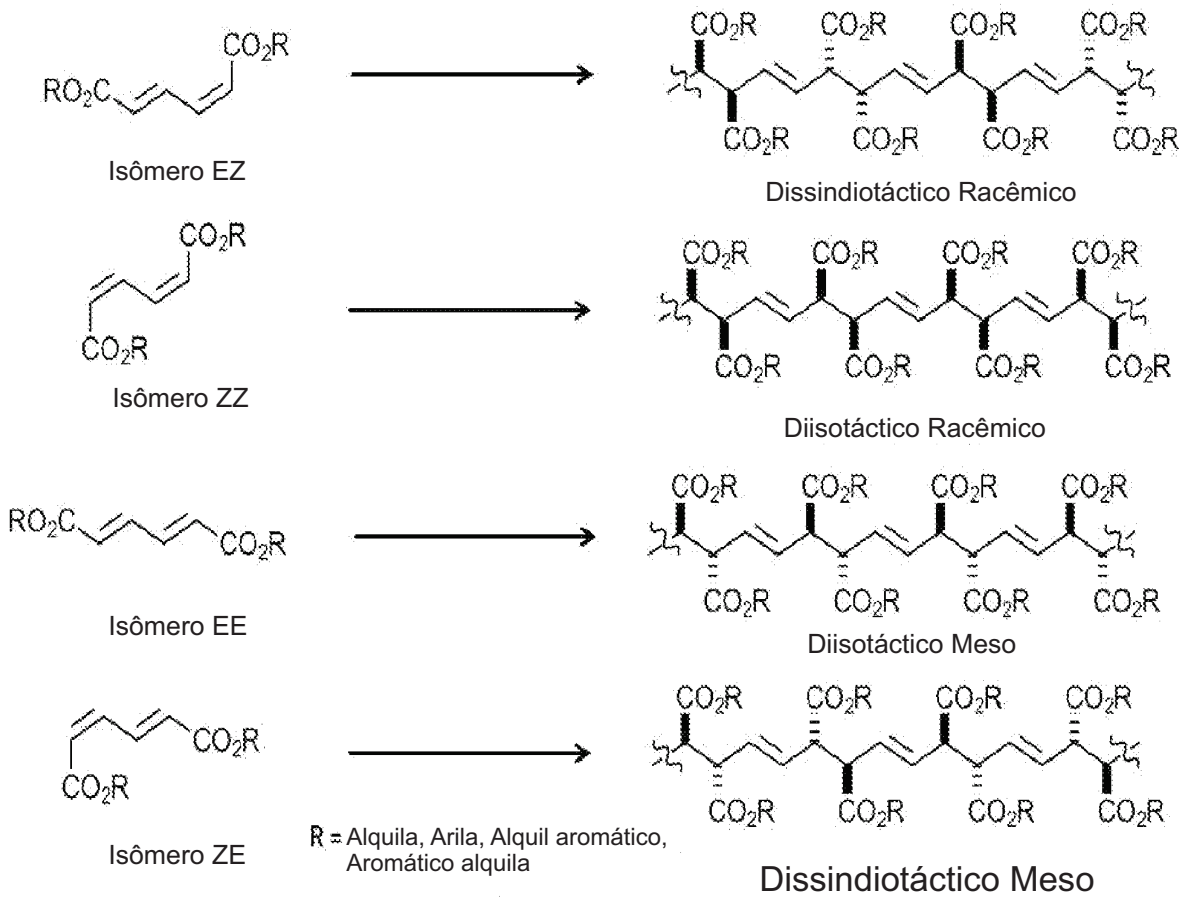

Isômero EZ
Dissindiotáctico Racêmico
Isômero ZZ
Diisotáctico Racêmico
Isômero EE
Diisotáctico Meso
Isômero ZE
Dissindiotáctico Meso
R = Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila

FIG. 2

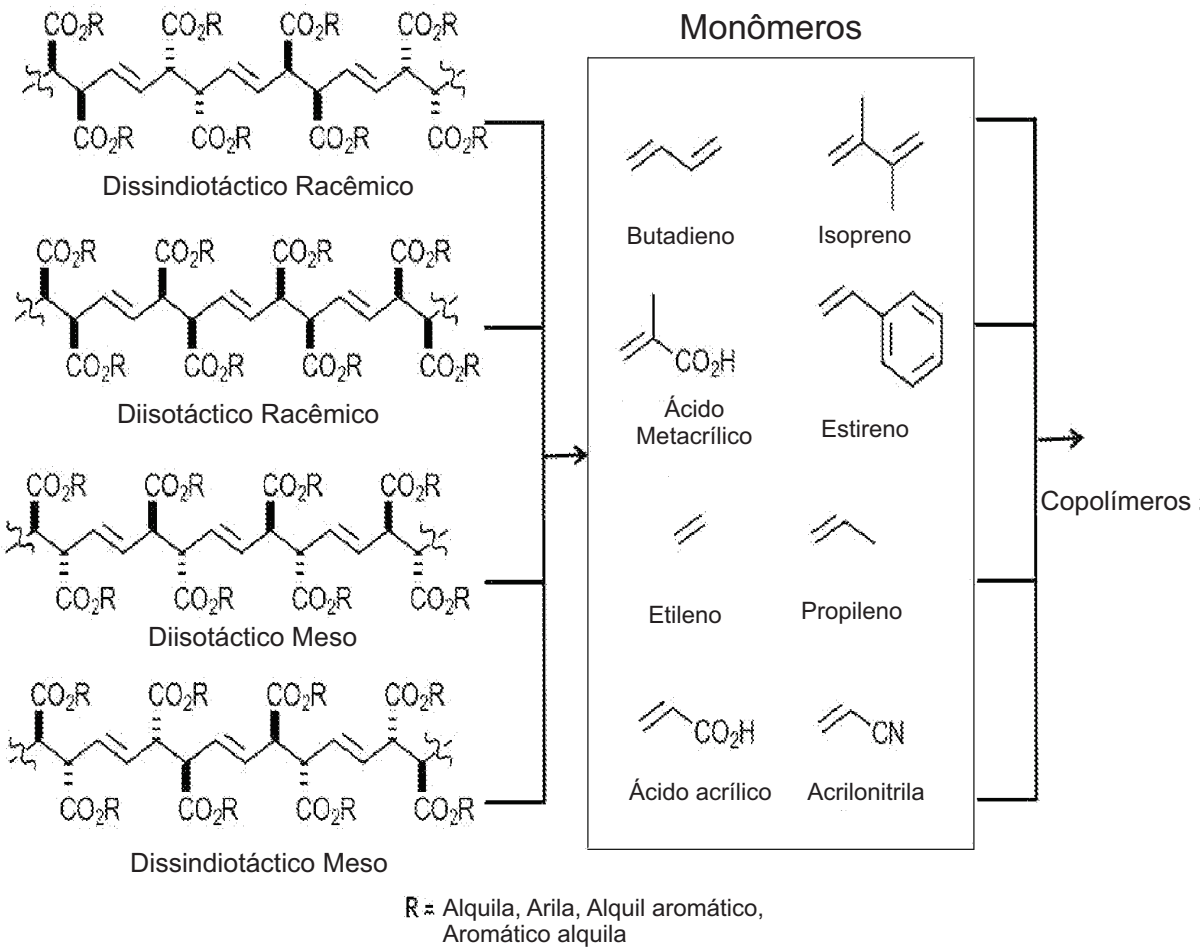

Monômeros
Dissindiotáctico Racêmico
Diisotáctico Racêmico
Diisotáctico Meso
Dissindiotáctico Meso
Butadieno
Isopreno
Ácido Metacrílico
Estireno
Etileno
Propileno
Ácido acrílico
Acrilonitrila
Copolímeros
R = Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila

FIG. 3

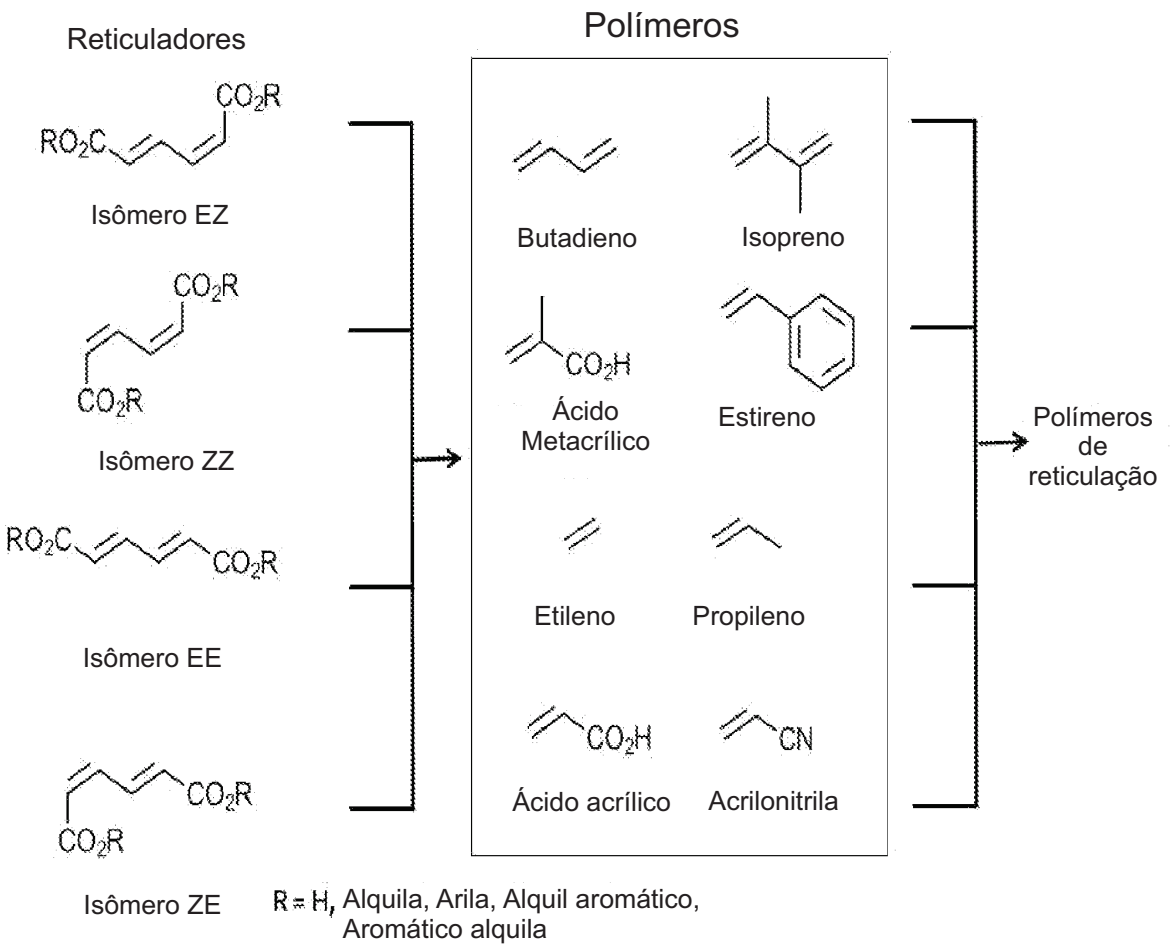

Reticuladores
Polímeros
Isômero EZ
Isômero ZZ
Isômero EE
Isômero ZE
Butadieno
Isopreno
Ácido Metacrílico
Estireno
Etileno
Propileno
Ácido acrílico
Acrilonitrila
Polímeros de reticulação
R = H, Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila

FIG. 4

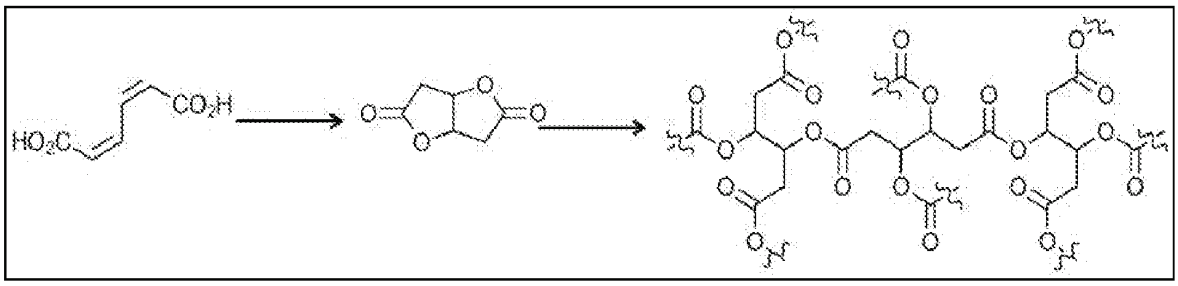


FIG. 5

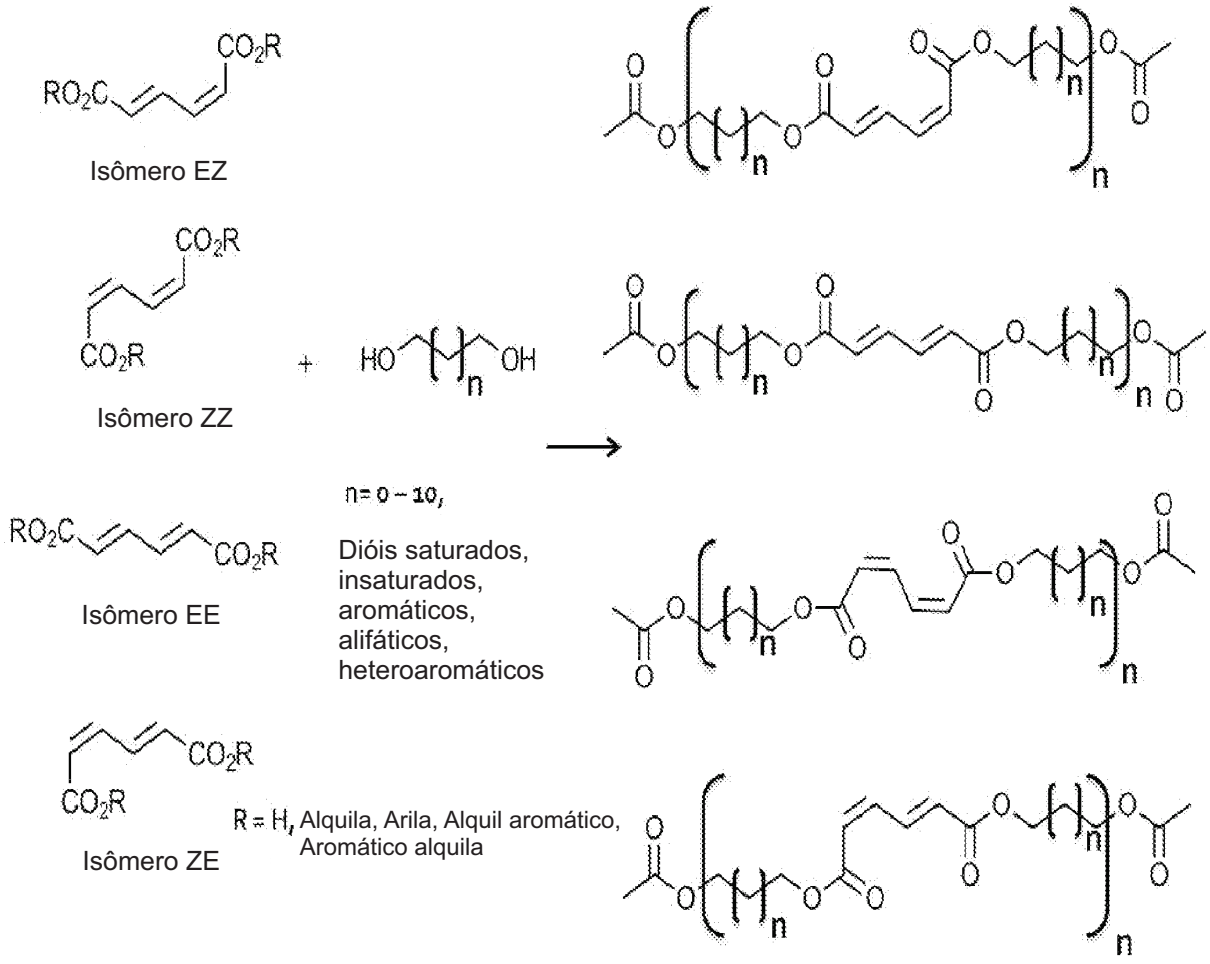

Isômero EZ
Isômero ZZ
Isômero EE
Isômero ZE
n= 0 – 10,
Dióis saturados,
insaturados,
aromáticos,
alifáticos,
heteroaromáticos
R = H, Alquila, Arila, Alquil aromático,
Aromático alquila

FIG. 6

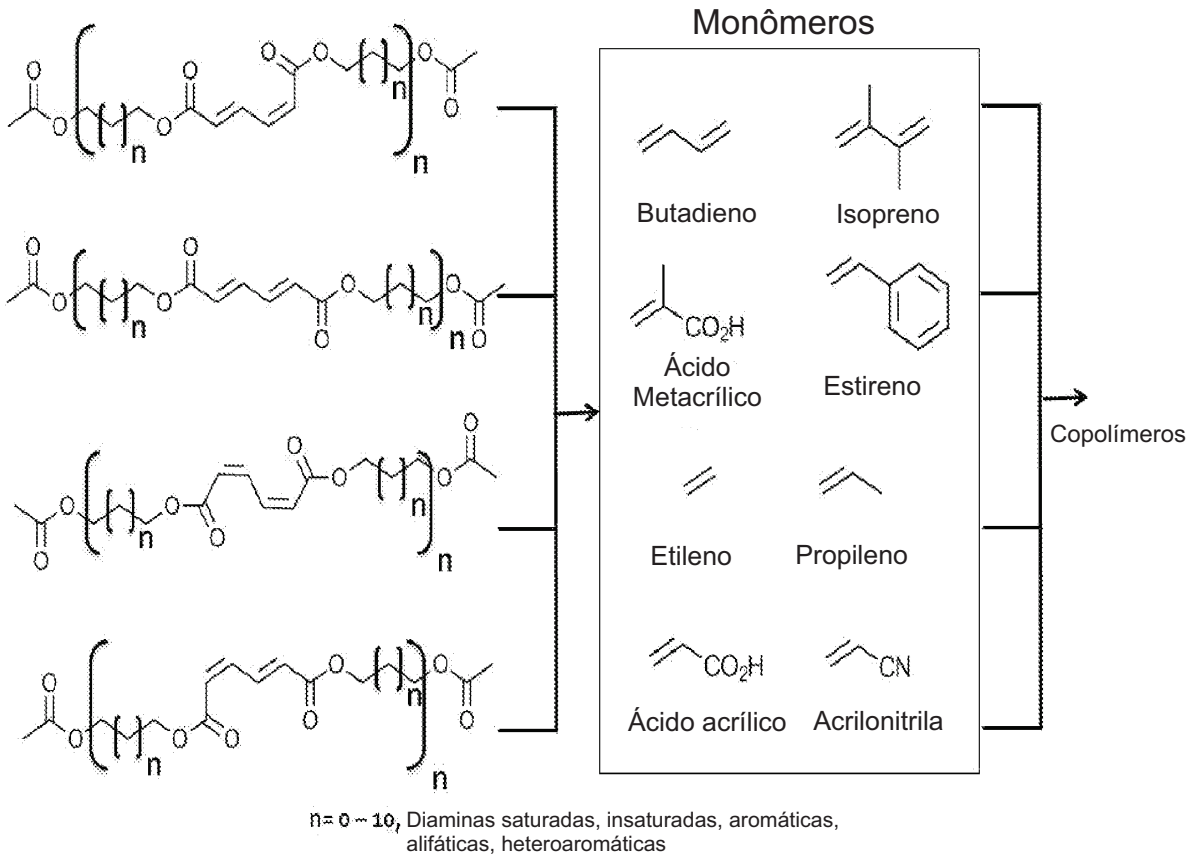

Monômeros
Butadieno
Isopreno
Ácido Metacrílico
Estireno
Etileno
Propileno
Ácido acrílico
Acrilonitrila
Copolímeros
n= 0 ~ 10, Diaminas saturadas, insaturadas, aromáticas, alifáticas, heteroaromáticas

FIG. 7

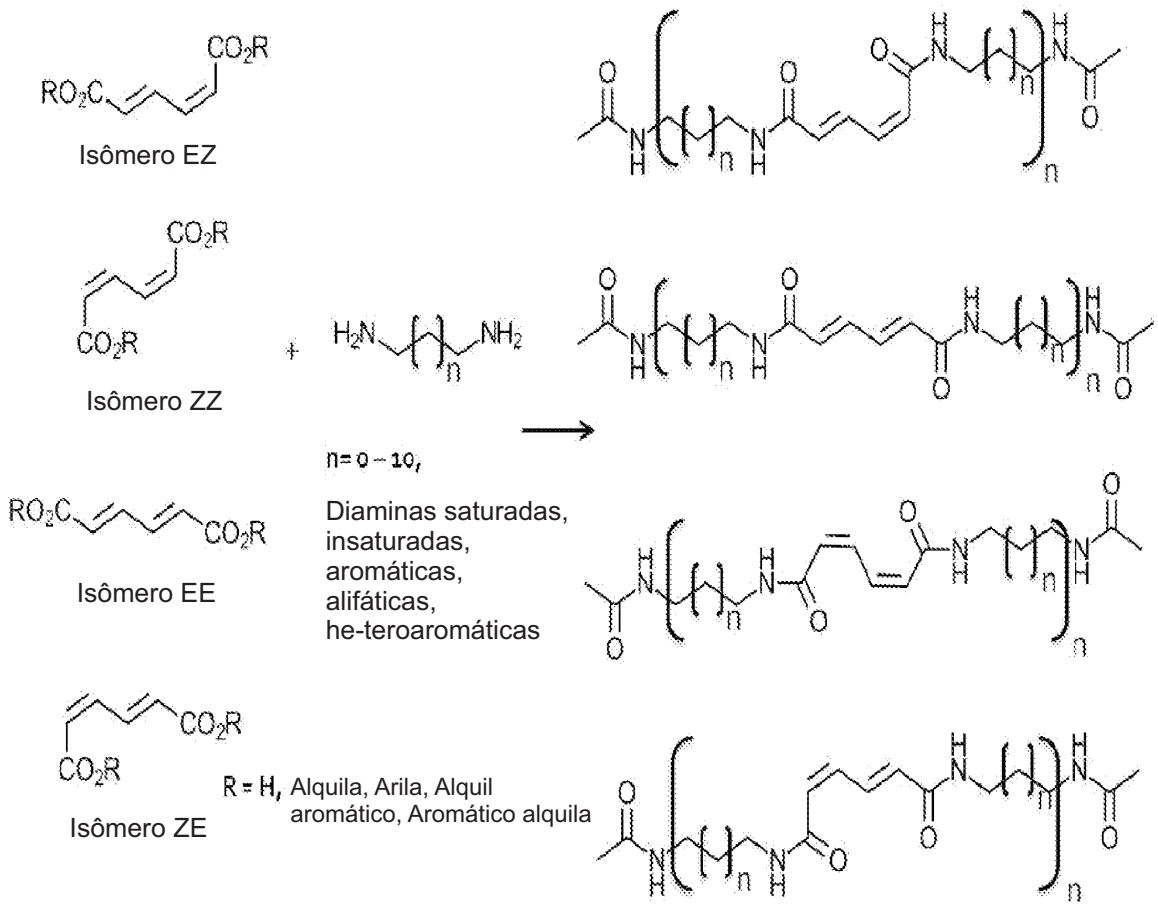

Isômero EZ
Isômero ZZ
Isômero EE
Isômero ZE
n= 0 – 10,
Diaminas saturadas,
insaturadas,
aromáticas,
alifáticas,
he-teroaromáticas
R = H, Alquila, Arila, Alquil
aromático, Aromático alquila

FIG. 8

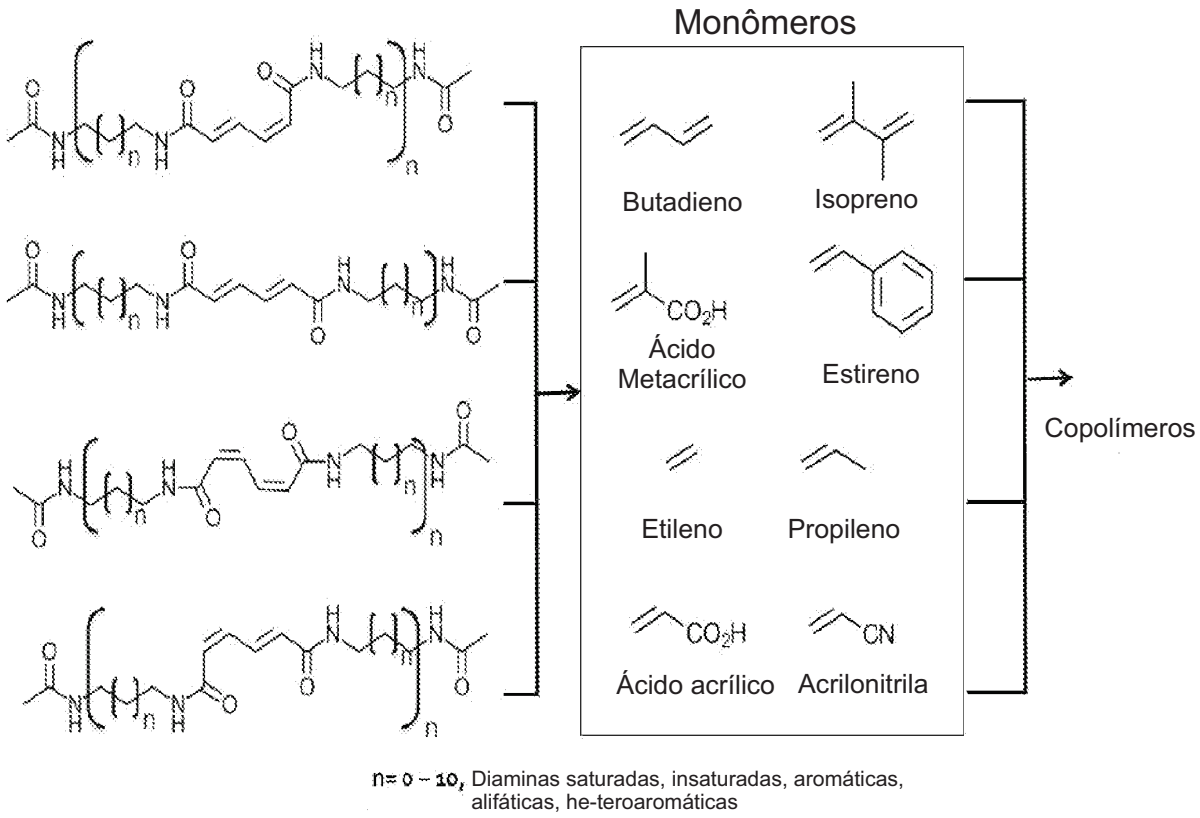

Monômeros
Butadieno
Isopreno
Ácido Metacrílico
Estireno
Etileno
Propileno
Ácido acrílico
Acrilonitrila
Copolímeros
n= 0 – 10, Diaminas saturadas, insaturadas, aromáticas, alifáticas, he-teroaromáticas

FIG. 9

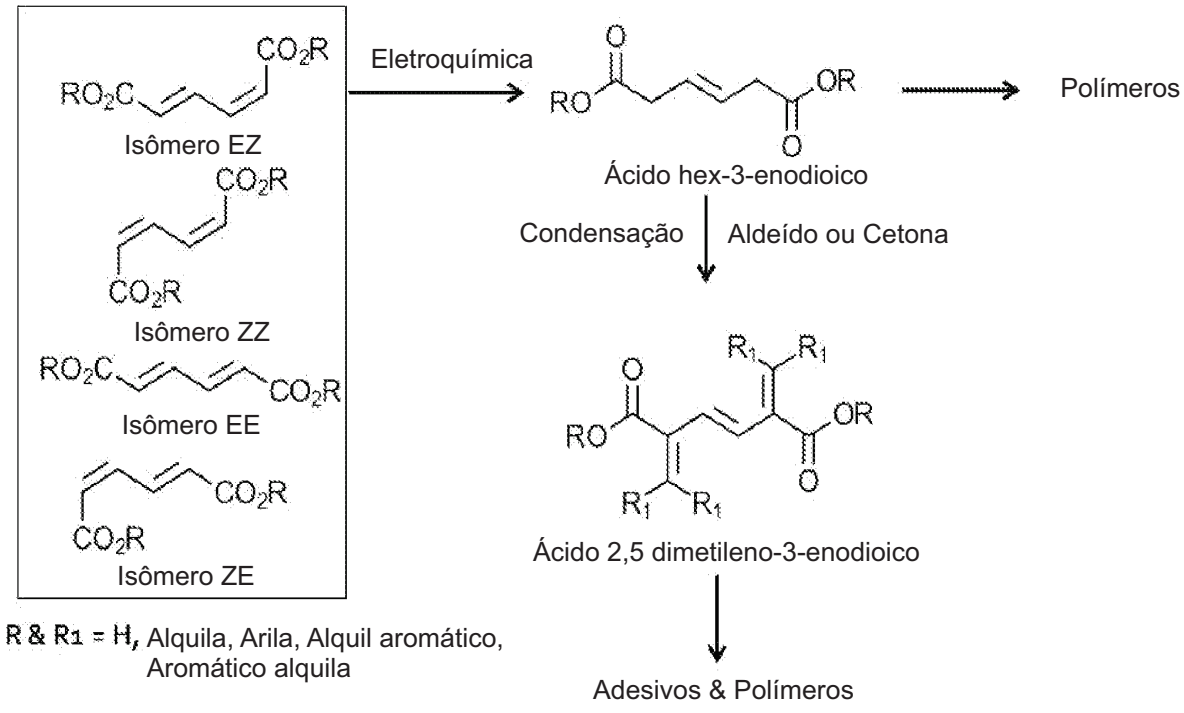

Isômero EZ
Isômero ZZ
Isômero EE
Isômero ZE
Eletroquímica
Ácido hex-3-enodioico
Polímeros
Condensação
Aldeído ou Cetona
Ácido 2,5 dimetileno-3-enodioico
Adesivos & Polímeros
R & R1 = H, Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila

FIG. 10

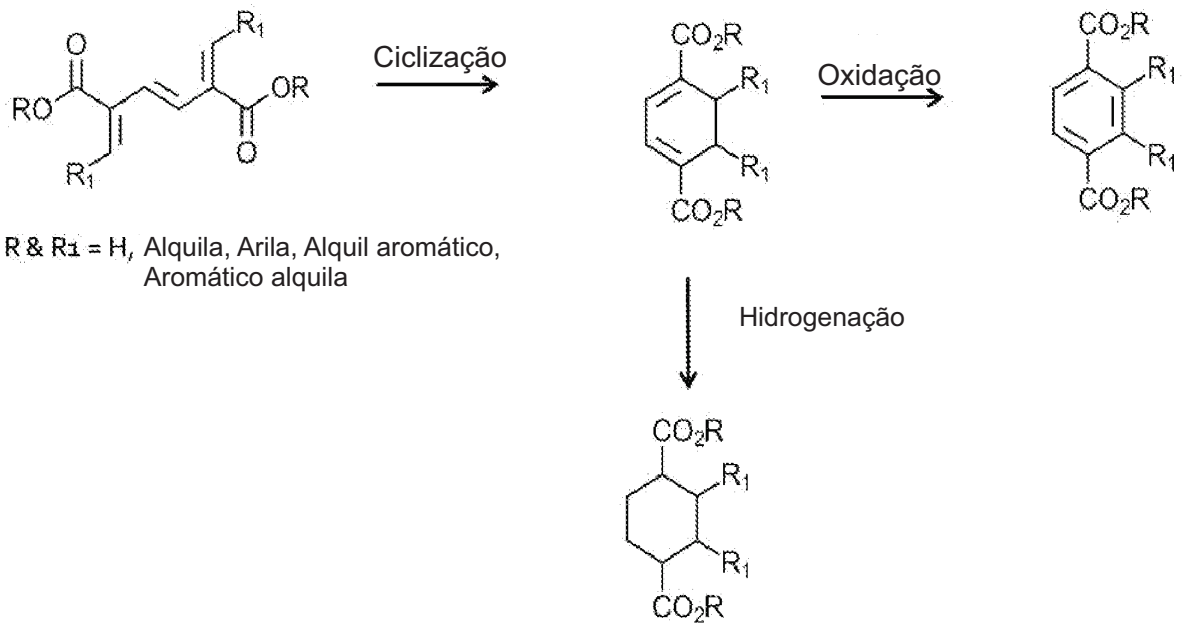

Ciclização
Oxidação
Hidrogenação
R & R1 = H, Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila

FIG. 11

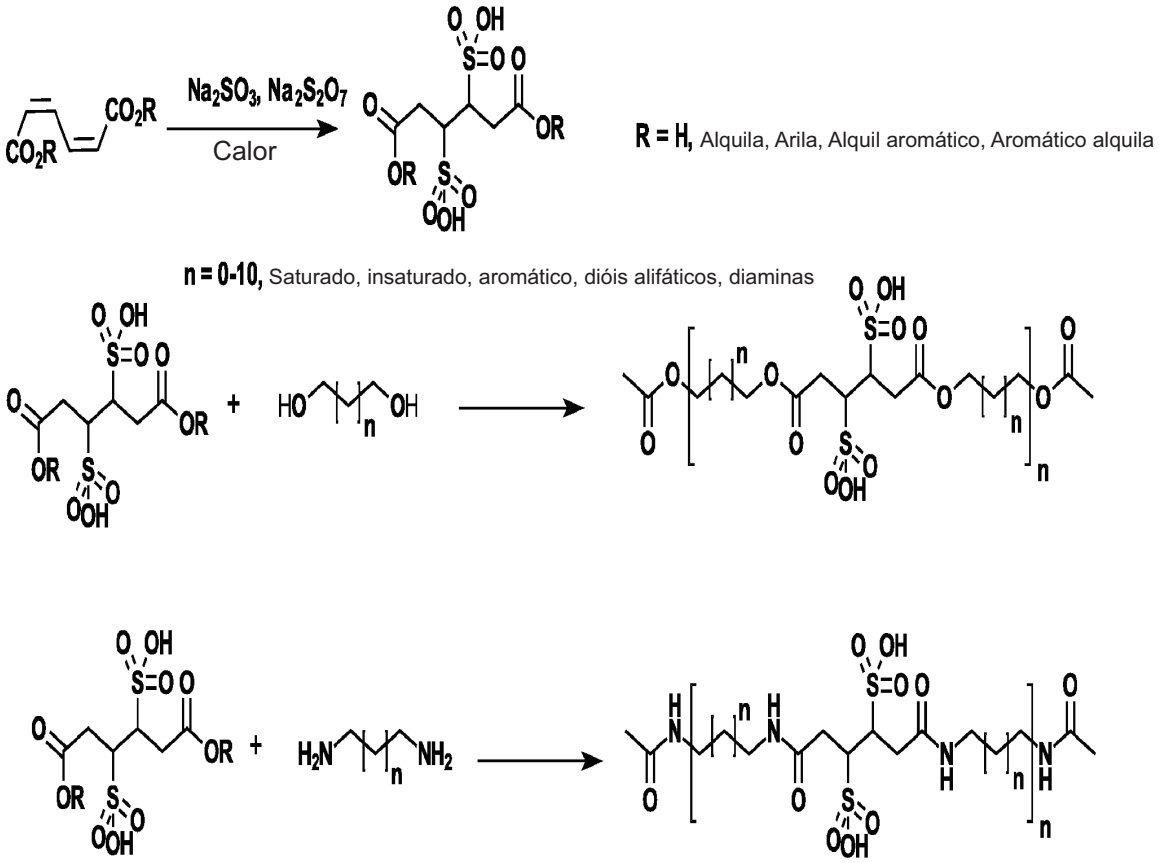
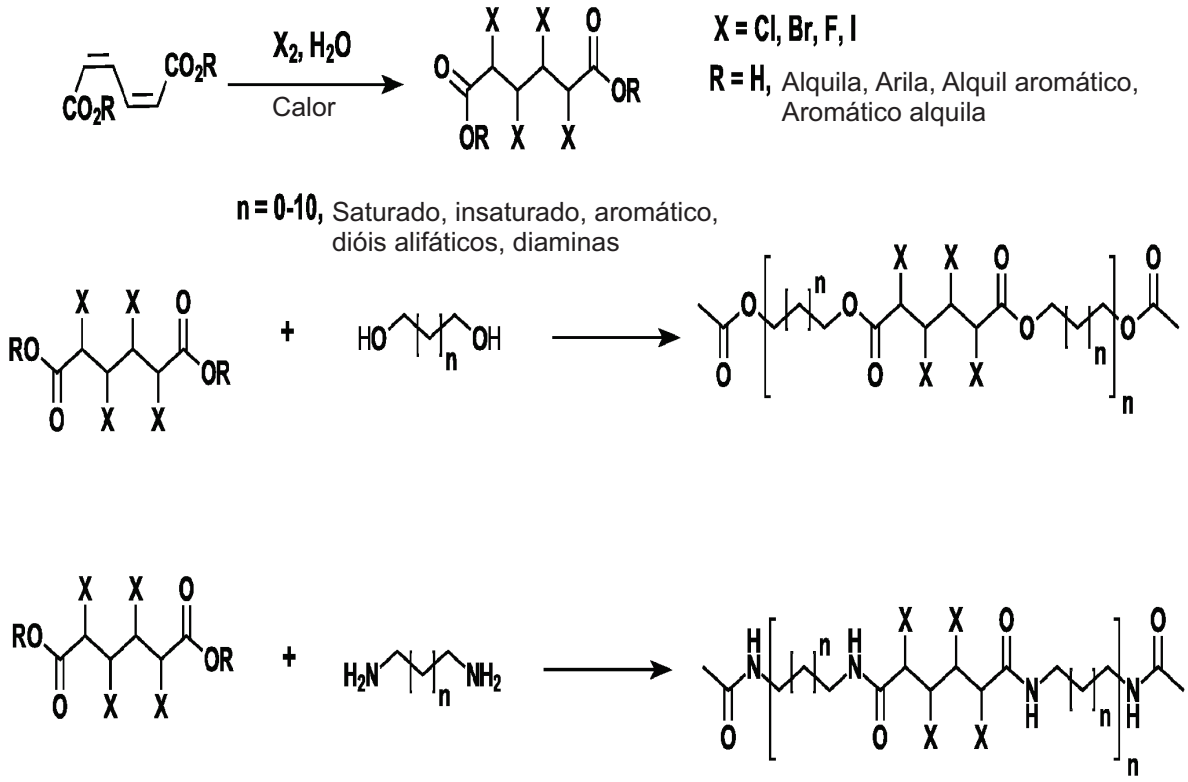

Na2SO3, Na2S2O7
Calor
R = H, Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila
n = 0-10, Saturado, insaturado, aromático, dióis alifáticos, diaminas

FIG. 12


X2, H2O
Calor
X = Cl, Br, F, I
R = H, Alquila, Arila, Alquil aromático, Aromático alquila
n = 0-10, Saturado, insaturado, aromático, dióis alifáticos, diaminas