



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년08월16일  
 (11) 등록번호 10-1880018  
 (24) 등록일자 2018년07월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 61/08* (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)  
*B01D 61/14* (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)  
*B65D 65/00* (2006.01) *B65D 81/24* (2006.01)  
*C08G 85/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08G 61/08* (2013.01)  
*B01D 61/027* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7009145
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월06일  
 심사청구일자 2018년03월30일
- (85) 번역문제출일자 2018년03월30일
- (65) 공개번호 10-2018-0040708
- (43) 공개일자 2018년04월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/073898
- (87) 국제공개번호 WO 2017/060363  
 국제공개일자 2017년04월13일
- (30) 우선권주장  
 15188716.3 2015년10월07일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 EP02017308 A1  
 W02014177418 A1  
 JP2010077128 A  
 JP10513409 A
- (73) 특허권자  
 에보닉 데구사 케엠베하  
 독일 45128 에센 렐링하우저 슈트라쎄 1-11
- (72) 발명자  
 부어쎄 롤란트  
 독일 48249 킬멘 알터 오슈트담 70  
 헤르비히 위르겐  
 독일 46569 흰세 오프틸스호프 48  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **포장 적용물을 위한 폴리알케나머의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 정용여과에 의한 시클로알케나머-함유 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특히 식품 및 음료를 위한 포장재 분야에서 시클로알케나머-함유 조성물의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01D 61/145* (2013.01)

*B01D 71/024* (2013.01)

*B65D 65/00* (2013.01)

*B65D 81/24* (2013.01)

*C08G 85/002* (2013.01)

*B01D 2315/16* (2013.01)

*C08G 2261/3322* (2013.01)

*C08G 2261/418* (2013.01)

*C08G 2261/71* (2013.01)

(72) 발명자

**크라이스 페터**

독일 44227 도르트문트 힌터 홀타인 95

**라차르 마리나**

독일 63594 하셀로트 칼슈트라쎄 21에프

**로스 마르틴**

독일 45721 할테른 암 제 브링크백 5데

**마움가르텐 피츠**

독일 45721 할테른 암 제 라인하르트-프레릭스-슈트라쎄 39

**슈니처 크리스티안**

독일 48249 뮐덴 코른블루멘슈트라쎄 32

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법으로서:

a) 개환 복분해 중합 (ring-opening metathetic polymerization) 에 의해 적어도 하나의 사이클로알켄을 전환하여, 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물을 수득하는 단계, 및

b) 생성물 혼합물을 워크업 (work up) 하여, 사이클로알켄의 모노머 및 올리고머를 제거해, 폴리알케나머-함유 조성물을 수득하는 단계,

단계 b) 가 정용여과 (diafiltration) 에 의해 실행되고, 적어도 하나의 안정화제를 포함하는 용매 (혼합물) 가 정용여과에 적용되고, 여기서 안정화제가 입체 장애 페놀의 군, 유기 포스파이트의 군, 유기 티오 화합물의 군, 폴리-페놀계 화합물, 입체 J 장애 방향족 디아민, 장애 아민 광 안정화제, 벤조푸란 화합물, 아스코르브산, 비타민 E 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 정용여과를 위한 막 필터의 막이 폴리머, 유리, 금속, 세라믹 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 분리 층을 갖는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 사이클로알켄이 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥텐, 사이클로옥텐, 사이클로노넨, 사이클로데센, 사이클로도데센, 사이클로옥타-1,5-디엔, 1,5-디메틸사이클로옥타-1,5-디엔, 사이클로데카디엔, 노르보르나디엔, 사이클로도데카-1,5,9-트리엔, 트리메틸사이클로도데카-1,5,9-트리엔, 노르보르넨 (바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔), 5-(3'-사이클로헥세닐)-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디사이클로펜타디엔 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전환 (단계 a) 이후 생성물 혼합물이 용매 중에 여전히 존재하고, 정용여과가 동일한 용매에서 수행되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 전환 (단계 a) 으로부터의 생성물 혼합물이 고체 형태로 전환되고, 정용여과의 후속 수행을 위해 다시 용액으로 되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 사이클로알켄의 전환이 촉매의 존재 하에 실행되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 촉매가 적어도 하나의 전이 금속 할라이드 및 유기금속성 화합물을 포함하거나 적어도 하나의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 사이클로알켄의 전환이 사슬 이동제의 존재 하에 실행되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 사슬 이동제가 하나 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 비(非)시클릭 알켄, 또는 이의 측쇄에 이중 결합을 갖는 시클릭 화합물인 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 안정화제가 입체 장애 페놀로서 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert부틸페놀), 옥타데실 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸페놀), 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 (BHT), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 유기 포스파이트로서 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 유기 티오 화합물로서 디라우틸 티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-라우틸티오프로피오네이트), 폴리-페놀계 화합물로서 하이드로퀴논 (벤젠-1,4-디올) 또는 레조르시놀 (벤젠-1,3-디올), 입체 장애 방향족 디아민으로서 4,4'-비스(알파, 알파-디메틸벤질)디페닐아민, 장애 아민 광안정제로서 1,5,8,12-테트라키스[4,6-비스(N-부틸-N-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜아미노)-1,3,5-트리아진-2-일]-1,5,8,12-테트라아자-도데칸 또는 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-핵산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 벤조푸란 화합물로서 5,7-디-tert-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)3H-벤조푸란-2-온 및 5,7-디-tert-부틸-3-(2,3-디메틸페닐)3H-벤조푸란-2-온, 아스코르브산, 비타민 E 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 **특징으로 하는**, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리알케나머 (polyalkenamer)-함유 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특히 식품 및 음료를 위한 포장재 분야에서의 폴리알케나머-함유 조성물의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 포장된 식품의 수명을 증가시키기 위해, 활성 산소 장벽의 원리를 이용할 수 있다. 이는 통상적인 수동적 장벽 층, 예를 들어 나일론-6, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 에틸렌-비닐 알코올 코폴리머 뿐만 아니라, 화학적 반응 (산화) 에 의해 산소를 결합하는 추가의 "활성" 성분이 포장에서 사용되는 것을 의미한다. 이는 첫 번째로 포장 내에 존재하는 산소 (변형 공기 포장법 (MAP: modified atmosphere packaging) 포장 내의 잔여 산소) 및 두 번째로 시간에 걸쳐 수동적 장벽을 통해 포장에 확산되는 산소에 관한 것이다. 이러한 "활성" 성분은 포장의 상이한 영역에 존재할 수 있고; 예를 들어, 이는 다층 포장 시스템의 별도의 층 중 일부일 수 있거나 그렇지 않으면 상기 언급된 수동적 장벽 층에 직접 도입될 수 있다. 추가의 "활성" 성분과의 화학적 반응은, 예를 들어 포장된 식품의 성분 (지방, 비타민, 등) 과 산소의 임의의 화학적 반응 또는 그렇지 않으면 호기성 박테리아 및 진균 성장을 감소시켜, 식품의 품질이 더 길게 보존되게 한다. 이는 결국, 더 적은 식품이 판매 이전 또는 소비 이전에 훼손되고, 이에 따라 자원이 다양한 측면에서 보존되기 때문에 장점을 야기한다. 또한, 존재하더라도 더 낮은 수준의 보존제가 식품에 첨가되는 것을 필요로 한다. 전형적으로, 활성 성분은 쉽게 산화가능한 유기 화합물을 함유하고, 또한 추가 구성성분 예컨대 금속염을 촉매 또는 그렇지 않으면 광개시제로서 함유한다. 이러한 목적으로 제안된 산화가능 화합물은 예를 들어 폴리옥테나머이고; 예를 들어 EP2017308A1, W09407944A1, W09407379A1 및 W09806779A1 을 참조한다.

[0003] 폴리옥테나머의 제조는 문헌 (예를 들어, US2013/172635 참조) 으로부터 공지되어 있고, 이는 이른바 복분해 중합 (metathesis polymerization) 의 원리를 따른다. 또한 모노머로 출발하여 또한 다른 복분해 폴리머와 같이 폴리옥테나머는, 소정 비율의 저분자량 시클릭 화합물 (올리고머) 을 함유한다 (A. Draexler in Handbook of Elastomers, 2nd edition, 697-722, 2001 참조). 이들 분자는 상대적으로 특정 분자량까지 이동하는데, 즉 기체 상으로 전환되고, 이의 악취 활성으로 인해 포장재의 불리한 악취를 야기한다. 또한, 이는 이의 극성으로 인해 지방-가용성이고, 이에 따라 이는 포장재에 건너 들어갈 것임이 예상될 수 있다. 이러한 특성으로 인해, 복분해에 의해 제조된 폴리머는 포장 적용물에서의 제한된 이용 가능성을 가져, 심지어 중요한 적용 분야 (구체적으로는 "활성 산소 장벽" 을 함유하는 포장의 구성성분으로서 폴리옥테나머를 이용할 목적에 관한) 에서는 여전히 가능성이 단혀 있음을 의미한다. 아세톤 또는 이소프로판올에 의한 폴리옥테나머로부터의 저분자량 시클릭 화합물의 추출은 문헌에 기재되어 있고; A. Draexler in Handbook of Elastomers, 2nd edition,

697-722, 2001 을 참조한다. EP2017308A1 은 다양한 용매를 사용한 상응하는 추출을 기재하고 있다.

[0004] 사이클로알켄의 개환 복분해 중합 (ROMP: ring-opening metathetic polymerization) 은 그 자체로 공지되어 있다 (Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, K. J. Irvin, J. C. Mol, Academic Press 1997; Handbook of Metathesis, Vol. 1-3, R. H. Grubbs, Wiley-VCH 2003). 이러한 반응은, 흔히 전이 금속 또는 첨가된 전이 금속 화합물과 함께 반응에서 촉매적으로 활성인 전이 금속 중을 형성하는 공촉매 (cocatalyst) 의 사용과 함께, 수많은 전이 금속 또는 이의 화합물에 의해 촉매작용된다. 적합한 공촉매는 특히 알루미늄 오르가닐 및 주석 오르가닐이다.

[0005] 다른 촉매계는 정의된 전이 금속 착물을 기반으로 한다. 가장 익히 공지된 화합물은 루테튬 기반의 착물을 포함한다 (Weskamp, T. Kohl, F. J. Herrmann, W. A. J. Organomet. Chem. 1999, 582, 362-365; Weskamp, T. Kohl, F. J. Hieringer, W., Gleich, D. Hermann, W. A. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2416-2419; Nguyen, S. T., Johnson, L. W., Grubbs, R. H., Ziller, J. W., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974-3975; Bielawski, C. W., Grubbs, R. H., Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2903-2906). 그러나, 여기서 단점은 이의 고비용, 및 특히 반응 생성물로부터의 이의 분리의 어려움이다. 루테튬의 잔여물은 흔히 생성물의 허용불가능한 색채를 야기한다. 이러한 경우, 중합체는 복잡한 방법, 예를 들어 재침전 (이는 경제적 제조에 대한 장벽임) 에 의해 정제되어야 한다.

[0006] 생성된 폴리머의 특성은 파라미터 예컨대 온도, 모노머의 농도, 촉매 농도 및 반응 시간을 통해 조절될 수 있다. 분자량은 사슬 이동제의 첨가를 통해 제어될 수 있고, 이의 과정은 성장하는 사슬을 종료시키는 것이다. 방법은 통계적 방법이므로, 제 1 근사치에서 분자량은 사슬 이동제의 농도에 대해 상호적 관계에 있다. 2차 복분해의 결과 (사슬 이동 또는 "백-바이팅 (back-biting)") 로서 분자량 분포의 확장은 여기서 고려되지 않는다. 따라서, 사슬 이동제의 첨가를 통해 중량 평균 분자량에는 영향을 줄 수 있지만, 분자량 분포의 폭에는 영향을 줄 수 없다. 이후 반응에서, 2차 복분해가 있는데, 여기서 성장하는 사슬의 활성 말단에 첨가되는 것은 추가 모노머 분자가 아니고 기존의 폴리머 사슬이다. 결과는 사슬 이동이고, 이는 다분산도 ( $(M_w/M_n)-1$  또는  $M_w/M_n$  로 표현됨) 의 증가를 야기한다. 진전되는 반응에 따른 추가 관찰은, 트랜스 배열을 선호하는시스/트랜스 비율의 이동이다. 이는 마찬가지로 2차 복분해에 기인할 수 있는 효과이다. 폴리머에서 특정한 특성을 확립하기 위하여, 이에 따라 요구되는 것은 다양한 상이한 공정 파라미터의 정확한 제어이다.

[0007] ROMP 에 의한 사이클로알켄의 중합은 폴리알케나머의 중요한 제조 방법을 구성한다. 이의 한 가지 예는 폴리옥테나머 (예를 들어 VESTENAMER®, Evonik Industries, DE) 를 제공하기 위한 사이클로옥텐의 중합이다. 일반적으로, 폴리알케나머는 고체 형태로 사용되고; 그러나, 일부 적용물의 경우, 폴리머가 실온에서 액체 상태인 것이 필요하다. 폴리알케나머를 위한 중요한 적용은, 특히 산소, 또한 다른 물질, 예를 들어 CO<sub>2</sub> 또는 물에 대한, 필름의 장벽 특성을 개선하기 위한, 포장, 예를 들어 포장 필름에서의 사용이다. 더욱 특히, 장벽 특성은 폴리알케나머에 의한 산소의 화학적 결합에 의해 개선된다 (활성 장벽 효과). 이러한 경우, 일반적으로 폴리알케나머와 산소의 반응을 가속화하는 전이 금속 화합물은 폴리알케나머에 첨가된다 (EP2017308A1).

[0008] 사이클로알켄의 중합은 수득된 생성물 혼합물에 모노머 및 모노머의 올리고머를 남긴다. 연구는 이들 화합물이 특히 상승된 악취 활성을 가짐을 보여주었다. 일부 저자들은 악취 활성이 다른 특성들 중에서 물 질량에 관련된다는 것을 보고하고 있다. 공급원에 따라, 이러한 유형의 악취 물질 (악취-활성 유기 화합물, OVOC) 은, 350 g/mol 이하 또는 300 g/mol 미만의 물 질량을 가져, 악취로서 인지가가능하고 충분히 휘발성이다 (M. Schlegelmilch, Geruchsmanagement: Methoden zur Bewertung und Verminderung von Geruchsemissionen [Odour Management: Methods of Assessing and Reducing Odour Emissions], Hamburger Berichte 32 from the Hamburg-Harburg University of Technology, Abfall aktuell Publishers 2009, ISBN 978-3-9810064-9-0; M. Schoen, R. Huebner, Geruch - Messung und Beseitigung [Odour - Measurement and Elimination], Vogel Publishers Wuerzburg, 1st edition 1996, ISBN 3-8023-1561-8; Umweltbundesamt, Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes, Leitfaden fuer die Innenraumhygiene in Schulgebaeuden [German Environment Agency, Indoor Air Hygiene Commission of the German Environment Agency, Guidelines for Indoor Air Hygiene in School Buildings], page 47, 2008; G. Scharfenberger, Papier + Kunststoff-Verarbeiter 10, 1990).

**발명의 내용**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0009] 따라서 다루지는 과제는 감소된 약취 활성을 갖는 생성물을 야기하는 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 선행 기술의 방법에 비하여, 적합한 감소된 모노머 및 올리고머 함량을 갖는 폴리머가 수득되었다. 이러한 맥락에서, 더욱 특히 상대적으로 고순도를 갖는 조성물이 수득되었다. 이러한 목적을 위해, 모노머 및 올리고머를 450 g/mol 의 물 질량 아래로 제거하는 것 뿐만 아니라, 올리고머의 수준을 1000 g/mol 까지 감소시킬 수 있었다. 방법은 자동화가능 방식으로 작업될 수 있었다. 또한, 폴리알케나머-함유 조성물은 상대적으로 낮은 열적 스트레스에 노출되었다.
- [0010] 폴리알케나머 화합물은 적어도 동일한 활성 장벽 효과 (예를 들어 산소의 화학적 결합에서의 동일한 효과) 를 가졌다. 이는 식품 및 음료 분야에서의 사용을 보장하였다.
- [0011] 과제는 정용여과 (diafiltration) 를 공정에 넣음으로써 해결되었다.
- [0012] 따라서 목적은 하기 단계를 포함하는, 폴리알케나머-함유 조성물의 제조 방법에 의해 달성되었다:
- [0013] a) 개환 복분해 중합에 의해 적어도 하나의 사이클로알켄을 전환하여, 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물을 수득하는 단계, 및
- [0014] b) 생성물 혼합물을 워크업 (work up) 하여, 사이클로알켄의 모노머 및 올리고머를 제거해, 폴리알케나머-함유 조성물을 수득하는 단계,
- [0015] 여기서 단계 b) 에서의 제거는 정용여과 (회석 또는 세척을 사용한 막 여과) 에 의해 실행됨.
- [0016] 본 발명에 따른 방법은 사이클로알켄의 모노머 및 올리고머 모두를 제거할 수 있게 하고, 이의 물 질량은 450 g/mol 초과이다. 선행기술의 침전 방법에 비해, 정용여과는 또한 전반적으로 더 적은 용매가 사용되는 이점을 제공하는데, 용매는 재순환되기 더 쉽고, 결과로서 재사용가능하다. 또한, 폴리머성 조성물에 대한 낮은 열적 스트레스가 있다.
- [0017] 정용여과는 특히 시각적으로 맑은 용액을 사용해 실행될 것이다. 임의의 침전 또는 혼탁은 정용여과의 수행 이전에 명백해야 하는데, 이는 이를 따라내거나 표준 여과 방법, 예를 들어 종이, 유리, 금속, 플라스틱, 세라믹 또는 자기 필터에 의해 제거될 수 있다.
- [0018] 정용여과는 본 발명의 맥락에서 막 여과에 대한 수집적 용어로서 사용되고, 여기서, 예를 들어 공급물 스트림, 순환 스트림 또는 보유액 (retentate) 스트림으로서의 여과물은 용매로 회석되어, 저분자량 물질을 세척할 수 있다 (M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., 1996, page 491; A. Basile, S. P. Nunes, Membranes for industrial microfiltration and ultrafiltration, Woodhead Publishing Ltd., 2011, page 661). 모든 저분자량 모노머성 및 올리고머성 구성성분을 1000 g/mol 까지 감소시킬 목적에 적합한 막은, 투과액 (permeate) 에서 이러한 화합물의 최대 비율을 가져야 한다. 동시에, 적합한 막은, 25 000 g/mol 초과인 물 질량을 갖는 폴리알케나머의 주요 분획에 대해 매우 낮은 비율을 나타내어, 이러한 생성물 (주요 분획) 의 상당한 생성물 손실을 회피하여야 한다.
- [0019] 도 1 은 예로써, 직교류 여과의 형태의 막 시스템을 나타낸다. 처리되는 용액은 초기에 공급 용기 (1) 에 충전되고, 고압 펌프 (2) 에 의해 압축되는 서킷 (circuit) 에 도입되고, 순환 펌프 (3) 에 의해 막을 통해 통과된다. 압력은 공급 압력 조절기 (7) 를 통해 조절된다. 막 모듈 (막 세포) (4) 는 보유액 (5) 및 투과액 (6) 으로의 분리를 실행한다. 보유액 및 투과액은 공급 용기에 재순환되거나, 예를 들어 볼콕 (ballcock) (8a) 및 (8b) 에 의해, 제어되는 다양한 연결을 통해 제거된다.
- [0020] 특정 물 질량의 분자의 90 % 가 보유되는 한외여과 막의 전형적인 분자 분리 한계치는 1000 내지 100 000 g/mol 이다 (T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung [Membrane Processes: Principles of Module and System Design], 3rd ed., Springer 2007, p. 313). 나노여과 막의 분리 한계치는 100 내지 2000 g/mol 이다 (T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3rd ed., Springer 2007, p. 286, diagram). 따라서, 적합한 막은 나노- 또는 한외여과 막일 수 있다. 원하는 분리 용량을 갖는 적합한 막은 사용된 용매 또는 용매 혼합물에서 안정하다.
- [0021] 막 구성요소는 바람직하게는 폴리머, 유리, 금속, 세라믹, 또는 이의 혼합물의 분리 층으로 제조된 막을 갖는다.

- [0022] 적합한 무기 막은 다공성 금속 물질, 세라믹 막 및 폴리머 세라믹 막으로부터 선택되고, 이들 각각은 알루미늄 옥사이드, 티타늄 디옥사이드, 지르코늄 디옥사이드, 이산화규소, 티타늄 니트라이드, 탄화규소 또는 이의 혼합물 및 다형체로부터 선택될 수 있다. 이러한 유형의 세라믹 막은 예를 들어 Inopor GmbH, PALL Corporation 또는 TAMI Industries 에 의해 공급된다. 공급자의 개요는 R. Mallada, M, Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications, Elsevier, 2008, p. 182, Table 6.1 에 주어지고 있다. 시스템 부피에 대한 활성 막 영역의 상대적으로 높은 비율로 인해, 폴리머 막의 나선형으로 감긴 모듈의 형태인 막이 특히 바람직하다.
- [0023] 예를 들어 US 2012/0123079, WO 2010/142979, US 2012/0279922 또는 EP 0943645B1 에 기재된 바와 같은 용매-안정성 폴리머 막이 바람직하다.
- [0024] 적합한 막 분리 층은 예를 들어 WO 2010/142979, US 2012/0279922 또는 EP 0943645B1 에 기재되어 있다. 적합한 폴리머는 특히 유기 용매에 적합하다. 막 분리 층은 바람직하게는 폴리디메틸실록산 (PDMS) 또는 이의 변형 (특히 아크릴레이트 변형), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리이미드 (PI), 폴리에테르에테르케톤 (PEEK), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리아미드 (PA), 폴리아미드이미드 (PAD), 폴리에테르설폰 (PES), 폴리벤즈이미다졸 (PBI), 설포네이트화 폴리에테르에테르케톤 (SPEEK), 폴리에틸렌 (PE) 및 폴리프로필렌 (PP) 으로부터 선택된다. 덜 바람직한 것은 수성 시스템에 최적화된 막이다. 이는 일반적으로 폴리머 예컨대 셀룰로오스 아세테이트 (CA), 폴리에테르설폰 (PES) 및 폴리설폰 (PS) 을 포함한다.
- [0025] 막 분리 층의 물질, 온도, 압력 및 막 표면적의 선택과 같은 파라미터 (parameter) 의 조절은, 적합한 예비 실험에 의하여 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 사용된 막의 성능에 대한 예측 모델은 아직 존재하지 않는다.
- [0026] 정용여과에 의해, 생성물 혼합물 (희석, 세척을 사용한 막 여과) 로부터 모노머 및 올리고머를 제거할 수 있다. 보유액은 폴리알케나머-함유 조성물을 함유하고 올리고머는 감소되는 한편, 투과액은 우세하게 모노머 및 올리고머를 함유한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 세척 용매는 재순환된다. 이러한 목적을 위해, 모노머 및 올리고머를 포함하는 세척으로부터의 투과액은 추가 공정 단계에 적용된다. 이러한 목적으로, 투과액은 증류되거나, 추가 막 여과에 적용될 수 있다. 이러한 추가 막 여과에서 막 구성요소는, 모노머 및 올리고머가 용매로부터 분리될 수 있도록 선택된다. 용매는 이후 재순환되거나 반응 (단계 a) 또는 워크업 (단계 b) 에 공급될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 맥락에서 올리고머는 1000 g/mol 이하의 몰 질량을 갖는 사용된 사이클로알켄의 올리고머이다. 측정은 DIN 55672-1 을 기반으로 한다 (이하 참조).
- [0029] 바람직하게는, 폴리알케나머-함유 조성물 중 모노머 및 올리고머 (불순물) 의 총 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 20 000 ppm 미만이다. 더 바람직하게는 10 000 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 2500 ppm 미만, 특히 1000 ppm 미만의 불순물이 존재한다. 이러한 유형의 결과는, 정용여과 기간의 변화 (특히 보유액 부분에서 용매의 교환 인자) 및 적합한 분리 층을 갖는 막의 선택에 의해 당업자에 의하여 확립될 수 있다.
- [0030] 정용여과는 바람직하게는 폴리머 층이 막에 가라앉지 않는 직교류 여과의 형태로 수행된다. 이는 막에 대한 충분한 높은 직교류 속도에 의해 보장된다. 여기서, 펌프 및 막의 "공급-및-블리드 (feed-and-bleed)" 커넥션이 바람직하다. 이러한 목적으로, 폴리머 공급 용액은, 순환 펌프가 있는 막 서킷에 고압 펌프에 의해 수송된다 (T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3rd ed., Springer 2010, p. 2007 참조). 투과액 스트림은 막을 통해 제거되고, 보유액 스트림 (또한 소위 농축액 스트림) 은 서킷으로부터 제거된다. 세척 용매 (정용여과가 수행되는 용매) 의 첨가는, 예를 들어 순환 스트림, 보유액 스트림 또는 공급물 스트림에서, 또는 공급 용기에서 이루어질 수 있다.
- [0031] 모노- 및 올리고머 및 부산물 예컨대 알칸 유도체는 아래와 같이 측정된다:
- [0032] 보유액
- [0033] 샘플 제조: 약 1 mg 의 샘플을 각 경우에 비어있는 TDS 튜브에 칭량한다.
- [0034] 외부 표준 용액의 제조: 50 mg 의 헥사데칸을 100 ml 표준 플라스크에 정확하게 칭량하고, 메탄올로 마크까지 만들고, 진탕시켜 균질화한다. 2  $\mu$ l 의 이러한 용액 (약 1  $\mu$ g 에 상응) 을 Tenax 튜브에 적용한다. 이

러한 외부 표준을 순서의 시작시에 1 회 및 종료시에 1 회 분석한다.

[0035] 측정은 ChemStation 소프트웨어; 파라미터: Rtx-5 분리 컬럼; 길이: 60 m; 내부 직경: 250  $\mu$ m; 필름 두께: 0.25  $\mu$ m; 운반 가스: 헬륨; 컬럼 공급 압력: 186 kPa; 오븐 온도: 50  $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min - 320  $^{\circ}$ C (23 min); 스플릿 (split): 30:1; 검출기 온도: 280  $^{\circ}$ C (열적 Aux) 로, Agilent 6890 기체 크로마토그래프에 의해 실행되었다. 열탈착 장치는 이하와 같이 설정된다: Gerstel TDSA; TDS 오븐 (초기 온도: 20 $^{\circ}$ C; 평형 시간: 1 min; 초기 시간: 0.01 min; 가열 속도: 60 $^{\circ}$ C/min; 종료 온도: 280 $^{\circ}$ C; 대기 시간: 20 min); 냉각 적용 시스템 (초기 온도: -150 $^{\circ}$ C (액체 N<sub>2</sub> 냉각 사용); 평형화 시간: 0.05 min; 초기 시간: 0.01 min; 가열 속도: 12 $^{\circ}$ C/s; 종료 온도: 300  $^{\circ}$ C; 대기 시간: 5 min). 하기 추가의 설정이 사용되었다: 수송 온도: 330  $^{\circ}$ C; 탈착 방식: 비스플릿 (splitless); 샘플 방식: 제거 튜브; 질량-선택적 검출기: 스캔 모듈 25-500 m/z, 용매 지연 0 min.

[0036] 투과액

[0037] 외부 표준 용액의 제조: 100 mg 의 헥사데칸을 정확하게 100 ml 표준 플라스크에 칭량하고, n-헥산으로 마크까지 만들고, 진탕하여 균질화한다. 3  $\mu$ l 의 이러한 용액을 GC-MS 의 스플릿/비스플릿 주사기에 샘플러로 주사한다. 표준은 1000 mg/l 의 농도를 갖고, 순서의 시작시에 1 회 및 종료시에 1 회 분석한다. 사용된 블랭크는 n-헥산이다.

[0038] ChemStation 소프트웨어; 파라미터: Rtx-5 분리 컬럼; 길이: 60 m; 내부 직경: 250  $\mu$ m; 필름 두께: 0.25  $\mu$ m; 운반 가스: 헬륨; 컬럼 공급 압력: 203 kPa; 오븐 온도: 50 $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min - 320 $^{\circ}$ C (23 min); 스플릿: 30:1; 검출기 온도: 300 $^{\circ}$ C (열적 Aux); Agilent 5975 질량-선택적 검출기, 스캔 모듈 25-500 m/z, 용매 지연 0 min 으로, Agilent 7890 기체 크로마토그래프에 의해 샘플 제조 없이 측정을 실행하였다.

[0039] 사이클로알켄(들) 의 전환은 용매 없이 수행될 수 있다. 대안적으로, 반응은 적어도 하나의 용매에서 수행될 수 있다. 적합한 용매는 예를 들어, 포화 지방족 탄화수소 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 사이클로헥산, 사이클로헵탄 또는 사이클로옥탄; 방향족 탄화수소 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 메시틸렌; 할로겐화 탄화수소 예컨대 클로로메탄, 디클로로메탄, 클로로포름 또는 카본 테트라클로라이드; 에테르 예컨대 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 또는 1,4-디옥산; 케톤 예컨대 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤; 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트; 및 상기 언급된 용매의 혼합물이다. 더 바람직하게는, 반응을 위한 용매는 지방족 및 방향족 탄화수소, 여기서 특히 바람직하게는 탄소수 5 내지 12 의 알칸, 더 바람직하게는 탄소수 5 내지 8 의 알칸, 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 테트라하이드로푸란, 메틸 에틸 케톤, 클로로메탄, 디클로로메탄, 클로로포름 또는 이의 혼합물을 선택하는 것이 또한 바람직하다. 헥산 또는 톨루엔은 매우 특히 바람직하고, 특히 헥산이 선택된다. 용매의 함량은 예를 들어 사이클로알켄 및 용매의 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량% 의 값으로 설정될 수 있다.

[0040] 개환 복분해 반응을 위한 용매의 선택시에, 용매는 촉매 또는 촉매적 활성 종을 탈활성화시키지 않아야 함에 유의해야 한다. 이는 단순한 실험 또는 문헌 연구에 의하여 당업자에 의해 인식될 수 있다. 알루미늄 오르가닐을 함유하는 촉매계의 경우, 헤테로원자를 함유하지 않는 방향족 또는 지방족 탄화수소가 특히 적합하다.

[0041] 본 발명의 추가 구현예에서, 폴리알케나머-함유 조성물은 안정화제를 함유할 수 있다. 이는 이의 저장 안정성 및/또는 가공 안정성을 증가시킬 수 있다. 적합한 안정화제는 입체 장애 페놀의 군, 예를 들어 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 옥타데실 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸페놀), 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트, 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 (BHT), 2,2-메틸렌비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 유기 포스파이트의 군, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 유기 티오 화합물의 군, 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 폴리-페놀계 화합물 예컨대 하이드로퀴논 (벤젠-1,4-디올) 또는 레조르시놀 (벤젠-1,3-디올), 입체 장애 방향족 디아민 예컨대 4,4'-비스(알파, 알파-디메틸벤질)디페닐아민, 장애 아민 광안정제 예컨대 1,5,8,12-테트라키스[4,6-비스(N-부틸-N-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜아미노)-1,3,5-트리아진-2-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸 또는 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥사디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]], 또는 벤조푸란 화합물의 군 예컨대 5,7-디-tert-부틸-3-(3,4-디메틸페닐)3H-벤조푸란-2-온 및 5,7-디-tert-부틸-3-(2,3-디메틸페닐)3H-벤조푸란-2-온, 아스코르브산, 비타민 E 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.



- [0042] 안정화제는 각 경우에 폴리옥테나머의 중량을 기준으로, 5 내지 7500 ppm, 바람직하게는 25 내지 750 ppm 범위에 존재할 수 있다. 하기 단계 중 하나에 따라 안정화제를 첨가할 수 있다:
- [0043] 안정화제는 복분해 중합 이전, 도중 및 이후에 첨가될 수 있다. 안정화제는 예를 들어 압출기에서 배합하는 것을 통해 폴리머의 용융물에 혼입될 수 있다. 안정화제는 마스터 배치를 통해 첨가되거나 직접 계량될 수 있다. 이는 또한 오로지 추가 공정 동안에 발생하여, 형상화된 바디 (body), 예를 들어 필름의 생산 및/또는 추가 폴리머와의 블렌드를 생성할 수 있다. 또다른 옵션은 적합한 용매에 안정화제를 용해시키고, 이를 폴리알케나머의 입자에 적용하는 것이다. 이후, 용매는 예를 들어 건조 단계에 의해 제거되고, 여기서 상승된 온도 및/또는 감소된 압력이 사용된다. 안정화제는 이후 입자의 표면에 남아있고/있거나 건조 동안 입자에 흡수된다. 또다른 옵션은 분말 코팅으로서 입자에 안정화제를 적용하는 것이다. 또한, 폴리알케나머-함유 조성물의 용액에 안정화제를 첨가할 수 있다.
- [0044] 상대적으로 고농도로 안정화제를 포함하는 폴리알케나머 입자가, 안정화제를 함유하지 않거나 더 낮은 농도의 안정화제를 함유하는 폴리알케나머 입자와 함께 존재하는 혼합물을 제공하는 것이 또한 가능하다.
- [0045] 또한, 폴리알케나머 조성물은 염료 (가용성 착색제) 를 함유할 수 있다.
- [0046] 세척에 적합한 용매 (세척 용매) 는 사이클로알칸의 전환을 위해 언급된 용매로부터 선택될 수 있고, 탄소수 5 내지 12 의 알칸이 바람직하고, 탄소수 5 내지 8 의 알칸이 특히 바람직하고, 헥산이 매우 특히 바람직하다. 용매가 상기 사이클로알칸의 전환에 사용되는 경우, 동일한 용매 또는 또다른 용매는 생성물 혼합물의 워크업에 사용될 수 있다. 생성물 혼합물은 전환 (단계 a) 이후에 여전히 용매 중에 존재해야 하는데, 이는 상기를 이러한 용매 중에 남기고 이러한 용매 중에서 정용여과를 수행하기 위한 경제적 이유로 바람직하다. 이 경우, 폴리알케나머는 정제 동안 용액 중에 남아 있는데, 이는 이를 처리하기 더 쉽게 만들며, 재결정화 또는 여과 또는 생성물 단리를 위한 다른 공정, 예를 들어 용매를 빼내는 것 또는 진공 건조의 결과로서 손실이 발생하지 않음을 의미한다. 따라서, 상당히 더 적은 매뉴얼 작업이 필요하다.
- [0047] 정용여과의 수행 전에, 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물의 용액은 희석될 수 있고, 동일한 용매 또는 동일한 용매 혼합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 정용여과에 적합한 폴리머 용액의 농도 또는 점도를 확립할 수 있다. 대안적으로, 용액의 온도를 증가시켜, 점도를 감소시킬 수 있다. 이 경우, 사용된 용매의 비점 미만의 온도가 선택된다. 희석에 비하여, 온도를 증가시키는 것은, 정용여과가 더 높은 농도로 수행될 수 있다는 이점을 갖는다. 따라서, 단위 시간 당 더 높은 수율이 얻어진다. 두 가지 방법이 서로 조합될 수 있다.
- [0048] 정용여과에 사용된 용매 (혼합물) 는, 정용여과 동안 보유액 측에서의 일정한 안정화제 농도를 얻기 위하여, 안정화제와 혼합될 수 있다. 이는 안정화제가 정용여과에 의해 감소되는 경우에 필요할 수 있다. 이러한 첨가는, 폴리알케나머-함유 조성물의 용액이 안정화제를 이미 함유하는지 여부 및 이것이 그 안에 존재하는 농도에 가변적이지 않다. 적합한 안정화제는 상기 언급되어 있으므로 사용된 안정화제는 상기 언급되어 있고, 이에 따라 사용된 안정화제는 폴리머에 이미 존재하는 것과 동일 또는 상이할 수 있다. 안정화제는 용매 (혼합물) 의 중량을 기준으로 5 내지 7500 ppm, 바람직하게는 25 내지 2500 ppm, 더 바람직하게는 100 내지 1200 ppm 범위 이내로 용매 (혼합물) 에 존재할 수 있다.
- [0049] 용매의 함량은 정용여과를 위해 조절되어야 하는데, 이 경우 당업자는 단순한 예비 실험에 의해 최적의 분리를 위한 함량을 결정할 수 있다. 영향을 주는 파라미터 (influencing parameter) 및 정용여과 공정의 최적화의 한 가지 예는 [Application Note - Millipore - A Hands-On Guide to Ultrafiltration/Diafiltration Optimization using Pellicon® Cassettes] 에서 제시된다.
- [0050] 대안적인 구현예에서, 예를 들어 수송을 위해 단계 a로부터의 생성물 혼합물은 고체 형태로 전환될 수 있다. 이러한 목적으로, 용매는 이하 명시되는 당업자에 공지된 방법에 의해 제거될 수 있다. 이후, 생성물 혼합물은 펠릿화 또는 미분되어 입자를 생성할 수 있다. 바람직하게는, 입자의 평균 질량은 100 g/1000 미만, 더 바람직하게는 10 g/1000 미만, 특히 바람직하게는 1 g/1000 미만이다. 이는 1000 g/1000 의 최대 크기 이하의 평균 질량을 포함한다. 정용여과의 후속 수행을 위해, 물질은 다시 용액으로 된다.
- [0051] 평균 질량을 측정하기 위해, 약 2-3 g 의 입자는 깨끗한 하부층, 예를 들어 종이의 시트에 적용된다. 이후, 이러한 샘플에서의 모든 과립이 계수되고, 페트리 접시에 옮겨지고; 1.0 cm 초과 길이의 스파이크 또는 1.0 cm 초과 펠릿의 사슬은 제외 (버려짐) 되고, 여기에서 평가되지 않는다. 펠릿 과립의 수가 나타내어지고; 이는 min. 150 이어야 한다. 이후, 펠릿 과립은 0.1 g 으로 정확하게 칭량되고, 1000 개의 펠릿을 기준으로

표현된다. 150 개 미만의 펠릿 과립이 존재하는 경우, 신규한, 상응하여 더 큰 입자 부피가 샘플로서 취해져야 한다.

- [0052] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 사이클로알켄은 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥텐, 사이클로옥텐, 사이클로노넨, 사이클로데센, 사이클로도데센, 사이클로옥타-1,5-디엔, 1,5-디메틸사이클로옥타-1,5-디엔, 사이클로데카디엔, 노르보르나디엔, 사이클로도데카-1,5,9-트리엔, 트리메틸사이클로도데카-1,5,9-트리엔, 노르보르넨 (바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔), 5-(3'-사이클로헥세닐)-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 디사이클로펜타디엔 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 사이클로펜텐, 사이클로헥텐, 사이클로옥텐 및 사이클로도데센이 특히 바람직하다. 사이클로옥텐은 이의 이용가능성 및 취급의 용이성으로 인해 우수한 사이클로알켄이다. 폴리알케나머의 코폴리머를 형성하도록, 둘 이상의 사이클로알켄이 사용될 수 있다. 사이클로알켄은 알킬 기, 아릴 기, 알콕시 기, 카보닐 기, 알콕시카보닐 기 및/또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있다.
- [0053] 막 분리에 이후 예를 들어 정용여과로부터의 임의의 손실을 보상하거나 원하는 최종 농도를 확립하기 위해 안정화제의 추가 첨가가 뒤따를 수 있다.
- [0054] 막 분리 이후, 폴리알케나머-함유 조성물이 용해되는 용매가 제거될 수 있다. 이는 가열 또는 압력 감소에 의해, 예를 들어 진공 탈기에 의해 이루어질 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 용매를 제거하기 위해, 예를 들어 감소된 압력 하에 및/또는 상승된 온도에서 건조 작업이 수행될 수 있다. 수득된 고체는 예를 들어 스트랜드 과립화 (strand granulation) 또는 수중 과립화 (under-water granulation) 에 의해 입자로 펠릿화되거나, 예를 들어 분무-건조 또는 분쇄에 의해 미분화될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 방법은 연속으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다.
- [0056] 폴리옥테나머는 바람직하게는 중량-평균 분자량 (Mw) 이 1500 g/mol 내지 500 000 g/mol, 바람직하게는 2000 g/mol 내지 50 000 g/mol, 더 바람직하게는 5000 내지 250 000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 10 000 내지 200 000, 특히 20 000 내지 200 000 이다. 분자량은 스티렌 표준에 대해 GPC 에 의해 측정된다. 측정은 DIN 55672-1 을 기반으로 한다.
- [0057] 샘플 제조: 샘플은 실온에서 테트라하이드로푸란 중에 5 g/l 의 함량으로 용해된다. 이는 GPC 시스템에 주사되기 전에 여과된다 (0.45 μm 주사기 필터) 측정은 실온에서 실행된다.
- [0058] 컬럼 조합
- [0059] 1 x 5 cm, 5 μm, 100 Å, (스티렌-디비닐벤젠 코폴리머)
- [0060] 1 x 30 cm, 5 μm, 50 Å, (스티렌-디비닐벤젠 코폴리머)
- [0061] 1 x 30 cm, 5 μm, 1000 Å, (스티렌-디비닐벤젠 코폴리머)
- [0062] 1 x 30 cm, 5 μm, 100 000 Å, (스티렌-디비닐벤젠 코폴리머)
- [0063] 이동상: 초순수 테트라하이드로푸란, 안정화됨
- [0064] 유속: 1 ml/min
- [0065] 검출: 굴절률 검출기
- [0066] 보정: 폴리스티렌
- [0067] 원하는 물 질량은 적어도 하나의 사슬 이동제의 존재 하에 확립될 수 있는데, 이는 사슬 구축이 중단되게 한다. 적합한 사슬 이동제는 예를 들어 말단 또는 내부 위치에 있을 수 있고 바람직하게는 임의의 치환기를 함유하지 않는 하나 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 비(非)시클릭 알켄이다. 상기 화합물은 예를 들어 펜트-1-엔, 헥스-1-엔, 헵트-1-엔, 옥트-1-엔 또는 펜트-2-엔이다. 또한, 이의 측쇄에 이중 결합을 갖는 시클릭 화합물, 예를 들어 비닐사이클로헥센을 사용할 수 있다.
- [0068] 사이클로알케나머의 시스/트랜스 비율은 당업자에 친숙한 방법에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어 비율은 촉매, 용매, 교반 세기 또는 온도 또는 반응 시간에 가변적이다. 바람직하게는, 트랜스 함량은 적어도 55 % 이다. 시스/트랜스 비율은 듀테로클로로포름 (deuteriochloroform) 중에서 <sup>1</sup>H NMR 에 의해 측정된다.
- [0069] 사이클로알켄의 전환은 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 실행될 수 있다. 적합한 촉매는, 예를 들어 공촉매

로서 유기금속성 화합물과 함께, 중합을 위해 촉매적으로 활성인 중을 형성하는 전이 금속 할라이드이다. 유기금속성 화합물에서의 금속은 여기서 할라이드에서의 전이 금속과 상이하다. 대안적으로, 전이 금속-카르벤 착물을 사용할 수 있다. 유용한 전이 금속은 4 내지 8 족의 금속, 예를 들어 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 티타늄 또는 루테튬을 포함한다. 유기금속성 화합물에서의 금속은 예를 들어, 알루미늄, 리튬, 주석, 나트륨, 마그네슘 또는 아연이다. 사용되는 적합한 촉매 및 이의 양은 예를 들어 EP-A-2017308 에 상술되어 있다.

[0070] 적어도 하나의 알킬알루미늄 클로라이드, 텅스텐 헥사클로라이드 또는 혼합물을 함유하는 촉매계를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 알킬알루미늄 클로라이드는 에틸알루미늄 디클로라이드 (EtAlCl<sub>2</sub>) 및 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드이고, 이는 또한 혼합물로 사용될 수 있다. 바람직한 촉매계는 텅스텐 헥사클로라이드 및 에틸알루미늄 디클로라이드를 함유하거나, 특히 바람직한 구현예에서 이러한 두 화합물로 이루어진다. 텅스텐 헥사클로라이드에 대한 알루미늄 클로라이드의 질량비는 바람직하게는 1 내지 6 이다. 2 내지 5 의 비율이 특히 바람직하다. 촉매를 활성화하기 위해, 산성 화합물 예컨대 알코올이 사용될 수 있다.

[0071] 텅스텐 헥사클로라이드는 사용된 사이클로알켄을 기준으로 0.1 내지 0.04 mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.01 mol% 범위 내로 사용될 수 있다. 알킬알루미늄 클로라이드는 바람직하게는 사이클로알켄을 기준으로 0.2 내지 0.08 mol%, 더 바람직하게는 0.2 내지 0.02 mol% 범위 이내이다.

[0072] 사이클로알켄의 전환은 등온으로 또는 단열적으로 수행될 수 있다. 온도는 바람직하게는 -20 내지 120 °C 범위 이내이다. 이는 특히 사용된 모노머 및 존재하는 임의의 용매에 가변적이다. 특히 바람직한 온도는 10 내지 60 °C 범위이다. 반응은 바람직하게는 보호성 가스 분위기에서 이루어진다. 단열 공정 방식 (adiabatic process regime) 의 경우, 온도는 촉매의 양, 촉매 첨가 속도, 반응 종료 시간 등과 같은 파라미터를 통해 결정될 수 있다. 바람직한 온도 범위는 여기서 20 내지 50 °C 이다.

[0073] 원하는 반응 시간의 달성시에, 중합은 촉매계의 불활성화에 의해 종료될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 예를 들어, 적합한 양의 CH-산성 화합물을 첨가할 수 있다. 이러한 목적에 적합한 예는 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 등, 또는 그밖에 카복실산 예컨대 아세트산이다.

[0074] 본 발명은 또한 포장재에서의 본 발명에 따른 적어도 하나의 폴리알케나머-함유 조성물, 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 적어도 하나의 조성물의 용도를 제공하고, 여기서 포장재는 바람직하게는 식품 및 음료에 사용된다.

[0075] **실시예**

[0076] **A. 다양한 막의 분리 특징**

[0077] 실험 A 는 사용된 막이 투과액에 모노머 및 올리고머를 수송하고 폴리머가 보유액에 남아있는지 여부를 측정하도록 의도되었다.

[0078] 1. 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물의 용액의 제조

[0079] 사용된 폴리알케나머-함유 생성물은 Vestenamer® 8020 (폴리옥테나머) (Evonik, Germany) 이었다. 사용된 이러한 생성물의 펠릿은 소량의 사이클로옥텐을 함유한다.

[0080] 펠릿 (공급물 혼합물) 로부터의 폴리옥테나머-함유 생성물 혼합물의 용액 (10 중량%) 의 제조:

[0081] Irganox 1076 1.68 g

[0082] Vestenamer 8020 132 g

[0083] 헥산 (techn.) 1187 g

[0084] 여과 동안 중합이 이루어지지 않는 것을 보장하기 위해 중합 억제제 (Irganox 1076) 를 첨가하였다. 50 °C 에서 연속적으로 교반되는 헥산에 대한 폴리옥테나머 펠릿의 점진적 계량 첨가에 의해 환류 하에 용액을 생성하였다.

[0085] II. 막 여과의 수행

[0086] 직교류 여과의 형태로 막 여과를 수행하였다. 막 시스템은 길이 20 cm, 폭 4 cm 및 채널 높이 0.1 cm 의 편평한 직사각형 막 셀을 가졌다. 나노여과 막 (ONF-2, GMT Membrantechnik) 및 한외여과 막 (L-6, GMT

Membrantechnik) 을 사용하였다. 특정한 기간 내에 발생하는 투과액의 칭량에 의해 투과액 유속을 측정하였다. 칭량된 투과액을 공급 용액에 다시 되돌렸다.

[0087] 막 여과 1 의 파라미터 (ONF-2 나노여과 막):

- [0088] 막관통 압력: 30 bar
- [0089] 서킷에서의 유속: > 150 l/h
- [0090] 서킷에서의 온도: 49 ± 0.5°C
- [0091] 투과액 유속: 21.43 kg/(m<sup>2</sup> · h)

[0092] 막 여과 2 의 파라미터 (L-6 한외여과 막):

- [0093] 막관통 압력: 5 bar
- [0094] 서킷에서의 유속: > 150 l/h
- [0095] 서킷에서의 온도: 49 ± 0.5°C
- [0096] 투과액 유속: 18.68 kg/(m<sup>2</sup> · h)

[0097] 막 여과 3 의 파라미터 (L-6 한외여과 막):

- [0098] 막관통 압력: 10 bar
- [0099] 서킷에서의 유속: > 150 l/h
- [0100] 서킷에서의 온도: 49 ± 0.5°C
- [0101] 투과액 유속: 19.88 kg/(m<sup>2</sup> · h)

[0102] a) 막의 컨디셔닝

[0103] 컨디셔닝은 막 및 시스템에서 외인성 물질을 제거하도록 의도되었다. 이러한 목적으로, 0.5 l 의 헥산을 저압에서 1 시간 동안 순환시키고, 실험 전에 배출시켰다.

[0104] b) 생성물 혼합물의 막 여과

[0105] 시작시에, 약 1 l 의 공급물 혼합물을 교반기를 갖는 재킷이 달린 저장 용기 (공급 용기) 에 도입하였다. 이후, 이러한 혼합물을 재순환 서킷에서 고압 펌프에 의해 펌핑하였다 (약 40 l/h). 이러한 서킷에 원심 펌프 및 추적 가열 시스템을 설치하였다. 볼코크 (ballcock) (8a) 를 개방하고, 볼코크 (9b) 를 폐쇄하였다.

막을 통과한 공급 스트림 (투과액 스트림) 의 부분은 공급 용기에 다시 보내고, 투과액 샘플로서 수집하였다. 막을 통과하지 못한 부분은 보유액 스트림으로서 공급 용기에 다시 보냈다.

[0106] 일정한 투과액 흐름의 달성시에, 투과액 및 보유액 샘플을 취했다. 보유액 샘플은 공급 압력 조절기 너머에서 직접 취하였고, 막의 압력 측의 서킷에서의 용액과 동일한 농도를 가졌다. 투과액 샘플은 막 셀 가까이에서 취하였다. 모든 샘플 (보유액 및 투과액) 은 사실상 동일한 시간에 취하였다.

[0107] III. 결과

[0108] 샘플에서 저분자량 성분의 확인을 위해, 액체 샘플러를 사용한 직접적 주사에 의해 GC-MS 분석을 수행하였다. 외부 보정 표준 (1000 mg 의 헥사데칸/ml) 에 대한 평가에 의해, 검출된 물질을 "헥사데칸 당량" 으로서 반정량적으로 측정하였다. 시험 방법은 단지 휘발성 물질의 양을 예측하는 역할을 한다.

[0109] 표 1: 막 여과 1 - 증기 상으로부터의 보유액 및 투과액 중 올리고머의 비율 (mg/헥산 1 kg) 의 비교 (ONF-2 막)

	보유액	투과액	투과액/보유액
시클로옥텐		3	
시클로옥탄	26	24	0.92
시클로옥텐, 이량체	302	284	0.94
시클로옥텐, 삼량체	721	432	0.59
시클로옥텐, 사량체		170	

[0110]

[0111]

표 2: 막 여과 2 - 증기 상으로부터의 보유액 및 투과액 중 올리고머의 비율 (mg/헥산 1 kg) 의 비교 (L-6 막, 5 bar)

	보유액	투과액	투과액/보유액
시클로옥텐			
시클로옥탄	20	27	1.35
시클로옥텐, 이량체	179	338	1.89
시클로옥텐, 삼량체	352	703	2.00
시클로옥텐, 사량체		588	

[0112]

[0113]

표 3: 막 여과 3 - 증기 상으로부터의 보유액 및 투과액 중 올리고머의 비율 (mg/헥산 1 kg) 의 비교 (L-6 막, 10 bar)

	보유액	투과액	투과액/보유액
시클로옥텐			
시클로옥탄	23	26	1.13
시클로옥텐, 이량체	294	338	1.15
시클로옥텐, 삼량체	616	721	1.17
시클로옥텐, 사량체		573	

[0114]

[0115]

3 개의 여과로부터의 투과액에서, 올리고머 및 사이클로옥탄이 검출가능하다. 이와 관련하여, 모든 막은 원칙적으로 정용여과에 의한 올리고머의 감손을 말는데 적합하다. 보유액에 비하여, 막 L-6 에 의해 올리고머 및 사이클로옥탄의 더 높은 비율을 검출하는 것이 실제로 가능하다. 5 bar (표 2) 로부터 10 bar (표 3) 로의 압력 증가는 유속의 약간의 개선을 야기한다. 그러나, 바람직하지 않은 효과가 발생한다: -보유액에 비해- 더 낮은 수준의 올리고머가 투과액에서 검출되었음. 이와 관련하여, 각각의 막 및 혼합물을 위한 최적의 작업 조건은 사전에 당업자에 의해 확인되어야 한다.

[0116]

막을 통과한 모노머 및 올리고머의 물 질량 분포를 검출하기 위해 GPC 에 의해 투과액을 분석하였다 (측정 방법: 상세한 설명 참조). 사용된 폴리옥텐-함유 생성물 혼합물 중 모노- 및 올리고머의 물 질량 분포와의 비교는, 25 000 초과 중량-평균 물 질량 Mw 를 갖는 폴리알케나머의 주요 분획이 보유액에 남아 있는지에 대한 정보를 제공한다.

[0117] 표 4: 본래의 공급 용액 및 투과액 중 폴리머의 비율

막	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	다분산도	분획 < 1000 g/mol	분획 < 25000 g/mol	분획 > 25000 g/mol
폴리옥테나머	9600	110900	81300	11.5	3.51%	10.46%	89.54%
ONF-2 투과액	250	1800	270	7.1	95.09%	99.20%	0.80%
L-6 투과액 1 (5 bar)	430	2200	810	5.2	71.75%	98.33%	1.67%
L-6 투과액 2 (10 bar)	380	1200	810	3.2	78.87%	99.55%	0.45%

Mn = 수-평균 분자량

Mw = 중량-평균 분자량

Mp = 분자량, 피크 최대치

[0118]

[0119]

"분획 < 25 000 g/mol" 및 "분획 > 25 000 g/mol" 은 합해서 각 경우에 100 % 가 된다.

[0120]

이러한 연구는 25 000 g/mol 초과와 물 질량을 갖는 폴리머의 비율이 2 % 미만임을 나타낸다. 이러한 점에서, 막 여과는 모노머 및 올리고머의 투과액에 대한 수송 뿐만 아니라 폴리알케나머-함유 조성물로부터의 분리 또한 야기하는데, 이는 조성물이 보유액에 남아 있기 때문이다.

[0121]

**B. 정용여과**

[0122]

실험 B 에서, A 에서 시험된 L-6 한외여과 막을 정용여과 (용매의 첨가에 의한 희석을 사용한 막 여과) 에 사용하였다.

[0123]

**I. 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물의 용액의 제조**

[0124]

사용된 폴리알케나머-함유 생성물 혼합물은 Evonik, Germany 사제의 Vestenamer® 8020 (폴리옥테나머) 이었다.

[0125]

펠릿 (공급물 혼합물) 으로부터의 폴리옥테나머-함유 생성물 혼합물의 용액 (10 중량%) 의 제조:

[0126]

Irganox 1076 1.56 g

[0127]

Vestenamer 8020 130 g

[0128]

헥산 (techn.) 1170 g

[0129]

연속 교반식 헥산에 대한 폴리옥테나머 펠릿의 점진적 계량 첨가에 의해 환류 하에 용액을 생성하였다. 생성된 용액을 2 개의 공급 용액으로 나누었다.

[0130]

**II. 정용여과의 절차**

[0131]

정용여과 (L-6 한외여과 막) 의 파라미터:

[0132]

막관통 압력: 5 bar

[0133]

서킷에서의 유속: > 150 l/h

[0134]

서킷에서의 온도: 50 ± 0.5°C

[0135]

투과액 유속: 21.59 kg/(m<sup>2</sup> · h)

[0136]

저장 용기에서 특정한 기간 내의 부피의 변화 (보정된 부피 스케일) 에 의해 투과액 유속을 측정하였다. 저장소에 새로운 헥산 (약 200 ml) 을 첨가하여 빼낸 투과액의 양을 보상하였다. 정용여과 동안, 볼코크 (8a) 를 폐쇄하고, 볼코크 (8b) 를 개방하였다.

[0137]

새로운 용매 (헥산) 의 일정한 첨가에 의해, 용액 중 최종 농도 및 시작 농도의 몫이 하기 수식 1 을 통해 측정

될 수 있다:

$$\frac{C(\text{공급물, 종료})}{C(\text{공급물, 시작})} = \exp\left(- (1-R) \cdot \frac{V(\text{세척})}{V(\text{공급물})}\right)$$

이러한 수식에서, C (공급물, 종료) 및 C (공급물, 시작) 는 공급 용액 중의 측정 종료시 및 시작시의 성분의 비율을 의미하고, R 은 성분의 보유를 의미하고, V (공급물) 은 세척된 공급 용액의 부피를 의미하고, V(세척) 은 정용여과 동안 도입된 용매의 부피를 의미한다. 실험을 세척 인자 V(세척)/V(공급물) = 1.67 에서 중단하였다.

III. 결과

GC-MS 측정에 의해 정용여과의 시작시 및 종료시에 모노머 및 올리고머의 비율을 측정하였다 (실시에 A 와 유사함).

표 5: 정용여과 실험의 C (공급물, 시작) 및 C (공급물, 종료) - mg/헥산 1 kg 으로의 증기 상 중 모노머 및 올리고머의 비율

	C(공급물, 시작)	C(공급물, 종료)	$\frac{C(\text{공급물, 종료})}{C(\text{공급물, 시작})}$
시클로옥텐			
시클로옥탄	5	< 1	< 20%
시클로옥텐, 이량체	480	90	18.8%
시클로옥텐, 삼량체	590	90	15.3%
시클로옥텐, 사량체	250	30	12%

올리고머의 상당한 감소가 관찰되었다.

이후, 두 공급 용액 중 물질의 비율을 정용여과의 시작시 및 종료시에 GPC 에 의해 측정하였다 (상기 참조).

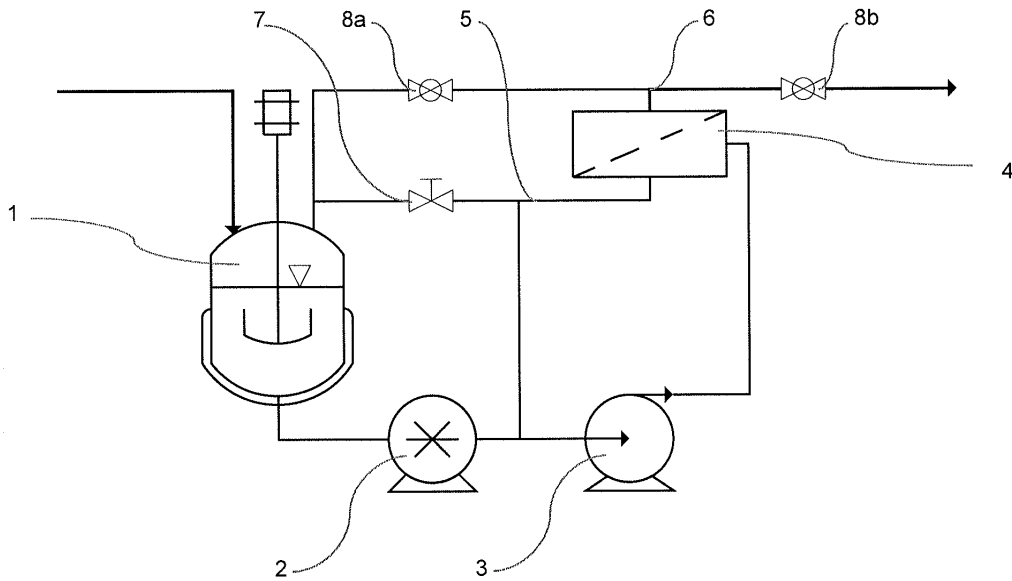
표 6: 정용여과의 시작시 및 종료시에 공급 용액 중 모노머, 올리고머 및 폴리머의 비율

샘플	건조 잔여물 (중량%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	다분산도	분획 < 1000 g/mol	분획 < 25000 g/mol	분획 > 25000 g/mol
공급물, 시작, 샘플 1	10.82	5000	141000	91000	27.6	4.75	9.88	90.12
공급물, 시작, 샘플 2	10.50	5900	142000	91100	24.1	4.55	10.22	89.8
공급물, 종료, 샘플 1	10.61	9000	147100	90600	16.3	1.90	5.83	94.17
공급물, 종료, 샘플 2	10.22	8500	146100	90100	17.1	2.02	6.20	93.8

1000 g/mol 미만의 모노머 및 올리고머의 비율은 정용여과에 의해 현저하게 감소되었다. 정용여과의 종료시에 폴리옥테나머 조성물은 각 경우에 25 000 g/mol 초과인 물 질량을 갖는 폴리머 약 94 % 를 함유하였다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제9항

【변경전】

비접합 이중 결합

【변경후】

비공액 이중 결합