



(10) **DE 10 2015 215 387 A1** 2017.02.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 215 387.8**

(22) Anmeldetag: **12.08.2015**

(43) Offenlegungstag: **16.02.2017**

(51) Int Cl.: **C08F 32/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:

**Wursche, Roland, Dr., 48249 Dülmen, DE;
Schwager, Florian, Dr., 48151 Münster, DE;
Michlbauer, Franz, 84558 Kirchweidach, DE;
Hausner, Helmut, 83308 Trostberg, DE; Neumann,
Claudius, Dr., 64380 Roßdorf, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	33 23 940	A1
EP	2 017 308	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polyalkenameren für Verpackungsanwendungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cycloalkenamer-haltigen Zusammensetzungen umfassend die Schritte:

a) Umsetzen mindestens eines Cycloalkens durch ringöffnende, metathetische Polymerisation unter Erhalt einer Polyalkenamer-haltigen Produktmischung, und

b) Aufarbeiten der Produktmischung zur Entfernung von Monomeren und Oligomeren der Cycloalkene unter Erhalt der Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung durch Extraktion mit CO₂,

wobei die Extraktion mindestens zwei Stufen umfasst:

b1) eine Extraktion mit flüssigem CO₂ unterhalb der überkritischen Bedingungen und anschließend

b2) eine Extraktion mit überkritischem CO₂.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Cycloalkenamer-haltigen Zusammensetzungen auf dem Gebiet von Verpackungsmaterialien, insbesondere für Lebensmittel.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Polyalkenamer-haltiger Zusammensetzungen. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzungen auf dem Gebiet von Verpackungsmaterialien, insbesondere für Lebensmittel.

[0002] Zur Erhöhung der Lebensdauer verpackter Lebensmittel kann das Prinzip der aktiven Sauerstoffbarriere angewendet werden. Dies bedeutet, dass neben den üblichen passiven Barrierschichten wie zum Beispiel Polyamid 6, Polyethylenterephthalat oder Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer zusätzliche „aktive“ Komponenten in der Verpackung eingesetzt werden, die Sauerstoff durch chemische Reaktion (Oxidation) binden. Dies kann sich einerseits auf Sauerstoff beziehen, der im Inneren einer Verpackung präsent ist (Restsauerstoff in Modified Atmosphere Packaging-(MAP-)Verpackungen), zum anderen auf Sauerstoff, der im Laufe der Zeit durch die Passivbarriere in die Verpackung diffundiert. Dabei kann die „aktive“ Komponente in unterschiedlichen Bereichen der Verpackung vorhanden sein, beispielsweise kann sie Teil einer separaten Schicht eines mehrschichtigen Verpackungssystems sein oder auch direkt in die oben genannte passive Barrierschicht eingebracht werden. Durch die chemische Reaktion mit der zusätzlichen „aktiven“ Komponente wird eine chemische Reaktion des Sauerstoffs mit z.B. Inhaltsstoffen der verpackten Lebensmittel (Fette, Vitamine, etc.) oder auch das aerobe Bakterien- und Schimmelwachstum gemindert, so dass die Qualität der Lebensmittel länger erhalten bleibt. Dies wiederum ergibt Vorteile, da weniger Lebensmittel vor dem Verkauf bzw. beim Konsumenten verderben und so in verschiedener Hinsicht Ressourcen geschont werden. Darüber hinaus brauchen Lebensmitteln weniger oder gar keine Konservierungsstoffe zugesetzt werden. Üblicherweise enthält die aktive Komponente eine leicht oxidierbare organische Verbindung, daneben weitere Bestandteile wie Metallsalze als Katalysatoren oder auch Photoinitiatoren. Als oxidierbare Verbindung für diesen Zweck werden beispielsweise Polyoctenamere vorgeschlagen, siehe beispielsweise EP2017308A1, WO9407944A1, WO9407379A1 und WO9806779A1.

[0003] Die Herstellung von Polyoctenamer ist literaturbekannt, siehe beispielsweise US2013/172635, und sie folgt dem Prinzip der sogenannten Metathese-Polymerisation. Es ist ferner bekannt, dass Polyoctenamer, wie auch andere Metathese-Polymerisate, beginnend mit dem Monomer, einen Anteil von niedermolekularen cyclischen Verbindungen (Oligomere) enthalten (siehe A. Dräxler in Handbook of Elastomers, 2nd edition, 697–722, 2001). Diese Moleküle sind bis zu einem bestimmten Molekulargewicht relativ mobil, d.h. gehen in die Gasphase über

und führen aufgrund ihrer Geruchsaktivität zu einem unvorteilhaften Geruch von Verpackungsmaterialien. Ferner sind sie aufgrund ihrer Polarität fettlöslich, so dass ein Übertreten in das verpackte Gut denkbar ist. Auf Grund dieser Eigenschaften besitzen die metathetisch hergestellten Polymere eine beschränkte Einsatzmöglichkeit in Verpackungsanwendungen, d.h. wichtige Anwendungsbereiche bleiben sogar verschlossen, speziell im Sinne einer Nutzung von Polyoctenameren als Bestandteil einer Verpackung, die eine „aktive Sauerstoffbarriere“ enthält. Eine Extraktion von niedermolekularen cyclischen Verbindungen aus Polyoctenameren mit Aceton oder Isopropanol ist in der Literatur beschrieben, siehe A. Dräxler in Handbook of Elastomers, 2nd edition, 697–722, 2001. Auch die EP2017308A1 beschreibt entsprechende Extraktionen mit diversen Lösungsmitteln.

[0004] Die Ring-öffnende, metathetische Polymerisation (ROMP = Ring Opening Metathesis Polymerisation) von Cycloalkenen ist an sich bekannt (Olefine 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). Diese Reaktion wird durch eine Reihe von Übergangsmetallen bzw. deren Verbindungen katalysiert, wobei oft ein Co-Katalysator eingesetzt wird, der zusammen mit dem Übergangsmetall bzw. der zugesetzten Übergangsmetallverbindung in einer Reaktion die katalytisch aktive Übergangsmetall-Spezies bildet. Als Co-Katalysatoren eignen sich v. a. Aluminium- und Zinn-organyle.

[0005] Andere Katalysatorsysteme basieren auf definierten Übergangsmetallkomplexen. Zu den bekanntesten Verbindungen gehören Komplexe auf Basis von Ruthenium (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). Ein Nachteil besteht hier allerdings in ihrem hohen Preis und vor allem in der schwierigen Abtrennung vom Reaktionsprodukt. Reste an Ruthenium führen zu einer oft nicht zu akzeptierenden Färbung des Produktes. Das Polymer muss in diesen Fällen durch aufwändige Verfahren, wie z.B. Umfällen, gereinigt werden, was einer ökonomischen Herstellung entgegensteht.

[0006] Die Eigenschaften des resultierenden Polymers können über Parameter wie Temperatur, Konzentration an Monomer, Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit eingestellt werden. Das Molekulargewicht lässt sich über den Zusatz von Reglern steuern, deren Aufgabe der Kettenabbruch der wachsenden Kette ist. Da es sich um einen statistischen

Prozess handelt, verhält sich das Molekulargewicht in erster Näherung reziprok zur Konzentration an Regler. Eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung als Folge der Sekundärmetathese (Kettenübertragung bzw. „back-biting“) ist hier nicht berücksichtigt. So lässt sich durch Zugabe von Reglern zwar das gewichtsmittlere Molekulargewicht, nicht aber die Breite der Molekulargewichtsverteilung beeinflussen. Es kommt im weiteren Verlauf der Reaktion zu einer Sekundärmetathese, bei der an dem aktiven Ende einer wachsenden Kette nicht ein weiteres Monomermolekül anlagert, sondern eine bereits bestehende Polymerkette. Das Ergebnis ist eine Kettenübertragung, wodurch die Uneinheitlichkeit bzw. Polydispersität (ausgedrückt als $(M_w/M_n) - 1$ bzw. M_w/M_n) zunimmt. Eine weitere Beobachtung bei fortschreitender Reaktion ist die Verschiebung des cis-/trans-Verhältnisses zugunsten der trans-Konfiguration. Hierbei handelt es sich um einen Effekt, der sich ebenfalls auf die Sekundärmetathese zurückführen lässt. Um bestimmte Eigenschaften im Polymer einzustellen, bedarf es also der genauen Steuerung verschiedenster Verfahrensparameter.

[0007] Die Polymerisation von Cycloalkenen durch ROMP stellt ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Polyalkenameren dar. Ein Beispiel hierfür ist die Polymerisation von Cycloocten zu Polyoctenamer (bspw. VESTENAMER® der Firma Evonik Industries, DE). In der Regel wird das Polyalkenamer als Feststoff eingesetzt; für manche Anwendungen ist es allerdings erforderlich, dass das Polymer in einem bei Raumtemperatur flüssigen Zustand vorliegt. Eine wichtige Anwendung für Polyalkenamer ist der Einsatz in Verpackungen, beispielsweise in Verpackungsfolien, um die Barriereigenschaften der Folie insbesondere bezüglich Sauerstoff aber auch anderer Substanzen, beispielsweise CO₂ oder Wasser, zu verbessern. Insbesondere werden die Barriere-Eigenschaften durch die chemische Bindung von Sauerstoff durch das Polyalkenamer verbessert (aktive Barriere Wirkung). Dabei wird dem Polyalkenamer in der Regel eine Übergangsmetallverbindung zugegeben, die die Reaktion des Polyalkenamers mit Sauerstoff beschleunigt (EP2017308A1).

[0008] Bei der Polymerisierung der Cycloalkene verbleiben Monomere und Oligomere des Monomers im erhaltenen Produktgemisch. Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere diese Verbindungen eine erhöhte Geruchsaktivität aufweisen. Mehrere Autoren berichten, dass die Geruchsaktivität unter anderem mit der molaren Masse in Zusammenhang steht. Derartige Geruchsstoffe (Odor Active Organic Compounds, OVOC) weisen je nach Quelle Molmassen von nicht mehr als 350 g/mol oder weniger als 300 g/mol auf, um hinreichend flüchtig und als Geruch wahrnehmbar zu sein (M. Schlegelmilch, Geruchsmanagement: Methoden zur Bewertung und Verminderung von Geruchsemissionen,

Hamburger Berichte 32 der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Verlag Abfall aktuell 2009, ISBN 978-3-9810064-9-0; M. Schön, R. Hübner, Geruchsmessung und Beseitigung, Vogel Verlag Würzburg, 1. Auflage 1996, ISBN 3-8023-1561-8; Umweltbundesamt, Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes, Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden, Seite 47, 2008; G. Scharfenberger, Papier + Kunststoff-Verarbeiter 10, 1990).

[0009] Die Verwendung von superkritischen Gasen zur Extraktion von Feststoffen ist seit längerem bekannt (Munshi et al. in Current Science 97(1), 2009, 63–72; The Pharma Innovation Journal 2014, 3(5) 19–24). Auch die Extraktion von niedermolekularen Bestandteilen aus Polymeren ist beschrieben (US4306058; Journal of Chromatography A, 855 (1999) 715–721; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, 4487–4492 (2006); Bartle et al. in Anal. Chem. 1991, 63, 2371–2377). Dabei können auch Cosolventien eingesetzt werden. Auf Grund der mit der Verwendung organischer Lösungsmittel verbundenen bekannten Nachteile und der Tatsache, dass andere Gase brennbar sind bzw. nur mit erheblichem Aufwand aus dem Endprodukt wieder entfernt werden können, ist Kohlendioxid ein im Stand der Technik bevorzugtes Extraktionsmittel.

[0010] Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich die übliche Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid negativ auf die Materialkonsistenz des Endproduktes auswirkt, da dieses im Verlaufe der Extraktion bei gängigen Prozessparametern teilweise sintert oder zumindest partiell verpresst wird. Dies bewirkt eine verringerte Permeabilität, was zu Randgängigkeiten und Kanalbildungen führen kann. Dies hat eine verringerte Extraktionsleistung zur Folge. Zudem kann das Extraktionsgut nach Extraktion nicht mehr in der ursprünglichen Pulver- oder Granulatform vorliegen.

[0011] Es stellte sich nun die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung Polyalkenamer-haltiger Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, das in Produkten mit verringerter Geruchsaktivität resultiert. Im Vergleich zu den Methoden des Standes der Technik sollten Polymere mit einem geeigneten reduzierten Monomeren- und Oligomeregehalt erhalten werden. Die Monomere und Oligomere sollten durch die schonende CO₂-Extraktion entfernt werden, ohne jedoch eine Versinterung oder Verpressung der Polyalkenamer zu verursachen. Die Polyalkenamer-Verbindungen sollten eine mindestens gleichbleibende aktive Barriere Wirkung (beispielsweise gleichbleibende Wirkung bei der chemischen Bindung von Sauerstoff) aufweisen. Dadurch sollte eine Verwendung im Lebensmittelbereich gewährleistet werden.

[0012] Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass die CO₂-Extraktion zweistufig durchgeführt wird.

[0013] Die Aufgabe wurde demgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung, umfassend die Schritte:

a) Umsetzen mindestens eines Cycloalkens durch ringöffnende, metathetische Polymerisation unter Erhalt einer Polyalkenamer-haltigen Produktmischung, und

b) Aufarbeiten der Produktmischung zur Entfernung von Monomeren und Oligomeren der Cycloalkene unter Erhalt der Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung durch Extraktion mit CO₂ (CO₂-Extraktion),

wobei die Extraktion mindestens zwei Stufen umfasst:

b1) eine Extraktion mit flüssigem CO₂ und anschließend

b2) eine Extraktion mit überkritischem CO₂.

[0014] Hierdurch werden Monomere und Oligomere mittels CO₂ als Extraktionsmittel aus der Produktmischung extrahiert. Durch das erfindungsgemäße, zweistufige Verfahren wird verhindert, dass das Extraktionsgut sintert oder verpresst wird.

[0015] Die Bedingungen der Extraktion werden derart eingestellt, dass in der Stufe b1 kein überkritisches CO₂ vorhanden ist. Somit kann die Sinterung und Verpressung verhindert werden. Die Extraktion wird folglich mit flüssigem Kohlendioxid gestartet. Dazu muss die Extraktions-Vorrichtung mindestens einmal mit flüssigem Kohlendioxid durchströmt werden, bevor bei überkritischen Bedingungen gearbeitet werden kann. Im Anschluss werden die Bedingungen derart angepasst, dass überkritisches CO₂ vorliegt. Die optimalen Temperatur- und Druckbedingungen in Stufe b2 zur Entfernung von Monomeren und Oligomeren wird vom Fachmann entsprechend der Oligomerenverteilung mittels einfacher Vorversuche ermittelt.

[0016] Vorzugsweise wird das CO₂ beispielsweise mittels eines Wärmetauschers, einer Pumpe oder eines Verdichters zunächst auf unterkritische Bedingungen (Druck unterhalb von 73,8 bar oder Temperatur unterhalb von 31 °C) in den flüssigen Aggregatzustand gebracht (Stufe b1). Das flüssige CO₂ weist vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von mehr als 0 °C bis 99 °C und einen Druck im Bereich von 10 bar bis 1000 bar auf (hierbei sind Druck und Temperatur derart aufeinander abgestimmt, dass das CO₂ flüssig vorliegt). Demzufolge können die Bedingungen der Stufe b1 derart eingestellt sein, dass entweder die Temperatur oder der Druck bereits oberhalb des kritischen Punkts liegen. Es ist allerdings bevorzugt, dass zumindest die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur von 31 °C gehalten wird.

[0017] Insofern sind Druck oder Temperatur in Stufe b1 folgendermaßen eingestellt:

i) Druck und Temperatur liegen unterhalb des kritischen Werts für CO₂ oder

ii) der Druck liegt oberhalb und die Temperatur liegt unterhalb des kritischen Werts für CO₂ oder

iii) der Druck liegt unterhalb und die Temperatur liegt oberhalb des kritischen Werts für CO₂.

[0018] Hierbei ist es bevorzugt, Variante ii oder iii zu wählen, da ein Parameter (Druck oder Temperatur) für die Extraktion in Schritt b2 bereits eingestellt ist und eine Nachjustierung entfällt. Variante ii ist besonders bevorzugt, da es apparativ und zeitlich weniger aufwändig ist, die Temperatur und nicht den Druck zur Herstellung der kritischen Bedingungen zu erhöhen. Bei Druckerhöhung entsteht zudem Kompressionswärme; diese Wärme ist zusätzlich abzuführen.

[0019] Das überkritische Gas wird anschließend beispielsweise mittels eines Wärmetauschers, einer Pumpe oder eines Verdichters auf die überkritischen Bedingungen gebracht (Stufe b2). Dazu weist das CO₂ vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 31 °C bis 99 °C und einen Druck im Bereich von 74 bar bis 1000 bar auf. Bevorzugt sind eine Temperatur im Bereich 40 °C bis 90 °C und ein Druck im Bereich von 100 bar bis 500 bar. Besonders bevorzugt ist eine Temperatur im Bereich 40 °C bis 70 °C und ein Druck im Bereich von 200 bar bis 500 bar; noch bevorzugter sind Temperaturen im Bereich 40 °C bis 50 °C und Drücke im Bereich von 250 bar bis 500 bar. Je höher der Druck, desto besser sollte im Regelfall das Extraktionsergebnis ausfallen. Der Druck kann durch die eingesetzte Extraktionsapparatur begrenzt sein.

[0020] Das überkritische Kohlendioxid wird in einen Extraktionsbehälter geleitet, in dem sich die Polyalkenamer-haltige Produktmischung befindet. Vorzugsweise wird das überkritische Kohlendioxid kontinuierlich durch das Extraktionsgut geleitet.

[0021] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der relative Massendurchsatz (nachfolgend S/F = „solvent: feed ratio“ genannt) zwischen 10 kg bis zu 500 kg CO₂ pro kg Polyalkenamer-haltiger Produktmischung variiert werden. Idealerweise liegen die S/F-Werte zwischen 25 kg und 250 kg CO₂ pro kg Polyalkenamer-haltiger Produktmischung. Bei einem S/F-Wert von unter 10 kg pro kg Polyalkenamer-haltiger Produktmischung ist keine signifikante Abreicherung der Monomere und Oligomere zu beobachten.

[0022] Im Anschluss an die Extraktion gemäß Schritt b2) erfolgt zweckmäßigerweise eine Trennung des Extraktionsmittels CO₂ vom extrahierten Material (Monomere und Oligomere). Dies kann nach einem dem Fachmann geläufigen Verfahren geschehen (Verfahren I; vgl. bspw. EP0154258 A2). Beispielsweise kann dies mittels Abscheider erfolgen, so dass der CO₂-Extrakt Temperatur-Druckbedingungen ausgesetzt wird, bei welchem das vom Extrakt

umfasste CO_2 in den gasförmigen Zustand übergeht und die extrahierten Monomere und Oligomere umfassende Phase im flüssigen Zustand vorliegt. Durch Veränderung der Druck- und/oder Temperaturbedingungen verändern sich dann auch die Lösungseigenschaften des Gases, und die vorher gelösten Stoffe werden dann zum Beispiel in einem Abscheidebehälter abgeschieden. Das gasförmige CO_2 kann danach wieder in den flüssigen Zustand überführt, in einen Vorratsbehälter überführt und danach im überkritischen Zustand in den Extraktionskreislauf zurückgeführt werden (beispielsweise über eine Pumpe). Das CO_2 kann mittels Adsorptionsmittel gereinigt werden, welches gasförmige, flüssig oder überkritisch vorliegen kann. Geeignete Adsorptionsmittel sind beispielsweise ausgewählt aus Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliciumoxid oder Mischungen, wobei zu den Mischungen beispielsweise Alumosilikate wie Zeolithe zählen.

[0023] Vorzugsweise wird das extraktbeladene CO_2 auf einen Druck unterhalb des kritischen Drucks (73,8 bar) entspannt. Dabei kühlt sich das Gas ab und liegt als Naßdampf vor. Es bilden sich eine extraktreiche Flüssiggasphase und eine annähernd extraktfreie Gasphase, wobei das Verhältnis abhängig von Ausgangsdruck bzw. -temperatur ist. Zur Abscheidung wird das flüssige Kohlendioxid, vorzugsweise kontinuierlich, verdampft und dann isobar auf die Abscheidungstemperatur gebracht. Dafür sind Temperaturen von mindestens 1 K–50 K über dem Siedepunkt bei dem jeweils vorherrschenden Abscheidendruck bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Temperaturen von 5 K–40 K und ganz besonders bevorzugt von 10–20 K oberhalb des Siedepunkts.

[0024] Nach der Abscheidung kann das regenerierte Gas bei der druckabhängigen Kondensationstemperatur verflüssigt und wieder dem Prozess zugeführt werden.

[0025] Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren und damit auch die Trennung bei kritischen CO_2 -Bedingungen durchgeführt werden, wobei ein Adsorptionsmittel das extrahierte Material (Monomere und Oligomere) aufnimmt bzw. bindet (Verfahren II). Hierbei ist es bevorzugt, den Druck gegenüber Schritt b2 beizubehalten und die Temperatur zu verringern (isobare Bedingungen). Geeignete Adsorptionsmittel sind beispielsweise ausgewählt aus Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliciumoxid oder Mischungen, wobei zu den Mischungen beispielsweise Alumosilikate wie Zeolithe zählen. Aktivkohle ist ein bevorzugtes Adsorptionsmittel. Hierbei kann die Polyalkenamer-haltige Produktmischung mit dem jeweils gewählten Adsorptionsmaterial beispielsweise durch homogenes oder heterogenes Durchmischen, durch schichtweises Einbringen des Adsorptionsmaterials in die Polyalkenamer-haltigen Produktmischung oder durch Nachschalten des Adsorptionsmaterials erfol-

gen. Es ist bevorzugt, wenn das Adsorptionsmittel schichtweise in die Schüttung eingebracht wird oder aber wenn es der zu extrahierenden Schüttung nachgeschaltet wird.

[0026] Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, wenn die Trennung nach Verfahren II, insbesondere bei isobaren Bedingungen, durchgeführt wird. Besonders bei höheren S/F-Werten (> 50) ist das Verfahren II dem Verfahren I (Extraktion über Abscheider) deutlich überlegen. Die Vorteile durch signifikant niedrigeren Energieverbrauch und weniger Investitionsaufwand übertreffen die Mehrkosten für das Adsorptionsmaterial deutlich. Der S/F-Wert für das Verfahren II wird vorzugsweise eingestellt auf 50–400 kg CO_2 pro kg Polyalkenamer-haltiger Produktmischung. Besonders bevorzugt auf 50–200 kg CO_2 pro kg Polyalkenamer-haltiger Produktmischung.

[0027] Das CO_2 durchströmt die Polyalkenamer-haltige Produktmischung beispielsweise radial oder axial. Bei radialer Anströmung hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Strömungsrichtung von außen nach innen führt. Hierdurch entsteht ein Rückstau mit der Folge, dass das CO_2 in der Schüttung gleichmäßiger verteilt ist.

[0028] Die Menge an überkritischem CO_2 ist nicht beschränkt. Das Verhältnis des Gesamtgewichts an überkritischem CO_2 bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyalkenamer-haltigen Produktmischung vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 500:1, bevorzugt im Bereich 10:1 bis 200:1 und besonders bevorzugter im Bereich 20:1 bis 50:1.

[0029] Das CO_2 kann ein Cosolvens enthalten. Geeignete Cosolventien werden ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Alkane, chlorierter Alkane, Alkohole, Alkancarbonsäureester, aliphatischer Ketone, aliphatischer Ether, Wasser und Mischungen daraus. Bevorzugtes Cosolvens ist Hexan.

[0030] Oligomere im Sinne dieser Erfindung umfassen insbesondere das Dimer, das Trimer und das Tetramer des eingesetzten Cycloalkens. Polyalkenamer im Sinne dieser Erfindung sind Polymere aus Cycloalkenen, die mindestens fünf Cycloalken-Monomerbausteine umfassen.

[0031] Es ist bevorzugt, dass die Summe aus Monomer, Dimer, Trimer und Tetramer (Verunreinigungen) in der Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung weniger als 20000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt. Besonders bevorzugt sind weniger als 10000 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 3500 ppm und insbesondere weniger als 1000 ppm an Verunreinigungen enthalten.

[0032] Die Di-, Tri- und Tetramere werden folgendermaßen quantitativ bestimmt:

Probenvorbereitung: Jeweils 400 mg Probe werden in einen 10-mL-Messkolben genau eingewogen und mit ca. 8 mL Dichlormethan versetzt. Mit Hilfe eines Schüttlers wird die Probe (am besten über Nacht) gelöst; anschließend wird der Messkolben mit Dichlormethan aufgefüllt und erneut gemischt. 50 µL der so erhaltenen Probelösung werden mit einer Mikroliterspritze in einen Bausch aus silanisierter Glaswatte eingespritzt, der sich in einem TDS-Röhrchen befindet. Das Röhrchen wird für ca. 30 Minuten im Abzug liegengelassen, damit das Lösemittel verdunsten kann.

[0033] Externe Standardlösung: 50 mg Hexadecan wird in einen 100-mL-Messkolben genau eingewogen, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert. Von dieser Lösung werden 5 µL (entspricht ca. 2,5 µg) auf ein Tenax-Röhrchen aufgegeben. Dieser externe Standard wird zu Beginn und am Ende der Sequenz jeweils einmal gemessen.

[0034] Die Bestimmung erfolgte mittels Gaschromatograph Agilent 6890 mit ChemStation-Software; Parameter: Trennsäule Rtx-5; Länge: 60 m; Innendurchmesser: 250 µm; Filmdicke: 0,25 µm; Trägergas: Helium; Säulenvordruck: 203,1 kPa; Ofentemperatur: 50°C – 10°C/min – 320°C (33 min); Split: 50:1; Detektortemperatur: 280 °C (Thermal Aux)). Die Thermodesorptionseinheit ist folgendermaßen eingestellt worden: Gerstel TDSA; TDS-Ofen (Initialtemperatur: 20°C; Equilibrierzeit: 1 min; Initialzeit: 0,5 min; Aufheizrate: 60°C/min; Endtemperatur: 280 °C; Haltezeit: 10 min); Kaltaufgabesystem (Initialtemperatur: –150 °C (mit Flüssig-N₂-Kühlung); Equilibrierzeit: 1 min; Initialzeit: 0,5 min; Aufheizrate: 10°C/s; Endtemperatur: 300°C; Haltezeit: 5 min). Weiterhin wurden eingestellt Transfertemperatur: 300 °C; Desorptionsmodus: Solvent Venting-Dry Purge; Vent-Zeit: 0, 5 min; Probenmodus: Röhrchen entfernen (Remove Tube).

[0035] Die semiquantitative Auswertung erfolgt gegen den externen Standard Hexadecan. Der Responsefaktor wird mit 1 angenommen. Integriert werden nur die Peakgruppen, die zu den Oligomeren gehören. Dabei eluieren die Dimere um 20 min, die Trimere bei ca. 28 min und die Tetramere um 37 min. Die Zugehörigkeit der Peaks zum integrierten Bereich wird anhand der Massenspektren bestimmt, wobei die Oligomere leicht durch die Ionenmassen $m/z = 220$, $m/z = 330$ und $m/z = 440$ (Di-, Tri- bzw. Tetramer) charakterisiert werden können.

[0036] Das Monomer wurde folgendermaßen ermittelt:

Probenvorbereitung: Jeweils 300 mg Probe werden in 6 Headspace-Vials genau eingewogen und mit 5 mL Dodecan versetzt und durch Schütteln homoge-

nisiert. Zwei Ansätze werden als Proben analysiert. Zwei weitere Ansätze werden mit jeweils 5 µL der Aufstocklösung versetzt. Die beiden übrigen Ansätze werden jeweils mit 10 µL Aufstocklösung versetzt. Aufstocklösung: 300 mg Cyclooctan und 40 mg Cycloocten werden in einem 25 mL Meßkolben genau eingewogen und mit Dodecan bis zur Marke aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert. 5 mL dieser Lösung werden in einen 25 mL Meßkolben pipettiert und mit Dodecan bis zur Marke aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert.

[0037] Die Bestimmung erfolgte mittels Gaschromatograph Agilent 7890 mit ChemStation-Software; Parameter: Trennsäule 1: Fused silica CP-SIL 8CB; Länge: 50 m; Innendurchmesser: 530 µm; Filmdicke: 1 µm; Trennsäule 2: Fused silica DB-WAX; Länge: 60 m; Innendurchmesser: 530 µm; Filmdicke: 1 µm; Trägergas: Stickstoff; Säulenvordruck: 10,15 psi; Ofentemperatur: 50 °C (4 min) – 5 °C/min – 130 °C – 30 °C/min – 180 °C (10 min); Injektortemperatur: 160°C; Detektortemperatur: 230°C; Detektor H₂-flow: 40 ml/min; Detektor Air-flow: 400 ml/min; Make-up-flow (N₂): 25 ml/min.; Headspace Sampler Turbo-Matrix 40 Perkin Elmer: Ofentemperatur: 100°C; Nadeltemperatur: 120°C; Transfertemperatur: 150°C; Headspace pressure: 130 kPa; Thermostatisierzeit: 60 min; Druckaufbauzeit: 0,5 min; Injektionszeit: 0,16 min; Nadelverweilzeit: 0,2 min; Vial Vent (Entlüften): ja. Die quantitative Auswertung erfolgt nach der Standardadditionsmethode auf beiden Trennsäulen und über beide Aufstockungen mit einem validierten Excel-Sheet.

[0038] Die Umsetzung des oder der Cycloalkene kann ohne Lösemittel betrieben werden. Alternativ kann die Reaktion in mindestens einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Cycloheptan oder Cyclooctan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Mesitylen; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlormethan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ester wie Ethylacetat sowie Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Besonders bevorzugt wird das Lösemittel für die Reaktion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, hier insbesondere bevorzugt Hexan und Toluol und insbesondere Hexan ausgewählt wird. Des Weiteren sind bevorzugt ausgewählt Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Chlormethan, Dichlormethan, Chloroform oder Mischungen daraus, wobei Hexan oder Toluol ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt an Lösemittel kann beispielsweise auf einen Wert von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 60 Gew.-%, bezo-

gen auf das Gesamtgewicht aus Cycloalken und Lösemittel, eingestellt werden.

[0039] Bei der Wahl der Lösemittel für die ringöffnende Metathese-Reaktion ist zu beachten, dass das Lösemittel nicht den Katalysator bzw. die katalytisch aktive Spezies deaktivieren sollte. Dies kann der Fachmann durch einfache Versuche oder durch Studium der Literatur erkennen. Bei Katalysatorsystemen, die Aluminiumorganyle enthalten, sind insbesondere aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet, die keine Heteroatome tragen.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Lösemittelgemisch einen Stabilisator enthalten. Dieser kann in das Polyalkenamer diffundieren und dessen Lagerstabilität und/oder Verarbeitungsstabilität erhöhen. Geeignete Stabilisatoren können ausgewählt werden aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, beispielsweise 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, 4,4'-Thiobis-(6-tert-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tertbutylphenol), Octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, 4,4'-Thiobis-(6-tert-butylphenol), 2-tert-Butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenylacrylat, 2,6-Di-(tert-butyl)-4-methylphenol (BHT), 2,2-Methylen-bis-(6-tert-butyl-p-cresol), aus der Gruppe der organischen Phosphite, beispielsweise Triphenylphosphit, tris-(Nonylphenyl)phosphit, der Gruppe der organische Thioverbindungen, beispielsweise Dilaurylthiodipropionat, Pentaerythritoltetrakis(3-laurylthiopropionat) und Ascorbinsäure und Mischungen daraus.

[0041] Der Stabilisator kann in einem Bereich von 5 bis 7500 ppm, vorzugsweise 25 bis 750 ppm, enthalten sein, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyoctenamers. Zugemischt werden kann der Stabilisator gemäß einem der folgenden Schritte:

Der Stabilisator kann in die Schmelze des Polymers eingearbeitet werden, beispielsweise über eine Compoundierung in einem Extruder. Dabei kann der Stabilisator sowohl direkt dosiert als auch über ein Masterbatch zugegeben werden. Dies kann auch erst im Zuge einer Weiterverarbeitung zu einem Blend mit einem weiteren Polymer und / oder der Herstellung von Formkörpern, beispielsweise Folien, geschehen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Stabilisator in einem geeigneten Lösemittel zu lösen und auf die Partikel des Polyalkenamers aufzubringen. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, beispielsweise durch einen Trocknungsschritt, bei dem erhöhte Temperatur und / oder reduzierter Druck eingesetzt werden. Der Stabilisator verbleibt dann auf der Oberfläche der Partikel und / oder zieht während des Trocknens in die Partikel ein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Stabilisator als Pulverschichtung auf die Partikel aufzubringen.

[0042] Es ist auch möglich, eine Mischung herzustellen, bei der Polyalkenamer-Partikel, die einen Stabilisator in höherer Konzentration beinhalten, neben Polyalkenamer-Partikeln vorliegen, die keinen Stabilisator oder eine geringere Konzentration an Stabilisator enthalten.

[0043] Weiterhin kann die Polyoctenamer-Zusammensetzung Farbstoffe (lösliche Farbstoffe) enthalten.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Cycloalken ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cyclododecen, Cycloocta-1,5-dien, 1,5-Dimethylcycloocta-1,5-dien, Cyclodecadien, Norbornadien, Cyclododeca-1,5,9-trien, Trimethylcyclododeca-1,5,9-trien, Norbornen (Bicyclo [2.2.1]hept-2-en), 5-(3'-Cyclohexenyl)-2-norbornen, 5-Ethyl-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten und Cyclododecen. Cycloocten ist auf Grund der Verfügbarkeit und Handhabbarkeit ein ganz besonders bevorzugtes Cycloalken. Es können mehrere Cycloalkene eingesetzt werden, so dass Copolymere des Polyalkenamers entstehen. Die Cycloalkene können substituiert sein mit Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkoxygruppen, Carbonylgruppen, Alkoxy-carbonylgruppen und/oder Halogenatomen.

[0045] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vor der CO₂-Extraktion oder im Anschluss an die CO₂-Extraktion eine gewöhnliche Lösemittel-Extraktion durchgeführt werden. Hierdurch kann der Anteil an Monomeren und Oligomeren weiter verringert werden. Die Lösemittel-Extraktion kann vorgenommen werden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis zum Siedebereich des Lösemittelgemisches (Rückfluss), bevorzugt bis 60 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 °C bis 50 °C und noch stärker bevorzugt im Bereich von 35 °C bis 45 °C. Die Temperatur innerhalb der genannten Wertebereiche ist jedoch limitiert durch den Siedepunkt des Lösemittels sowie die Eigenschaften der Polyalkenamere. Beispielsweise sollte die Temperatur nicht oberhalb des Schmelzpunkts eines semikristallinen Polymers oder der Glasübergangstemperatur eines amorphen Polymers liegen. Grundsätzlich ist es zwar möglich, ein Polyalkenamer im Schmelzezustand zu extrahieren. Dies ist jedoch weniger bevorzugt, da die ursprünglich vorliegenden diskreten Partikel verklumpen bzw. zusammenfließen können. Dadurch verringert sich die Oberfläche des Extraktionsgutes und die Extraktionsgeschwindigkeit sinkt. In der Folge müsste das erhaltende Produkt nach der Extraktion wieder in eine einheitliche partikuläre Form

gebracht werden, z.B. durch Granulierung oder Vermahlung.

[0046] Beispielhafte Lösemittel für die Lösemittel-Extraktion können ausgewählt werden aus Hexan, Heptan, Diamylether, Diethylether, Butylbutyrat, Ethylamylketon, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Amylacetat, Ethyl-n-butytrat, Kohlenstofftetrachlorid, Diethylcarbonat, Propylacetat, Diethylketon, Dimethylether, Toluol, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Benzol, Tetrachloroethylen, Chloroform, Methylethylketon, Chlorbenzol, Dichlormethan, Chlormethan, 1,1,2,2-Tetrachloroethan, Ethylendichlorid, Aceton, 1,2-Dichlorobenzol, Kohlenstoffdisulfid, 1,4-Dioxan, Cresol, Anilin, Pyridin, N,N-Dimethylacetamid, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Butylalcohol, 2-Butylalcohol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Furfurylalcohol, Propylenglycol, 1,2-Propylencarbonat, Ethanol, Methanol, Propanol, iso-Propanol, Butanole, Ethylenglycol, Ethylencarbonat, Glycerin, Acetonitril, Wasser oder ihren Mischungen. Der Fachmann kann anhand einfacher Vorversuche geeignete Lösemittel oder Gemische ausfindig machen.

[0047] Die Lösemittel-Extraktion kann in verschiedener Form durchgeführt werden, beispielsweise kann das Prinzip der Soxhlet-Extraktion angewendet werden, so dass das zu extrahierende Material semikontinuierlich mit frischem Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird. Die Lösemittel-Extraktion kann auch derart durchgeführt werden, dass z.B. in einem gerührten Kessel die Lösemittelmenge nach einer bestimmten Zeit vollständig oder teilweise gegen eine neue Lösemittelmenge ausgetauscht wird, wobei dies mehrfach wiederholt werden kann. Des Weiteren kann die Lösemittel-Extraktion so geführt werden, dass eine Lösungsmittelrückgewinnung integriert ist, wobei die Rückgewinnung sich auf eine oder mehrere Komponenten des Gemischs beziehen kann. Ggf. kann es dann notwendig sein, eine oder mehrere der Komponenten in das Rezyklat nachzudosieren, um das ursprüngliche Mischungsverhältnis wieder herzustellen. Weiterhin kann die Lösemittel-Extraktion aber auch derart durchführen, dass sich das Verhältnis der Komponenten im Verlauf der Lösemittel-Extraktion ändert, wobei die Änderung stetig oder in Sprüngen erfolgen kann.

[0048] Die Lösemittel-Extraktion wird bevorzugt unter Inertgas durchgeführt.

[0049] Die Temperatur und der Druck kann / können während der Lösemittel-Extraktion konstant gehalten werden. Es ist auch denkbar, dass Temperatur oder Druck im Laufe des Extraktionsvorganges variiert werden.

[0050] Nach der Lösemittel-Extraktion kann die Polyalkenamer-haltige Zusammensetzung beispiels-

weise durch Abdekantieren oder Filtrieren vom verbleibenden Lösemittel abgetrennt werden. Alternativ oder zusätzlich kann eine Trocknung, beispielsweise unter vermindertem Druck und/ oder erhöhter Temperatur, durchgeführt werden, um das Lösemittel zu entfernen.

[0051] Die in a) erhaltene Polyalkenamer-haltige Produktmischung kann in fester Form oder in Lösemittel gelöst vorliegen. Vorzugsweise wird das Lösemittel entfernt. Dies kann beispielsweise durch Erhitzen oder Verringerung des Drucks, beispielsweise mittels Vakuum-Entgasung, vorgenommen werden. Vor der Durchführung des Schritts b) (CO₂-Extraktion) oder vor der Durchführung einer optionalen Lösemittel-Extraktion wird die Produktmischung vorzugsweise zu Partikeln granuliert, beispielsweise durch Stranggranulierung oder Unterwassergranulierung, oder pulverisiert, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Vermahlung. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die in a) erhaltene Polyalkenamer-haltige Produktmischung in fester Form vor und wird vor dem Schritt b) zu Partikeln granuliert oder pulverisiert. Bevorzugt ist die mittlere Masse der Partikel kleiner als 100 g / 1000, besonders bevorzugt kleiner als 10 g / 1000 und insbesondere bevorzugt kleiner als 1 g / 1000. Hierbei sind mittlere Massen bis zu einer maximalen Größe von 1000 g / 1000 umfasst.

[0052] Zur Bestimmung der mittleren Masse werden ca. 2–3 g der Partikel auf eine saubere Unterlage, z. B. ein Blatt Papier, gegeben. Anschließend werden alle Körner dieser Probe ausgezählt und in eine Petrischale überführt; Spieße > 1,0 cm Länge oder Granulatketten > 1,0 cm werden dabei aussortiert (verworfen) und hier nicht bewertet. Die Anzahl der Granulatkörner wird notiert; sie muss min. 150 betragen. Anschließend werden die Granulatkörner auf 0,1 g genau ausgewogen und auf 1000 Granalien bezogen. Wird die Anzahl von 150 Granulatkörnern unterschritten, muss eine neue, entsprechend größere Partikelmenge als Probe herangezogen werden.

[0053] Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

[0054] Das Polyoctenamer weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 5000 g/mol bis 500000 g/mol, bevorzugt von 10000 g/mol bis 250000 g/mol und besonders bevorzugt von 20000 bis 200000 g/mol auf. Das Molekulargewicht wird bestimmt mittels GPC gegen Styrolstandard. Die Messung erfolgt in Anlehnung an DIN 55672-1.

[0055] Probenvorbereitung: Die Proben werden mit einem Gehalt von 5 g/L in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst. Sie werden vor der Injektion in

das GPC-System filtriert (Spritzenfilter 0,45 µm). Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur.

Säulenkombination:

1 × 5 cm, 5 µm, 100 Å, (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer)

1 × 30 cm, 5 µm, 50 Å, (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer)

1 × 30 cm, 5 µm, 1000 Å, (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer)

1 × 30 cm, 5 µm, 100000 Å, (Styrol-Divinylbenzol-Copolymer)

Mobile Phase: Tetrahydrofuran reinst, stabilisiert
Flussrate: 1 mL/min

Detektion: Brechungsindex-Detektor

Kalibrierung: Polystyrol

[0056] Das gewünschte Molgewicht kann beispielsweise in Gegenwart mindestens eines Reglers eingestellt werden, der den Kettenaufbau abbrechen lässt. Geeignete Regler sind beispielsweise acyclische Alkene mit einer oder mehreren nichtkonjugierten Doppelbindungen, die end- oder innenständig liegen können und die vorzugsweise keine Substituenten tragen. Solche Verbindungen sind z.B. Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en oder Pent-2-en. Des Weiteren können cyclische Verbindungen eingesetzt werden, die in ihrer Seitenkette eine Doppelbindung aufweisen, wie z.B. Vinylcyclohexen.

[0057] Das cis/trans-Verhältnis der Cycloalkenamer kann durch dem Fachmann geläufige Methoden eingestellt werden. Beispielsweise ist das Verhältnis abhängig von Katalysatoren, Lösemitteln, Rührintensität oder Temperatur oder Reaktionszeit. Vorzugsweise beträgt der trans-Gehalt mindestens 55%. Das cis-/trans-Verhältnis wird mittels ¹HNMR in Deuteriochloroform ermittelt.

[0058] Die Umsetzung des Cycloalkens kann in Gegenwart mindestens eines Katalysators erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Übergangsmetallhalogenide, die zusammen mit einer Organometallverbindung als Co-Katalysator die für die Polymerisation katalytisch aktive Spezies. Das Metall der Organometallverbindung unterscheidet sich dabei von dem Übergangsmetall des Halogenids. Alternativ können Übergangsmetall-Carben-Komplexe eingesetzt werden. Als Übergangsmetalle können Metalle der Gruppen 4 bis 8 wie beispielsweise Molybdän, Wolfram, Vanadium, Titan oder Ruthenium in Betracht kommen. Metalle der Organometallverbindung sind beispielsweise Aluminium, Lithium, Zinn, Natrium, Magnesium oder Zink. Geeignete Katalysatoren sowie ihre einzusetzenden Mengen werden beispielsweise in EP-A-2017308 aufgeführt.

[0059] Vorzugsweise wird ein Katalysatorsystem eingesetzt, das mindestens ein Alkylaluminiumchlorid, Wolframhexachlorid oder Mischungen enthält. Geeignete Alkylaluminiumchloride sind Ethylaluminiumdichlorid (EtAlCl₂) und Ethylaluminiumsesquichlorid, die auch in Mischungen eingesetzt werden können. Ein bevorzugtes Katalysatorsystem enthält Wolframhexachlorid und Ethylaluminiumdichlorid oder, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform, besteht aus diesen beiden Verbindungen. Das Massenverhältnis der Aluminiumchloride zu Wolframhexachlorid ist bevorzugt eins bis sechs. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von zwei bis fünf. Zur Aktivierung des Katalysators können acide Verbindungen wie Alkohole eingesetzt werden.

[0060] Das Wolframhexachlorid kann in einem Bereich von 0,1 bis 0,04 mol-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,01 mol-%, bezogen auf das eingesetzte Cycloalkan, eingesetzt werden. Die Alkylaluminiumchloride liegen vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 bis 0,08 mol-%, bevorzugt 0,2 bis 0,02 mol-%, bezogen auf Cycloalkan.

[0061] Die Umsetzung der Cycloalkene kann sowohl isotherm als auch adiabatisch betrieben werden. Die Temperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen -20 und 120 °C. Dies ist insbesondere abhängig von den eingesetzten Monomeren und einem eventuell vorhandenen Lösemittel. Eine besonders bevorzugte Temperatur liegt im Bereich von 10 bis 60 °C. Die Reaktion findet bevorzugt in einer Schutzgasatmosphäre statt. Bei adiabatischer Verfahrensführung kann die Temperatur über Parameter wie Katalysatormenge, Geschwindigkeit der Katalysatorzugabe, Zeitpunkt des Abbruchs der Reaktion etc. bestimmt werden. Hier liegt der bevorzugte Temperaturbereich bei 20 bis 50 °C.

[0062] Die Polymerisation kann nach Erreichen der gewünschten Reaktionszeit durch Inaktivierung des Katalysatorsystems beendet werden. Zu diesem Zweck kann z.B. eine geeignete Menge an CH-acider Verbindung zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol etc. als auch Carbonsäuren wie Essigsäure.

[0063] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung oder mindestens einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Zusammensetzung in Verpackungsmaterialien, wobei die Verpackungsmaterialien vorzugsweise für Lebensmittel verwendet werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 2017308 A1 [0002, 0003, 0007]
- WO 9407944 A1 [0002]
- WO 9407379 A1 [0002]
- WO 9806779 A1 [0002]
- US 2013/172635 [0003]
- US 4306058 [0009]
- EP 0154258 A2 [0022]
- EP 2017308 A [0058]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- A. Dräxler in Handbook of Elastomers, 2nd edition, 697–722, 2001 [0003]
- A. Dräxler in Handbook of Elastomers, 2nd edition, 697–722, 2001 [0003]
- Olefine Metathesis and Metathesis Polymerization, K. J. Irvin, J. C. Mol, Academic Press 1997 [0004]
- Handbook of Metathesis, Vol. 1–3, R. H. Grubbs, Wiley-VCH 2003 [0004]
- Weskamp, T. Kohl, F. J. Herrmann, W. A. J. Organomet. Chem. 1999, 582, 362–365 [0005]
- Weskamp, T. Kohl, F. J. Hieringer, W., Gleich, D. Hermann, W. A. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2416–2419 [0005]
- Nguyen, S. T., Johnson, L. W., Grubbs, R. H., Ziller, J. W., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974–3975 [0005]
- Bielawski, C. W., Grubbs, R. H., Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2903–2906 [0005]
- M. Schlegelmilch, Geruchsmanagement: Methoden zur Bewertung und Verminderung von Geruchsemissionen, Hamburger Berichte 32 der Technischen Universität Hamburg-Hamburg, Verlag Abfall aktuell 2009, ISBN 978-3-9810064-9-0 [0008]
- M. Schön, R. Hübner, Geruch-Messung und Beseitigung, Vogel Verlag Würzburg, 1. Auflage 1996, ISBN 3-8023-1561-8 [0008]
- Umweltbundesamt, Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes, Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden, Seite 47, 2008 [0008]
- G. Scharfenberger, Papier + Kunststoff-Verarbeiter 10, 1990 [0008]
- Munshi et al. in Current Science 97(1), 2009, 63–72 [0009]
- The Pharma Innovation Journal 2014, 3(5) 19–24 [0009]
- Journal of Chromatography A, 855 (1999) 715–721 [0009]
- Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, 4487–4492 (2006) [0009]
- Bartle et al. in Anal. Chem. 1991, 63, 2371–2377 [0009]
- DIN 55672-1 [0054]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung, umfassend die Schritte:
a) Umsetzen mindestens eines Cycloalkens durch ringöffnende, metathetische Polymerisation unter Erhalt einer Polyalkenamer-haltigen Produktmischung, und

b) Aufarbeiten der Produktmischung zur Entfernung von Monomeren und Oligomeren der Cycloalkene unter Erhalt der Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung durch Extraktion mit CO₂,

dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion mindestens zwei Stufen umfasst:

b1) eine Extraktion mit flüssigem CO₂ und anschließend

b2) eine Extraktion mit überkritischem CO₂.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Extraktion der Stufe b1 bei einer Temperatur im Bereich von 0 °C bis 99 °C und einem Druck im Bereich von 10 bar bis 1000 bar durchgeführt wird, wobei Druck und Temperatur derart aufeinander abgestimmt, sind, dass das CO₂ flüssig vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck oberhalb und die Temperatur unterhalb des kritischen Werts für CO₂ liegen.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Extraktion der Stufe b2 bei einer Temperatur im Bereich von 31 °C bis 99 °C und einem Druck im Bereich von 74 bar bis 1000 bar durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der relative Massendurchsatz zwischen 10 kg und 500 kg CO₂ pro Polyalkenamer-haltiger Produktmischung beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Schritt b2 eine Trennung des Extraktionsmittels CO₂ von Monomeren und Oligomeren erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das CO₂ zur Trennung gasförmig ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das CO₂ zur Trennung überkritisch ist und ein Adsorptionsmittel die Monomere und Oligomere aufnimmt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck gegenüber Schritt b2 beibehalten und die Temperatur verringert wird (isobare Bedingungen).

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Adsorptionsmittel ausgewählt ist aus Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliciumoxid oder Mischungen.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Cycloalken ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cyclododecen, Cycloocta-1,5-dien, 1,5-Dimethylcycloocta-1,5-dien, Cyclodecadien, Norbornadien, Cyclododeca-1,5,9-trien, Trimethylcyclododeca-1,5,9-trien, Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en), 5-(3'-Cyclohexenyl)-2-norbornen, 5-Ethyl-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien und Mischungen davon.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in a) erhaltene Polyalkenamer-haltige Produktmischung in fester Form vorliegt und vor dem Schritt b) zu Partikeln granuliert oder pulverisiert wird.

13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung von Cycloalkenen in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise enthaltend mindestens ein Übergangsmetallhalogenid und eine Organometallverbindung oder enthaltend mindestens einen Übergangsmetall-Carben-Komplex.

14. Verwendung mindestens einer Polyalkenamer-haltigen Zusammensetzung, die nach einem der Ansprüche 1 bis 13 erhalten wird, in Verpackungsmaterialien.

15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verpackungsmaterialien für Lebensmittel verwendet werden.

Es folgen keine Zeichnungen