

POLIOLES BIODEGRADABLES CON MAYOR CONTENIDO DE BASE BIOLÓGICA

CAMPO DE LA INVENCION

5 **[0001]** La presente invención está generalmente dirigida a polímeros de poliéster polirol respetuosos con el medio ambiente, derivados, y a los procesos de producción de poliéster polirol, polímeros y derivados. Específicamente, los procesos de polimerización preferidos incluyen monómeros compuestos de carbonos obtenidos de fuentes de materias primas biológicas, recicladas,
10 renovables o de otro modo sostenibles. Ventajosamente, las características únicas de los polímeros de polirol son ideales para uso en aplicaciones ambientalmente responsables.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 **[0002]** Para los fines de esta invención, los términos “de base biológica”, “contenido de base biológica”, y “bio-contenido” se usan indistintamente para describir átomos de carbono de fuentes biológicas, fuentes recicladas, fuentes renovables y/o fuentes sostenibles. Los átomos de carbono son bloques de construcción fundamentales para muchos materiales fabricados debido a sus
20 características físicas y químicas únicas. Un uso importante de los átomos de carbono es en la fabricación de polímeros.

[0003] En general, un polímero es una molécula más grande que consta de múltiples moléculas más pequeñas repetidas conocidas como monómeros.

Durante un proceso conocido como polimerización, los monómeros pueden unirse covalentemente entre sí formando cadenas poliméricas más grandes.. La composición y disposición de los monómeros puede determinar las características del polímero, por ejemplo, determinando la biodegradabilidad y el contenido de base biológica del polímero.

[0004] El contenido de base biológica del polímero se refiere a las fuentes de materia prima de las que se derivan los monómeros. Específicamente, el grado de contenido de base biológica depende de la cantidad de carbonos en los monómeros que se derivan de fuentes biológicas, fuentes recicladas, fuentes renovables o fuentes sostenibles. Tales materiales pueden incluir fuentes tales como residuos de cultivos, residuos de madera, pastos, residuos sólidos municipales y algas. Un polímero con mayor contenido de base biológica puede ser preferible para uso en aplicaciones sostenibles y ambientalmente responsables.

[0005] Los polímeros biodegradables también pueden ser beneficiosos en aplicaciones ambientalmente responsables. Los polímeros biodegradables generalmente incluyen una cadena principal compuesta de moléculas orgánicas unidas que pueden descomponerse por procesos naturales en moléculas más pequeñas compatibles con el medio ambiente. La composición química específica de los monómeros en los polímeros biodegradables determinará qué moléculas más pequeñas se producen por descomposición, los mecanismos por los que se produce la descomposición y la velocidad a la que se produce la descomposición.

[0006] Muchos polímeros convencionales pueden no estar compuestos de monómeros que confieren características de biodegradabilidad o algún grado de contenido de base biológica. Además, modificar los procesos convencionales para producir polímeros ambientalmente responsables puede ser costoso, requerir

5 largos ciclos de producción y / o ser difíciles de modificar.

[0007] Los polímeros de poliéster y poliol ("polioles") son generalmente polímeros biodegradables que tienen composiciones y disposiciones excepcionales que hacen de los polioles un material clave en la producción de

10 muchos productos. La producción de polioles por la reacción de ácidos policarboxílicos, anhídridos o ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes polihídricos es bien conocida. En general, los procesos de la técnica anterior implican una reacción de una etapa de una fuente de policarbonato con un exceso estequiométrico de un alcohol polihídrico. Estos procesos utilizan reactores

15 grandes y costosos con reactivos limitados que dan como resultado productos menos modificables.

[0008] Existe la necesidad de polioles biodegradables altamente personalizables con mayor contenido de base biológica que puedan producirse

20 mediante procesos más versátiles y rentables.

[0009] La presente invención satisface esta necesidad al proporcionar polioles biodegradables con mayor contenido de base biológica producido por procesos

que utilizan de manera más eficiente fuentes de materia prima que tienen un alto grado de contenido de base biológica.

RESUMEN DE LA INVENCION

- 5 **[0010]** La presente invención está dirigida a polioles biodegradables con mayor contenido de base biológica y métodos de producción. Los polioles de la presente invención se producen mediante procesos innovadores para impartir características únicas.
- 10 **[0011]** En realizaciones preferidas, los monómeros de los polioles se pueden producir a partir de fuentes de carbono de fuentes biológicas, renovables, reciclables y/o sostenibles. En ciertas realizaciones preferidas, monómeros de β -lactona pueden producirse a partir de la carbonilación de un epóxido con monóxido de carbono. Las fuentes de epóxido y las fuentes de monóxido de
- 15 carbono pueden tener un alto contenido de carbono de base biológica. Los monómeros de β -lactona pueden hacerse reaccionar con monómeros con grupos funcionales hidroxilo, tales como Alcoholes simples, dioles, trioles, polioles y alcoholes de azúcar con alto contenido de carbono de base biológica. Ventajosamente, los polioles de la presente invención pueden tener una mayor
- 20 biodegradabilidad y pueden haber aumentado el contenido de base biológica. En ciertas realizaciones preferidas, los polioles pueden ser un terpolímero polimerizado a partir de dos monómeros de β -lactona distintos y un monómero que tiene grupos funcionales hidroxilo. En ciertas realizaciones preferidas, los polioles pueden formarse polimerizando oligómeros de poli-lactona con

monómeros que tienen grupos funcionales hidroxilo. En ciertas realizaciones preferidas, los polioles pueden reaccionar adicionalmente con monómeros de β -lactona con mayor contenido de base biológica para producir polioles modificados con mayor contenido de base biológica.

5

[0012] Algunos aspectos de esta invención proporcionan un poliol producido a partir de una corriente de alimentación de β -lactona y un comonómero donde la β -lactona se obtiene por carbonilación de un epóxido y monóxido de carbono y en donde al menos una porción del epóxido contiene carbono de fuentes de biomasa, también conocido como carbono biogénico. En los aspectos preferidos de esta invención, todo el epóxido se deriva de carbono biogénico. En aspectos altamente preferidos de esta invención, todo el epóxido y el monóxido de carbono se derivan de carbono biogénico.

[0013] Por consiguiente, en un aspecto, la invención es un método para producir un copolímero de β -propiolactona que tiene un contenido de carbono renovable. En este aspecto, se puede derivar un monómero de β -propiolactona con contenido de carbono biogénico. Preferiblemente, al menos una porción del monómero de β -propiolactona se produce por la carbonilación de óxido de etileno que tiene un bio-contenido de al menos 10% con monóxido de carbono que opcionalmente tiene un biocontenido de al menos el 10% y un comonómero derivado de una lactona distinta de la beta-propiolactona.

20

[0014] La capacidad de usar β -lactonas derivadas, al menos en parte, de epóxidos y monóxido de carbono que contiene carbono renovable y reciclado aumenta el beneficio ambiental obtenido a partir de los polímeros de esta invención y los métodos de producción de esta invención.

5

[0015] Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen procesos versátiles para la producción rentable de los polioles polimerizando monómeros de β -lactona y monómeros que incluyen grupos funcionales hidroxilo en una zona de reacción de polimerización por condensación. Ciertas realizaciones de los procesos incluyen la recuperación de monómeros de β -lactona de alto contenido de base biológica a partir de un intermedio de β -lactona formado al combinar al menos un epóxido, monóxido de carbono y catalizador de carbonilación en una zona de reacción de carbonilación. Ventajosamente, los polioles producidos a partir del alto contenido de base biológica β -lacona pueden tener un mayor contenido de base biológica y biodegradabilidad.

10
15

[0016] En las aplicaciones preferidas de esta invención, los polioles descritos en el presente documento, pueden ser adecuados para uso como termoplásticos que tienen bajas temperaturas de fusión. Dichos usos incluyen espumas biodegradables, envases, revestimientos, adhesivos, surfactantes y elastómeros. Ventajosamente, las aplicaciones que incorporan realizaciones de la presente invención pueden ser más biodegradables que las aplicaciones que utilizan algunos otros polímeros alternativos. Una ventaja adicional para aplicaciones que utilizan realizaciones de la presente invención es una huella de carbono

20

disminuida que resulta de polioles compuestos de componentes de base biológica.

[0017] Aunque esta descripción es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, se han mostrado ejemplos de realización específicos por medio de ejemplo en los dibujos y se describen en detalle. No hay intención de limitar la divulgación a las realizaciones ejemplares específicas divulgadas. La intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que se encuentren dentro del alcance de la divulgación, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

[0018] La siguiente descripción incluye realizaciones preferidas de la presente invención que están dirigidos a polímeros de polirol biodegradables con mayor contenido de carbono de base biológica. Sin embargo, debe ser reconocido, que dicha descripción no pretende ser una limitación del alcance de la presente divulgación, sino que se proporciona como una descripción de aspectos ejemplares.

[0019] Las definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos se describen con más detalle a continuación. Los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed., cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen generalmente como se describe en este

documento. Además, los principios generales de la química orgánica, así como los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987; el contenido completo de cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia.

[0020] Los términos "halo" y "halógeno", como se usan en este documento, se refieren a un átomo seleccionado de flúor (flúor, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -I). Los términos "haluro" como se usan en este documento se refieren a un halógeno que tiene una carga negativa seleccionada de fluoruro -F⁻, cloruro -Cl⁻, bromuro -Br⁻, y yoduro -I⁻.

[0021] El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en este documento, denota un resto hidrocarburo que puede ser de cadena recta (es decir, no ramificada), ramificada o cíclica (incluidas las policíclicas fusionadas, de puente y espiro-fusionadas) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen 1-30 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-8 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-6

átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–5 átomos de carbono, en algunos aspectos, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en otros aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–3 átomos de carbono, y en otros aspectos, los grupos alifáticos contienen 1–2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo, y sus híbridos tales como (cicloalquil) alquilo, (cicloalquenil) alquilo o (cicloalquil) alquenilo, lineales o ramificados.

[0022] El término "heteroalifático", como se usa en el presente documento, se refiere a grupos alifáticos en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o boro. En algunos aspectos, uno o dos átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden ser sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, cíclicos o acíclicos, e incluyen grupos "heterociclo", "heterociclilo", "heterocicloalifático" o "heterocíclico".

[0023] El término "acrilato" o "acrilatos", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier grupo acilo que tiene un grupo vinilo adyacente al acil carbonilo. Los términos abarcan grupos vinilo mono, di y tri-sustituidos. Los ejemplos de acrilatos incluyen, entre otros, acrilato, metacrilato, etacrilato, cinamato (3-fenilacrilato), crotonato, tiglató y senecioato.

[0024] El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende las repeticiones múltiples de unidades derivadas, en realidad o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa. En algunos aspectos, un polímero está compuesto de una sola especie de monómero (por ejemplo, poliEO). En algunos aspectos, un polímero es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero de bloque o heteropolímero cónico de uno o más epóxidos.

[0025] El término "insaturado", como se usa en este documento, significa que un resto tiene uno o más enlaces dobles o triples.

[0026] Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto más grande, se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos alifáticos cíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describe aquí, con de 3 a 12 miembros, en donde el sistema de anillo alifático está opcionalmente sustituido como se definió anteriormente y se describe aquí. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo y ciclooctadienilo. En algunos aspectos, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los carbocilos representativos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo [2,2,1] heptano, norborneno, fenilo, ciclohexeno, naftaleno y espiro [4,5] decano. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que se fusionan con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tal como

decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es bicíclico. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es tricíclico. En algunos aspectos, un grupo carbocíclico es policíclico.

5

[0027] El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarbonados saturados de cadena lineal o ramificada derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunos aspectos, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en otros aspectos, los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en otros aspectos los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo y similares.

20

[0028] El término "arilo" usado solo o como parte de un resto mayor como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillo monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en donde al menos un anillo en el sistema es aromático y en donde cada anillo en el sistema

contiene tres a doce miembros de anillo. El término "arilo" se puede usar indistintamente con el término "anillo de arilo". En algunos aspectos, "arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que incluye, pero no se limita a, fenilo, naftilo, antracilo y similares, que pueden llevar uno o más sustituyentes. Además, se incluye dentro del alcance del término "arilo", tal como se usa en el presente documento, es un grupo en el que un anillo aromático se fusiona con uno o más anillos adicionales, como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo, y similares.

[0029] Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de un resto más grande, por ejemplo, "heteroaralquilo", o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen 5 a 14 átomos en el anillo, preferiblemente 5, 6, 9 o 10 átomos de anillo; tener 6, 10 o 14 p electrones compartidos en una matriz cíclica; y que tiene, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizinilo, purinilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar", como se usan en este documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático se fusiona con uno o más anillos arilo, cicloalifáticos o heterociclilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo,

benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizinilo, carbazolilo, acridinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo y pirido [2,3 – b] -1,4 – oxazin – 3 (4H) –uno. Un grupo heteroarilo puede ser monocíclico o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar indistintamente con los términos "anillo heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de los cuales incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heteroarilo, en el que las porciones alquilo y heteroarilo independientemente están opcionalmente sustituidas.

[0030] Como se usa en este documento, los términos "heterociclo", "heterociclilo", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan indistintamente y se refieren a un resto heterocíclico bicíclico de 5 a 7 miembros estable o heterocíclico bicíclico de 7 a 14 miembros que está saturado o parcialmente insaturado, y que tiene, además de los átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro, heteroátomos, como se definió anteriormente. Cuando se usa en referencia a un átomo del anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Como ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0–3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo) o + NR (como en pirrolidinilo N-sustituido).

[0031] Un anillo heterocíclico puede unirse a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que dé como resultado una estructura estable y cualquiera de los átomos del anillo puede estar opcionalmente sustituido. Los ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahydrofuranilo, tetrahydrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterociclilo", "anillo heterociclilo", "grupo heterocíclico", "grupo heterocíclico", y "radical heterocíclico", se usan de manera intercambiable en el presente documento, y también incluyen grupos en los que un anillo heterociclilo está fusionado a uno o más anillos arilo, heteroarilo o cicloalifáticos, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahydroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heterociclilo, en donde las porciones alquilo y heterociclilo están independientemente sustituidas.

[0032] Como se usa en el presente documento, el término "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un enlace doble o triple. El término "parcialmente insaturado" pretende abarcar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no pretende incluir restos arilo o heteroarilo, como se define aquí.

[0033] Como se describe en el presente documento, los compuestos pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan con un sustituyente adecuado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede ser sustituida por más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, El sustituyente puede ser el mismo o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes contempladas pueden incluir aquellas que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa en este documento, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se los somete a condiciones para permitir su producción, detección y, en algunos aspectos, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los propósitos. divulgado aquí.

[0034] En algunas estructuras químicas, los sustituyentes se muestran unidos a un enlace que cruza un enlace en un anillo de la molécula representada. Esto significa que uno o más de los sustituyentes pueden estar unidos al anillo en cualquier posición disponible (generalmente en lugar de un átomo de hidrógeno de la estructura principal). En los casos en que un átomo de un anillo así sustituido tiene dos posiciones sustituibles, dos grupos pueden estar presentes en el mismo átomo de anillo. Cuando hay más de un sustituyente presente, cada uno se define independientemente de los otros, y cada uno puede tener una estructura

diferente. En los casos en que el sustituyente que se muestra cruzando un enlace del anillo sea –R, esto tiene el mismo significado que si se dijera que el anillo está "opcionalmente sustituido" como se describe en el párrafo anterior.

5 **[0035]** Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad de una reacción química, mientras que no se consume ni sufre un cambio químico permanente.

10 **[0036]** Las fuentes renovables significan una fuente de carbono y/o hidrógeno obtenida de formas de vida biológica que pueden reponerse en menos de cien años.

[0037] Carbón renovable significa carbono obtenido de formas de vida biológica que pueden reponerse en menos de cien años.

15

[0038] Las fuentes recicladas significan el carbono y/o el hidrógeno recuperado de un uso anterior en un artículo manufacturado.

20 **[0039]** Carbón reciclado significa carbono recuperado de un uso anterior en un artículo manufacturado.

[0040] La biodegradabilidad y biodegradable se refiere a la capacidad de un material para descomponerse (descomponerse) rápidamente por la acción de organismos vivos tales como bacterias, hongos, microorganismos u otros medios

biológicos, en el que rápidamente típicamente menos de 10 años, 5 años, durante 2 años.

[0041] Material sostenible y polímero sostenible significa un material y polímero biodegradables, respectivamente, que se deriva, al menos en parte, de fuentes con bio-contenido y tiene un bio-contenido igual a un mínimo de 10%, y más típicamente 20%, 50%, 75%, 90%, 95% o 100% de la cantidad total de carbono e hidrógeno en el material.

[0042] Como se usa en este documento, el término "aproximadamente" que precede a uno o más valores numéricos significa el valor numérico $\pm 5\%$. Debe entenderse que la referencia a "aproximadamente" un valor o parámetro en este documento incluye (y describe) aspectos que se dirigen a ese valor o parámetro per se. Por ejemplo, la descripción que hace referencia a "sobre x" incluye la descripción de "x" per se.

[0043] Además, debe entenderse que la referencia a "entre" dos valores o parámetros en este documento incluye (y describe) aspectos que incluyen esos dos valores o parámetros per se. Por ejemplo, la descripción que hace referencia a "entre x y y" incluye la descripción de "x" y "y" per se.

[0044] Las fracciones en masa descritas en el presente documento pueden convertirse en % en peso multiplicando por 100.

[0045] Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen un poliol producido por polimerización por condensación de monómeros de β -lactona con monómeros que incluyen grupos funcionales hidroxilo tales como dioles, trioles, polioles y alcoholes de azúcar en presencia de un catalizador de polimerización por condensación. En algunas realizaciones, la β -lactona puede ser beta-butirolactona, beta-valerolactona, beta-heptanolactona, beta-tridecanolactona, cis-3,4-dimetiloxetan-2-ona, 4-(but-3-en-1-il)oxetan-2-ona, 4-(butoximetil)-2-oxetanona, 4-[[[(1,1-dimetiletil)dimetilsilil]oxi]metil]-2-oxetanona, 4-[(2-propen-1-iloxi)metil]-2-oxetanona, 4-[(benzoiloxi)metil]-2-oxetanona. En algunas realizaciones, las β -lactonas pueden polimerizarse con dioles que incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, bis (hidroximetil) octadecanol y 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, las β -lactonas pueden polimerizarse con trioles que incluyen glicerol, (D) -2-desoxirribosa, butano-1,2,3-triol, butano-1,2,3-triol, ciclohexano-1,2,3-triol, ciclohexano-1,2,4-triol, y ciclohexano-1,3,5-triol. En algunas realizaciones, las β -lactonas pueden polimerizarse con alcoholes de azúcar que incluyen sorbitol, manitol, xilitol, isomalt e hidrolizados de almidón hidrogenado. Las composiciones de polímeros de poliol tienen un peso molecular promedio en número ("M_n") en el rango de 500g/mol a aproximadamente 250,000g/mol.

[0046] En ciertas realizaciones preferidas, polioles tienen una M_n menos de aproximadamente 100,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n menos de aproximadamente 70,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n menos de aproximadamente 50,000 g/mol. En ciertas realizaciones,

polioles tienen una M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 40,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n menos de aproximadamente 25,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 20,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 10,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 5,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 1,000 g/mol y aproximadamente 5,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 5,000 g/mol y aproximadamente 10,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 1,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n entre aproximadamente 1,000 g/mol y aproximadamente 3,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 5,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 4,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 3,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 2,500 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 2,000 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 1,500 g/mol. En ciertas realizaciones, polioles tienen una M_n de aproximadamente 1,000 g/mol.

[0047] En ciertas realizaciones, al menos el 90% de los grupos finales del poliol utilizado son grupos --OH. En ciertas realizaciones, al menos 95%, al menos 96%, al menos 97% o al menos 98% de los grupos finales del poliol utilizado son

grupos --OH. En ciertas realizaciones, más del 99%, más del 99.5%, más del 99.7%, o más del 99.8% de los grupos finales del poliol utilizado son grupos --OH. En ciertas realizaciones, más del 99.9% de los grupos finales del poliol utilizado son grupos --OH.

5

[0048] En ciertas realizaciones, es ventajoso si las composiciones de poliol tienen una proporción sustancial de grupos hidroxilo terminales primarios. Para polioles, puede ser preferible que algunos o la mayoría de los extremos de la cadena consistan en grupos hidroxilo secundarios. En efecto, los polioles pueden modificarse para aumentar la proporción de grupos finales primarios --OH. Esto se puede lograr haciendo reaccionar los grupos hidroxilo secundarios con reactivos tales como óxido de etileno, lactonas reactivas y similares. En ciertas realizaciones, los polioles pueden modificarse con β -lactonas, como la caprolactona y similares para introducir grupos terminales hidroxilo primarios.

10

15

[0049] El polímero de esta invención utilizará bPL que puede producirse a partir de EO y CO de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción generales mostrados en las Figuras 1 y 2. Además en esta invención al menos uno de los OE y/o CO utilizados para producir el monómero bPL tendrá un bio-contenido de al menos 10% y preferiblemente al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 99%, o 100%.

20

[0050] En realizaciones preferidas, comonomeros, tales como dioles, polioles y polioles, Puede haber contenido carbono con un significativo bio-contenido. En algunas variaciones, los comómeros pueden tener un bio-contenido de al menos 10% y preferiblemente al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 99%, o 100%.

[0051] En las variaciones de lo anterior, el copolímero de beta-propiolactona resultante tendrá un bio-contenido de más del 0% y menos del 100%. En ciertas variaciones de lo anterior, el copolímero tiene un bio-contenido de al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 99%, al menos 99,5%, al menos 99,9%, o 100%.

[0052] En ciertas realizaciones preferidas, los polioles pueden comprender un terpolímero de un monómero de β -lactona, un grupo funcional que contiene un grupo hidroxilo y uno o más epóxidos adicionales. El monómero de uno o más epóxidos puede seleccionarse del grupo de óxido de propileno, óxido de 1,2-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinil ciclohexeno, epiclorhidrina, ésteres glicidílicos, éteres de glicidilo, óxidos de estireno y epóxidos de alfa olefinas superiores. En ciertas realizaciones, dichos terpolímeros pueden contener una mayoría de unidades de repetición derivadas de óxido de etileno con cantidades menores de unidades de repetición derivadas de uno o más epóxidos adicionales. En ciertas realizaciones, los terpolímeros pueden contener entre un

50% y un 99,5% de unidades de repetición derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros pueden contener más del 60% de unidades repetidas derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros pueden contener más del 75% de unidades repetidas derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros pueden contener más del 80% de unidades repetidas derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros pueden contener más del 85% de unidades de repetición derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, Los terpolímeros pueden contener más del 90% de unidades de repetición derivadas del óxido de etileno. En ciertas realizaciones, Los terpolímeros pueden contener más del 95% de unidades de repetición derivadas del óxido de etileno.

[0053] En ciertas realizaciones preferidas, los polioles pueden comprender un terpolímero de un monómero de β -lactona, un monómero que tiene grupos funcionales hidroxilo, y un monómero de β -lactona adicional. El monómero de β -lactona se puede elegir del grupo de β -butirolactona, β -valerolactona, β -heptanolactona, β -tridecanolactona, cis-3,4-dimetiloxetan-2-ona, 4-(but-3-en-1-il)oxetan-2-ona, 4-(butoximetil)-2-oxetanona, 4-[[[(1,1-dimetiletil)dimetilsilil]oxi]metil]-2-oxetanona, 4-[(2-propen-1-ilo)metil]-2-oxetanona, 4-[(benzoilo)metil]-2-oxetanona. En ciertas realizaciones, La β -propiolactona puede polimerizarse con β -butirolactona y monómeros que tienen grupos funcionales hidroxilo. En una realización, la β -propiolactona puede polimerizarse con β -butirolactona y 1,4-butanodiol para formar un poliol de la presente invención.

[0054] En general, los monómeros de β -lactona de la presente invención se pueden polimerizar para formar ciertos oligómeros de homopolímero poli-lactona ("oligómeros de poli-lactona") que puede polimerizarse adicionalmente con uno o más otros monómeros que tienen grupos funcionales hidroxilo. Los oligómeros de poli-lactona de la presente invención pueden caracterizarse de acuerdo con distribuciones de peso molecular. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n menos de aproximadamente 100.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n menos de aproximadamente 70.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n menos de aproximadamente 50.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 40.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n menos de aproximadamente 25.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 20.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 10.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 5.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 1.000 g/mol y aproximadamente 5.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 5.000 g/mol y aproximadamente 10.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 1.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n entre

aproximadamente 1.000 g/mol y aproximadamente 3.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 5.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 4.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 3.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 2.500 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 2.000 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 1.500 g/mol. En ciertas realizaciones, oligómeros de poli-lactona tienen un M_n de aproximadamente 1.000 g/mol. En ciertas realizaciones preferidas, Los oligómeros de poli-lactona pueden ser oligómeros de polipropiolactona.

[0055] En ciertas realizaciones, Los oligómeros de PPL pueden polimerizarse con monómeros que tienen grupos funcionales hidroxilo tales como alcoholes simples, dioles, trioles y alcoholes de azúcar. En algunas realizaciones, los oligómeros de PPL pueden polimerizarse con dioles que incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, bis (hidroximetil) octadecanol y 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, los oligómeros de PPL pueden polimerizarse con trioles que incluyen glicerol, (D) -2-desoxirribosa, butano-1,2,3-triol, butano-1,2,3-triol, ciclohexano-1,2,3-triol, ciclohexano-1,2,4-triol, y ciclohexano-1,3,5-triol. En algunas realizaciones, los oligómeros de PPL pueden polimerizarse con alcoholes de azúcar que incluyen sorbitol, manitol, xilitol, isomalt e hidrolizados de almidón hidrogenado.

[0056] En algunas variaciones de lo anterior, El polímero de polioliol tiene un bio-contenido de más de 0%, y menos de 100%. En ciertas variaciones de lo anterior, el polímero tiene un bio-contenido de al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 96%, al menos 97%, al menos 98%, al menos 99%, al menos 99,5%, al menos 99,9%, al menos 99,99%, o 100%.

[0057] En algunas variaciones, el bio-contenido (también denominado "contenido de base biológica") se puede determinar en base a lo siguiente:

% Bio-contenido o contenido de base biológica = $\frac{[\text{Bio Carbón (Orgánico)}]}{[\text{Total Carbón (Orgánico)}]} * 100\%$, según lo determinado por ASTM D6866 (Métodos de prueba estándar para determinar el contenido biológico de muestras sólidas, líquidas y gaseosas utilizando análisis de radiocarbono).

[0058] El bio-contenido de los polímeros puede depender del bio-contenido de la β -lactona utilizada. Por ejemplo, en algunas variaciones de los métodos descritos aquí, La β -lactona utilizada para producir los polímeros descritos aquí puede tener un bio-contenido mayor que 0%, y menor de 100%. En ciertas variaciones de los métodos descritos aquí, La β -lactona utilizada para producir los polímeros descritos en el presente documento puede tener un bio-contenido de al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al

menos 96%, al menos 97%, al menos 98%, al menos 99%, al menos 99,5%, al menos 99,9%, al menos 99,99%, o 100%.

[0059] En ciertas variaciones preferidas, la β -lactona es β -propiolactona y se deriva enteramente de fuentes renovables. En otras variaciones, al menos una parte de la β -propiolactona utilizada se deriva de fuentes renovables, y al menos una parte de la β -propiolactona se deriva de fuentes no renovables.

[0060] El contenido de base biológica de la β -propiolactona puede depender, por ejemplo, del bio-contenido del óxido de etileno y monóxido de carbono usado. En algunas variaciones, tanto el óxido de etileno como el monóxido de carbono se derivan de fuentes renovables.

[0061] En algunas variaciones de lo anterior, el polímero tiene una biodegradabilidad de al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 96%, al menos 97%, al menos 98%, al menos 99%, al menos 99,5%, al menos 99,9%, al menos 99,99%, o 100%.

[0062] En algunas variaciones de lo anterior, biodegradable es como se define y determina en base a la norma ASTM D5338-15 (Método de prueba estándar para determinar la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en condiciones de compostaje controlado, temperaturas termofílicas incorporadas).

[0063] Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen un proceso para producir un poliol biodegradable que tiene mayor bio-contenido. El proceso incluye los pasos para combinar al menos un epóxido que contiene bio-contenido de carbono, monóxido de carbono que contiene bio-contenido de carbono, y catalizador de carbonilación en una zona de reacción de carbonilación en condiciones de carbonilación y produciendo un intermedio de β -lactona. Luego, el proceso incluye un paso para recuperar los monómeros de β -lactona del intermedio de β -lactona. A continuación, el proceso incluye una etapa para polimerizar monómeros de β -lactona, monómeros que incluyen grupos funcionales hidroxilo y un catalizador de polimerización en una zona de reacción de polimerización para producir el poliol biodegradable.

[0064] En algunas realizaciones, la polimerización de oligómeros de polilactona puede incluir un catalizador tal como un iniciador iónico. En algunas realizaciones, el iniciador iónico tiene la fórmula general de M^+X^- donde M^+ es catiónica y X^- es aniónica. En algunas realizaciones, M^+ se selecciona del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , y Al^{3+} . En algunas realizaciones, M^+ es Na^+ . En algunas realizaciones, M^+ es un catión orgánico. En algunas realizaciones, el catión orgánico se selecciona del grupo que consiste en amonio cuaternario, imidazolio y bis (trifenilfosfina) iminio. En algunas realizaciones, el catión de amonio cuaternario es tetraalquilamonio. En algunas realizaciones, la temperatura de la reacción de polimerización puede variar de 25 grados C a 180 grados C. En algunas realizaciones, la temperatura de la reacción de polimerización puede variar de 50 grados C a 150 grados C.

[0065] En algunas realizaciones, la β -lactona puede ser beta-butirolactona, beta-valerolactona, beta-heptanolactona, beta-tridecanolactona, cis-3,4-dimetiloxetan-2-ona, 4-(but-3-en-1-il)oxetan-2-ona, 4-(butoximetil)-2-oxetanona, 4-[[[(1,1-dimetiletil)dimetilsilil]oxi]metil]-2-oxetanona, 4-[(2-propen-1-iloxi)metil]-2-oxetanona, 4-[(benzoiloxi)metil]-2-oxetanona.

[0066] En algunas realizaciones, los monómeros de β -lactona pueden formarse a partir de la carbonilación de un epóxido con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de carbonilación. De acuerdo con las preferidas, el epóxido es óxido de etileno que puede sufrir una reacción de carbonilación, con monóxido de carbono, en la presencia de un catalizador de carbonilación para producir una β -lactona. En algunas realizaciones, el epóxido se selecciona del grupo que consiste en: óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, óxido de ciclohexeno; óxido de ciclopentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano, 2-ciclohexiloxirano, 3, 3,3-trifluoro-1,2-epoxipropano, óxido de estireno, n-butilglicidil éter, éter terc-butildimetilsililglicidílico, éter bencilglicidílico.

[0067] En ciertas condiciones preferidas, la etapa de combinación se realiza en presencia de un catalizador de carbonilación que comprende un compuesto carbonilo metálico. En algunas realizaciones, el compuesto carbonilo metálico tiene la fórmula general $[Q_{my}(CO)_w]_x$, donde: Q es cualquier ligando y no necesita estar presente; M es un átomo de metal; y es un número entero de 1 a 6 inclusive; w es un número tal que proporciona el carbonilo metálico estable; y x es un

número entero de -3 a +3 inclusive. En algunas realizaciones, M se selecciona del grupo que consiste en Co y Rh.

[0068] En algunas realizaciones, el catalizador de carbonilación comprende además un co-catalizador ácido de Lewis. En algunas realizaciones, el compuesto carbonilo metálico es aniónico, y el co-catalizador ácido de Lewis es catiónico. En algunas realizaciones, el complejo carbonilo metálico comprende un carbonil cobalto y el co-catalizador ácido de Lewis comprende un ácido de Lewis catiónico centrado en el metal.

[0069] En general, un ácido de Lewis catiónico centrado en el metal es un complejo metálico de fórmula $[M'(L)_b]^{c+}$, donde, M 'es un metal, cada L es un ligando, b es un número entero de 1 a 6 inclusive, c es 1, 2 o 3; y donde, si hay más de una L, cada L puede ser igual o diferente.

[0070] En algunas realizaciones, el ácido de Lewis incluye un ligando tetradentado dianiónico. En algunas realizaciones, el ligando tetradentado dianiónico se selecciona del grupo que consiste en: derivados de porfirina; salen derivados; Derivados de dibenzotetrametiltetraazaannuleno ("TMTAA"); derivados de ftalocianinato; y derivados del ligando de Trost. En algunas realizaciones, M 'se selecciona del grupo que consiste en Al, Cr y Co. En algunas realizaciones, el complejo carbonilo metálico comprende un carbonil cobalto y el co-catalizador ácido de Lewis comprende porfirinas catiónicas centradas en el metal.

[0071] En general, un catalizador de carbonilación comprende un carbonil cobaltato en combinación con un compuesto de porfirina de aluminio como un componente ácido de Lewis. En algunas realizaciones, un catalizador de carbonilación comprende [(TPP)Al][Co(CO)₄]. En algunas realizaciones, un catalizador de carbonilación comprende [(CITPP)Al][Co(CO)₄].

[0072] Las realizaciones descritas en el presente documento no pretenden limitarse a los aspectos mostrados, sino que se les debe otorgar el alcance más amplio compatible con los principios y las características que se describen en el presente documento.