

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 216**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00	(2006.01)
C08G 61/08	(2006.01)
C08F 132/04	(2006.01)
C08G 61/12	(2006.01)
C11B 1/10	(2006.01)
C11B 3/00	(2006.01)
C11B 11/00	(2006.01)
C08L 45/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2018 PCT/EP2018/053242**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018 WO18146236**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2018 E 18703333 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3526263**

54 Título: **Proceso de preparación de polialquénámeros para aplicaciones de envasado**

30 Prioridad:

10.02.2017 EP 17155645

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.07.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WURSCHE, ROLAND;
SCHWAGER, FLORIAN;
ADAM, DIETER y
MICHLBAUER, FRANZ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 774 216 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de preparación de polialquénámeros para aplicaciones de envasado

La presente invención se refiere a un proceso de producción de composiciones que contienen polialquénámeros.

Para aumentar la vida de los alimentos envasados, es posible emplear el principio de la barrera de oxígeno activo. Esto significa que, además de las capas de barrera pasivas habituales, por ejemplo, nailon-6, poli(tereftalato de etileno) o copolímero de etileno-alcohol vinílico, se usan en el envasado componentes "activos" adicionales que se unen a oxígeno por reacción química (oxidación). Esto se puede referir en primer lugar al oxígeno presente dentro de un envase (oxígeno residual en el envasado en atmósfera modificada (MAP)) y en segundo lugar al oxígeno que difunde en el envase a través de la barrera pasiva durante el paso del tiempo. Este componente "activo" puede estar presente en diferentes regiones del envase; por ejemplo, puede ser parte de una capa separada de un sistema de envasado multicapa o incluso se introduce directamente en la capa de barrera pasiva anteriormente mencionada. La reacción química con el componente "activo" adicional reduce cualquier reacción química del oxígeno con, por ejemplo, los ingredientes de los alimentos envasados (grasas, vitaminas, etc.) o incluso crecimiento bacteriano y fúngico aerobio, de forma que la calidad de los alimentos se conserve durante más tiempo. Esto da lugar a su vez a ventajas, puesto que se desperdicia menos comida antes de la venta o después del consumo y así los recursos se conservan en diversos aspectos. Además, se necesita añadir a los alimentos un menor nivel de conservantes, si se necesita alguno. Normalmente, el componente activo contiene un compuesto orgánico fácilmente oxidable, y adicionalmente más constituyentes tales como sales metálicas como catalizadores o incluso fotoiniciadores. Los compuestos oxidables propuestos para este fin son, por ejemplo, polioctenámeros; véase, por ejemplo, los documentos de patente EP2017308A1, WO9407944A1, WO9407379A1 y WO9806779A1.

Se conoce de la bibliografía la preparación de polioctenámero (véase, por ejemplo, el documento de patente US2013/172635), y de esto resulta el principio de lo que se denomina polimerización por metátesis. También se conoce que el polioctenámero, como otros polímeros de metátesis también, empezando con el monómero, contiene una proporción de compuestos cíclicos de bajo peso molecular (oligómeros) (véase A. Dräxler en Handbook of Elastomers, 2ª edición, 697-722, 2001). Estas moléculas son relativamente móviles hasta un peso molecular particular, es decir, se convierten en la fase gaseosa y conducen a un hedor desventajoso de los materiales de envasado debido a su actividad odorante. Además, son solubles en grasa debido a su polaridad, y así es concebible que pasen dentro del material envasado. Debido a estas propiedades, los polímeros preparados por metátesis tienen un posible uso limitado en las aplicaciones de envasado, que significa que incluso siguen cerrados importantes campos de aplicación, específicamente con el fin de utilización de polioctenámeros como constituyente de un envase que contiene una "barrera de oxígeno activa". La extracción de compuestos cíclicos de bajo peso molecular de polioctenámeros con acetona o isopropanol se ha descrito en la bibliografía; véase A. Dräxler en Handbook of Elastomers, 2ª edición, 697-722, 2001. El documento de patente EP2017308A1 también describe extracciones correspondientes con diversos disolventes.

En el documento de patente WO 2017/025595 A1 se describe un proceso de producción de composiciones que contienen polialquénámero en donde se retiran monómeros y oligómeros por extracción con CO₂ líquido y posteriormente CO₂ supercrítico.

Se conoce en sí la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de cicloalquenos (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). Esta reacción se cataliza por varios metales de transición o compuestos de los mismos, frecuentemente usando un cocatalizador que, junto con el metal de transición o el compuesto de metal de transición añadido, forma las especies de metal de transición catalíticamente activas en una reacción. Los cocatalizadores adecuados son particularmente organilos de aluminio y organilos de estaño.

Otros catalizadores se basan en complejos de metales de transición definidos. Los compuestos mejor conocidos incluyen complejos basados en rutenio (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). Sin embargo, una desventaja aquí es su alto coste, y particularmente la dificultad de separación de los mismos del producto de reacción. Los residuos de rutenio conducen a un color frecuentemente inaceptable del producto. En estos casos, el polímero se tiene que purificar por métodos complejos, por ejemplo, reprecipitación, que es una barrera a la preparación económica.

Las propiedades del polímero resultante se pueden ajustar mediante parámetros tales como temperatura, concentración de monómero, concentración de catalizador y tiempo de reacción. El peso molecular se puede controlar mediante la adición de agentes de transferencia de cadenas, cuya tarea es terminar la cadena en crecimiento. Puesto que el proceso es un proceso estadístico, el peso molecular, en una primera aproximación, está en una relación recíproca con la concentración de agente de transferencia de cadenas. El ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares como consecuencia de la metátesis secundaria (transferencia de cadenas o "transferencia intramolecular") no está siendo considerada aquí. Así, es posible mediante la adición de agentes de transferencia de cadenas afectar el peso molecular, pero no la anchura de la distribución de pesos moleculares.

Posteriormente en la reacción, existe metátesis secundaria, en la que lo que se añade sobre el extremo activo de una cadena de crecimiento no es una molécula de monómero adicional, sino una cadena de polímero existente. El resultado es la transferencia de cadenas, que da como resultado un aumento en la polidispersidad (expresada como $(M_w/M_n)-1$ o M_w/M_n). Una observación adicional con el avance de la reacción es el desplazamiento en la relación cis/trans a favor de la configuración trans. Esto es un efecto que se puede asimismo atribuir a la metátesis secundaria. Para establecer propiedades particulares en el polímero, lo que entonces se requiere es el control exacto de una amplia variedad de diferentes parámetros de proceso.

La polimerización de cicloalquenos por ROMP constituye un proceso importante de preparación de polialquénámeros. Un ejemplo de esto es la polimerización de cicloocteno para dar polioctenámero (por ejemplo VESTENAMER® de Evonik Industries, DE). En general, el polialquénámero se usa en forma sólida; para algunas aplicaciones, sin embargo, es necesario que el polímero esté en un estado líquido a temperatura ambiente. Una aplicación importante para los polialquénámeros es el uso en el envasado, por ejemplo en películas de envasado, para mejorar las propiedades de barrera de la película, especialmente con respecto al oxígeno, pero también otras sustancias, por ejemplo CO₂ o agua. Más particularmente, las propiedades de barrera mejoran por la unión química del oxígeno por los polialquénámeros (efecto de barrera activo). En este caso, en general, un compuesto de metal de transición que acelera la reacción del polialquénámero con oxígeno se añade al polialquénámero (documento de patente EP2017308A1).

La polimerización de los cicloalquenos deja monómeros y oligómeros del monómero en la mezcla de productos obtenida. Los estudios han mostrado que estos compuestos tienen en particular elevada actividad odorante. Varios autores informan que la actividad odorante se correlaciona con la masa molar, entre otras propiedades. Las sustancias fétidas de este tipo (compuestos orgánicos de olor activo, OVOCs), según la fuente, tienen masas molares no superiores a 350 g/mol o inferiores a 300 g/mol, para ser suficientemente volátiles y perceptibles como un olor (M. Schlegelmilch, Geruchsmanagement: Methoden zur Bewertung and Verminderung von Geruchsemissionen [Gestión de Olores: Métodos de Evaluación y Reducción de Emisiones de Olores], Hamburger Berichte 32 de la Universidad de Tecnología Hamburg-Harburg, Abfallaktuell Publishers 2009, ISBN 978-3-9810064-9-0; M. Schön, R. Hübner, Geruch - Messung and Beseitigung [Olor – Medición y Eliminación], Vogel Publishers Würzburg, 1ª edición 1996, ISBN 3-8023-1561-8; Umweltbundesamt, Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes, Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden [Agencia Alemana del Medioambiente, Comisión para la Higiene del Aire Interior de la Agencia Alemana del Medioambiente, Directrices para la Higiene del Aire Interior en Edificios de Colegios], página 47, 2008; G. Scharfenberger, Papier + Kunststoff-Verarbeiter 10, 1990).

Se conoce desde hace tiempo el uso de gases supercríticos para la extracción de sólidos (Munshi et al. en Current Science 97(1), 2009, 63-72; The Pharma Innovation Journal 2014, 3(5) 19-24). También se ha descrito la extracción de constituyentes de bajo peso molecular de los polímeros (documento de patente US4306058; Journal of Chromatography A, 855 (1999) 715-721; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, 4487-4492 (2006); Bartle et al. en Anal. Chem. 1991, 63, 2371-2377). También es posible aquí usar codisolventes. Debido a las desventajas conocidas asociadas al uso de disolventes orgánicos y el hecho de que los gases son combustibles o se pueden separar otra vez del producto final solo con dificultad considerable, el dióxido de carbono es un extrayente preferido en el estado de la técnica.

Sin embargo, se ha encontrado que la extracción habitual con dióxido de carbono supercrítico tiene un efecto adverso sobre la consistencia del material del producto extraído, puesto que sinteriza parcialmente o se comprime al menos parcialmente en el transcurso de la extracción con parámetros de proceso estándar. Esto tiene el efecto de permeabilidad reducida, que puede conducir a flujos de borde y formación de canales. Esto da como resultado rendimiento reducido de la extracción. Además, el material de extracción, después de la extracción, puede ya no estar en la forma original de polvo o gránulo.

El problema tratado era así el de proporcionar un proceso para producir composiciones que contuvieran polialquénámero que dieran como resultado productos que tienen reducida actividad odorante. En comparación con los métodos del estado de la técnica, iban a obtenerse polímeros que tenían un contenido reducido adecuado de monómeros y oligómeros. Los monómeros y oligómeros iban a retirarse por la extracción suave con CO₂, pero sin causar sinterización o compresión de los polialquénámeros. Los compuestos de polialquénámero iban a tener al menos un efecto de barrera activo igual (por ejemplo, efecto igual en la unión química de oxígeno). Esto iba a asegurar el uso en el sector alimentario.

El objeto se logró realizando la extracción con CO₂ en al menos cinco etapas.

El objeto se logró, por consiguiente, por un proceso para producir una composición que contenía polialquénámero, que comprendía las etapas de:

- a) convertir al menos un cicloalqueno por polimerización metatética con apertura de anillo para obtener una mezcla de productos que contenía polialquénámero, y

b) procesar la mezcla de productos para retirar monómeros y oligómeros de los cicloalquenos para obtener la composición que contiene polialquénámero por extracción con CO₂ (extracción con CO₂),

en donde la extracción comprende al menos las etapas consecutivas:

b0) una extracción con CO₂ líquido, luego

5 b1) una extracción con CO₂ supercrítico, luego

b2) una extracción con CO₂ gaseoso, luego

b0) una extracción con CO₂ líquido, y luego

b3) una extracción con CO₂ supercrítico.

10 De esta forma, se extraen monómeros y oligómeros de la mezcla de productos por medio de CO₂ como extrayente. El proceso de cinco etapas según la invención previene la sinterización o compresión del material de extracción. Además, el cambio de fase de supercrítico a gaseoso afecta que se expande el CO₂ en la composición que contiene polialquénámero. En consecuencia, la composición se agrieta de manera que se pueden extraer más fácilmente monómeros y oligómeros.

15 Las condiciones óptimas de temperatura y presión en las etapas b1 y b3 para la retirada de monómeros y oligómeros se determinan por el experto en la técnica según la distribución de oligómeros por medio de experimentos preliminares simples.

20 Antes de la etapa de extracción b1 o la etapa de extracción b3 se realiza una etapa b0. La etapa b0 es una extracción con CO₂ líquido. Las condiciones de la etapa de extracción b0 se ajustan preferentemente de forma que no esté presente CO₂ supercrítico. Así, se pueden evitar la sinterización y la compresión. En esta realización, la extracción comienza, por consiguiente, con dióxido de carbono líquido. Para este fin, el dióxido de carbono líquido tiene que ser pasado en primer lugar al menos una vez a través del aparato de extracción antes de que sea posible trabajar en condiciones supercríticas. A partir de aquí, las condiciones se ajustan de forma que esté presente CO₂ supercrítico.

25 Preferentemente, para la etapa b0, el CO₂ se lleva primero, convertido en condiciones subcríticas (presión inferior a 73,8 bares o temperatura inferior a 31 °C; en caso de una presión inferior a 73,8 bares, la temperatura es preferible inferior a 40 °C para prevenir la sinterización), al estado líquido de materia, por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor, una bomba o un compresor. El CO₂ líquido tiene preferentemente una temperatura en el intervalo de superior a 0 °C a 99 °C y una presión en el intervalo de 10 bares a 1000 bares (la presión y temperatura se corresponden entre sí aquí de forma que el CO₂ esté en forma líquida); más preferentemente, la temperatura está en el intervalo desde superior a 0 °C hasta 40 °C para prevenir la sinterización. Por consiguiente, las condiciones de la etapa b0 se pueden ajustar de forma que cualquiera de la temperatura o la presión ya esté por encima del punto crítico. Sin embargo, es preferible que al menos la temperatura se mantenga por debajo de la temperatura crítica de 31 °C.

30 A este respecto, la presión o la temperatura en la etapa b0 se establece del siguiente modo:

35 i) la presión y la temperatura están por debajo del valor crítico para CO₂ o

ii) la presión está por encima y la temperatura está por debajo del valor crítico para CO₂ o

iii) la presión es inferior y la temperatura es superior al valor crítico para CO₂ por lo que se prefiere que la temperatura no supere 40 °C para prevenir la sinterización.

40 Es preferible aquí elegir la variante ii o iii, puesto que un parámetro (presión o temperatura) ya ha sido establecido para la extracción en la etapa b1 y no existe necesidad de reajuste. La variante ii es particularmente preferida, puesto que es menos compleja en términos de aparatos y requiere menos tiempo para aumentar la temperatura y no la presión para establecer las condiciones críticas. En el caso de un incremento de presión, el calor de compresión aumenta adicionalmente; este calor se tiene que retirar adicionalmente.

45 El gas supercrítico se lleva posteriormente a condiciones supercríticas, por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor, una bomba o un compresor (etapas b1 y b3). Para este fin, el CO₂ tiene preferentemente una temperatura en el intervalo desde 31 °C hasta 99 °C y una presión en el intervalo desde 74 bares hasta 1000 bares. Se da preferencia a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 90 °C y una presión en el intervalo desde 100 bares hasta 500 bares. Se da preferencia particular a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 70 °C y una presión en el intervalo desde 200 bares hasta 500 bares; incluso más preferidas son las temperaturas en el intervalo de 40 °C a 50 °C y presiones en el intervalo desde 250 bares hasta 500 bares. Cuanto más alta sea la presión, mejor deberá ser el resultado de la extracción, en general. La presión se puede limitar por el aparato de extracción usado.

El dióxido de carbono supercrítico se pasa a un recipiente de extracción en el que está presente la mezcla de productos que contenía polialquénamero. Preferentemente, el dióxido de carbono supercrítico se pasa continuamente a través del material de extracción.

5 En el proceso según la invención, el rendimiento másico relativo (denominado S/F = relación disolvente/alimentación en lo sucesivo) puede ser entre 10 kg y 500 kg de CO₂ por kg de mezcla de productos que contenían polialquénamero. Idealmente, los valores S/F son entre 25 kg y 250 kg de CO₂ por kg de mezcla de productos que contenían polialquénamero. A un valor S/F inferior a 10 kg por kg de mezcla de productos que contenían polialquénamero, no se puede observar un agotamiento significativo de los monómeros y oligómeros.

10 Después de la etapa de extracción b1, el CO₂ supercrítico se lleva posteriormente al estado gaseoso (etapa b2), por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor, una bomba o un compresor. Para este fin, el CO₂ tiene preferentemente una temperatura en el intervalo desde 0 °C hasta 99 °C, más preferentemente 0 °C hasta 40 °C, y preferentemente una presión en el intervalo desde 0 bares hasta 73 bares, más preferentemente 1 bar hasta 73 bares. Se da preferencia a una temperatura en el intervalo desde 0 °C hasta 40 °C y una presión en el intervalo desde 0 bares hasta 5 bares, preferentemente 0 bares hasta 1 bar, más preferentemente 0 bares. La presión y la
15 temperatura se ajustan la una con respecto a la otra de forma que el CO₂ siga en forma gaseosa, pero ni supercrítico ni líquido ni sólido.

Las cifras de presión dadas anteriormente se basan en la presión parcial del CO₂ en el sistema. El sistema puede contener constituyentes gaseosos adicionales.

A este respecto, la presión o temperatura en la etapa b2 se establece del siguiente modo:

- 20 i) la presión y temperatura son inferiores al valor crítico para CO₂ o
ii) la presión es inferior y la temperatura es superior al valor crítico para CO₂, por lo que la temperatura no supera preferentemente 40 °C.

Es preferible aquí elegir la variante ii, puesto que un parámetro (presión o temperatura) ya ha sido establecido para la extracción en la etapa b3 y no existe necesidad de reajuste.

25 En una realización preferida de la invención, la etapa b2 se mantiene durante al menos 30 minutos, más preferentemente durante al menos 60 minutos.

La extracción según la etapa b3 va apropiadamente seguida por una separación del extracto de CO₂ del material extraído (monómeros y oligómeros). Esto se puede llevar a cabo por un proceso conocido por el experto en la técnica (proceso I; véase, por ejemplo, el documento de patente EP0154258 A2). Por ejemplo, esto se puede
30 efectuar por medio de un separador, de tal forma que el extracto de CO₂ se someta a condiciones de temperatura-presión bajo las que el CO₂ englobado por el extracto se convierte en el estado gaseoso y la fase que comprende monómeros y oligómeros extraídos está presente en el estado líquido. La variación de las condiciones de presión y/o temperatura también da entonces como resultado la variación de las propiedades de disolución del gas, y las sustancias previamente disueltas se separan entonces, por ejemplo, del gas en un recipiente de separación. El CO₂
35 gaseoso se puede convertir entonces de nuevo en el estado líquido, se transfiere a un vaso de depósito y luego se recircula a la unidad de extracción en el estado supercrítico (por ejemplo, por medio de una bomba). El CO₂ se puede purificar por medio de adsorbentes que pueden estar en forma gaseosa, líquida o supercrítica. Los adsorbentes adecuados se seleccionan, por ejemplo, de carbono activo, óxido de aluminio, óxido de silicio o mezclas, incluyendo las mezclas, por ejemplo, aluminosilicatos tales como zeolitas.

40 Preferentemente, el CO₂ cargado de extracto se descompone hasta una presión inferior a la presión crítica (73,8 bares). Esto enfría el gas y entonces está en forma de un vapor húmedo. Se forman una fase gaseosa licuada rica en extracto y una fase gaseosa prácticamente libre de extracto, siendo la relación dependiente de la presión o temperatura de partida. Para la separación, se evapora el dióxido de carbono líquido, preferentemente continuamente, y luego se lleva a la temperatura de separación de un modo isobárico. Para este fin, las
45 temperaturas preferidas son al menos 1 K-50 K (-272,15 °C- -223,15 °C) por encima del punto de ebullición a la presión de separación prevalente respectiva. Se da preferencia particular a temperaturas de 5 K-40 K (-268,15 °C - -233,15 °C) y preferencia muy particular a temperaturas de 10-20 K (-263,15 - -253,15 °C) por encima del punto de ebullición.

50 Después de la separación, el gas regenerado se puede licuar a la temperatura de concentración dependiente de la presión y alimentarse de nuevo al proceso.

Alternativamente, el proceso según la invención y, por tanto, también la separación, se pueden realizar en condiciones de CO₂ crítico, donde un adsorbente adsorbe o se une al material extraído (monómeros y oligómeros) (proceso II). Es preferible aquí mantener la presión con respecto a la etapa b3 y reducir (temperatura todavía crítica) o mantener la temperatura (condiciones isóbaras), por lo que se prefiere el mantenimiento de la temperatura. Los
55 adsorbentes adecuados se seleccionan, por ejemplo, de carbono activo, óxido de aluminio, óxido de silicio o mezclas, incluyendo las mezclas, por ejemplo, aluminosilicatos tales como zeolitas. El carbono activo es un

adsorbente preferido. Es posible aquí efectuar la mezcla de productos que contiene polialquénamero con el material de adsorción elegido en cada caso, por ejemplo, por mezcla homogénea o heterogénea, por introducción en capas del material de adsorción en la mezcla de productos que contiene polialquénamero, o por conexión aguas abajo del material de adsorción. Es preferible cuando el adsorbente se introduce en el lecho en capas, o incluso cuando se conecta aguas abajo en el lecho a extraer.

Se ha encontrado que es particularmente ventajoso cuando la separación se realiza por el proceso II, especialmente en condiciones isóbaras. Particularmente a valores S/F relativamente altos (> 50), el proceso II es claramente superior al proceso I (extracción por medio de un separador). Las ventajas resultantes de reducir significativamente el consumo de energía y reducir los gastos de capital sopesan claramente los costes adicionales para el material de adsorción. El valor S/F para el proceso II se establece preferentemente a 50-400 kg de CO_2 por kg de mezcla de productos que contiene polialquénamero. Más preferentemente a 50-200 kg de CO_2 por kg de mezcla de productos que contiene polialquénamero.

La Figura 1 muestra una construcción esquemática de una planta en la que se realiza el proceso I. El CO_2 se retiene en un vaso de depósito (1). Dispuesto aguas abajo está una bomba de alta presión o un compresor (2). Aguas arriba del autoclave (recipiente de extracción) (4) está un intercambiador de calor (3). Aguas abajo del autoclave, el CO_2 es guiado en un recipiente de separación (5) donde se recogen los mono- y oligómeros Z. Se licúa el gas retirado del recipiente de separación (5) en un condensador (6) y se alimenta de nuevo al vaso de depósito (1).

La Figura 2 demuestra una construcción de planta para un proceso II. En una desviación del aparato de proceso I, el recipiente de separación se sustituye por un recipiente de presión (7) en el que se guía el CO_2 ; este aparato contiene el adsorbente. El gas se conduce posteriormente al autoclave (4) por la bomba (2) y el intercambiador de calor (3). El vaso de depósito (1) no se muestra en la Figura 2; está fuera del circuito para asegurar un modo isóbaro de operación.

Los procesos se pueden realizar continuamente. Mientras que la mezcla de productos que contenían polialquénamero se ha extraído en un primer autoclave, un segundo autoclave se puede equipar con mezcla de productos adicional. Después del procesamiento, el primer autoclave, CO_2 supercrítico o gaseoso, respectivamente, se refiere al segundo autoclave. Se alivia la presión en el primer autoclave. Este proceso tiene la ventaja de usar CO_2 supercrítico o comprimido sin entrada adicional de energía.

El CO_2 fluye a través de la mezcla de productos que contiene polialquénamero, por ejemplo, en un modo radial o axial. En el caso del flujo de entrada radial, se ha encontrado que es favorable cuando la dirección de flujo conduce desde fuera hacia adentro. Esto da lugar a una acumulación, con la consecuencia de que el CO_2 se distribuye más homogéneamente en el lecho.

La cantidad de CO_2 supercrítico es ilimitada. La relación de peso total entre CO_2 supercrítico basado en el peso total de la mezcla de productos que contenían polialquénamero está preferentemente en el intervalo de 1:1 a 500:1, preferentemente en el intervalo de 10:1 a 200:1 y más preferentemente en el intervalo de 20:1 a 50:1.

El CO_2 puede contener un codisolvente. Los codisolventes adecuados se seleccionan del grupo de los hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, alcanos, alcanos clorados, alcoholes, ésteres alcanocarboxílicos, cetonas alifáticas, éteres alifáticos, agua y mezclas de los mismos. Un codisolvente preferido es el hexano. Se prefiere que el CO_2 contenga menos de 10 % en peso de codisolvente, basado en la masa de CO_2 y codisolvente, más preferentemente 0,5 - 7,5 % en peso, lo más preferentemente 1 - 6 % en peso.

Los oligómeros en el contexto de la presente invención incluyen especialmente el dímero, trímero y tetrámero del cicloalqueno usado. Los polialquénameros en el contexto de la presente invención son polímeros de cicloalquenos que comprenden al menos cinco unidades de cicloalqueno de monómero.

Es preferible que la suma total de monómero, dímero, trímero y tetrámero (impurezas) en la composición que contiene polialquénamero sea inferior a 20.000 ppm, basado en el peso total de la composición. Están presentes más preferentemente menos de 10.000 ppm, incluso más preferentemente menos de 3500 ppm, y especialmente menos de 1000 ppm de impurezas.

Los di-, tri- y tetrámeros se determinan cuantitativamente del siguiente modo:

Preparación de muestras: se pesan con exactitud 400 mg de muestra en cada caso en un matraz estándar de 10 mL y se añaden aproximadamente 8 mL de diclorometano. Con la ayuda de un agitador, la muestra se disuelve (idealmente durante la noche); posteriormente, se enrasa el matraz estándar con diclorometano y se mezcla otra vez. Se inyectan 50 μL de la disolución de muestra así obtenida con una jeringa de microlitro en una almohadilla de lana de vidrio silanizada dentro de un tubo de TDS. El tubo se deja reposar en una campana extractora durante aproximadamente 30 minutos, de manera que se pueda evaporar el disolvente.

Disolución estándar externa: se pesan con exactitud 50 mg de hexadecano en un matraz estándar de 100 mL, se enrasa metanol y se homogeneiza por agitación. Se aplican 5 μL de esta disolución (correspondiente a

aproximadamente 2,5 µg) a un tubo Tenax. Este patrón externo se analiza una vez al comienzo y una vez al final de la secuencia.

5 Se efectuó la determinación por medio de un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con el software ChemStation; parámetros: columna de separación Rtx-5; longitud: 60 m; diámetro interno: 250 µm; espesor de película: 0,25 µm; gas portador: helio; presión de suministro de la columna: 203,1 kPa; temperatura de la estufa: 50 °C – 10 °C/min – 320 °C (33 min); fraccionamiento: 50:1; temperatura del detector: 280 °C (Thermal Aux)). La unidad de desorción térmica se ha configurado del siguiente modo: Gerstel TDSA; estufa TDS (temperatura inicial: 20 °C; tiempo de equilibración: 1 min; tiempo inicial: 0,5 min; velocidad de calentamiento: 60 °C/min; temperatura final: 280 °C; tiempo de mantenimiento: 10 min); sistema de aplicación de frío (temperatura inicial: -150 °C (con enfriamiento con N₂ líquido); tiempo de equilibración: 1 min; tiempo inicial: 0,5 min; velocidad de calentamiento: 10 °C/s; temperatura final: 300 °C; tiempo de mantenimiento: 5 min). Además, se usaron los siguiente parámetros: temperatura de transferencia: 300 °C; modo de desorción: ventilación de disolvente - purga seca; tiempo de ventilación: 0,5 min; modo de muestra: Sacar tubo.

15 Se efectuó la evaluación semicuantitativa contra el patrón externo hexadecano. Se supone que el factor de respuesta es 1. Solo se integran los grupos de picos correspondientes a los oligómeros. Los dímeros eluyen a alrededor de 20 min, los trímeros a aproximadamente 28 min y los tetrámeros a alrededor de 37 min. Si los picos pertenecen a la región integrada se determina usando los espectros de masas, siendo los oligómeros fácilmente caracterizables por las masas iónicas (por ejemplo, m/z = 220, m/z = 330 y m/z = 440: di-, tri- y tetrámero de polioctenámero, respectivamente).

20 El monómero se determinó del siguiente modo:

Preparación de muestras: Se pesan con exactitud 300 mg de muestra en cada uno de los 6 viales de espacio de cabeza, se añaden 5 mL de dodecano y la mezcla se homogeneiza por agitación. Se analizan dos mezclas como muestras. A cada una de dos mezclas adicionales se añaden 5 µL de la disolución de adiciones conocidas. A cada una de las dos otras mezclas se añaden 10 µL de la disolución de adiciones conocidas. Disolución de adiciones conocidas: Se pesan con exactitud 300 mg de ciclooctano y 40 mg de cicloocteno en un matraz estándar de 25 mL y se enrasa con dodecano y se homogeneiza por agitación. Se pipetea 5 mL de esta disolución en un matraz estándar de 25 mL y se enrasa con dodecano y se homogeneiza por agitación.

30 La determinación se efectuó por medio de un cromatógrafo de gases Agilent 7890 con el software ChemStation; parámetros: columna de separación 1: sílice fundida CP-SIL 8CB; longitud: 50 m; diámetro interno: 530 µm; espesor de película: 1 µm; columna de separación 2: sílice fundida DB-WAX; longitud: 60 m; diámetro interno: 530 µm; espesor de película: 1 µm; gas portador: nitrógeno; presión de suministro de la columna: 10,15 psi; temperatura de la estufa: 50 °C (4 min) – 5 °C/min – 130 °C – 30 °C/min – 180 °C (10 min); temperatura del inyector: 160 °C; temperatura del detector: 230 °C; flujo de H₂ del detector: 40 mL/min; flujo de aire del detector: 400 mL/min; flujo de relleno (N₂): 25 mL/min; muestreador del espacio de cabeza: TurboMatrix 40 Perkin Elmer; temperatura de la estufa: 100 °C; temperatura de la aguja: 120 °C; temperatura de transferencia: 150 °C; presión del espacio de cabeza: 130 kPa; tiempo de termostatación: 60 min; tiempo de formación de presión: 0,5 min; tiempo de inyección: 0,16 min; tiempo de residencia de la aguja: 0,2 min; ventilación del vial: sí. La evaluación cuantitativa se efectuó por el método de adición estándar en las dos columnas de separación y con respecto a ambas operaciones de separación con una hoja de Excel validada.

40 La conversión del (de los) cicloalqueno(s) se puede realizar sin disolvente. Alternativamente, la reacción se puede realizar en al menos un disolvente. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, cicloheptano o ciclooctano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno o mesitileno; hidrocarburos halogenados tales como clorometano, diclorometano, cloroformo o tetracloruro de carbono; éteres tales como dietil éter, tetrahidrofurano o 1,4-dioxano; cetonas tales como acetona o metiletilcetona; ésteres tales como acetato de etilo; y mezclas de los disolventes anteriormente mencionados. Más preferentemente, el disolvente para la reacción se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aquí especialmente preferentemente hexano y tolueno y especialmente hexano. Los adicionalmente seleccionados con preferencia son tetrahidrofurano, metiletilcetona, clorometano, diclorometano, cloroformo, o mezclas de los mismos, dándose preferencia muy particular a hexano o tolueno. El contenido de disolventes se puede establecer, por ejemplo, a un valor de 20 % a 60 % en peso, preferentemente de 40 % a 60 % en peso, basado en el peso total de cicloalqueno y disolvente.

55 En la elección de disolventes para la reacción de metátesis con apertura de anillo, se debe observar que el disolvente no debe desactivar el catalizador o las especies catalíticamente activas. Esto puede ser reconocido por el experto en la técnica por experimentos simples o estudiando la bibliografía. En el caso de sistemas de catalizador que contienen aluminioorganilos, son especialmente adecuados los hidrocarburos aromáticos o alifáticos que no llevan heteroátomos.

En una realización adicional de la invención, la mezcla de disolventes puede contener un estabilizador. Este puede difundir en el polialquénámero y aumentar su estabilidad durante la estabilidad al almacenamiento y/o procesamiento. Los estabilizadores adecuados se pueden seleccionar del grupo de los fenoles estéricamente

5 impedidos, por ejemplo 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-terc-butilfenol), 2,2'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 4,4'-tiobis-(6-terc-butilfenol), acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,2-metilbis(6-terc-butil-p-cresol), del grupo de los fosfitos orgánicos, por ejemplo trifenilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, el grupo de los tiocompuestos orgánicos, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tetraquis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol y ácido ascórbico, y mezclas de los mismos.

El estabilizador puede estar presente dentro de un intervalo desde 5 hasta 7500 ppm, preferentemente 25 hasta 750 ppm, basado en cada caso en el peso molecular medio ponderal del polialquenámico, preferentemente polioctenámico. Es posible añadir el estabilizador según una de las siguientes etapas:

10 El estabilizador se puede incorporar en el fundido del polímero, por ejemplo, por combinación en una prensa extrusora. El estabilizador se puede o dosificar directamente o añadir mediante una mezcla madre. Esto también puede ocurrir solo en el transcurso del procesamiento adicional dando una mezcla con un polímero y/o la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo, películas. Otra opción es disolver el estabilizador en un disolvente adecuado y aplicarlo a las partículas del polialquenámico. Posteriormente, el disolvente se retira, por ejemplo, por una etapa de
15 secado, en la que se usan temperatura elevada y/o presión reducida. El estabilizador sigue entonces sobre la superficie de las partículas y/o se absorbe en las partículas durante el secado. Otra opción es aplicar el estabilizador a las partículas como un recubrimiento de polvo.

También es posible producir una mezcla en la que partículas de polialquenámico que incluyen un estabilizador en una concentración relativamente alta están presentes junto con partículas de polialquenámico que no contienen
20 estabilizador o una menor concentración de estabilizador.

Además, la composición de polialquenámico, preferentemente la composición de polioctenámico, puede contener colorantes (colorantes solubles).

En una realización preferida del proceso según la invención, el cicloalqueno se selecciona del grupo que consiste en ciclobuteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, clononeno, ciclodeceno, ciclododeceno, cicloocta-1,5-dieno,
25 1,5-dimetilcicloocta-1,5-dieno, ciclodecadieno, norbornadieno, ciclododeca-1,5,9-trieno, trimetilciclododeca-1,5,9-trieno, norborneno (biciclo[2.2.1]hept-2-eno), 5-(3'-ciclohexenil)-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitropentadieno, y mezclas de los mismos. Se da preferencia particular a ciclohepteno, cicloocteno y ciclododeceno. El cicloocteno es un cicloalqueno muy particularmente preferido debido a su disponibilidad y facilidad de manipulación. Es posible usar dos o más cicloalquenos, para
30 formar copolímeros del polialquenámico. Los cicloalquenos se pueden sustituir por grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos alcocarbonilo y/o átomos de halógeno.

En una realización del proceso según la invención, se puede realizar una extracción de disolvente estándar antes de la extracción de CO₂ o después de la extracción de CO₂. Esto puede reducir adicionalmente la proporción de monómeros y oligómeros. La extracción de disolvente se puede realizar dentro de un intervalo de temperatura desde
35 20 °C hasta el intervalo de ebullición de la mezcla de disolventes (reflujo), preferentemente hasta 60 °C, más preferentemente en el intervalo desde 30 °C hasta 50 °C, e incluso más preferentemente en el intervalo desde 35 °C hasta 45 °C. Sin embargo, la temperatura dentro de los intervalos de valores mencionados está limitada por el punto de ebullición del disolvente y las propiedades de los polialquénámicos. Por ejemplo, la temperatura no debe ser superior al punto de fusión de un polímero semicristalino o la temperatura de transición vítrea de un polímero amorfo,
40 preferentemente al menos 5 °C por debajo del intervalo de ebullición. Es posible en principio extraer el polialquenámico en el estado fundido. Sin embargo, esto es menos preferido puesto que las partículas discretas originalmente presentes pueden formar grumos o coalescer. Esto reduce el área superficial del material de extracción, y disminuye la velocidad de extracción. Como resultado, el producto obtenido se tiene que convertir de nuevo en una forma de partícula homogénea después de la extracción, por ejemplo, por granulación o molienda.

45 Los disolventes ilustrativos para la extracción de disolvente se pueden seleccionar de hexano, heptano, diamil éter, dietil éter, butirato de butilo, etilamiltonona, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metilamiltonona, acetato de amilo, n-butilato de etilo, tetracloruro de carbono, carbonato de dietilo, acetato de propilo, dietilcetona, dimetil éter, tolueno, acetato de etilo, tetrahidrofurano, benceno, tetracloroetileno, cloroformo, metiletilcetona, clorobenceno, diclorometano, clorometano, 1,1,2,2-tetracloroetano, dicloruro de etileno, acetona, 1,2-diclorobenceno, disulfuro de carbono, 1,4-dioxano, cresol, anilina, piridina, N,N-dimetilacetamida, ciclohexanol, ciclohexanona, alcohol butílico,
50 alcohol 2-butílico, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, alcohol furfúrico, propilenglicol, carbonato de 1,2-propileno, etanol, metanol, propanol, isopropanol, butanoles, etilenglicol, carbonato de etileno, glicerol, agua o mezclas de los mismos. El experto en la técnica será capaz de encontrar disolventes adecuados o mezclas por experimentos preliminares simples.

55 La extracción de disolvente se puede realizar en diversas formas; por ejemplo, es posible emplear el principio de extracción Soxhlet, de forma que el material a extraer se ponga en contacto semicontinualmente con disolvente nuevo. La extracción de disolvente también se puede realizar de tal forma que, por ejemplo, en un tanque con agitación, el volumen de disolvente en un momento particular se intercambie completa o parcialmente por un nuevo volumen de disolvente, en cuyo caso esto se puede repetir varias veces. Además, es posible realizar la extracción

de disolvente de tal forma que se integre una operación de recirculación de disolvente, en cuyo caso la recirculación se puede referir a uno o más componentes de la mezcla. Según lo requiera el caso, puede entonces ser necesario dosificar más de uno o más de los componentes en el recirculado para restablecer la relación de mezcla original. Además, la extracción de disolvente también se puede realizar de tal forma que la relación de los componentes cambie durante el transcurso de la extracción de disolvente, en cuyo caso el cambio puede ser constante u ocurrir en saltos.

5

La extracción de disolvente se realiza preferentemente bajo gas inerte.

La temperatura y/o la presión se pueden mantener constantes durante la extracción de disolvente. También es concebible que la temperatura o presión varíen en el transcurso de la operación de extracción.

10 Después de la extracción de disolvente, la composición que contiene polialquénamero se puede separar del disolvente restante, por ejemplo, por separación por decantación o filtración. Alternativamente o además, se puede realizar una operación de secado, por ejemplo a presión reducida y/o a temperatura elevada, para retirar el disolvente.

15

La mezcla de productos que contiene polialquénamero obtenida en a) puede estar en forma sólida o disuelta en el disolvente. Preferentemente, se retira el disolvente. Esto se puede realizar calentando o reduciendo la presión, por ejemplo, por medio de desgasificación a vacío. Antes de la realización de la etapa b) (extracción de CO₂) o antes de la realización de una extracción con disolvente opcional, la mezcla de productos se peletiza preferentemente en partículas, por ejemplo, por peletización en hebras o peletización bajo agua, o se pulveriza, por ejemplo, por secado por pulverización o molienda. En una realización preferida, la mezcla de productos que contenían polialquénamero obtenida en a) está en forma sólida y se peletiza o pulveriza en partículas antes de la etapa b). Preferentemente, la masa media de las partículas es inferior a 100 g/1000, más preferentemente inferior a 10 g/1000, y especialmente preferentemente inferior a 1 g/1000. Esto incluye masas medias de hasta un tamaño máximo de 1000 g/1000. Las partículas tienen preferentemente un diámetro de al menos 0,3 mm, más preferentemente de al menos 0,5 mm, y lo más preferentemente de al menos 0,8 mm.

20

25

Para determinar la masa media, se aplican aproximadamente 2-3 g de las partículas a una capa inferior limpia, por ejemplo, una hoja de papel. Posteriormente, se cuentan todos los granos en esta muestra y se transfieren a una placa de Petri; se excluyen espigas de longitud > 1,0 cm o cadenas de pellas > 1,0 cm (desechan) y no se evalúan aquí. Se anota el número de granos de pellas; tiene que ser mín. 150. Posteriormente, los granos de pellas se pesan con exactitud hasta 0,1 g y se expresan basándose en 1000 pellas. Si existen menos de 150 granos de pellas, se tiene que tomar como muestra un nuevo volumen de partículas correspondientemente mayor.

30

El proceso según la invención se puede realizar continuamente o en lotes.

El polialquénamero, preferentemente polioctenámmero, tiene preferentemente un peso molecular medio ponderal (M_w) de 5000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 10.000 g/mol a 250.000 g/mol, y más preferentemente de 20.000 a 200.000 g/mol. El peso molecular se determina por medio de cromatografía de exclusión molecular (GPC) contra un patrón de estireno. La medición se basa en DIN 55672-1.

35

Preparación de muestras: Las muestras se disuelven con un contenido de 5 g/l en tetrahidrofurano a temperatura ambiente. Se filtran antes de la inyección en el sistema de GPC (filtro de jeringa de 0,45 µm). La medición se efectúa a temperatura ambiente.

Combinación de columnas

40

1 x 5 cm, 5 µm, 100 Å, (copolímero de estireno-divinilbenceno)

1 x 30 cm, 5 µm, 50 Å, (copolímero de estireno-divinilbenceno)

1 x 30 cm, 5 µm, 1000 Å, (copolímero de estireno-divinilbenceno)

1 x 30 cm, 5 µm, 100 000 Å, (copolímero de estireno-divinilbenceno)

Fase móvil: tetrahidrofurano ultrapuro, estabilizado

45

Caudal: 1 mL/min

Detección: detector del índice de refracción

Calibración: poliestireno

50

Se puede establecer la masa molar, por ejemplo, en presencia de al menos un agente de transferencia de cadenas, que permite que se detenga la formación de cadenas. Los agentes de transferencia de cadenas adecuados son, por ejemplo, alquenos acíclicos que tienen uno o más dobles enlaces no conjugados que pueden estar en posiciones terminales o internas y que no llevan preferentemente ningún sustituyente. Dichos compuestos son, por ejemplo,

pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno o pent-2-eno. Además, es posible usar compuestos cíclicos que tienen un doble enlace en la cadena lateral de los mismos, por ejemplo, vinilciclohexeno.

5 La relación cis/trans de los cicloalquénmeros se puede ajustar por métodos conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, la relación depende de catalizadores, disolventes, la intensidad de agitación o la temperatura o el tiempo de reacción. Preferentemente, el contenido en trans es al menos 55 %. La relación cis/trans se determina por medio de RMN ¹H en deuterocloroformo.

10 La conversión del cicloalqueno se puede efectuar en presencia de al menos un catalizador. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, haluros de metales de transición que, junto con un compuesto organometálico como cocatalizador, forman la especie que es catalíticamente activa para la polimerización. El metal en el compuesto organometálico se diferencia aquí del metal de transición en el haluro. Alternativamente, es posible usar complejos metal de transición-carbeno. Los metales de transición útiles incluyen metales de los grupos 4 a 8, por ejemplo, molibdeno, tungsteno, vanadio, titanio o rutenio. Los metales en el compuesto organometálico son, por ejemplo, aluminio, litio, estaño, sodio, magnesio o cinc. Los catalizadores adecuados y las cantidades de los mismos que se van a usar se detallan, por ejemplo, en el documento de patente EPA-2017308.

15 Se da preferencia a usar un sistema de catalizador que contiene al menos un cloruro de alquilaluminio, hexacloruro de tungsteno, o mezclas. Los cloruros de alquilaluminio adecuados son dicloruro de etilaluminio (EtAlCl₂) y sesquicloruro de etilaluminio, que también se pueden usar en mezclas. Un sistema de catalizador preferido contiene hexacloruro de tungsteno y dicloruro de etilaluminio o, en una realización particularmente preferida, consiste en estos dos compuestos. La relación molar entre los cloruros de aluminio y el hexacloruro de tungsteno es uno a seis. Se da particular preferencia a una relación de dos a cinco. Para activar el catalizador, se pueden usar compuestos ácidos tales como alcoholes.

20 El hexacloruro de tungsteno se puede usar dentro de un intervalo desde 0,1 hasta 0,04 % en moles, más preferentemente desde 0,1 hasta 0,01 % en moles, basado en el cicloalqueno usado. Los cloruros de alquilaluminio están preferentemente dentro de un intervalo desde 0,2 hasta 0,08 % en moles, más preferentemente 0,2 hasta 0,02 % en moles, basado en cicloalqueno.

30 La conversión de los cicloalquenos se puede realizar o isotérmicamente o adiabáticamente. La temperatura está preferentemente dentro de un intervalo entre -20 y 120 °C. Esto es particularmente dependiente de los monómeros usados y cualquier disolvente presente. Una temperatura particularmente preferida está en el intervalo desde 10 hasta 60 °C. La reacción tiene lugar preferentemente en una atmósfera de gas protector. En el caso de un régimen de proceso adiabático, la temperatura se puede determinar mediante parámetros tales como cantidad de catalizador, velocidad de adición del catalizador, tiempo de terminación de la reacción, etc. El intervalo de temperatura preferido aquí es 20 a 50 °C.

35 En la realización del tiempo de reacción deseado, la polimerización se puede terminar por inactivación del sistema de catalizador. Para este fin, por ejemplo, es posible añadir una cantidad adecuada de compuesto de CH-ácido. Los ejemplos adecuados para este fin son alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, etc., o incluso ácidos carboxílicos tales como ácido acético.

La composición que contiene polialquénmero obtenida por el proceso según la invención se puede usar en materiales de envasado, en donde los materiales de envasado se usan preferentemente para comida y bebida.

Ejemplos

40 A. Polímero

Se usó Vestenamer® 8012 (polioctenámico) de Evonik, Alemania, como la mezcla de productos que contenían polialquénmero (la dimensión promedio de los gránulos es aproximadamente 3 mm x 3 mm x 4 mm). Antes de la extracción, se refinó por un proceso de re-granulación. Se alimentó Vestenamer® 8012 en una prensa extrusora de doble husillo Werner&Pfleiderer ZSK30 por la tolva principal. La temperatura del cilindro fue 125 °C. Se aplicó una velocidad del husillo de 250 rpm y se eligió el caudal del polímero para que fuera 6 kg/h. Se midió con un termómetro que la temperatura eficaz del fundido en la hilera era 186 °C. Después de abandonar la placa delantera de la prensa extrusora en la hilera, se enfrió la hebra del fundido en un baño de agua y después de eso en aire. Entonces, se peletizó la hebra de polímero con un peletizador (cortadora). La cortadora operó a una velocidad de la hebra de 57 m/min. Se realizó el proceso de re-granulación hasta que se obtuvo una cantidad de 100 kg de polímero (la dimensión promedio de los gránulos es aproximadamente 1 mm x 1 mm x 1 mm).

Determinación del peso molecular

Se determinaron los pesos moleculares de los polímeros por cromatografía de exclusión molecular (método: véase la descripción).

	Mn en g/mol	Mw en g/mol	Mp en g/mol	Polidispersidad
Polímero	8600	130700	92900	15,0
Mn = peso molecular medio numérico				
Mw= peso molecular medio ponderal				
Mp = peso molecular pico				

Contenido de trans de dobles enlaces

5 Se determinó el contenido de trans de dobles enlaces de ambos polímeros por RMN ¹H en deuterocloroformo (CDCl₃). El contenido de trans fue 80 % para el polímero.

Peso medio de las partículas

El promedio peso de las partículas es 2,1 g/1000.

(método: véase la descripción)

Oligómeros antes de la extracción

	Dímero / mg/kg	Trímero / mg/kg	Tetrámero / mg/kg
Polímero	4805	9110	6653

10

B. Extracción

Se cargó el autoclave de un sistema de extracción según la Figura 1 (proceso I) con la composición que contenía polioctenámico a procesar (material de extracción; polímero). Las etapas b0, b1, b2 y b3 se realizaron en la misma planta.

15 En un ejemplo no inventivo N° 1, el polímero se extrajo por las etapas b0 y b1 sin las etapas b2 y b3. Un ejemplo inventivo N° 2 comprendió las etapas b0, b1, b2 y b3. En ambos casos, la suma de CO₂ (relación disolvente/alimentación) fue idéntica.

Etapas b0 y b1

20 Se estableció dióxido de carbono por encima de la presión crítica por medio de una bomba de alta presión. Se cerró manualmente el intercambiador de calor y se abrió parcialmente la válvula de extracción en modo manual para disipar el calor de compresión. La temperatura fue 20 °C (por debajo de las condiciones críticas). El dióxido de carbono estuvo en el estado líquido de materia y se transportó dentro de la composición en el autoclave hasta que se correspondió con la presión de extracción (260 bares) (duración: 10 minutos). A partir de entonces, empezó la etapa b1 y el intercambiador de calor estuvo a la temperatura de extracción (40 °C), la válvula de extracción estuvo trabajando en modo automático (punto de consigna 260 bares) y el dióxido de carbono se transportó a través de la composición en el autoclave.

25 El proceso se realizó con un separador (proceso I). Se cargó el autoclave con el polioctenámico. Se extrajo el CO₂ de un vaso de depósito y se llevó a la presión de extracción supercrítica con una bomba de alta presión. La temperatura (incrementada por el intercambiador de calor) estuvo por encima de la temperatura crítica de CO₂.
30 Posteriormente, el CO₂ supercrítico se transportó continuamente a través del autoclave con el material de extracción en un modo axial por medio de la misma bomba de alta presión, y en consecuencia se disolvieron los mono- u oligómeros solubles en CO₂. Se guió el dióxido de carbono supercrítico continuamente a través del material de extracción.

35 Entonces se expandió el CO₂ cargado en un separador en condiciones no supercríticas (presión < 73,8 bares, temperatura < 31 °C). Esto enfrió el gas dando un vapor húmedo. Se formaron una fase líquido-gas rica en extracto gaseoso y una fase gaseosa prácticamente libre de extracto. Para la separación, se evaporó continuamente el dióxido de carbono líquido a 45 bares y entonces se llevó a la temperatura de separación de 27 °C en un modo isóbaro. Las sustancias disueltas en el CO₂ líquido se separan continuamente en las partes inferiores de los recipientes.

Se extrajo continuamente el CO₂ gaseoso en forma no cargada del espacio superior del separador, se licuó en un condensador a -12°C y 45 bares y se alimentó de nuevo al vaso de depósito de la bomba de alta presión.

- 5 Si se habían extraído completamente las sustancias solubles en CO₂ (se determinó empíricamente la cantidad de CO₂ necesaria para este fin), la extracción estuvo completa. Se efectuó la determinación empírica realizando la extracción en varias etapas y determinando la cantidad de oligómeros obtenidos. La determinación había terminado cuando prácticamente ya no se obtuvieron oligómeros en el separador.

Etapas b2

El autoclave que contiene el polioctenámico limpio parcial se descomprimió entonces hasta presión atmosférica. El CO₂ cambió su estado físico a gaseoso. El estado gaseoso se mantuvo durante 75 minutos.

- 10 Etapas b0 y b3

Se realizaron las etapas b0 y b3 igual a la etapa b0 y etapa b1. Se usaron 2075 kg de CO₂ en cada caso (b1 o b3, respectivamente). Entonces se descomprimió el autoclave que contenía el polioctenámico limpio.

Resultados de la extracción

Nº	Peso inicial/ kg	Etapas b2 y b3	S/F	Presión de extracción / bar	Temperatura de extracción / °C
1*	83	no	50	260	40
2	83	sí	50 (25 b1 y 25 b3)	260	40
* no inventivo					

- 15 **Evaluación**

Los oligómeros se determinaron en una determinación doble según las instrucciones en la descripción.

Nº	Dímero / mg/kg	Trímero / mg/kg	Tetrámero / mg/kg
Polímero**	4805	9110	6653
1*	< 100	< 100	1321
2	< 100	< 100	1087
* = no inventivo			
** antes de la extracción			

Realizando el método de extracción inventivo, fue posible reducir significativamente los oligómeros en comparación con la mezcla de productos que no había sido procesada con las etapas b2 y b3.

- 20

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de una composición que contiene polialquénámero, que comprende las etapas de:
 - a) convertir al menos un cicloalqueno por polimerización metatética con apertura de anillo para obtener una mezcla de productos que contiene polialquénámero, y
 - 5 b) procesar la mezcla de productos para retirar monómeros y oligómeros de los cicloalquenos para obtener la composición que contiene polialquénámero por extracción con CO₂,

por el cual los polialquénámeros son polímeros de cicloalquenos que comprenden al menos cinco unidades de monómero de cicloalcano,

caracterizado por que la extracción comprende al menos las etapas consecutivas:

 - 10 b0) una extracción con CO₂ líquido, luego
 - b1) una extracción con CO₂ supercrítico, luego
 - b2) una extracción con CO₂ gaseoso, luego
 - b0) una extracción con CO₂ líquido, y luego
 - b3) una extracción con CO₂ supercrítico.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que la extracción en la etapa b2 se realiza a una temperatura en el intervalo desde 0 °C hasta 99 °C y una presión en el intervalo desde 0 bar hasta 73 bares, con ajuste de presión y temperatura la una con respecto a la otra de forma que el CO₂ siga en forma gaseosa.
3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado por que la presión es inferior y la temperatura es superior al valor crítico para CO₂.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la extracción en las etapas b1 y b3 se realiza a una temperatura en el intervalo desde 31 °C hasta 99 °C y una presión en el intervalo desde 74 bares hasta 1000 bares.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el rendimiento másico relativo es entre 10 kg y 500 kg de CO₂ por mezcla de productos que contiene polialquénámero.
- 25 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se efectúa una separación del extrayente de CO₂ de monómeros y oligómeros después de la etapa b3.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado por que el CO₂ para la separación es gaseoso.
8. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado por que el CO₂ para la separación es supercrítico y un adsorbente adsorbe los monómeros y oligómeros.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado por que el adsorbente se selecciona de carbono activo, alúmina, sílice y mezclas.
10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cicloalqueno se selecciona del grupo que consiste en ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclononeno, ciclodeceno, ciclododeceno, cicloocta-1,5-dieno, 1,5-dimetilcicloocta-1,5-dieno, ciclodecadieno, norbornadieno, ciclododeca-1,5,9-trieno, trimetilciclododeca-1,5,9-trieno, norborneno (biciclo[2.2.1]hept-2-eno), 5-(3'-ciclohexenil)-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitlopentadieno y mezclas de los mismos.
- 35 11. Proceso según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de productos que contiene polialquénámero obtenida en a) está en forma sólida y se granula o pulveriza en partículas antes de la etapa b).
- 40 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conversión de cicloalquenos se realiza en presencia de un catalizador, preferentemente que comprende al menos un haluro de metal de transición y un compuesto organometálico, o que comprende al menos un complejo metal de transición-carbeno.

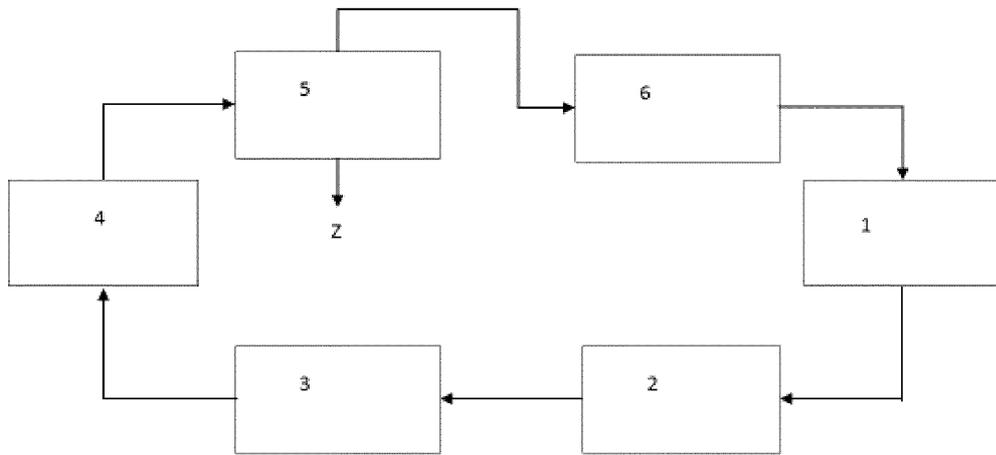


Figura 1

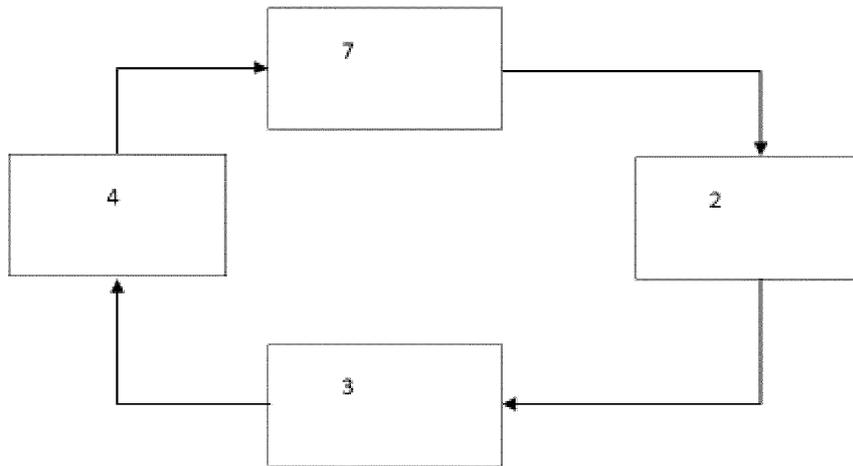


Figura 2