

Document downloaded from the institutional repository of the University of Alcalá: <https://ebuah.uah.es/dspace/>

This is a postprint version of the following published document:

Sessini, V. et al., 2020. El limoneno: uno de los terpenos más usados y su papel en la industria de los bioplásticos. Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros, 119(757).

© 2020 Focitec

(Article begins on next page)



This work is licensed under a

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives
4.0 International License.

El limoneno: uno de los terpenos más usados y su papel en la industria de los bioplásticos

Valentina Sessini,* Miguel Palenzuela, Jesús Damián, David Sanchez Roa and Marta E. G. Mosquera.*

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río". Campus Universitario, E-28871 Alcalá de Henares, Spain.

valentina.sessini@uah.es, martaeg.mosquera@uah.es

Resumen

La mayoría de los materiales poliméricos usados diariamente se obtienen a partir de fuentes fósiles. Debido a los recursos limitados de petróleo y a los problemas generados por la contaminación de los plásticos, es necesario encontrar nuevas fuentes renovables para la obtención de materiales de uso cotidiano. Los bioplásticos obtenidos a partir de la biomasa constituyen la principal alternativa a los materiales poliméricos tradicionales obtenidos del petróleo. Dentro de la biomasa el limoneno se revela como una plataforma química prometedora. Así pues, durante la última década el uso de limoneno se ha investigado con intensidad y actualmente se han evidenciado nuevos procesos catalíticos capaces de proporcionar excelentes productos químicos y polímeros a partir de él. En este artículo se analizarán las diferentes aplicaciones del limoneno en la industria de polímeros como precursor orgánico para la síntesis o el procesado de bioplásticos avanzados y multifuncionales.

Palabras clave: Terpenos, limoneno, bioplásticos, recursos renovables, propiedades multifuncionales, aditivos biobasados, química verde

Título en inglés: Limonene: one of the most used terpenes and its role in the bioplastics industry

Abstract

Petroleum is the main raw material to produce chemicals used for most of the traditional polymeric materials. Because fossil resources are limited and the problems caused by plastic pollution, to find new renewable sources to obtain materials and compounds for daily use is a challenge. Bioplastics obtained from biomass as a renewable source are the main alternative to traditional polymeric materials obtained from oil. Within biomass, limonene stands out as a chemical platform. During the last decade, the use of limonene is being intensively investigated, showing new catalytic processes capable of providing excellent chemicals and polymers with interesting properties. This article will analyze the different applications of limonene in the polymer industry as renewable chemical for the synthesis and the processing of advanced and multifunctional bioplastics.

Keywords: Terpenes, limonene, bioplastics, renewable sources, multifunctional properties, biobased additives, green chemistry

Introducción

El término “terpenos” se refiere a una de las familias más extensas de compuestos naturales orgánicos que muestran una enorme diversidad estructural dependiendo del número de unidades de isopreno que forman su estructura y de las diferentes configuraciones estereoquímicas. Los terpenos se pueden clasificar de acuerdo con el número de unidades de isopreno que los componen, por ejemplo en hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpenos, etc. Los terpenos son metabolitos secundarios sintetizados mediante condensación enzimática del isopreno principalmente por plantas, pero también por algunos insectos, microorganismos marinos y hongos. Los derivados terpénicos son responsables de la variedad de aromas y sabores en diversas plantas, en las que se originan. Se ha demostrado que muchos terpenos desempeñan importantes funciones biológicas como por ejemplo en la defensa de las plantas, actuando como repelentes de insectos o bien en mecanismos simbióticos como atrayentes de especies de insectos para estimular la polinización cruzada [1]. La figura 1 muestra algunas de las estructuras más representativas de monoterpenos, entre ellas, α -pineno, β -pineno, limoneno y mirceno son los más comunes y usados en diferentes aplicaciones hoy en día.

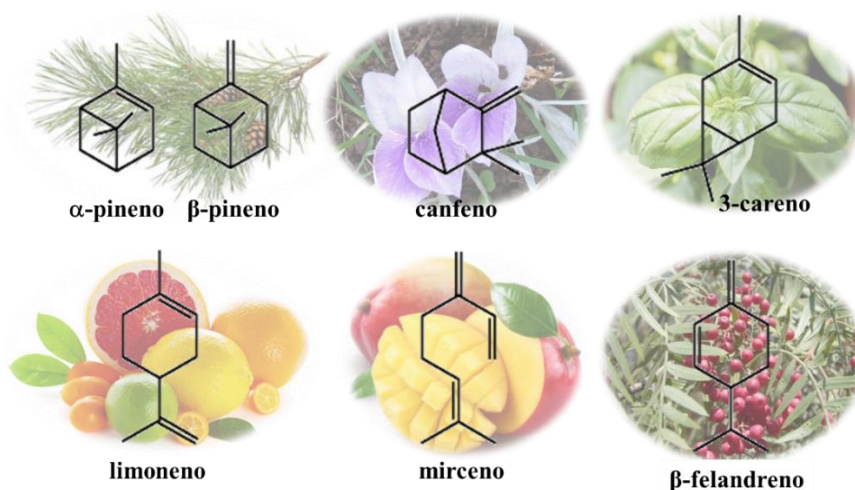


Figura 1. Estructura de los monoterpenos más comunes.

El limoneno es el componente principal de los aceites esenciales presentes en la piel de los cítricos, como la naranja, el limón, la mandarina, la lima, etc., es un líquido incoloro y poco soluble en agua. Este terpeno es ampliamente utilizado como precursor de una amplia variedad de productos químicos para la industria farmacéutica, de fragancias y sabores. Comercialmente, es un subproducto de la industria de los cítricos, siendo por esta razón un producto natural barato y abundante [2].

Durante la última década, el uso de limoneno en diferentes aplicaciones ha aumentado significativamente. El uso de dicho terpeno como plataforma química se está investigado intensamente, y se han encontrado nuevos procesos catalíticos capaces de proporcionar excelentes productos químicos y polímeros [3]. La expansión de sus aplicaciones se traducirá en una mayor producción y uso de este producto natural especialmente para aplicaciones avanzadas.

¿Por qué el limoneno puede ser tan interesante en aplicaciones industriales? Dicho terpeno tiene muchas similitudes con los productos químicos que se obtienen a partir de combustibles fósiles, como su naturaleza líquida y su punto de ebullición. Por lo tanto, las tecnologías utilizadas actualmente para las materias primas petroquímicas se podrían emplear directamente para convertir el limoneno en productos de valor añadido. Otra ventaja de este versátil terpeno es la posibilidad de usar sus dos dobles enlaces de carbono para efectuar una gran variedad de transformaciones químicas [4]. En este sentido, cabe destacar que probablemente el mayor potencial del limoneno se encuentra en la industria de los polímeros donde se puede usar como aditivo natural o como monómero para la fabricación de bioplásticos con diferentes propiedades y aplicaciones. El uso de fuentes renovables para la fabricación de plásticos y la búsqueda de una fácil degradación de estos al final de su uso es muy importante hoy en día debido a los problemas actuales de contaminación generados por los plásticos tradicionales no biodegradables no reciclados y abandonados en el ambiente [5].

A continuación se analizarán las diferentes aplicaciones del limoneno en la industria de polímeros como compuesto orgánico para la síntesis o bien para el procesado de bioplásticos avanzados y multifuncionales. En la figura 2 se resumen las diferentes aplicaciones que se consideraran a lo largo de este artículo.

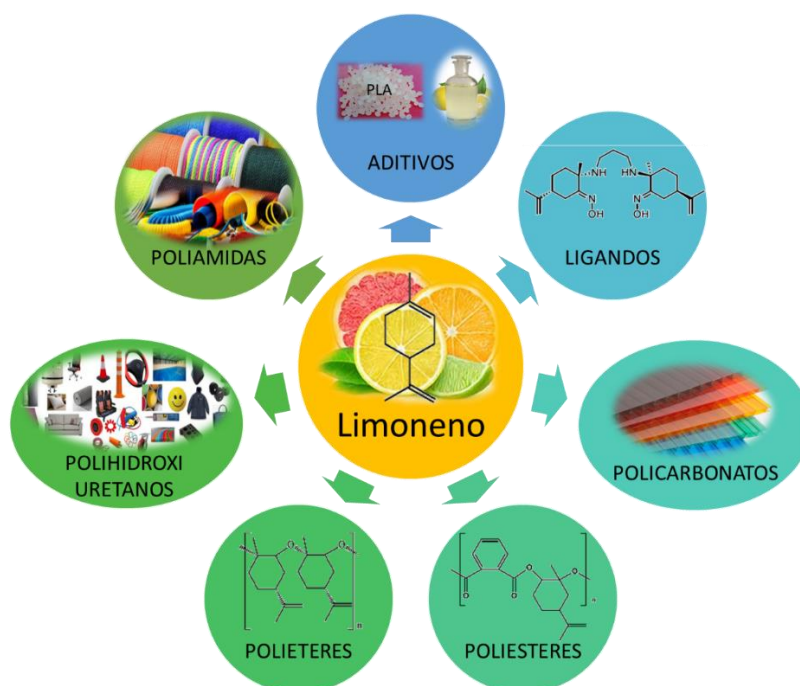


Figura 2. Principales aplicaciones del limoneno en la industria de polímeros.

Aditivos naturales basados en limoneno

Muchos polímeros naturales y biobasados muestran problemas a la hora de ser procesados con las técnicas tradicionales para polímeros sintéticos y a menudo tienen propiedades mecánicas escasas. Con el objetivo de mejorar y adaptar las propiedades de dichos materiales para cada una de sus aplicaciones, la industria ha recurrido a la modificación de estas propiedades mediante la adición de sustancias capaces de favorecer el procesado llamadas aditivos. Para

cumplir su función, aparte de mejorar la propiedad del biopolímero que se quiere modificar, los aditivos tienen que ser estables térmicamente a la temperatura de procesamiento de la matriz polimérica donde se van a incorporar, así como en las condiciones de uso. Además, no deben sufrir fenómenos de migración durante su aplicación, ni ser tóxicos y tienen que ser baratos [6]. En este contexto, en las últimas décadas se ha estudiado el uso del limoneno como agente antioxidante y plastificante en envasado de alimentos basado en bioplásticos como el ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxibutirato (PHB). En este tipo de aplicación, el uso de aditivos antioxidantes no solo reduce la degradación termooxidativa de la matriz polimérica durante el procesamiento sino que también previene la oxidación de los alimentos sin un contacto directo entre alimento y aditivo. Arrieta y sus colaboradores demostraron que el limoneno es un excelente candidato potencial como plastificante natural de PLA para la obtención de filmes flexibles para su aplicación en sistemas de envasado activos. De hecho, aunque observaron que el limoneno reduce las propiedades de barrera al oxígeno de los filmes debido a la plastificación de la matriz de PLA, estos siguen teniendo unos valores aceptables para su uso en envasado de alimentos. Además, la adición de limoneno llevó a la reducción de adsorción de agua de la matriz de PLA [7]. Resultados similares fueron obtenidos para nanocomposites basados en mezclas de PLA y limoneno reforzadas con nanocristales de celulosa [8] y mezclas ternarias de PLA, PHB y limoneno [9]. Todos estos nuevos materiales para el envasado activo de alimentos son biodegradables en condiciones de compostaje (Figura 3), pudiendo cerrar el ciclo de vida del envasado sin contaminar el ambiente después de su uso.

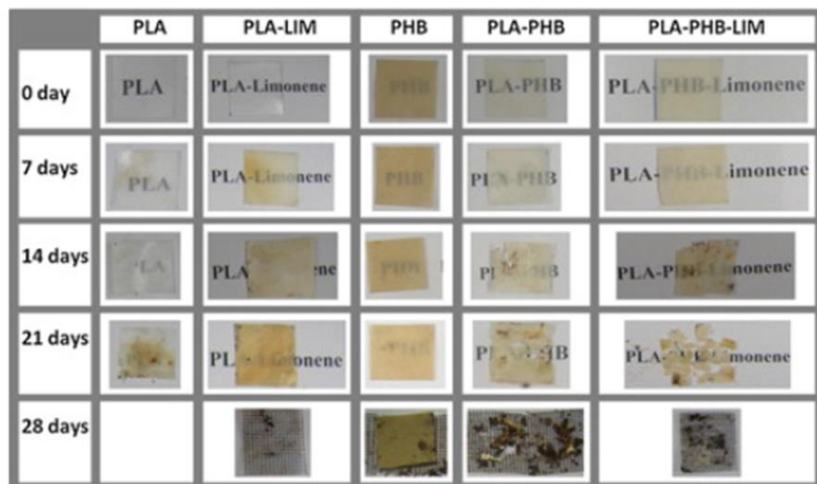


Figura 3. Aspecto de los filmes basados en mezclas ternarias de PLA, PHB y limoneno antes y después de la degradación en compost. Adaptado con permiso [9.b].

Precursores de ligandos quirales en catalizadores organometálicos para la síntesis de bioplásticos

Como se ha comentado en el apartado anterior, el PLA es uno de los bioplásticos más utilizados en el sector del envasado alimentario. Su descomposición en ácido láctico en condiciones de compostaje hace que el PLA sea un material de embalaje y envase alimentario respetuoso con

el medio ambiente. Además, su baja toxicidad permite su empleo en medicina y así como en aplicaciones farmacológicas. Las propiedades físicas, mecánicas y multifuncionales del PLA, así como su degradación, dependen fundamentalmente de su microestructura que a su vez depende de la metodología de fabricación utilizada, tipo de monómeros así como del tipo de catalizadores usados. Una forma versátil para obtener PLA con una estructura altamente ordenada, alto grado de cristalinidad, alto punto de fusión, mayor estabilidad térmica y a la biodegradación, aparte de presentar otras propiedades avanzadas como son las propiedades piezoeléctricas, es mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) catalizada del monómero *rac*-lactida (mezcla racémica de los dos enantiómeros que presenta la molécula de lactida, D-lactida (DLA) y L-lactida (LLA)). A nivel industrial una de las ventajas de usar *rac*-lactida para la síntesis de PLA es el bajo coste, dado que usar los enantiómeros puros resultaría muy caro. Por otra parte, para obtener diferentes microestructuras con diferentes propiedades se necesitan catalizadores que sean cinéticamente enantioselectivos. Entre los pocos compuestos descritos en bibliografía que tengan esta capacidad, existen pocos compuestos de metales de los grupos principales (magnesio y zinc) estabilizados por coordinación de ligandos de terpenos activos en estos procesos que se han empleado como catalizadores [10] o iniciadores [11] en la polimerización de *rac*-lactida. Cabe destacar que estos catalizadores alcanzan completa conversión del monómero y son estereoselectivos aunque no lleguen a la obtención de cadenas de PLA con alto peso molecular. En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado una serie de catalizadores de aluminio y zinc con ligandos quirales derivados del limoneno o pineno y hemos estudiado su efecto en la polimerización catalítica ROP de *rac*-lactida [12]. Estos trabajos nos han permitido lograr la formación de polímeros con masas moleculares elevadas, a temperatura ambiente, en menos de 30 min, y con un buen control de la estereoquímica de los polímeros [12]. Los resultados obtenidos abren nuevas aplicaciones potenciales para los catalizadores organometálicos con ligandos de limoneno en la fabricación industrial de PLA con propiedades avanzadas.

Policarbonatos biodegradables basados en limoneno

La combinación de las propiedades del policarbonato hace que este sea considerado un material muy versátil y usado en diversas aplicaciones. De hecho este es un material fácilmente moldeable y procesable que se puede teñir de cientos de colores. Desde los espejos de los coches, las fundas de móviles, ventanas de avión, contenedores para microondas hasta en las lentes de uso diario, los policarbonatos están por todas partes. Sin embargo, la toxicidad de los precursores usados para su síntesis hace que se le considere como un material peligroso para la salud del ser humano sobre todo en determinadas aplicaciones [4]. En este contexto, el limoneno puede usarse para la síntesis sostenible y económica de nuevos policarbonatos con propiedades térmicas mejoradas en comparación con su contrapartida tradicional. La copolimerización de óxido de limoneno (LO) y CO₂ permite un buen control del peso molecular del polímero resultante pudiendo alcanzar altos pesos moleculares con una baja conversión de monómero y mínima cantidad de catalizador. Otra ventaja de este método es el uso de

monómeros no tóxicos que evita los riesgos de seguridad relacionados con los procesos que usan fosgeno, por ejemplo. Además, el comonómero utilizado, CO₂, es fácilmente disponible, barato, no inflamable, no tóxico y renovable [13]. El primer policarbonato de limoneno biodegradable fue sintetizado por W. Coates en el 2004 mediante la copolimerización del LO con CO₂ catalizada por complejos de zinc [14]. En 2016, Greiner y sus compañeros reportaron una ruta de síntesis de policarbonatos de limoneno (Figura 4.b y c) de alto peso molecular (> 100 kDa) con buenas propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea, T_g = 130 °C) y ópticas [15]. Más tarde, en 2017, el grupo de Kleij llevó a cabo la ROP catalítica de LO utilizando complejos de Al(III) como catalizadores (Figura 4.a), obteniendo policarbonatos de limoneno biodegradables con una temperatura de transición vítrea elevada, jamás descrita para policarbonato (180 °C) [16]. El hecho de tener una T_g tan alta implica que los nuevos plásticos requieran temperaturas más altas para fluir, lo que los hace más seguros para su uso diario.

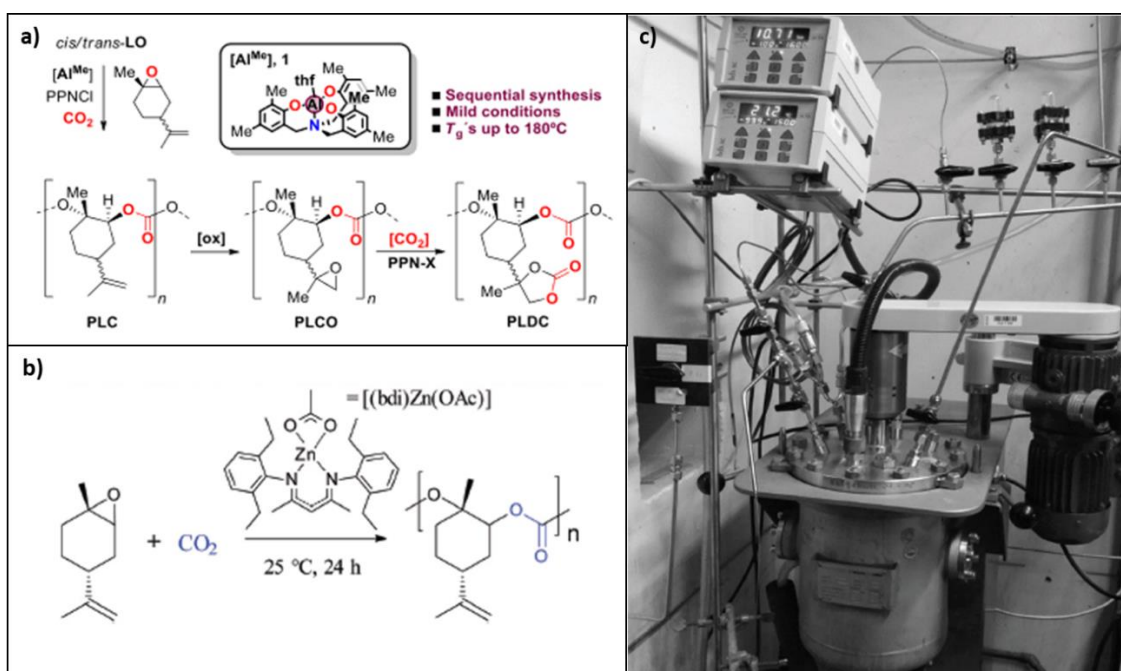


Figura 4. a) Secuencia de síntesis de policarbonatos de limoneno biodegradables con elevadas T_g. Reimpreso con permiso [16]. b) Copolimerización de LO y CO₂ en presencia de complejos de zinc. c) Reactor de alta presión de 10 L usado para la producción del policarbonato de limoneno en escala piloto. Reimpreso con permiso [15].

Poliésteres y poliéteres biodegradables basados en limoneno

Los poliésteres constituyen una importante familia de polímeros obtenidos a partir de productos naturales y son unos de los biopolímeros más estudiados debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, lo que les hace adecuados para una multitud de aplicaciones como sistemas transportadores de fármacos, tejidos artificiales y materiales de uso cotidiano como envases para uso alimentario. Estos polímeros se pueden sintetizar mediante diferentes rutas. Entre las rutas más utilizadas para la síntesis de poliésteres en la industria se encuentran la policondensación y la ROP. La ROP es una metodología de síntesis que requiere condiciones suaves (temperatura

ambiente y presión atmosférica), lo que hace que sea una ruta sostenible y altamente eficiente para la síntesis de poliésteres además de tener un elevado control sobre el peso molecular del polímero y también sobre su microestructura. La copolimerización por apertura de anillo catalizada de epóxidos y anhídridos cíclicos es una metodología de producción de poliésteres prometedora. Se han realizado estudios de formación de poliésteres biodegradables empleando el limoneno. En concreto, se han hecho avances en la copolimerización del óxido de limoneno junto a anhídridos como el ftálico o el succínico. Se han descrito procesos catalíticos empleando derivados metálicos de aluminio (Figura 5), zinc, hierro, cromo, cobalto y manganeso, siendo los tres primeros los que consiguen polímeros alternos y con mejores conversiones [17-21].

Sorprendentemente, los estudios sobre la homopolimerización de LO son muy escasos. Park y sus colaboradores en el 2012, reportaron la ROP catiónica foto iniciada de LO. Descubrieron que el LO muestra una reactividad muy alta en este tipo de reacciones, aunque el monómero sufre también varias reacciones secundarias que dan como resultado una mezcla de productos poliméricos y no poliméricos de bajo peso molecular. Por lo tanto, la formación de polímeros con altos pesos moleculares y buenas propiedades mecánicas a partir del óxido de limoneno es todavía un desafío.

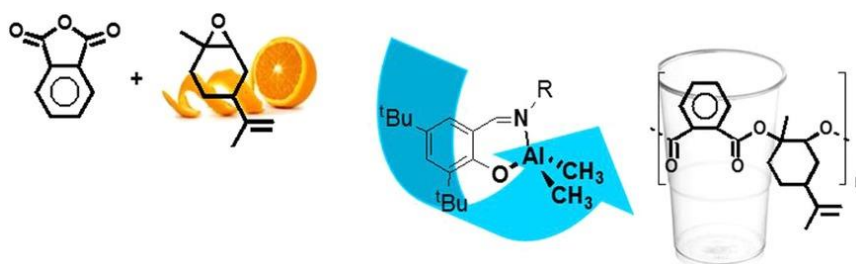


Figura 5. Ruta de síntesis de poliésteres de limoneno biodegradables mediante copolimerización de LO y anhídrido ftálico catalizada por complejos de Al. Reimpreso con permiso [17].

En nuestro grupo, estamos trabajando en la síntesis de poliésteres de limoneno mediante ROP catalizada con complejos de Al. Hasta ahora hemos conseguido sintetizar poliésteres de bajo peso molecular y buenas propiedades térmicas, pudiendo ser posibles candidatos como aditivo para el PLA. De hecho con solo un 10% en peso en las mezclas, estos modifican las propiedades del PLA en términos de ductilidad, estabilidad térmica e hidrofobicidad. Este tipo de aditivos son estable dentro del rango de temperaturas de procesamiento del PLA, abriendo su aplicación como plastificante industrial. Además, debido a su mayor hidrofobicidad, las mezclas de PLA y poliéster de limoneno pueden tener una mayor resistencia a la adsorción de agua con respecto al PLA puro.

Polihidroxiuretanos y poliamidas basadas en limoneno

Las poliamidas y los poliuretanos son unos de los materiales poliméricos más importantes por sus numerosas aplicaciones, gracias a sus propiedades versátiles. Se emplean en diferentes sectores, en tuberías, calzado, maquinaria industrial, recubrimientos y pinturas, fibras elásticas,

aislamientos rígidos, espuma suave y flexible, productos y dispositivos médicos, entre otros. Tanto las poliamidas como los poliuretanos se pueden producir a partir de fuentes fósiles o materias primas renovables. Sin embargo, debido al agotamiento de los recursos fósiles y sus precios en aumento, así como al impacto ambiental que pueden tener, se están investigando nuevas rutas que utilizan terpenos como recursos alternativos renovables y no tóxicos, así como el diseño de rutas sintéticas que sean más sostenibles.

Con respecto a la síntesis de poliuretano, en los últimos años se están investigando rutas sostenibles sin usar diisocianatos ya que suelen ser muy tóxicos y cancerígenos. Hasta ahora se han reportado diferentes rutas sin isocianatos para preparar poliuretanos, incluido el uso de di-terc-butiltricarbonato, ciclocarbonatos y carbamatos. La ruta más prometedora, por ser la más económica, escalable y sostenible para sintetizar poliuretanos sin isocianato es la policondensación de diaminas con diciclocarbonatos. Schimpf y sus compañeros hace unos años reportaron la síntesis del diciclocarbonato de limoneno altamente puro que después del proceso de curado con aminas di, tri- y polifuncionales, se podía convertir en una variedad de poliuretanos sin isocianato termoplásticos o bien termoestables, amorfos y semicristalinos a base de limoneno con un excelente control de las propiedades finales (Figura 6) [22].

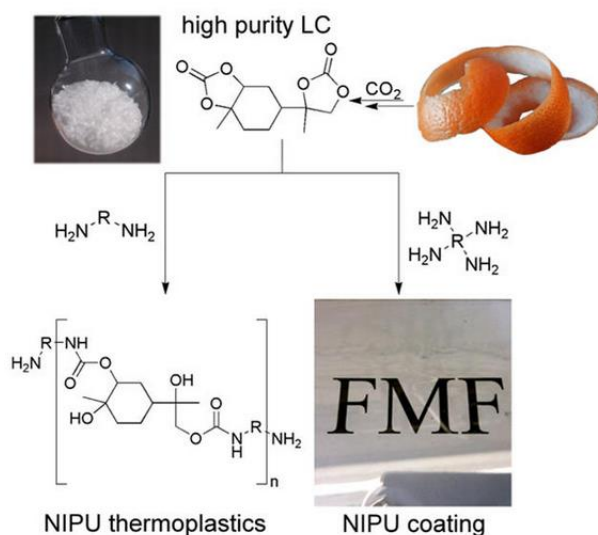


Figura 6. Ruta sintética para la obtención de poliuretanos sin isocianatos termoplásticos y termoestables a partir de diciclocarbonato de limoneno altamente puro y aminas di, tri- y polifuncionales. Reimpreso con permiso [22].

Asimismo, Meier y sus colaboradores mostraron el gran potencial del limoneno como recurso renovable para la síntesis de poliamida y poliuretano biobasados a través de rutas de síntesis sostenibles. Reportaron una forma versátil y efectiva de introducir grupos funcionales de amina primaria en el limoneno para producir nuevos monómeros renovables para la síntesis de poliamidas. De esta forma pudieron obtener poliamidas renovables con propiedades adaptables para diferentes aplicaciones. Asimismo los mismos autores fueron capaces de transformar eficientemente la diamina de limoneno en dicarbamatos a través de una ruta libre de fosgeno, y

posteriormente obtener poliuretanos sin isocianato mediante policondensaciones con varios dioles renovables [2].

Conclusiones y perspectivas futuras

Los ejemplos descritos muestran que los terpenos y en particular el limoneno es un material de partida interesante para la síntesis de polímeros sostenibles con propiedades avanzadas. Su abundancia, bajo costo, estructura y funcionalidades hacen que el limoneno sea una materia prima natural renovable altamente versátil. Todavía hay muchos desafíos pendientes que deben abordarse antes de que los materiales avanzados basados en limoneno puedan alcanzar un verdadero potencial para aplicaciones industriales. Por ejemplo, el desarrollo de procesos químicos aún más eficientes para reducir los costes de producción de estos materiales; la obtención de catalizadores capaces de lograr la síntesis controlada de dichos materiales con determinadas propiedades requeridas en función de la aplicación. En conclusión, la química sostenible y la utilización de los recursos naturales así como de la biomasa tiene muchas ventajas, y los monómeros basados en terpenos, así como sus técnicas de polimerización, juegan un papel importante que será cada vez más importante en el futuro.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el soporte financiero del Ministerio de Ciencia y Universidades (RTI2018-094840-B-C31) y la Universidad de Alcalá (CCG2018/EXP-038). Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizon 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención Marie Skłodowska-Curie no. 754382, GOT ENERGY TALENT. El contenido de este artículo no refleja la opinión oficial de la Unión Europea. La responsabilidad de la información y las opiniones expresadas en este documento recae enteramente en los autores.

Referencias

- [1] Belgacem MN, Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources: Elsevier; 2011.
- [2] Firdaus M, Meier MAR. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene. *Green Chemistry*. 2013;15:370-80.
- [3] Ciriminna R, Lomeli-Rodríguez M, Demma Carà P, Lopez-Sanchez JA, Pagliaro M. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chem Commun*. 2014;50:15288-96.
- [4] Parrino F, Fidalgo A, Palmisano L, Ilharco LM, Pagliaro M, Ciriminna R. Polymers of Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Polycarbonates of the Solar Economy. *ACS Omega*. 2018;3:4884-90.
- [5] Zhu Y, Romain C, Williams CK. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*. 2016;540:354-62.
- [6] Jia P, Xia H, Tang K, Zhou Y. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. *Polymers*. 2018;10:1303.
- [7] Arrieta MP, López J, Ferrándiz S, Peltzer MA. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polym Test*. 2013;32:760-8.

- [8] Fortunati E, Luzi F, Puglia D, Dominici F, Santulli C, Kenny JM, et al. Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves. *Eur Polym J.* 2014;56:77-91.
- [9] a) Arrieta MP, López J, Hernández A, Rayón E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *Eur Polym J.* 2014;50:255-70.
b) ARRIETA, Marina Patricia. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. 2014. PhD Thesis.
- [10] Kwon KS, Nayab S, Lee H-I, Jeong JH. Synthesis, characterisation, and X-ray structures of Zn(II) complexes containing bis-camphoryldiimine ligands: Application to polymerisation of rac-lactide. *Polyhedron.* 2017;126:127-33.
- [11] Kwon KS, Nayab S, Jeong JH. Synthesis, characterisation and X-ray structures of zinc(II) complexes bearing camphor-based iminopyridines as pre-catalysts for heterotactic-enriched polylactide from rac-lactide. *Polyhedron.* 2015;85:615-20.
- [12] a) Fernández Millán M. Síntesis de compuestos de metales alcalinos, aluminio y zinc con ligandos terpenoides. Reacciones de polimerización y de formación de enlaces CC. 2017.
b) Fernández-Millán M, Ortega P, Cuenca T, Cano J, Mosquera MEG; Alkali metal compounds with bio-based ligands as catalysts for isoselective lactide polymerization: Influence of the catalyst aggregation in the polymerization control. *Organometallics*, submitted
- [13] Li C. Green polycarbonates from orange oil: synthesis, functionalization, coating applications and recyclability. 2017.
- [14] Byrne CM, Allen SD, Lobkovsky EB, Coates GW. Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide. *J Am Chem Soc.* 2004;126:11404-5.
- [15] Hauenstein O, Reiter M, Agarwal S, Rieger B, Greiner A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green Chemistry.* 2016;18:760-70.
- [16] Kindermann N, Cristófol À, Kleij AW. Access to Biorenewable Polycarbonates with Unusual Glass-Transition Temperature (T_g) Modulation. *ACS Catalysis.* 2017;7:3860-3.
- [17] Isnard F, Lamberti M, Pellecchia C, Mazzeo M. Ring-Opening Copolymerization of Epoxides with Cyclic Anhydrides Promoted by Bimetallic and Monometallic Phenoxy–Imine Aluminum complexes. *ChemCatChem.* 2017;9:2972-9.
- [18] Peña Carrodegua L, Martín C, Kleij AW. Semiaromatic Polyesters Derived from Renewable Terpene Oxides with High Glass Transitions. *Macromolecules.* 2017;50:5337-45.
- [19] Martín C, Kleij AW. Terpolymers Derived from Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Access to Cross-Linked Polycarbonates with Improved Thermal Properties. *Macromolecules.* 2016;49:6285-95.
- [20] Nejad EH, Paoniasari A, van Melis CGW, Koning CE, Duchateau R. Catalytic Ring-Opening Copolymerization of Limonene Oxide and Phthalic Anhydride: Toward Partially Renewable Polyesters. *Macromolecules.* 2013;46:631-7.
- [21] Jeske RC, DiCiccio AM, Coates GW. Alternating Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides: An Improved Route to Aliphatic Polyesters. *J Am Chem Soc.* 2007;129:11330-1.
- [22] Schimpf V, Ritter BS, Weis P, Parison K, Mülhaupt R. High Purity Limonene Dicarboxate as Versatile Building Block for Sustainable Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Thermosets and Thermoplastics. *Macromolecules.* 2017;50:944-55.