

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer molekularen Wirkverbindung katalysierte Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer molekularen organischen Wirkverbindung, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom, das zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindung eine kovalente Bindung aufweist, enthält, katalysierte Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat.

10

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das aufgrund seiner ausgeprägten Neigung zu radikalischer Polymerisation, als solches, in Form seiner Alkylester und/oder in Gestalt seiner Alkalimetallsalze insbesondere zur Herstellung von durch radikalisch initiierte Polymerisation erhältlichen Polymerisaten Verwendung findet.

15

In Abhängigkeit von den zum Aufbau des jeweiligen Polymerisats im Einzelnen verwendeten Acrylmonomeren kann dieses z.B. als Klebstoff oder als Superabsorber für Wasser bzw. wässrige Lösungen eingesetzt werden. Bei letzteren handelt es sich um Polymerisate, in denen wenigstens eine Teilmenge der einpolymerisierten Acrylsäure in mit Alkalibasen wie z.B. NaOH neutralisierter Form vorliegt (vgl. z.B. DE 102004004496 A1 und DE 102011076931 A1). Diese Polymerisate weisen in der Regel ein ausgeprägtes Aufnahmevermögen für wässrige Flüssigkeiten auf (vgl. z.B. US 2010/0041549 sowie „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, Buchholz/Graham, Wiley VCH, New York, 1998).

20

25

Ihr Anwendungsfeld liegt insbesondere im Bereich von Hygieneartikeln wie z.B. Babywindeln, weshalb an die Reinheit von zu ihrer Herstellung verwendeter Acrylsäure besonders hohe Anforderungen gerichtet werden.

30

Nachteilig an Acrylsäure ist jedoch, dass ihre Befähigung zur radikalischen Polymerisation so ausgeprägt ist, dass selbige häufig nicht nur dann einsetzt, wenn sie mittels geeigneter radikalischer Initiatoren gewollt ausgelöst wird. D.h., Acrylsäure, insbesondere in kondensierte Phase befindlich, neigt in nicht vernachlässigbarer Weise zu unerwünschter (z.B. durch allgegenwärtige thermische Energie und/oder elektromagnetische Strahlung initiiert) radikalischer Polymerisation, die aufgrund ihrer Exothermie einen vergleichsweise heftigen und unkontrollierten Verlauf nehmen kann.

35

Bei der Lagerung und/oder beim Transport von Acrylsäure muss daher aus Sicherheitsgründen einer solchen unerwünschten radikalischen Polymerisation durch einen Zusatz von Polymerisationsinhibitoren in die Acrylsäure entgegengewirkt werden. Ein solcher ist jedoch insofern nachteilig, als er eine spätere gewollt initiierte radikalische Polymerisation beeinträchtigt.

40

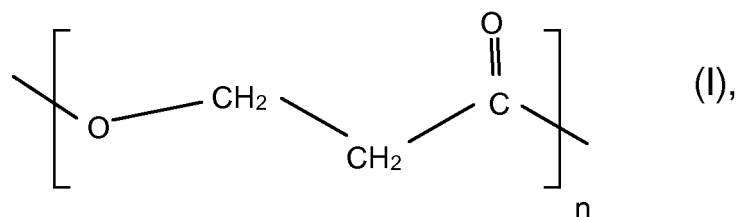
Ein weiterer Nachteil von Acrylsäure liegt darin begründet, dass sie in flüssiger Phase befindlich durch Michael-Addition an sich selbst und an die dabei gebildeten Additionsprodukte mit der Zeit in unvermeidbarer Weise altert.

- 5 Während Acrylsäure somit zwar über eine hervorragende „Reaktionsform“ verfügt, vermag ihre „Lagerform (Depotform)/Transportform“ nicht im vollen Umfang zu befriedigen.

Eine diesbezüglich wesentlich vorteilhaftere Depotform/Transportform der Acrylsäure bildet Poly-3-hydroxypropionat.

10

Darunter werden in dieser Schrift makromolekulare Verbindungen verstanden, die wenigstens einen Strukturabschnitt der allgemeinen Formel I,



15

aufweisen, wobei n eine ganze Zahl ≥ 6 ist.

Der Strukturabschnitt der allgemeinen Formel I ist das Polykondensat (der Polyester) der 3-Hydroxypropionsäure (= das Hydrat der Acrylsäure) mit sich selbst.

20

Poly-3-hydroxypropionate sind im Unterschied zu Acrylsäure bei Normalbedingungen (= 25°C und ein Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa (= Normaldruck)) im Wesentlichen keinem Alterungsprozess unterworfen. Insbesondere kann Poly-3-hydroxypropionat, das bei Normalbedingungen üblicherweise im festen Aggregatzustand vorliegt, sowohl problemlos gelagert als auch transportiert werden.

25

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass in einem Poly-3-hydroxypropionat enthaltene Strukturabschnitte der allgemeinen Formel (I) durch alleinige Einwirkung erhöhter Temperaturen (einer erhöhten Temperatur) bedarfsgerecht zu Acrylsäure (dem Dehydrat der 3-Hydroxypropionsäure) gespalten werden können (vgl. z.B. US 2,568,636 A, US 2,361,036 A, und EP 577206 A2).

30

Aus der bei der thermischen Spaltung (bei der „Thermolyse“) erzeugten Acrylsäure enthaltenden Gasphase kann die Acrylsäure in an sich bekannter Weise durch absorptive und/oder kondensative Maßnahmen in die flüssige Phase überführt werden. Im Regelfall kann diese flüssige Phase bereits die für Folgeverwendungen wie z.B. radikalische Polymerisationen geeignete Acrylsäure sein. Insbesondere dann, wenn die so gewonnene Acrylsäure ohne Zwischenlagerung ihrer Folgeverwendung im Rahmen einer z.B. radika-

35

lisch initiierten Polymerisation zugeführt werden kann, wird man vorgenannte Überführung der Acrylsäure in die flüssige Phase vorteilhaft ohne Mitverwendung von (eine radikalisch initiierte Polymerisation beeinträchtigende) Polymerisationsinhibitoren vornehmen können.

- 5 Ein weiterer Vorteil von wie beschrieben durch Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat erzeugter (bzw. auf eine solche Thermolyse zurückgehende) Acrylsäure ist, dass sie nicht den bei Herstellverfahren von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidationen von C₃-Vorläuferverbindungen der Acrylsäure (z.B. Propylen, Propan, Acrolein, Glycerin, Propionsäure, Propanol etc.) in typischer Weise resultierenden Fingerabdruck an in ihr als
- 10 Verunreinigungen enthaltenen niedermolekularen Aldehyden aufweist (vgl. z.B. DE 102011076931 A1).

- Derartige Aldehyde erweisen sich bei einer Verwendung der Acrylsäure und/oder ihrer konjugierten (Brönsted-)Base zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalisch initiierte Polymerisation, wahlweise im Gemisch mit anderen einfach und/oder mehrfach (z.B. ethylenisch) ungesättigten Verbindungen, selbst in Mengen von 1 bis 10 Gew.ppm, bezogen auf das Gewicht der Masse an Acrylsäure, als äußerst störend (beispielsweise können sie die radikalisch initiierte Polymerisation in unerwünschter Weise verzögern oder die Herstellung von Polymerisat mit besonders hohem Molekulargewicht (wie es insbesondere im Bereich der Superabsorber erwünscht ist) infolge ihrer „regelnden Wirkung“
- 15
- 20 beeinträchtigen).

- Aus dem Stand der Technik ist auch bekannt, dass die für angemessene Spaltraten bei einer Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat zu Acrylsäure erforderlichen Temperaturen durch den Zusatz geeigneter Spaltkatalysatoren zum zu spaltenden Poly-3-hydroxypropionat (bzw. zu einem dieses enthaltenden Spaltgemisch) erheblich verringert werden können.
- 25

- Als solche potentiellen Spaltkatalysatoren wird in der WO 2011/100608 A1 eine vergleichsweise große Mannigfaltigkeit an chemischen Substanzklassen in Betracht gezogen (die formal auch organische Amine umfasst), die jedoch keine übergeordnete, für eine vorteilhafte Anwendbarkeit als ein solcher Spaltkatalysator wesentliche, Merkmalsstruktur erkennen lässt.
- 30

- Beispielhaft eingesetzt werden als Spaltkatalysatoren in der WO 2011/100608 A1 lediglich nicht flüchtige Salze wie Na₂CO₃, FeSO₄·7H₂O und Ca(OH)₂.
- 35

Eine Verwendung von Salzen als Spaltkatalysatoren ist jedoch insofern nachteilig, als diese aufgrund ihrer Nichtflüchtigkeit zwingend in den Spaltrückständen verbleiben.

- 40 Zwar schlägt die WO 2011/100608 diesbezüglich vor, die organischen Bestandteile der Spaltrückstände durch entsprechende thermische Einwirkung unter Verbleib von enthaltenen Salzen vollständig zu zersetzen, um die verbliebenen Salze als Spaltkatalysatoren

wiederverwenden zu können, doch sind solche verbliebenen Salzurückstände in ihrer Wiederverwendbarkeit als Spaltkatalysatoren infolge von in diesen z.B. enthaltenen Kohlenstoffablagerungen sowie aufgrund erfolgter chemischer Veränderung (z.B. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$) in der Regel beeinträchtigt. Eine Entsorgung von Salzurückständen ist im Regelfall
5 aber kostspielig.

Die US 2,361,036 zieht als Katalysatoren für eine Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat solche Substanzen in Betracht, die sie auch als Katalysatoren für eine Herstellung von Poly-3-hydroxypropionat durch ringöffnende Polymerisation von β -Propiolacton in
10 Erwägung zieht. Dabei wird ebenfalls eine breite Vielfalt potentiell geeigneter Substanzen aufgeführt, die auch verschiedene Stickstoff enthaltende organische Verbindungen, wie z.B. das potentiell kanzerogene N,N-Dimethylanilin, umfasst, die jedoch ebenfalls keine übergeordnete, für eine vorteilhafte Anwendbarkeit als ein solcher Spaltkatalysator wesentliche, Merkmalsstruktur erkennen lässt.

15 Beispielhaft ausgeführt werden in der US 2,361,036 dabei lediglich Thermolysen von Poly-3-hydroxypropionat, in denen Natriumcarbonat als Spaltkatalysator eingesetzt wird, was mit den bereits beschriebenen Nachteilen verbunden ist.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein gegenüber den Verfahren des Standes der Technik verbessertes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer Wirkverbindung katalysierte Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat zur Verfügung zu stellen.

25 Demgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer molekularen (d.h., nicht salzförmigen, nicht ionischen) organischen Wirkverbindung, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom, das zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen (zu nicht mehr und nicht weniger als diesen drei und auch zu keiner anderen Atomart) eine kovalente Bindung aufweist, enthält, katalysierte Thermolyse von Poly-
30 3-hydroxypropionat zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung

- kein über Stickstoff und Sauerstoff hinausgehendes, von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenes, Heteroatom aufweist,
35
- kein Stickstoffatom aufweist, an das ein oder mehr als ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist,
- höchstens ein Sauerstoffatom aufweist, an das ein Wasserstoffatom kovalent ge-
40 bunden ist,

- kein Sauerstoffatom enthält, das mit einem der drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatome (zu denen das wenigstens eine (jeweilige) tertiäre Stickstoffatom eine kovalente Bindung aufweist) eine kovalente Doppelbindung aufweist,
- 5 - weder einen Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffs noch einen Rest eines substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs aufweist,
- einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt, und
- 10 - einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 70^\circ\text{C}$ beträgt.

Verfahren zur Herstellung von Poly-3-hydroxypropionat, wie es für das erfindungsgemäße
15 Verfahren eingesetzt werden kann (es sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignet), sind im Stand der Technik bekannt (insbesondere in dem gesamten in der vorliegenden Schrift im Folgenden ausgeführten Stand der Technik).

Beispielsweise kann (für die (für alle) erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes) Poly-3-
20 hydroxypropionat durch dehydratisierende Polykondensation von 3-Hydroxypropionsäure erhalten werden (vgl. z.B. Chinesische Zeitschrift für synthetische Chemie, Vol. 15 (2007), No. 4, Seite 452-453). Typische relative (d.h., auf das Gewicht von atomarem Wasserstoff bezogene) gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w von auf diese Weise erhältlichem Poly-3-hydroxypropionat können z.B. 1000 bis 20000 (aber auch weniger oder mehr) betra-
25 gen.

Die zugehörige Polydispersität Q (das Verhältnis von gewichtsmittlerem relativem Molekulargewicht M_w zu zahlenmittlerem relativem Molekulargewicht M_n ($Q = M_w/M_n$)) liegt im Allgemeinen bei Werten $\leq 2,5$, häufig bei Werten ≤ 2 . Es können aber auch Polydispersitäten $Q \leq 1,5$ erhalten werden.

30 Aus der US 2,568,636, aus der US 2,361,036 und aus der US 3,002,017 A ist bekannt, den (einen für die erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten) Polyester der β -Hydroxypropionsäure ausgehend von β -Propiolacton durch Ringöffnungspolymerisation herzustellen. Entsprechende Ringöffnungspolymerisationen offenbaren auch die WO 2011/163309
35 A2 und die EP 688806 B1. Gemäß letzterer kann das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w von auf diese Weise erhältlichem (für alle erfindungsgemäßen Verfahren geeignetem) Poly-3-hydroxypropionat z.B. 5000 bis 2000000, oder 20000 bis 500000, oder 30000 bis 400000 betragen. Oberhalb von 100000 liegende relative gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w werden für die in der EP 688806 B1 ins Auge gefasste Verwendung
40 des Poly-3-hydroxypropionats als typisch erachtet. Die zugehörigen Polydispersitäten Q liegen in der Regel ebenfalls bei Werten $\leq 2,5$.

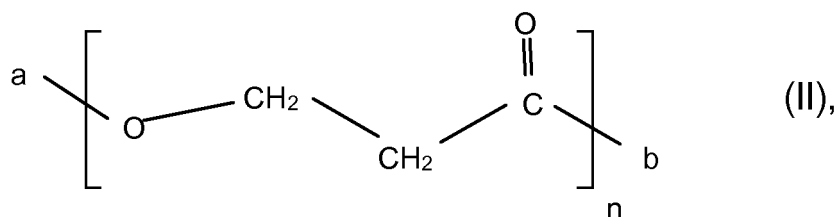
Aus der Dissertation „Multi-Site Catalysis – Novel Strategies to Biodegradable Polyesters from Epoxides/CO und Macrocyclic Complexes as Enzyme Models“ von Markus Allmendinger, Universität Ulm (2003), ist bekannt, dass durch carbonylierende Umsetzung von in einem nicht protischen Lösungsmittel gelöstem Ethylenoxid mit Kohlenmonoxid bei erhöhtem Druck, erhöhter Temperatur und in Anwesenheit einer wenigstens eine Kobaltquelle umfassenden Katalysatorsystems unmittelbar (d.h., ohne dass das Propiolacton (Oxetan-2-on) als intramolekularer cyclischer Ester der β -Hydroxypropionsäure (= 3-Hydroxypropionsäure) als Zwischenprodukt gebildet wird) ein Poly-3-hydroxypropionat enthaltendes Produktgemisch erhältlich ist, aus welchem das Poly-3-hydroxypropionat durch Ausfällen (z.B. durch Absenken der Temperatur und/oder Zugabe einer Fällflüssigkeit) und nachfolgende Anwendung einer oder mehrerer mechanischer Trennoperationen wie z.B. Filtration und/oder Zentrifugation abgetrennt werden kann.

Im J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, Seiten 5646 – 5647, in der DE 10137046 A1, in der WO 03/011941 A2 und in J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424-5426 wird dieser Sachverhalt bestätigt.

Typische relative gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w von im Rahmen vorgenannter Carbonylierungen von Ethylenoxid erhältlicher (für alle erfindungsgemäßen Verfahren geeignete) Poly-3-hydroxypropionate können z.B. 1000 bis 20000 oder bis 15000, vielfach 2000 bis 12000, und häufig 3000 bis 10000 oder 4000 bis 10000 betragen. Grundsätzlich sind aber auch höhere und niedrigere relative gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w nach dieser Verfahrensweise erhältlich. Die zugehörige Polydispersität Q liegt im Allgemeinen bei Werten $\leq 2,5$, häufig bei Werten ≤ 2 . In vielen Fällen beträgt Q 1,5 bis 1,8. Es können aber auch Polydispersitäten Q unterhalb von 1,5 oder unterhalb von 1,4 eingestellt werden (vgl. DE 10137046 A1).

Bei den bisher beschriebenen Herstellverfahren des Standes der Technik wird im Wesentlichen ein Poly-3-hydroxypropionat-Homopolymer (Homopolyester) erhalten.

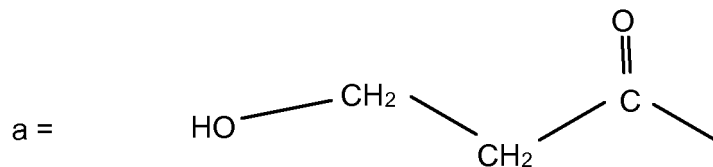
D.h., ein individuelles Makromolekül des jeweiligen Poly-3-hydroxypropionats besteht im Wesentlichen ausschließlich aus einem Strukturabschnitt der allgemeinen Formel (I) und bildet einen Polyester der allgemeinen Struktur II



mit $n \geq 6$ und a, b eine den Polyester begrenzende Kopfgruppe (a) und eine den Polyester begrenzende Endgruppe (b).

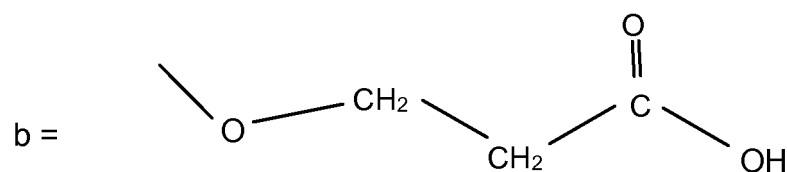
Die Beschaffenheit der jeweiligen Kopfgruppe/Endgruppe hängt vom jeweils verwendeten Herstellverfahren sowie von den jeweils angewendeten Herstellbedingungen ab.

Beispielsweise kann



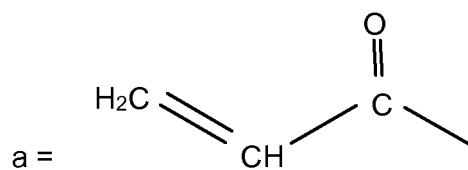
10

und



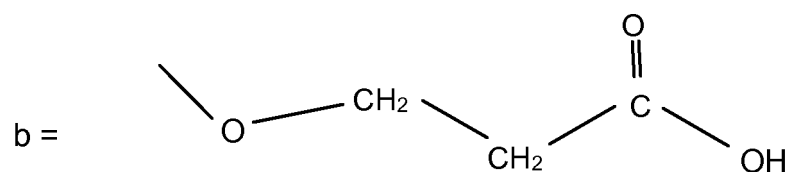
15 sein.

Alternativ kann



20

und



25 sein. Normalerweise ist das relative Molekulargewicht einer Kopfgruppe/einer Endgruppe ≤ 150 , meist ≤ 120 , und in der Regel ≤ 100 .

Gemäß den bisherigen Ausführungen kann n in Polyestern der allgemeinen Struktur II (und damit auch in erfindungsgemäß relevanten Strukturabschnitten der allgemeinen Formel I) z.B. ≥ 6 und ≤ 30000 , oder ≥ 8 und ≤ 25000 , oder ≥ 10 und ≤ 20000 , oder ≥ 15 und ≤ 15000 , oder ≥ 20 und ≤ 10000 , oder ≥ 25 und ≤ 8000 , oder ≥ 30 und ≤ 5000 , oder
5 ≥ 40 und ≤ 2500 , oder ≥ 50 und ≤ 1500 , oder ≥ 60 und ≤ 1000 , oder ≥ 60 und ≤ 750 , oder ≥ 60 und ≤ 500 , oder ≥ 60 und ≤ 300 , oder ≥ 60 und ≤ 175 , oder ≥ 60 und ≤ 150 , oder ≥ 60 und ≤ 125 , oder ≥ 60 und ≤ 100 betragen.

Grundsätzlich kommt für das erfindungsgemäße Verfahren (für alle erfindungsgemäßen
10 Verfahren) aber auch ein Poly-3-hydroxypropionat-Copolymer in Betracht (Copolyester). Ein solches enthält neben Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) auch davon verschiedene Strukturabschnitte. Beispielsweise sind derartige Poly-3-hydroxypropionat-Copolymere durch das in der EP 688806 B1 beschriebene Verfahren der ringöffnenden Polymerisation von cyclischen Estern und/oder cyclischen Ethern möglich, wenn der mo-
15 lare Anteil des β -Propiolactons am zu polymerisierenden Gemisch aus cyclischen Estern und cyclischen Ethern lediglich ≥ 80 mol-%, oder lediglich 85 mol-%, oder lediglich ≥ 90 mol-%, oder lediglich ≥ 95 mol-%, oder lediglich ≥ 98 mol-%, oder lediglich ≥ 99 mol-% beträgt. Als von β -Propiolacton verschiedene cyclische Ester kommen dabei z.B. β -Butyrolacton, Pivalacton, δ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton in Betracht. Als von
20 β -Propiolacton verschiedene cyclische Ether kommen z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid in Betracht.

Gemäß der Lehre der WO 2011/100608 A1 kann (für alle erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes) Poly-3-hydroxypropionat sowohl als Homopolymer als auch als Copolymer
25 aber auch auf biotechnologischem Weg in gentechnisch modifizierten biologischen Organismen (z.B. aus Zuckern oder aus zu diesen alternativen „nachwachsenden“ Kohlenstoffquellen) hergestellt werden. Als solche biologischen Organismen kommen beispielsweise Bakterien, Algen, Hefen, Pilze oder Pflanzen in Betracht.

30 Das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht von biotechnologisch erzeugtem Poly-3-hydroxypropionat kann bis 100000, oder bis zu 200000 und mehr betragen.

Normalerweise wird das vorgenannte relative gewichtsmittlere Molekulargewicht ≥ 1000 bzw. ≥ 5000 betragen.

35 Der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) an solchem „biotechnologisch“ erhältlichem Poly-3-hydroxypropionat kann dabei z.B. ≥ 40 Gew.-%, oder ≥ 50 Gew.-%, oder ≥ 60 Gew.-%, oder ≥ 70 Gew.-%, oder ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-%, oder ≥ 97 Gew.-%, oder ≥ 98 Gew.-%, oder ≥ 99 Gew.-% betragen.

40 Zum Zweck seiner (erfindungsgemäßen) katalysierten Thermolyse kann ein biotechnologisch erzeugtes Poly-3-hydroxypropionat sowohl im es erzeugenden biologischen Orga-

nismus (in der Gesamtmenge der es erzeugenden biologischen Organismen = Gesamtmenge der Bioorganismen = in der „Biomasse“) verbleiben, als auch aus selbigem vorab extrahiert werden (vgl. WO 2011/100608 A1).

- 5 Verbleibt das Poly-3-hydroxypropionat während seiner (erfindungsgemäßen) katalysierten Thermolyse in der Biomasse, ist es anwendungstechnisch zweckmäßig, letztere vorab der einsetzenden Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats weitgehend zu trocknen (anwendungstechnisch vorteilhaft wird diesbezüglich ein Verfahren der Vakuumtrocknung und/oder der Gefriertrocknung angewendet). Grundsätzlich kann eine solche Trocknung
- 10 der Biomasse aber auch erst im Rahmen der für die Thermolyse erforderlichen Temperaturerhöhung erfolgen (bevor die Temperatur erreicht ist, bei der die Spaltung einsetzt; dies gilt in völliger Entsprechung und generell für jedwedes bei seiner Herstellung feucht anfallendes, erfindungsgemäß zu spaltendes Poly-3-hydroxypropionat).
- 15 Handelt es sich bei der Biomasse z.B. um Bakterien, kann es erforderlich sein, selbige vorab der relevanten Thermolyse (hinsichtlich ihres biologischen Verhaltens) zu deaktivieren (zu pasteurisieren bzw. zu sterilisieren). Dies kann z.B. durch Erhitzen unter Druck und unter der optionalen Verwendung von heißem Wasserdampf, d.h., durch „Autoklavieren“ bzw. „Sterilisieren“, erfolgen. Selbstverständlich kann die Deaktivierung auch mit tro-
- 20 ckener Hitze („Heißluftsterilisation“) erfolgen. Alternativ kann die Deaktivierung auch durch Bestrahlen oder durch chemische Verfahren vorgenommen werden.

- Wird eine (erfindungsgemäß) katalysierte Thermolyse von biotechnologisch erzeugtem Poly-3-hydroxypropionat noch in der Biomasse befindlich vorgenommen, ist es vorteilhaft,
- 25 vorab der Thermolyse die Zellwände derjenigen Zellen zu zerstören (z.B. die Zellwände der Bakterien), in denen es synthetisiert wurde und/oder in denen es bevorratet wird. Eine solche Zerstörung kann beispielsweise mechanisch durch Einwirkung entsprechender Kräfte erfolgen. Beispielsweise kann die Biomasse in einem Mixer mit rotierenden Messern (z.B. ein Ultra-Turax) homogenisiert werden. Alternativ können die biologischen Or-
- 30 ganismen (insbesondere im Fall von Mikroorganismen) in einfacher Weise auch zerrieben werden (z.B. im Mörser mit Sand oder Al_2O_3 , oder mit einem Pistill, oder in einer Glasperlenmühle). Bei Einwirkung von Schallwellen (z.B. Ultraschall) werden die Zellen durch ständiges Aneinanderstoßen zerstört (Kavitationskräfte). Eine besonders bevorzugte mechanische Methode zur Zerstörung von Zellwänden ist die Stickstoff-Dekompressions-
- 35 methode. Dabei wird in den Zellen entsprechend dem Henry'schen Gesetz Stickstoff bei erhöhten Gasdrücken angereichert. Eine anschließende schlagartige Druckentlastung kann anschließend das Platzen der Zellwände bewirken.

- Nicht mechanische Zerstörungsverfahren werden vorzugsweise bei Zellwänden ange-
- 40 wendet, die sich nicht in einfacher Weise mechanisch aufbrechen lassen (z.B. bei Hefezellen). Durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen werden die Zellwände durch Scherkräfte zerstört. Durch chemische (z.B. mit Toluol) und/oder enzymatische Lyse kann die

Zellmembran bzw. Zellwand zerstört werden. Ferner kann durch Behandlung mit hypotonischen Pufferlösungen die Lyse von Zellen herbeigeführt werden.

5 Als Grundanforderung sollte eine erfindungsgemäß als Spaltkatalysator zu verwendende Wirksubstanz eine möglichst hohe massenspezifische katalytische Wirkung aufweisen. D.h., eine möglichst geringe Einsatzmenge der Wirksubstanz sollte ausreichend sein, um die gewünschte katalytische Wirkung zu entfalten.

10 Eigene Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, dass dies im Fall von Aminen als molekularen organischen Wirkverbindungen dann gegeben ist, wenn es sich um ein tertiäres Amin im erfindungsgemäßen Sinn handelt. D.h., um eine molekulare organische Wirkverbindung, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom, das zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindung eine kovalente Bindung aufweist, ohne dass an eines dieser Kohlenstoffatome ein Sauerstoffatom
15 über eine kovalente Doppelbindung gebunden ist, enthält.

Dies ist unter anderem vermutlich darauf zurückzuführen, dass primäre und sekundäre Amine mit Estergruppen, wie sie in erfindungsgemäß zu spaltendem Poly-3-hydroxypropionat enthalten sind, zu Amiden reagieren können. Das in der Amidgruppe derselben
20 enthaltene Stickstoffatom ist jedoch mit einem Kohlenstoffatom kovalent verbunden, das zu einem Sauerstoffatom eine kovalente Doppelbindung aufweist. Dessen elektronenanziehende Wirkung ist aber für eine Verwendbarkeit als effiziente molekulare organische Wirkverbindung im Sinne der vorliegenden Anmeldung prohibitiv.

25 Im Sinne einer möglichst hohen massenspezifischen katalytischen Spaltwirkung weist eine erfindungsgemäß als Spaltkatalysator zu verwendende molekulare organische Wirkverbindung erfindungsgemäß vorteilhaft mehr als ein tertiäres Stickstoffatom, das jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindung eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweist, dass keines dieser
30 Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, auf. Erfindungsgemäß günstig enthält eine als Spaltkatalysator zu verwendende molekulare organische Wirkverbindung wenigstens zwei oder wenigstens drei derartige tertiäre Stickstoffatome.

35 Ganz besonders bevorzugt enthält die relevante molekulare organische Wirkverbindung nur Stickstoffatome, die tertiäre Stickstoffatome der vorstehend ausgeführten Art sind.

Die Beschränkung auf Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als mögliche atomare Bestandteile einer erfindungsgemäß als Spaltkatalysator geeigneten molekularen
40 organischen Wirkverbindung gewährleistet, dass selbige gegebenenfalls mit im Rahmen der relevanten Thermolyse verbleibenden Rückständen vollständig verbrannt werden

kann, ohne dass eine Entstehung besonders problematischer Verbrennungsgase zu befürchten ist.

- 5 Darüber hinaus limitiert vorstehende Beschränkung auch im Rahmen der relevanten Thermolyse unerwünschte Nebenreaktionen in natürlicher Weise und begünstigt gleichzeitig eine ökonomisch vorteilhafte Verfügbarkeit der molekularen organischen Wirkverbindung.

- 10 Erfindungsgemäß vorteilhaft weist eine als Spaltkatalysator geeignete erfindungsgemäße molekulare organische Wirkverbindung kein Sauerstoffatom auf, an das ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist. Auf diese Weise wird einer möglichen unerwünschten Veresterung von im Rahmen der Thermolyse gebildeter Acrylsäure entgegengewirkt.

- 15 Der Ausschluß von Resten eines aromatischen bzw. eines substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs gewährleistet, dass erfindungsgemäß als Spaltkatalysatoren zu verwendende molekulare organische Wirkverbindungen im Vergleich zu Wirkverbindungen wie z.B. N,N-Dimethylanilin, toxikologisch vergleichsweise unbedenklich sind. Dies vor allem mit Blick auf eine Folgeverwendung der im Rahmen einer erfindungsgemäßen Thermolyse erzeugten Acrylsäure zur Herstellung von Polymerisaten, die im Hygienebereich Anwendung finden.

- 25 Der Begriff „aromatischer Kohlenwasserstoff“ soll dabei sowohl einfach zyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol) als auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (sie weisen wenigstens zwei miteinander verbundene aromatische Ringsysteme auf (z.B. Naphthalin oder Biphenyl) umfassen. Substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe leiten sich dadurch von aromatischen Kohlenwasserstoffen ab, dass wenigstens ein Wasserstoffatom durch einen Substituenten (= ein von Wasserstoff verschiedenes Atom oder eine von einem Wasserstoffatom verschiedene (Atom)Gruppe = Gruppe von chemisch miteinander verbundenen Atomen) ersetzt ist (Beispiele für derartige substituierte
- 30 aromatische Kohlenwasserstoffe sind z.B. Phenylchlorid (ein Wasserstoffatom des Benzols ist durch ein Chloratom ersetzt) oder Toluol (ein Wasserstoffatom des Benzols ist durch die Methylgruppe ersetzt).

- 35 Der Begriff „Rest“ bringt zum Ausdruck, dass in ihm, im Unterschied zum aromatischen Kohlenwasserstoff oder zum substituierten aromatischen Kohlenwasserstoff, eine kovalente Einfachbindung unbesetzt (frei) ist, die sowohl an einem aromatischen Ring als auch an einem Substituenten lokalisiert sein kann (z.B. $-\text{C}_6\text{H}_5=$ Phenylrest, oder $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5=$ Benzylrest, oder $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}=\text{O})-$ = Benzoylrest).

- 40 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt weist die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung überhaupt kein aromatisches Ringsystem, d.h., auch keinen heteroarom-

matischen Ring (dieser umfasst wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom im aromatischen Ring), auf.

Die untere Siedepunktgrenze der erfindungsgemäß als Spaltkatalysator geeigneten molekularen organischen Wirkverbindungen (dieser Siedepunkt ist bei Normaldruck $\geq 150^{\circ}\text{C}$, besser $\geq 160^{\circ}\text{C}$ oder $\geq 170^{\circ}\text{C}$, vorteilhaft $\geq 180^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\geq 185^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 190^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\geq 195^{\circ}\text{C}$) gewährleistet, dass die erfindungsgemäßen molekularen organischen Wirkverbindungen im Rahmen der durch sie katalysierten Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats normalerweise nicht in notwendiger Weise mit der bei der Spaltung gebildeten Acrylsäure aus dem Spaltgemisch ausge-
tragen werden müssen, sondern in der Regel im Spaltgemisch verbleiben können (letzteres kann durch eine im Rücklauf betriebene, einem Spaltreaktor aufgesetzte, Rektifikationskolonne unterstützt werden). Durch sukzessives Ergänzen von frischem zu spaltendem Poly-3-hydroxypropionat ins Spaltgemisch hinein, kann in diesem Fall von der Wirkung ein und desselben Spaltkatalysatorzusatzes mehrfach (wiederholt) Gebrauch gemacht werden.

Die obere Siedepunktgrenze der erfindungsgemäß als Spaltkatalysator geeigneten molekularen organischen Wirkverbindung (dieser Siedepunkt ist bei Normaldruck $\leq 350^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 345^{\circ}\text{C}$, besser $\leq 340^{\circ}\text{C}$, vorteilhaft $\leq 335^{\circ}\text{C}$, besonders vorteilhaft $\leq 330^{\circ}\text{C}$ oder $\leq 325^{\circ}\text{C}$, ganz besonders vorteilhaft $\leq 320^{\circ}\text{C}$ oder $\leq 315^{\circ}\text{C}$, noch besser $\leq 310^{\circ}\text{C}$ sowie am besten $\leq 300^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 290^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 280^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 270^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 260^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 250^{\circ}\text{C}$ bzw. $\leq 240^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 230^{\circ}\text{C}$, oder $\leq 220^{\circ}\text{C}$) eröffnet die Möglichkeit, nach beendeter katalysierter thermischer Spaltung (katalysierter Thermolyse) die als Spaltkatalysator erfindungsgemäß verwendete wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung aus bei der relevanten Thermolyse in der Regel verbleibenden Rückständen (z.B. aus verbleibender Biomasse) nachträglich, z.B. destillativ und/oder rektifikativ, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, abzutrennen und so als Wertprodukt für ein erfindungsgemäßes Verfahren wiederverwertbar zu erhalten.

Der im Vergleich zum Siedepunkt erfindungsgemäß geforderte, bei vergleichsweise tiefen Temperaturen liegende, Schmelzpunkt von erfindungsgemäß als Spaltkatalysatoren zu verwendenden molekularen organischen Wirkverbindungen (dieser Schmelzpunkt ist bei Normaldruck $\leq 70^{\circ}\text{C}$, vorteilhaft $\leq 60^{\circ}\text{C}$, besonders vorteilhaft $\leq 50^{\circ}\text{C}$, besser $\leq 40^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 30^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 20^{\circ}\text{C}$ oder $\leq 10^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $\leq 0^{\circ}\text{C}$ oder $\leq -10^{\circ}\text{C}$, und am Besten $\leq -15^{\circ}\text{C}$) ist insofern vorteilhaft, als er gewährleistet, dass die als Spaltkatalysator erfindungsgemäß zu verwendende molekulare Wirkverbindung normalerweise bei einer tieferen Temperatur als das zu spaltende Poly-3-hydroxypropionat selbst schmilzt und dadurch gegenüber dem zu spaltenden Poly-3-hydroxypropionat gegebenenfalls als Lösungsmittel oder als Dispergiermittel fungieren kann. Im Extremfall kann die erfindungsgemäß katalysierte thermische Spaltung (die erfindungsgemäß katalysierte Thermolyse) des Poly-3-hydroxypropionats so aus dessen Lösung,

oder aus dessen Suspension, oder aus dessen Emulsion im Spaltkatalysator heraus erfolgen. Durch eine Anwendung eines Gemischs verschiedener erfindungsgemäß als Spaltkatalysatoren geeigneter molekularer organischer Wirkverbindungen kann eine im vorstehenden Zusammenhang vorteilhafte Schmelzpunktniedrigung bewirkt werden.

5

Im Übrigen bedingt ein vergleichsweise tief liegender Schmelzpunkt einer erfindungsgemäß als Spaltkatalysator geeigneten molekularen organischen Wirkverbindung in der Regel eine vergleichsweise geringe dynamische Viskosität ihrer Schmelze und dies nicht nur unter den Bedingungen der Thermolyse sondern auch unter üblichen Bedingungen vorab der Thermolyse. Letzteres ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das thermolytisch zu spaltende Poly-3-hydroxypropionat selbst einen vergleichsweise hoch liegenden Schmelzpunkt (z.B. $> 200^{\circ}\text{C}$, oder $> 250^{\circ}\text{C}$) aufweist. In diesen Fällen kann die erfindungsgemäß katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats auch aus dessen fester Substanz heraus erfolgen. Kann das Poly-3-hydroxypropionat in einem solchen Fall vorab der Thermolyse mit einem vergleichsweise leicht flüssigen Spaltkatalysator z.B. gleichmäßig besprüht werden, so ist dies für einen nachfolgend vergleichsweise homogenen Ablauf der Thermolyse normalerweise förderlich. Alternativ kann festes Poly-3-hydroxypropionat zu Spaltzwecken mit einem leicht flüssigen Spaltkatalysator auf vergleichsweise einfache Art und Weise getränkt, oder in diesem suspendiert werden.

20

Des Weiteren kann ein leichtflüssiger Spaltkatalysator auch dadurch in einfacher Weise auf festes zu spaltendes Poly-3-hydroxypropionat aufgebracht werden, dass der Spaltkatalysator aus seiner flüssigen Substanz heraus mit einem Trägergas gestrippt, und das mit dem Spaltkatalysator beladene Trägergas nachfolgend durch das feste zu spaltende Poly-3-hydroxypropionat hindurchgeführt wird, um den Spaltkatalysator auf der Oberfläche von selbigem wieder abzustreifen.

25

Vorstehende Zusammenhänge sind in völliger Entsprechung insbesondere auch dann von Vorteil, wenn die Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats beispielsweise aus fester Biomasse heraus vorgenommen wird.

30

Eine gute Benetzung von festem Poly-3-hydroxypropionat und ein vergleichsweise hoch liegender Flammpunkt sind weitere Vorteile, die erfindungsgemäß als Spaltkatalysatoren einzusetzende molekulare organische Wirkverbindungen normalerweise aufweisen.

35

Erfindungsgemäß als Spaltkatalysatoren geeignete molekulare organische Wirkverbindungen, die das ausgeführte Eigenschaftsprofil in sich vorteilhaft vereinen können, sind in der Regel dadurch gekennzeichnet, dass ihr Molgewicht $M \geq 100 \text{ g/mol}$ und $\leq 300 \text{ g/mol}$, mit Vorteil $\geq 120 \text{ g/mol}$ und $\leq 280 \text{ g/mol}$, vorzugsweise $\geq 140 \text{ g/mol}$ und $\leq 260 \text{ g/mol}$, und besonders bevorzugt $\geq 150 \text{ g/mol}$ und $\leq 250 \text{ g/mol}$ beträgt.

40

Für das erfindungsgemäße Verfahren (für alle in der vorliegenden Schrift aufgeführten Thermolyseverfahren, und dies an allen in der vorliegenden Schrift aufgeführten, zu Acrylsäure thermolytisch spaltbaren, Poly-3-hydroxypropionaten) als Spaltkatalysatoren besonders geeignete erfindungsgemäße molekulare organische Wirkverbindungen sind als
5 beispielhafte Auflistung das Pentamethyldiethylentriamin (M= 173,30 g/mol; Sdp.= 199°C; Smp. < -20°C; zu beziehen als Lupragen® N301 von der BASF SE), das N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin (M= 172,31 g/mol; Sdp.= 212°C, Smp.= -46°C; zu beziehen als Lupragen® N500 von der BASF SE), der Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether (M= 160,3 g/mol; Sdp.= 189°C, Smp.= 60°C; zu beziehen als Lupragen® N205 von der BASF SE),
10 der 2,2'-Dimorpholinodiethylether (M= 244,33 g/mol, Sdp.= 309°C; Smp.= -28°C; zu beziehen als Lupragen® N106 von der BASF SE), das N,N'-Diethylethanolamin (M= 117,19 g/mol; Sdp.= 161°C; Smp.= -70°C), das N,N-Dimethylcyclohexylamin (M= 127,23 g/mol; Sdp.= 159°C; Smp.= -60°C; zu beziehen als Lupragen® N100 von der BASF SE), das N-Methylimidazol (M= 82,12 g/mol; Sdp.= 198°C; Smp.= -2°C; zu beziehen als Lupra-
15 gen® NMI von der BASF SE) und das 1,2-Dimethylimidazol (M= 96,13 g/mol; Sdp.= 204°C; Smp.= 38°C).

Unter den vorstehend als erfindungsgemäß besonders geeignete Spaltkatalysatoren beispielhaft aufgeführten molekularen organischen Wirkverbindungen ist das Pentamethyldiethylentriamin nochmals bevorzugt (insbesondere für alle in der vorliegenden Schrift
20 aufgeführten Thermolyseverfahren, und dies an allen in der vorliegenden Schrift aufgeführten, zu Acrylsäure thermolytisch spaltbaren, Poly-3-hydroxypropionaten), da es in besonders vorteilhafter Weise die gewünschten Eigenschaften eines erfindungsgemäß günstigen Spaltkatalysators in sich vereint.

25 Bezogen auf das Gewicht der Masse des (eines) erfindungsgemäß zu Acrylsäure zu spaltenden Poly-3-hydroxypropionats beträgt das Gewicht der Masse der wenigstens einen erfindungsgemäßen katalytisch wirksamen molekularen Wirkverbindung beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel 0,01 bis 15 Gew.-%, oder 0,05 bis 10 Gew.-%, oft 0,1
30 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, oder 1,5 bis 3,5 Gew.-%.

In natürlicher Weise kann die Einsatzmenge an Spaltkatalysator (an der wenigstens einen katalytisch wirksamen molekularen organischen Wirkverbindung) beim erfindungsgemäßen Verfahren auch oberhalb der vorstehend genannten Werte liegen. Dies insbesondere
35 dann, wenn der Spaltkatalysator gleichzeitig auch als Lösungsmittel bzw. (oder) als Dispergiermittel für das zu spaltende Poly-3-hydroxypropionat fungiert. Vor allem in diesen Fällen können sich die in entsprechender Weise wie vorstehend bezogenen Einsatzmengen an Spaltkatalysator leicht auf bis zu 50 Gew.-%, oder bis zu 100 Gew.-%, oder bis zu 150 Gew.-%, oder bis zu 200 Gew.-%, oder bis zu 250 Gew.-%, oder bis zu 300 Gew.-%,
40 oder bis zu 500 Gew.-% und mehr belaufen.

Das Vorstehende trifft auch dann leicht zu, wenn das erfindungsgemäße Verfahren der Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat an noch in Biomasse befindlichem Poly-3-hydroxypropionat durchgeführt wird, welche zu diesem Zweck anwendungstechnisch vorteilhaft in der wenigstens einen erfindungsgemäß als Spaltkatalysator zu verwendenden molekularen organischen Wirkverbindung (auf)geschlämmt werden kann.

Je nach Schmelzpunkt und Löslichkeit des Poly-3-hydroxypropionats kann das erfindungsgemäße Verfahren seiner katalysierten thermischen Spaltung (seiner katalysierten Thermolyse) unter Bildung von Acrylsäure aus seiner festen Substanz, oder aus seiner Schmelze, oder aus seiner Lösung in einem Lösungsmittel (z.B. eine organische Flüssigkeit), oder aus seiner Suspension in einer (z.B. organischen) Flüssigkeit (in einem Dispergiermittel), oder aus seiner Emulsion in einer (z.B. organischen) Flüssigkeit (in einem Dispergiermittel), oder aus seiner das Poly-3-hydroxypropionat enthaltenden Biomasse, die wahlweise in einer (z.B. organischen) Flüssigkeit aufgeschlämmt sein kann (in einem Schlämnmittel), heraus erfolgen.

Der Siedepunkt (bezogen auf Normaldruck) eines solchen Lösungsmittels, Dispergiermittels oder Schlämnmittels liegt dabei anwendungstechnisch vorteilhaft deutlich (z.B. wenigstens 20°C, besser wenigstens 40°C, noch besser wenigstens 50°C oder wenigstens 60°C, vorzugsweise wenigstens 80°C und besonders bevorzugt wenigstens 100°C) oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure (= 141°C).

Als solche (z.B. organischen) Lösungsmittel, oder Dispergiermittel, oder Schlämnmittel kommen z.B. ionische Flüssigkeiten, oligomere (vor allem Di- bis Hexamere) Michael-Addukte (Additionsprodukte) der Acrylsäure an sich selbst und an die dabei entstehenden Additionsprodukte (wie sie im Rahmen einer konventionellen Herstellung von Acrylsäure üblicherweise entstehen (insbesondere z.B. als Sumpfprodukte bei Rektifikationen von Acrylsäuren oder als Rückstände bei der Lagerung von Acrylsäure)), oder molekulare organische Flüssigkeiten wie Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dialkylformamid, längerkettige paraffinische Kohlenwasserstoffe, längerkettige Alkanole, γ -Butyrolacton, Ethylencarbonat, Diphenylether, Diglyme (= Diethylenglykoldimethylether), Triglyme (= Triethylenglykoldimethylether), Tetraglyme (= Tetraethylenglykoldimethylether), Biphenyl, Trikresylphosphat, Dimethylphthalat und/oder Diethylphthalat in Betracht, unter denen die nicht aromatischen Flüssigkeiten erfindungsgemäß bevorzugt sind.

Der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an einem solchen auch Lösungsmittel, oder Dispergiermittel, oder Schlämnmittel enthaltenden Spaltgemisch kann, bezogen auf das Gewicht der Gesamtmasse des Spaltgemischs, weniger als 95 Gew.-%, oder weniger als 90 Gew.-%, oder weniger als 80 Gew.-%, oder weniger als 70 Gew.-%, oder weniger als 60 Gew.-%, oder weniger als 50 Gew.-%, oder weniger als 40 Gew.-%, oder weniger als 30 Gew.-%, oder weniger als 20 Gew.-%, oder weniger als 10 Gew.-% betragen. In der Regel liegt dieser Gewichtsanteil jedoch bei ≥ 5 Gew.-%.

Der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an trockener Biomasse kann entsprechende Werte aufweisen. In günstigen Fällen liegt er jedoch bei Werten ≥ 95 Gew.-% (vgl. z.B. WO 2011/100608).

- 5 Unabhängig davon, ob das Poly-3-hydroxypropionat im Spaltgemisch in Form seiner Schmelze, oder in einem Lösungsmittel gelöst, oder in einem Dispergiermittel als Suspension oder als Emulsion dispers verteilt (d.h., suspendiert oder emulgiert), oder als Bestandteil von Biomasse in einem Schlämnmittel aufgeschlämmt vorliegt, liegt die als Spaltkatalysator zugesetzte wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung im
- 10 Spaltgemisch vorzugsweise gelöst vor (in der Schmelze, im Lösungsmittel, im Dispergiermittel, oder im Schlämnmittel).

In der Regel mindert ein Beisein von Lösungsmittel, oder Dispergiermittel, oder Schlämnmittel unter ansonsten gleichen Bedingungen jedoch die Spaltrate.

15

Die Lage des (auf Normaldruck bezogenen) Schmelzpunktes von Poly-3-hydroxypropionat hängt insbesondere von dessen relativem gewichtsmittleren Molekulargewicht und seiner Polydispersität Q ab.

- 20 Bei Werten des gewichtsmittleren relativen Molekulargewichts M_w von Poly-3-hydroxypropionat im Bereich von 1000 bis 20000, liegt der zugehörige auf Normaldruck bezogene Schmelzpunkt (bei üblichen Polydispersitäten) normalerweise bei Werten $\leq 150^\circ\text{C}$, meist $\leq 100^\circ\text{C}$.

- 25 Selbst bei Werten für M_w von bis zu 100000, bzw. bis zu 150000 liegt der auf Normaldruck bezogene Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats (bei üblichen Polydispersitäten) noch bei Werten $\leq 200^\circ\text{C}$.

- In diesen vorgenannten Fällen wird das erfindungsgemäße Thermolyseverfahren daher in
- 30 der Regel mit Vorteil aus der Schmelze des Poly-3-hydroxypropionats heraus ausgeführt. Dabei ist es vorteilhaft, dass sich die erfindungsgemäß als Spaltkatalysator zuzusetzende (mitzuverwendende) wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung bzw. deren Schmelze unter den Bedingungen des Spaltverfahrens (Arbeitsdruck, Spalttemperatur) mit seiner jeweils erforderlichen katalytisch wirksamen zuzusetzenden Menge in der
- 35 Schmelze vollständig löst bzw. sich mit der Schmelze des thermisch zu spaltenden Poly-3-hydroxypropionats vollständig homogen vermischt.

- Ansonsten kann das erfindungsgemäße Verfahren der katalysierten Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat wie bei den bekannten Spaltverfahren des Standes der Technik (z.B.
- 40 dem in der vorliegenden Schrift gewürdigten Stand der Technik) beschrieben durchgeführt (ausgeführt) werden.

- D.h., in typischer Weise anzuwendende Spalttemperaturen (Temperaturen, bei denen die Thermolyse durchgeführt wird, die das Poly-3-hydroxypropionat bzw. dessen Schmelze, Lösung, Suspension, Emulsion, die es enthaltende Biomasse oder die Schlämme der es enthaltenden Biomasse bei der Thermolyse aufweist) können sich im Bereich von 50 bis 400 °C, oder im Bereich von 75 °C bis 350 °C, oder im Bereich von 100 bis 300 °C bewegen. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden die angewendeten Spalttemperaturen (die Thermolysetemperaturen, die Temperaturen, bei denen die Thermolyse durchgeführt wird) 150 bis 220 °C und besonders bevorzugt 160 bis 200 °C betragen.
- 10 Ebenso kann der Arbeitsdruck während der erfindungsgemäßen Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats (in der Gasatmosphäre) sowohl bei Normaldruck ($= 1,0133 \cdot 10^5$ Pa) als auch oberhalb oder unterhalb von Normaldruck liegen. D.h., der Arbeitsdruck kann z.B. 10^2 bis 10^7 Pa, oder 10^3 bis 10^6 Pa, oder $2 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^5$ Pa, oder $5 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^5$ Pa betragen.
- 15 Liegt der Arbeitsdruck unterhalb vom Normaldruck (z.B. bei Drücken bis zu 10^2 Pa und weniger) folgt die bei der Spaltung gebildete Acrylsäure dem vorliegenden Druckgefälle und wird auf diese Weise dem flüssigen Spaltgemisch kontinuierlich entzogen.
- 20 Liegt der Arbeitsdruck bei oder oberhalb vom Normaldruck (z.B. bei Drücken bis zu 10^7 Pa und mehr) kann die bei der Spaltung gebildete Acrylsäure anwendungstechnisch zweckmäßig mit Hilfe eines Strippgases (z.B. molekularer Stickstoff, Edelgas, Kohlendioxid, Luft, Magerluft (bevorzugt; an molekularem Sauerstoff abgereicherte Luft (in der Regel < 6 Vol.-% O_2))) kontinuierlich aus dem z.B. flüssigen Spaltgemisch (das z.B. auch
- 25 die alleinige Schmelze des Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) sein kann) herausgestrippt werden.
- Die Maßnahme des Strippens kann aber auch vorteilhaft im Rahmen einer Spaltung bei vermindertem Druck mitangewendet werden.
- 30 Selbstverständlich kann die bei der Spaltung gebildete Acrylsäure auch in konventioneller Weise dem entsprechenden Temperaturgefälle folgend aus dem z.B. flüssigen Spaltgemisch abdestilliert werden.
- 35 Führt man den vom z.B. flüssigen Spaltgemisch wegströmenden, die bei der Spaltung entstehende Acrylsäure enthaltenden Gasstrom im Gegenstrom zu absteigender Rücklaufflüssigkeit durch eine einem Spaltreaktor aufgesetzte Rektifikationskolonne, kann die Acrylsäure in erhöhter Reinheit vom flüssigen Spaltgemisch abgetrennt werden (dies ist z.B. dann von Vorteil, wenn das erfindungsgemäß thermolytisch zu spaltende Poly-3-
- 40 hydroxypropionat kein Homopolymer, sondern ein Copolymer ist). Durch zusätzliche nachfolgende Anwendung beliebiger thermischer Trennverfahren, kann die Acrylsäure zu beliebiger gewünschter Reinheit aufgereinigt werden.

Alle derartigen Spaltungen von Poly-3-hydroxypropionat durch Einwirkung erhöhter Temperaturen werden in dieser Schrift unter dem Begriff „Thermolyse“ bzw. „Pyrolyse“ von Poly-3-hydroxypropionat zusammengefasst.

- 5 Unter anderem ist das erfindungsgemäße Verfahren der katalysierten Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat auf alle in dieser Schrift aufgeführten Poly-3-hydroxypropionate anwendbar, auch wenn diese keine vinylische Kopfgruppe und/oder keine vinylische Endgruppe aufweisen (unter einer vinylischen Kopfgruppe bzw. Endgruppe soll eine Kopfgruppe bzw. Endgruppe verstanden werden, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte
10 Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen aufweist).

- Es sei auch noch festgehalten dass Poly-3-hydroxypropionat, das durch Carbonylierung von in einem nicht protischen Lösungsmittel gelöstem Ethylenoxid mit CO im Beisein eines Kobalt enthaltenden Katalysatorsystems bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hergestellt wird, wie es in den Verfahren des in der vorliegenden Schrift gewürdigten
15 Standes der Technik beschrieben ist, vorab seiner erfindungsgemäßen katalysierten Thermolyse einer Decobaltierung durch z.B. Waschen mit einer wässrigen Lösung, vorzugsweise mit einer brönstedsauren (die Bezugsbasis für die Eigenschaft „Brönsted-Säure“ sind in dieser Schrift 25°C und Normaldruck sowie Wasser als Reaktionspartner der Brönsted-Säure; d.h., die Zugabe einer Brönsted-Säure zu Wasser (bei 25 °C und Normaldruck) ergibt eine wässrige Lösung, die bei den genannten Bedingungen einen niedrigeren pH-Wert aufweist als das reine Wasser; solche wässrigen Lösungen meint der Ausdruck „brönstedsaure wässrige Lösung“) wässrigen Lösung, und/oder durch Fällung aus dem es enthaltenden Produktgemisch mit einer wässrigen Lösung, vorzugsweise mit
20 einer brönstedsauren wässrigen Lösung, unterzogen wird. Mit Vorteil erfolgt die Wäsche und/oder Fällung im Beisein von einem oder mehreren Oxidationsmitteln für Co in Oxidationsstufen < +2. Anwendungstechnisch zweckmäßig erfolgt die Fällung und/oder Wäsche daher z.B. an Luft. Hintergrund dieser Maßnahme ist, dass die Anmelderin gefunden hat, dass ein Beisein von Co die erfindungsgemäße katalysierte Thermolyse beeinträchtigt.

- 30 Eine Mitverwendung wenigstens einer erfindungsgemäßen organischen molekularen Wirkverbindung als Spalkatalysator ermöglicht bei der erfindungsgemäßen Thermolyse nicht nur eine Durchführung der Thermolyse bei geringeren Temperaturen, sondern gewährleistet unter vorgegebenen Thermolysebedingungen normalerweise insbesondere
35 auch eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure (die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung verbessert bei vorgegebenen Bedingungen in der Regel sowohl die Spaltrate als auch die Selektivität der Zielproduktbildung (der Acrylsäurebildung)).

- 40 Um einer unerwünschten radikalischen Polymerisation von bei der erfindungsgemäßen Thermolyse gebildeter Acrylsäure wahlweise entgegen zu wirken, können zum thermolytisch zu spaltenden Poly-3-hydroxypropionat, oder zu dessen Schmelze, oder zu dessen

Lösung in einem Lösungsmittel, oder zu dessen Emulsion in einem Dispergiermittel, oder zu dessen Suspension in einem Dispergiermittel, oder zur das Poly-3-hydroxypropionat enthaltenden Biomasse, oder zur Schlämme der das Poly-3-hydroxypropionat enthaltenden Biomasse in einem Schlämnmittel, zusätzlich noch entsprechende Polymerisationsinhibitoren zugesetzt werden.

Als solche Polymerisationsinhibitoren kommen grundsätzlich alle diejenigen in Betracht, die im Stand der Technik zum Zweck der Inhibierung einer radikalischen Polymerisation von in flüssiger Phase befindlicher Acrylsäure empfohlen werden. Als solche Polymerisationsinhibitoren kommen in Betracht Alkylphenole, wie ortho-, meta- oder para-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol und 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, Hydroxyphenole wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, 2-Methylhydrochinon und 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, Aminophenole wie z.B. para-Aminophenol, Nitrosophenole wie z.B. para-Nitrosophenol, Alkoxyphenole wie 2-Methoxyphenol, 2-Ethoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether) und Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, Tocopherole wie z.B. α -Tocopherol, N-Oxyle wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl, aromatische Amine oder Phenylendiamine wie z.B. N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-di-phenylamin und N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, hypophosphorige Säure oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin, sowie alle vorgenannten Inhibitoren gegebenenfalls in Kombination mit Metallsalzen wie beispielsweise den Chloriden, Dithiocarbonaten, Sulfaten, Salicylaten oder Acetaten von Kupfer, Mangan, Cer, Nickel und/oder Chrom.

Auch können unterschiedliche Gemische der genannten Polymerisationsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Polymerisationsinhibitoren Phenothiazin und/oder Hydrochinonmonomethylether eingesetzt. Darüber hinaus können die vorstehend benannten Polymerisationsinhibitoren durch ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas (z.B. Luft oder mit Stickstoff verdünnte Luft (vorteilhaft Magerluft = an molekularem Sauerstoff angereicherte Luft, deren Gehalt an molekularem Sauerstoff typisch < 6 Vol.-% beträgt)) unterstützt werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig werden dabei die Explosionsgrenzen von gasförmigen, Acrylsäure und Sauerstoff enthaltenden, Mischungen beachtet (vgl. z.B. WO 2004/007405 A1). Beispielsweise kann die vorstehende Unterstützung so erfolgen, dass die bei der Spaltung gebildete Acrylsäure mit Hilfe eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Strippgases kontinuierlich aus dem Spaltgemisch herausgestrippt

wird (ein solches Strippen kann sowohl bei Unterdruck, Normaldruck oder auch bei oberhalb von Normaldruck liegenden Arbeitsdrücken erfolgen).

5 Je nach verwendetem Polymerisationsinhibitor (oder Gemisch an Polymerisationsinhibitoren) wird seine (dessen) Einsatzmenge bezogen auf den Gehalt an Poly-3-hydroxypropionat im Spaltgemisch 10 bis 1000 Gew.ppm, häufig 50 bis 500 Gew.ppm und vielfach 150 bis 350 Gew.ppm betragen.

10 Abgesehen von der vorstehend beschriebenen möglichen Mitverwendung eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Strippgases und einer wahlweisen Unterstützung von Polymerisationsinhibitoren durch ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas, wird die erfindungsgemäße katalysierte Thermolyse anwendungstechnisch zweckmäßig unter weitgehendem Ausschluss von molekularem Sauerstoff ausgeführt, um unerwünschter Oxidation (insbesondere unerwünschter Vollverbrennung) von bei der Thermolyse anwesenden
15 organischen Komponenten vorzubeugen.

Ferner sei festgehalten, dass das erfindungsgemäße Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

20 Aus der bei der erfindungsgemäßen katalysierten Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat erzeugten Acrylsäure enthaltenden Gasphase kann die Acrylsäure in an sich bekannter Weise durch absorptive und/oder kondensative Maßnahmen in die flüssige Phase überführt werden. Im Regelfall kann diese flüssige Phase bereits die für Folgeverwendungen wie z.B. radikalische Polymerisationen geeignete erfindungsgemäß erhältliche Acrylsäure sein (insbesondere wenn die so gewonnene Acrylsäure vorab ihrer Folgeverwendung im Rahmen einer radikalisch initiierten Polymerisation nicht zwischengelagert wird,
25 wird man vorgenannte Überführung in die flüssige Phase vorteilhaft ohne Mitverwendung von, eine (spätere) radikalisch initiierte Polymerisation beeinträchtigende, Polymerisationsinhibitoren vornehmen).

30 Unter Anwendung eines oder mehrerer thermischer Trennverfahren (derartige thermische Trennverfahren können insbesondere die Rektifikation, die Extraktion, die Desorption, die Destillation, die Strippung, die Absorption, die Azeotroprektifikation und/oder die Kristallisation sein) auf die Acrylsäure enthaltende flüssige Phase kann die Acrylsäure aus der
35 flüssigen Phase heraus aber auch bedarfsgerecht zu beliebiger Reinheit aufgereinigt werden (z.B. analog wie in den Schriften DE 10243625 A1, DE 10332758 A1, DE 102007004960 A1 und DE 102012204436 A1 und dem in diesen Schriften zitierten Stand der Technik beschrieben).

40 Als ein bevorzugtes thermisches Trennverfahren eignet sich das Verfahren der Kristallisation.

Innerhalb der kristallisativen Trennverfahren ist für den vorgenannten Zweck das Verfahren der Suspensionskristallisation bevorzugt anzuwenden (z.B. analog wie in DE 102007043759 A1, DE 102008042008 A1 und DE 102008042010 A1 sowie dem in diesen Schriften zitierten Stand der Technik beschrieben).

5

Die Abtrennung des Suspensionskristallisats aus der Kristallsuspension wird anwendungstechnisch zweckmäßig in einer Waschschmelzewaschkolonne (vgl. WO 01/77056 A1, als Waschflüssigkeit wird die Schmelze von bereits entsprechend gereinigten Acrylsäurekristallen verwendet), vorzugsweise in einer hydraulischen Waschschmelzewaschkolonne vorgenommen (analog wie z.B. in WO 01/77056 A1, WO 02/09839 A1, WO 03/041832 A1, WO 2006/111565 A2, WO 2010/094637 A1 und WO 2011/045356 A1 und dem in diesen Schriften zitierten Stand der Technik beschrieben).

10

15

Im Übrigen kann die erfindungsgemäße Spaltung des Poly-3-hydroxypropionats großtechnisch sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

20

Anwendungstechnisch zweckmäßig kann eine kontinuierliche Verfahrensführung wie folgt ausgestaltet sein. Als Spaltreaktor fungiert der Sumpfraum einer trennwirksamen Einbauten enthaltenden Trennkolonne (als trennwirksame Einbauten kommen z.B. Stoffaustauschböden wie Dual-Flow-Böden in Betracht; grundsätzlich kann die Trennkolonne aber auch leer sein, d.h., keine trennwirksamen Einbauten aufweisen). Das flüssige Spaltgemisch (das eine Schmelze, eine Lösung, eine Suspension, eine Schlämme oder eine Emulsion sein kann) wird im unteren Drittel der Trennkolonne zugeführt (grundsätzlich kann die Zufuhr auch unmittelbar in den Sumpfraum hinein erfolgen; eine solche Zufuhr kann im Prinzip auch „fest“ erfolgen).

25

30

Unterhalb der Zufuhrstelle (vorteilhaft aus dem Sumpfraum heraus) wird mittels einer Pumpe kontinuierlich ein flüssiger Stoffstrom (der gegebenenfalls auch eine Suspension oder Schlämme sein kann) entnommen und über einen indirekten Wärmetauscher unterhalb der Zufuhrstelle des Spaltgemischs wieder in die Trennkolonne zurückgeführt. Beim Durchströmen des indirekten Wärmeaustauschers wird die für die Thermolyse benötigte thermische Energie zugeführt. Anwendungstechnisch vorteilhaft ist der indirekte Wärmeaustauscher ein Zwangsumlaufentspannungswärmeüberträger.

35

40

Am Kopf oder via Seitenabzug kann die Acrylsäure aus der Trennkolonne herausgeführt werden. Für den Fall, dass die Trennkolonne trennwirksame Einbauten aufweist, wird im Kopfbereich der Trennkolonne Kondensatbildung bewirkt und ein Teil des gebildeten Kondensats in der Trennkolonne im Gegenstrom zur in selbiger aufsteigenden Acrylsäure (z.B. von einem Strippgas geführt und/oder bei vermindertem Kopfdruck dem Druckgefälle folgend) als Rücklaufflüssigkeit absteigend geführt. Als Auslass für schwerstsiedende

NebenkompONENTEN wird von der Sumpfflüssigkeit kontinuierlich eine Teilmenge ausgelassen und ihrer Entsorgung (z.B. Verbrennung) zugeführt.

5 Wird die erfindungsgemäße Thermolyse aus der festen Substanz des Poly-3-hydroxypropionats oder aus der es enthaltenden festen Biomasse (bevorzugt Biotrockenmasse) heraus ausgeführt, ist es anwendungstechnisch zweckmäßig, das erfindungsgemäße Verfahren in einem beheizten Drehrohrofen durchzuführen, der vorteilhaft von einem Strippgas durchströmt wird, das die gebildete Acrylsäure austrägt. Dabei kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich verfahren werden. Im kontinuierlichen Betrieb
10 werden das erfindungsgemäß zu thermolysierende Material und das Strippgas zweckmäßig im Gegenstrom durch den Drehrohrofen geführt.

Vorteilhaft an gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise hergestellter (bzw. auf eine erfindungsgemäße Herstellung zurückgehender), z.B. durch absorptive und/oder
15 kondensative Maßnahmen aus der bei der Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats erzeugten Gasphase in die kondensierte (vorzugsweise flüssige) Phase überführter Acrylsäure ist, dass sie nicht den für durch heterogen katalysierte Partialoxidationen von C₃-Vorläuferverbindungen hergestellter Acrylsäure (z.B. Propylen, Propan, Acrolein, Glycerin, Propionsäure, Propanol etc.) typischen Fingerabdruck an in ihr als Verunreinigungen enthaltenen niedermolekularen Aldehyden aufweist (vgl. z.B. DE 102011076931 A1).
20

Diese erweisen sich bei einer Verwendung der Acrylsäure und/oder ihrer konjugierten (Brönsted-)Base zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalisch initiierte Polymerisation, wahlweise im Gemisch mit anderen einfach und/oder mehrfach (z.B. ethylenisch)
25 ungesättigten Verbindungen, selbst in geringsten Mengen (1 bis 10 Gew.ppm bezogen auf das Gewicht der Masse an Acrylsäure) als äußerst störend (beispielsweise können sie die radikalisch initiierte Polymerisation in unerwünschter Weise verzögern oder die Herstellung von Polymerisat mit besonders hohem Molekulargewicht infolge ihrer „regelnden Wirkung“ behindern bzw. beeinträchtigen).
30

Demgemäß sind solche Verfahren der erfindungsgemäßen Herstellung von Acrylsäure besonders vorteilhaft, an die sich ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließt, in welchem die hergestellte Acrylsäure als solche und/oder in Form ihrer konjugierten Base (gemeint ist hier die konjugierte Brönsted-Base, das Acrylatanion), wahlweise
35 im Gemisch mit anderen einfach und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen, radikalisch initiiert in Polymerisat einpolymerisiert wird.

Dies gilt insbesondere dann, wenn das Verfahren der radikalischen Polymerisation ein Verfahren zur Herstellung von Wasser „superabsorbierendem“ Polymerisat ist, wie es z.B.
40 in Hygieneartikeln wie Babywindeln zum Einsatz kommt (vgl. DE 102011076931 A1 und den in selbiger Schrift zitierten Stand der Technik).

Demgemäß umfasst vorliegende Erfindung insbesondere die folgenden erfindungsgemäßen Ausführungsformen:

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer molekularen organischen Wirkverbindung, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom, das zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindung eine kovalente Bindung aufweist, enthält, katalysierte Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung
 - kein über Stickstoff und Sauerstoff hinausgehendes, von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenes, Heteroatom aufweist,
 - kein Stickstoffatom aufweist, an das ein oder mehr als ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist,
 - höchstens ein Sauerstoffatom aufweist, an das ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist,
 - kein Sauerstoffatom enthält, das mit einem der drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatome eine kovalente Doppelbindung aufweist,
 - weder einen Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffs noch einen Rest eines substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs aufweist,
 - einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt, und
 - einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 70^\circ\text{C}$ beträgt.
2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung mehr als ein tertiäres Stickstoffatom, das jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweist, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
3. Verfahren gemäß Ausführungsform 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung wenigstens zwei tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maß-

gabe aufweisen, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig ein kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.

- 5 4. Verfahren gemäß Ausführungsform 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung wenigstens drei tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweisen, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig ein kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
- 10 5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung nur tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweisen, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig ein kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
- 15 6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung kein Sauerstoffatom aufweist, an das ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist.
- 20 7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 160°C beträgt.
- 25 8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 170°C beträgt.
- 30 9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 180°C beträgt.
- 35 10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 185°C beträgt.
- 40 11. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 190°C beträgt.

12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 195°C beträgt.
- 5 13. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 345°C beträgt.
- 10 14. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 340°C beträgt.
- 15 15. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 335°C beträgt.
- 20 16. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 330°C beträgt.
- 25 17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 320°C beträgt.
- 30 18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 310°C beträgt.
- 35 19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 300°C beträgt.
- 40 20. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 290°C beträgt.
21. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 270°C beträgt.

22. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 250°C beträgt.
- 5 23. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 240°C beträgt.
- 10 24. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 230°C beträgt.
- 15 25. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 220°C beträgt.
- 20 26. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 60^\circ\text{C}$ beträgt.
27. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 50^\circ\text{C}$ beträgt.
- 25 28. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 40^\circ\text{C}$ beträgt.
- 30 29. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 30^\circ\text{C}$ beträgt.
- 35 30. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 20^\circ\text{C}$ beträgt.
- 40 31. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 10^\circ\text{C}$ beträgt.

32. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq 0^\circ\text{C}$ beträgt.
- 5 33. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq -10^\circ\text{C}$ beträgt.
- 10 34. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq -15^\circ\text{C}$ beträgt.
- 15 35. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Molgewicht M der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung $\geq 100 \text{ g/mol}$ und $\leq 300 \text{ g/mol}$ beträgt.
- 20 36. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, dadurch gekennzeichnet, dass $M \geq 120 \text{ g/mol}$ und $\leq 280 \text{ g/mol}$ beträgt.
- 20 37. Verfahren gemäß Ausführungsform 35 oder 36, dadurch gekennzeichnet, dass $M \geq 140 \text{ g/mol}$ und $\leq 260 \text{ g/mol}$ beträgt.
- 25 38. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass $M \geq 150 \text{ g/mol}$ und $\leq 250 \text{ g/mol}$ beträgt.
- 25 39. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare Wirkverbindung eine molekulare Wirkverbindung aus der Gruppe bestehend aus Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, N,N'-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylimidazol und 1,2-Dimethylimidazol, ist.
- 30 40. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 0,01 bis 15 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 35 41. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 0,05 bis 10 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 40

- 5
42. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 0,1 bis 5 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 10
43. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 0,5 bis 4 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 15
44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 1,5 bis 3,5 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 20
45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 50 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 25
46. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 100 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 30
47. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 150 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 35
48. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 200 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
- 40
49. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 300 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.
50. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das

Gewicht seiner Masse, durch bis zu 500 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung (katalysiert) erfolgt.

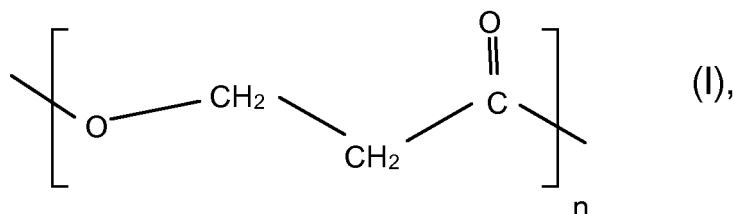
51. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 50, dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Verfahren der katalysierten Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats aus seiner festen Substanz, oder aus seiner Schmelze, oder aus seiner Lösung in einer organischen Flüssigkeit als Lösungsmittel, oder aus seiner Suspension in einer organischen Flüssigkeit als Dispergiermittel, oder aus seiner Emulsion in einer organischen Flüssigkeit als Dispergiermittel, oder aus einer es enthaltenden Biomasse,
10 oder aus einer Schlämme der es enthaltenden Biomasse in einer organischen Flüssigkeit als Schlämnmittel, heraus erfolgt.
52. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa,
15 wenigstens 20°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
53. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa,
20 wenigstens 40°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
54. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa,
25 wenigstens 60°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
55. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa,
30 wenigstens 80°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
56. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa,
35 wenigstens 100°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
57. Verfahren gemäß Ausführungsform 51, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ionischen Flüssigkeiten, oligomeren (vor allem Di- bis Hexamere) Michael-Addukten der Acrylsäure an sich selbst und an die dabei entstehenden Additionsprodukte, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dialkylformamid, längerkettige paraffinische Kohlenwasser-
- 40

stoffe, längerkettige Alkanole, γ -Butyrolacton, Ethylencarbonat, Diphenylether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Biphenyl, Trikresylphosphat, Dimethylphthalat und/oder Diethylphthalat.

- 5 58. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 5 bis wenigstens 95 Gew.-% beträgt.
- 10 59. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 58, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 10 bis wenigstens 90 Gew.-% beträgt.
- 15 60. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 59, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 15 bis wenigstens 85 Gew.-% beträgt.
- 20 61. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 60, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 20 bis wenigstens 80 Gew.-% beträgt.
- 25 62. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 61, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 30 bis wenigstens 70 Gew.-% beträgt.
- 30 63. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 62, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 40 bis wenigstens 60 Gew.-% beträgt.
- 35 64. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 51 bis 63, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine organische Wirkverbindung in der Schmelze des Poly-3-hydroxypropionats oder in der organischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.
- 40 65. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 64, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 50 bis 400°C aufweist.

66. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 75 bis 350°C aufweist.
- 5 67. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 66, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 100 bis 300°C aufweist.
- 10 68. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 67, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 150 bis 220°C aufweist.
- 15 69. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 68, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 160 bis 200°C aufweist.
- 20 70. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Atmosphärendruck, oberhalb von Atmosphärendruck oder unterhalb von Atmosphärendruck durchgeführt wird.
71. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 70, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Arbeitsdruck von 10^2 bis 10^7 Pa durchgeführt wird.
- 25 72. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 71, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Arbeitsdruck von 10^3 bis 10^6 Pa durchgeführt wird.
73. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Arbeitsdruck von $2 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt wird.
- 30 74. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 73, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Arbeitsdruck von $5 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt wird.
- 35 75. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 74, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Thermolyse gebildete Acrylsäure mit Hilfe eines Strippgases kontinuierlich aus der Thermolyse ausgetragen wird.
76. Verfahren gemäß Ausführungsform 75, dadurch gekennzeichnet, dass das Strippgas molekularen Sauerstoff enthält oder frei von molekularem Sauerstoff ist.
- 40 77. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 76, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats im Beisein wenigstens eines Polymerisationsinhibitors erfolgt.

- 5 78. Verfahren gemäß Ausführungsform 77, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermo-
lyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht der Masse des Poly-
3-hydroxypropionats, im Beisein von 10 bis 1000 Gew.ppm wenigstens eines Poly-
merisationsinhibitors erfolgt.
- 10 79. Verfahren gemäß Ausführungsform 77 oder 78, dadurch gekennzeichnet, dass der
wenigstens eine Polymerisationsinhibitor wenigstens ein Polymerisationsinhibitor
aus der Gruppe bestehend aus o-, m- und p-Kresol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol,
6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butyl-
phenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol,
Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, 2-Methylhydrochinon und 2,5-Di-tert.-Bu-
tylhydrochinon, para-Aminophenol, para-Nitrosophenol, 2-Methoxyphenol, 2-Ethoxy-
phenol, 4-Methoxyphenol, Mono- und Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, α -Tocopherol,
15 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl,
4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetra-
methyl-pyrrolidin-N-oxyl, N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-di-phenylamin, N,N'-Dialkyl-
para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und
jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehen und ger-
adkettig oder verzweigt sein können, N,N-Diethylhydroxylamin, Triphenylphosphin,
20 Triphenylphosphit, hypophosphorige Säure, Triethylphosphit, Diphenylsulfid, Phe-
nothiazin, sowie alle vorgenannten Inhibitoren gegebenenfalls in Kombination mit
Metallsalzen wie beispielsweise den Chloriden, Dithiocarbonaten, Sulfaten, Salicyla-
ten oder Acetaten von Kupfer, Mangan, Cer, Nickel und/oder Chrom, ist.
- 25 80. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 79, dadurch gekennzeichnet,
dass das Poly-3-hydroxypropionat wenigstens eine makromolekulare Verbindung
ist, die wenigstens einen Strukturabschnitt der allgemeinen Formel I,



aufweist, wobei n eine ganze Zahl ≥ 6 ist.

- 35 81. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 8$ ist.
82. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 10$ ist.
83. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 15$ ist.

84. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 20$ ist.
85. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 25$ ist.
- 5 86. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 30$ ist.
87. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 40$ ist.
- 10 88. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 50$ ist.
89. Verfahren gemäß Ausführungsform 80, dadurch gekennzeichnet, dass $n \geq 60$ ist.
- 15 90. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 89, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 30000$ ist.
91. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 90, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 25000$ ist.
- 20 92. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 91, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 20000$ ist.
93. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 92, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 15000$ ist.
- 25 94. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 93, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 10000$ ist.
95. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 94, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 8000$ ist.
- 30 96. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 95, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 5000$ ist.
97. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 96, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 2500$ ist.
- 35 98. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 97, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 1500$ ist.
- 40 99. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 98, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 1000$ ist.

100. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 99, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 750$ ist.
- 5 101. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 100, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 500$ ist.
102. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 101, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 300$ ist.
- 10 103. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 102, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 175$ ist.
- 15 104. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 103, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 150$ ist.
105. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 104, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 125$ ist.
- 20 106. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 105, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 100$ ist.
107. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 106, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat ein Copolymer oder ein Homopolymer ist.
- 25 108. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 40 Gew.-% beträgt.
- 30 109. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 50 Gew.-% beträgt.
- 35 110. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 60 Gew.-% beträgt.
- 40 111. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 70 Gew.-% beträgt.

112. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 80 Gew.-% beträgt.
- 5 113. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 90 Gew.-% beträgt.
- 10 114. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 95 Gew.-% beträgt.
- 15 115. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 98 Gew.-% beträgt.
- 20 116. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 80 bis 107, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 99 Gew.-% beträgt.
- 25 117. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 116, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat durch eine dehydratisierende Polykondensation von 3-Hydroxypropionsäure, oder durch ein Verfahren der ringöffnenden Polymerisation von β -Propiolacton, oder durch ein Verfahren der carbonylierenden Umsetzung von in einem Lösungsmittel gelöstem Ethylenoxid mit CO im Beisein wenigstens eines Kobalt enthaltenden Katalysatorsystems oder biotechnologisch in einem biologischen Organismus (z.B. aus wenigstens einem Zucker) erzeugt worden ist.
- 30 118. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 117, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats $\leq 2,5$ beträgt.
- 35 119. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 118, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere relative Molekulargewicht M_w des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 2000000 beträgt.
- 40 120. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 119, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat keine vinylische Kopfgruppe und/oder keine vinylische Endgruppe aufweist.
121. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 120, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure aus der bei der Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats gebildeten Acrylsäure enthaltenden Gasphase durch absorptive und/oder kondensative Maßnahmen in die flüssige Phase überführt wird.

122. Verfahren gemäß Ausführungsform 121, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure unter Anwendung wenigstens eines thermischen Trennverfahrens von der flüssigen Phase in einer im Vergleich zur flüssigen Phase erhöhten Reinheit abgetrennt wird, und das wenigstens eine thermische Trennverfahren wenigstens eine Rektifikation und/oder Kristallisation der in der flüssigen Phase enthaltenen Acrylsäure umfasst.
123. Verfahren gemäß Ausführungsform 122, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation eine Suspensionskristallisation unter Erhalt einer Acrylsäurekristalle enthaltenden Kristallsuspension ist.
124. Verfahren gemäß Ausführungsform 123, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Trennverfahren anschließt, bei dem die Acrylsäurekristalle von der Kristallsuspension in einer Waschschmelzewaschkolonne abgetrennt werden.
125. Verfahren gemäß Ausführungsform 124, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschschmelzewaschkolonne eine hydraulische Waschschmelzewaschkolonne ist.
126. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 125, dadurch gekennzeichnet, dass sich an das Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließt, in welchem die hergestellte Acrylsäure als solche und/oder in Form ihrer konjugierten Brönsted-Base sowie wahlweise im Gemisch mit anderen einfach und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen radikalisch initiiert in Polymerisat einpolymerisiert wird.
127. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 126, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq 200^\circ\text{C}$ beträgt.
128. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 126, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq 150^\circ\text{C}$ beträgt.
129. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 126, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq 100^\circ\text{C}$ beträgt.
130. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 129, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \geq 50^\circ\text{C}$ beträgt.

131. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 130, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 1000000 beträgt.
- 5 132. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 131, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 500000 beträgt.
- 10 133. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 132, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 400000 beträgt.
- 15 134. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 133, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 200000 beträgt.
- 20 135. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 134, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 100000 beträgt.
- 25 136. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 135, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 20000 beträgt.
- 30 137. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 136, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 15000 beträgt.
- 35 138. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 137, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 2000 bis 12000 beträgt.
- 40 139. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 138, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 3000 bis 10000 beträgt.
140. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 139, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht des Poly-3-hydroxypropionats 5000 bis 10000 beträgt.
- 40 141. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 127, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat biotechnologisch (z.B. aus wenigstens einem Zu-

cker) erzeugt worden ist, und sein relatives gewichtsmittleres Molekulargewicht ≤ 200000 beträgt.

- 5 142. Verfahren gemäß der Ausführungsform 141, dadurch gekennzeichnet, dass sein relatives gewichtsmittleres Molekulargewicht ≤ 100000 beträgt.
143. Verfahren gemäß Ausführungsform 141 oder 142, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht ≥ 1000 beträgt.
- 10 144. Verfahren gemäß Ausführungsform 141 oder 142, dadurch gekennzeichnet, dass das relative gewichtsmittlere Molekulargewicht ≥ 5000 beträgt.
- 15 145. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung kein aromatisches (auch kein heteroaromatisches) Ringsystem aufweist.
- 20 146. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung Pentamethyldiethylentriamin ist.
147. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin ist.
- 25 148. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether ist.
- 30 149. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung 2,2'-Dimorpholinodiethylether ist.
- 35 150. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung N,N'-Diethylethanolamin ist.
- 40 151. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung N,N-Dimethylcyclohexylamin ist.

152. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung N-Methylimidazol ist.
- 5 153. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 144, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung 1,2-Dimethylimidazol ist.
- 10 154. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 153, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats $\leq 2,0$ beträgt.
- 15 155. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 153, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats $\leq 1,5$ beträgt.
- 15 156. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 153, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats 1,2 bis 2,0 beträgt.
157. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 153, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats 1,5 bis 1,8 beträgt.
- 20 158. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 77 bis 157, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht der Masse des Poly-3-hydroxypropionats, im Beisein von 50 bis 500 Gew.ppm wenigstens eines Polymerisationsinhibitors erfolgt.
- 25 159. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 77 bis 158, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht der Masse des Poly-3-hydroxypropionats, im Beisein von 150 bis 350 Gew.ppm wenigstens eines Polymerisationsinhibitors erfolgt.
- 30

Beispiele und Vergleichsbeispiele

- (in den nachfolgenden Versuchen zur Darstellung von Beispielen und Vergleichsbeispielen jeweils erstmals ausgeführte und spezifizierte Einsatzmaterialien sowie Untersuchungsmethoden wurden in darauffolgenden Versuchen an entsprechender Stelle in entsprechender Weise eingesetzt, soweit dort nicht ausdrücklich etwas anderes explizit erwähnt ist; alle Fällungen und Wäschen von durch Carbonylierung von Ethylenoxid im Beisein eines Co enthaltenden Katalysatorsystems hergestelltem Poly-3-hydroxypropionat wurden an Luft durchgeführt)
- 35
- 40

A) Herstellung von Poly-3-hydroxypropionat

1. Herstellung von Poly-3-hydroxypropionat durch Carbonylierung von in Diglyme gelöstem Ethylenoxid mit CO im Beisein eines Co umfassenden Katalysatorsystems (die Herstellung erfolgte in Anlehnung an die Dissertation „Multi-Site Catalysis – Novel Strategies to Biodegradable Polyesters from Epoxides/CO und Macrocyclic Complexes as Enzyme Models“ von Markus Allmendinger, Universität Ulm (2003), und an die EP 577206 A2)
- 10 Die carbonylierende Umsetzung erfolgte in einem mit einem Blattrührer rührbaren Autoklaven A (die Bewegung des Blattrührers erfolgte über eine Magnet-Kupplung), dessen Reaktionsraum von außen wahlweise beheizt oder gekühlt werden konnte. Alle den Reaktionsraum berührenden Oberflächen waren aus Hastelloy HC4 gefertigt. Der Reaktionsraum des Autoklaven hatte eine kreiszylindrische Geometrie. Die Höhe des Kreiszylinders lag bei 335 mm. Der Innendurchmesser des Kreiszylinders war 107 mm. Die Einhüllende des Reaktionsraums hatte eine Wanddicke von 19 mm (Hastelloy HC4). Der Kopf des Autoklaven war mit einem Gaseingang-/Gasausgang-Ventil V bestückt, das in den Reaktionsraum hinein öffnete. Die Temperatur im Reaktionsraum wurde mit Hilfe eines Thermoelements ermittelt. Die Regelung der Reaktionstemperatur erfolgte elektronisch kontrolliert. Der Innendruck im Reaktionsraum wurde mit einem entsprechenden Sensor kontinuierlich verfolgt.

Der Reaktionsraum des Autoklaven wurde zunächst mit Argon inertisiert (Gehalte des Ar: $\geq 99,999$ Vol.-% Ar, ≤ 2 Vol.ppm O_2 , ≤ 3 Vol.ppm H_2O und $\leq 0,5$ Vol.ppm Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffen).

Anschließend wurde der auf 10 °C temperierte Autoklav A unter Argon mit 16,0 g Dico-baltoctacarbonyl ($Co_2(CO)_8$; Lieferfirma: Sigma-Aldrich; Spezifikation: 1-10 % Hexan, ≥ 90 % Co, Bestellnummer: 60811), 8,7 g 3-Hydroxypyridin (Lieferfirma: Sigma-Aldrich; Spezifikation: 99 % Gehalt, Bestellnummer: H57009) und 1001,2 g Diglyme (Lieferfirma: Sigma-Aldrich; Spezifikation: 99% Gehalt, Bestellnummer: M1402) befüllt und der Autoklav anschließend verschlossen. Die Temperatur der beiden Feststoffe war 25 °C und die Temperatur des Diglyme war 10 °C. Dann wurde unter Beibehalt der Innentemperatur von 10 °C durch das Ventil V Kohlenmonoxid in den Autoklaven gepresst, bis der Druck im Reaktionsraum $1,5 \cdot 10^6$ Pa betrug (Kohlenmonoxid der BASF SE, Spezifikation: 99,2 % CO). Anschließend wurde die Temperatur im Reaktionsraum auf 28 °C erhöht, um die Dichtigkeit des Autoklaven A zu verifizieren (über einen Zeitraum von 50 min). Dann wurde die Atmosphäre im Reaktionsraum durch Öffnen des Ventils V auf einen Innendruck von 10^6 Pa entspannt. Die Temperatur von 28 °C im Innenraum wurde dabei beibehalten.

40

Anschließend wurden unter Beibehalt der 28 °C Innentemperatur durch das Ventil V 97,8 g Ethylenoxid (1,5 g/min) in den Reaktionsraum gepumpt (Lieferfirma: BASF SE;

Spezifikation: 99,9 % Reinheit). Danach wurde wieder Kohlenmonoxid in den Autoklav gepresst, bis der Druck im Reaktionsraum $6 \cdot 10^6$ Pa erreichte (unter Beibehalt der Innentemperatur von 28 °C).

5 Nun wurde unter Rühren (700 U/min) die Temperatur im Reaktionsraum des Autoklaven A innerhalb von 45 min im Wesentlichen linear auf 75 °C erhöht. Diese Temperatur wurde unter Rühren 8 h beibehalten. Der Druck im Reaktionsraum fiel in diesem Zeitraum auf $3 \cdot 10^6$ Pa ab. Dann wurde die Beheizung des Autoklaven A abgeschaltet. Innerhalb von 6 h kühlte die Temperatur im gerührten Reaktionsraum im Wesentlichen exponentiell auf 25 °C ab (nach 66 min war die Innentemperatur auf 60 °C, nach 165 min auf 40 °C und nach 255 min auf 30 °C abgefallen). Der zugehörige Druck im Reaktionsraum war $2,8 \cdot 10^6$ Pa. Nun wurde der Autoklav A auf Normaldruck entspannt und der Reaktionsraum 3 mal nacheinander mit Argon (10^6 Pa) gespült.

15 Im Reaktionsraum befanden sich 1106,3 g einer dunkelrot-braunen Lösung als Produktgemisch A.
Das Produktgemisch A wurde in einem verschlossenen Glaskolben während 12 h in einem eine Temperatur von 7 °C aufweisenden Kühlraum sich selbst überlassen. Das dabei ausfallende Poly-3-hydroxypropionat wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit 300 g Methanol der Temperatur 25 °C gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde 10 h getrocknet (10 hPa, 25 °C). Die so vom Produktgemisch A abgetrennten 41,1 g Poly-3-hydroxypropionat (erste Fraktion) enthielten auf das Gewicht ihrer Masse bezogen noch 1,6 Gew.-% an Co (der Einwaagegehalt des Produktgemischs A an Co, bezogen auf das Gewicht der maximal möglichen Bildungsmenge an Poly-3-hydroxypropionat war 2,97 Gew.-%). Das gewichtsmittlere relative Molekulargewicht war $M_w = 7220$.

Das beim Abfiltrieren des Poly-3-hydroxypropionats anfallende Filtrat wurde gaschromatographisch analysiert. Es enthielt (angegeben als Flächenprozent der Gesamtfläche der GC-Peaks) 0,9 % Ethylenoxid, 92,7 % Diglyme, 1,0 % des Nebenprodukts β -Propiolacton und 0,6 % des Nebenprodukts Bernsteinsäureanhydrid.

Es wurde mit dem bei der Wäsche des abfiltrierten Poly-3-hydroxypropionats (erste Fraktion) durch das selbige gesaugte Methanol vereinigt. Das so erzeugte Gemisch wurde für 12 h in einem eine Temperatur von 7 °C aufweisenden Kühlraum sich selbst überlassen.
35 Das dabei ausfallende Poly-3-hydroxypropionat wurde wieder abfiltriert und der dabei resultierende Filterkuchen mit 300 g Methanol der Temperatur 25 °C gewaschen (das Methanol wurde wie immer durch den Filterkuchen hindurchgesaugt). Der gewaschene Filterkuchen wurde wieder bei 10 hPa und 25 °C während 10 h getrocknet.

40 Die Masse des so vom Produktgemisch A als zweite Fraktion getrennten Poly-3-hydroxypropionats betrug 88,0 g. Bezogen auf das Gewicht seiner Masse enthielt es noch 1,6 Gew.-% an Co. Sein gewichtsmittleres relatives Molekulargewicht M_w war 5640.

Das beim Abfiltrieren der zweiten Fraktion an Poly-3-hydroxypropionat anfallende Filtrat wurde mit dem bei der Wäsche der zweiten Fraktion an Poly-3-hydroxypropionat durch das selbige gesaugte Methanol vereinigt. Das so erzeugte Gemisch wurde für 12 h in einem eine Temperatur von 7 °C aufweisenden Kühlraum sich selbst überlassen. Das dabei anfallende Poly-3-hydroxypropionat wurde wieder abfiltriert (dritte Fraktion) und der dabei resultierende Filterkuchen mit 300 g Methanol der Temperatur 25 °C gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde wieder bei 10 hPa und 25 °C während 10 h getrocknet.

Die Masse des so vom Produktgemisch A als dritte Fraktion abgetrennten Poly-3-hydroxypropionats betrug 5,8 g. Bezogen auf das Gewicht seiner Masse enthielt es noch 1,8 Gew.-% an Co. Sein gewichtsmittleres relatives Molekulargewicht M_w war 5240.

Das beim Abfiltrieren der dritten Fraktion an Poly-3-hydroxypropionat anfallende Filtrat wurde mit dem bei der Wäsche der dritten Fraktion an Poly-3-hydroxypropionat durch das selbige gesaugte Methanol vereinigt. Das resultierende Gemisch wurde für 12 h in einem eine Temperatur von 7 °C aufweisenden Kühlraum sich selbst überlassen. Das dabei ausfallende Poly-3-hydroxypropionat wurde wieder abfiltriert (vierte Fraktion) und der dabei resultierende Filterkuchen mit 300 g Methanol der Temperatur 25 °C gewaschen. Der gewaschene Filterkuchen wurde wieder bei 10 hPa und 25 °C während 10 h getrocknet.

Die Masse des so vom Produktgemisch A als dritte Fraktion abgetrennten Poly-3-hydroxypropionats betrug 5,3 g. Bezogen auf das Gewicht seiner Masse enthielt es 2,7 Gew.-% an Co. Sein gewichtsmittleres relatives Molekulargewicht M_w war 4230.

Der erhöhte Co-Gehalt der dritten Fraktion wird darauf zurückgeführt, dass im resultierenden Lösungsmittelgemisch jetzt offensichtlich zuvor noch gelöstes Co als separates Co-Salz mitfällt.

Insgesamt wurden 140,2 g Poly-3-hydroxypropionat vom Produktgemisch A abgetrennt. Das sind 87,6 % der theoretisch möglichen maximalen Ausbeute.

Die Bestimmung der Co-Gehalte erfolgte durch optische Ionenemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Als Messgerät wurde ein Varian 720-ES ICP-OES Spektrometer verwendet. Die Wellenlänge der zur Analyse herangezogenen Spektrallinie des Co betrug 237,86 nm.

Zur Probenvorbereitung wurden jeweils 0,1 g der zu untersuchenden Probe mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Perchlorsäure (als stark oxidierende Säuren) in einem Quarzglas verascht (unter Anwendung von Temperaturen bis zu 320 °C wurden die Säuren quantitativ abgeraucht).

Der dabei verbleibende Rückstand wurde in konzentrierte Salzsäure aufgenommen und unter Erhitzen und Zugabe von Wasser gelöst. Die resultierende Lösung wurde anschließend analysiert.

- 5 Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten durch Größenausschlußchromatographie (SEC/GPC). Die Elutionskurve wurde mit Hilfe von Polymethylmethacrylat (PMMA) Eichkurven in die eigentliche Verteilungskurve umgerechnet. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten PMMA-Standards, deren relative Molekulargewichte im Bereich von $M = 800$ bis $M = 1\,820\,000$ lagen. Die Werte außerhalb dieses Elutionsbereichs wurden extrapoliert.

10

Dieser Versuch „A)1.“ Wurde mehrfach wiederholt und durch Mischen von verschiedenen abgetrennten Fraktionen ein Poly-3-hydroxypropionat erzeugt, das auf das Gewicht seiner Masse bezogen noch 2 Gew.-% an Co enthielt.

- 15 2. Verringerung des Co-Gehalts des 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)1.“

Eine 80 g Probe dieses Poly-3-hydroxypropionats wurde mit 658 g einer 12,5 gew.-%igen Lösung von Essigsäure in Wasser gewaschen (die Temperatur der Essigsäurelösung war 20 25 °C; sie wurde durch das P3HP hindurchgesaugt).

Anschließend wurde mit 200 g Wasser (Temperatur = 25 °C) und danach mit 200 g Methanol (Temperatur = 25 °C) nachgewaschen und der verbliebene Feststoff bei 10 hPa und 25 °C während 10 h getrocknet.

Der Co-Gehalt des so erzeugten Poly-3-hydroxypropionats lag bei 0,2 Gew.-%.

25

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht vor der Wäsche war $M_w = 5930$ und nach der Wäsche $M_w = 5810$.

- 30 Eine Untersuchung des Schmelzverhaltens (diese erfolgte nach der Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) an einem Differenzkalorimeter Q2000 der Firma TA (Thermal Analysis) Instruments; die Probenmenge betrug jeweils 8,2 mg und die Heiz-/Kühlrate war 20 K/min) ergab einen Schmelzbereich von 65,7 °C bis 79 °C für das P3HP vor der Wäsche und von 65,4 °C bis 71,6 °C nach der Wäsche.

- 35 Die Elementaranalyse des P3HP (sie erfolgte auf der Grundlage der Vollverbrennung der jeweiligen Probe mit anschließender gaschromatographischer Analyse der Verbrennungsprodukte an einem CHN-Analysator der Fa. Elementar Analysensysteme GmbH, vom Typ vario EL cube, und an einem O-Analysator der Fa. EuroVektor vom Typ EA) ergab (Angaben in Gew.-%):

40

C : 47,8 %;

O : 42,6 %;

H : 5,6 %; und
N : 0,5 %.

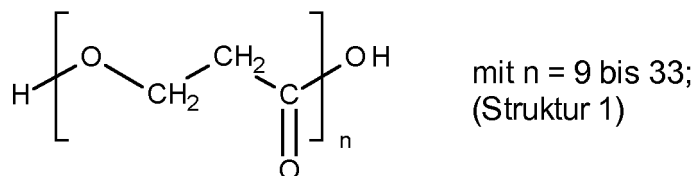
Nach der Wäsche ergab die entsprechende Elementaranalyse:

5

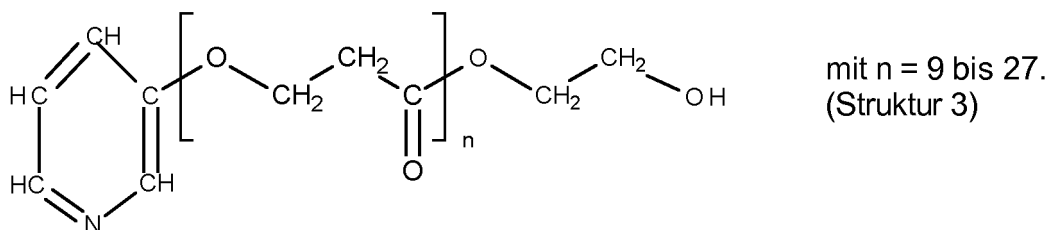
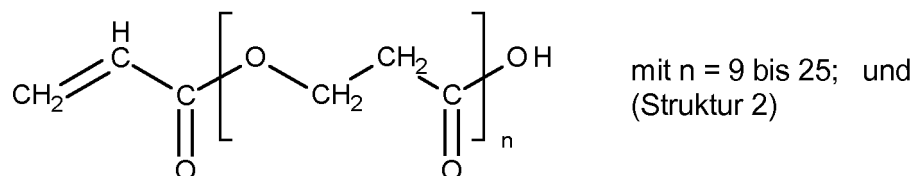
C : 49,3 %;
O: 43,5 %;
H : 5,7 %; und
N : <0,5 %.

10

Struktur- und Endgruppenanalyse mittels MALDI-MS und GPC-MS (wie nachfolgend beschrieben) ergab für das gewaschene P3HP folgende Zuordnungen:



15



20 Quantitative Mengenbestimmungen der vorstehenden Strukturen erfolgten wie nachfolgend beschrieben mit der ^1H -NMR-Methode.

Im Ergebnis bestand die untersuchte Probe zu $\geq 99\%$ aus der Struktur 1. Protonen der Vinylgruppe in der Struktur 2 waren mit ihrem ^1H -NMR Signal sichtbar. Ebenso die Protonen der Ethylenglycolendgruppen. ^1H -NMR-Signale von aromatischen Protonen der Struktur 3 konnten nicht detektiert werden.

25

Zur Bestimmung der vorhandenen Endgruppen sowie der Struktur des abgetrennten Feststoffs wurde selbiger sowohl durch Massenspektrometrie mit Matrix-unterstützter La-

ser-Desorption/Ionisation (MALDI-MS) als auch mit Gelpermeationschromatographie-Massenspektrometrie (GPC-MS) analysiert.

5 Für die MALDI-MS Untersuchung wurde die zu untersuchende Probenmenge zunächst vollständig in wässrigem Acetonitril (50 Vol.-% Wasser, 50 Vol.-% Acetonitril) gelöst und dann mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure und Natriumtrifluoracetat als Matrixsubstanzen (beide ebenfalls im wässrigen Acetonitril gelöst) auf ein MALDI Stahl-Target aufgebracht und das Lösemittel entfernt. Mit einem Stickstoff-Laser (3 ns Pulszeit, Wellenlänge = 337 nm) wurde der Analyt im Gemisch mit der Matrix vom Stahl-Target verdampft und ionisiert.

10

Zur GPC-MS Untersuchung wurde von einem Extrakt der zu untersuchenden Probenmenge in Tetrahydrofuran (THF) ausgegangen (die Probe löste sich in THF nicht vollständig), dessen gelöst enthaltene Bestandteile vorab ihrer MS-Untersuchung mittels GPC aufgetrennt wurden. Die Ionisation erfolgte mittels Elektrospray-Ionisierung (ESI).

15

Quantitative Mengenbestimmungen der vorstehenden Strukturen erfolgten mittels ^1H -NMR Spektroskopie an einem DPX 400/1 FT-NMR Spektrometer der Firma Bruker bei einer ^1H -Trägerfrequenz von 400 MHz.

20 Die Probenkonzentration betrug 5 mg Poly-3-hydroxypropionat in 1 ml CDCl_3 gelöst. Die Breite des Anregungsimpulses war 8012, 82 Hz. Die Proben temperatur bei der Aufnahme der Spektren betrug stets 26,8 °C. Zur Anregung wurde eine Folge von 30°-Pulsen verwendet. Jeweils 32 Einzelaufnahmen wurden zum Ergebnisspektrum akkumuliert.

25 3. Herstellung von Poly-3-hydroxypropionat durch ringöffnende Polymerisation von β -Propiolacton (die Synthese erfolgte in Anlehnung an die US 4,357,462 A und an „Die Polymerisation von Lactonen, Teil 1: Homopolymerisation 4-, 6- und 7-gliedriger Lactone mit kationischen Initiatoren“ in „Die Makromolekulare Chemie – New York – Hüthig & Wepf Verlag, Vol. 56, 1962, Seiten 179 ff“)

30

In 300 ml Methylenchlorid (= Lösungsmittel; Lieferfirma: BASF SE; Spezifikation: Reinheit 98-100 %), das über Molekularsieb ($3\text{\AA}$) als Trocknungsmittel gelagert worden war, wurde 1 ml Bortrifluorid-Etherat (= Katalysator; $\text{BF}_3 \times (\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3)_2$; Lieferfirma: Fluka; Spezifikation: purum, Bestellnummer: 15719) gelöst (in einem 3-Halskolben aus Glas mit 35 750 ml Innenvolumen, es wurde magnetisch gerührt, die Innentemperatur war 20 °C).

Mit einem Siliconölbad wurde die Lösung zum Sieden gebracht (bei Normaldruck). Anschließend wurden zu der unter Rückfluss siedenden Lösung unter Rühren 24,9 g β -Propiolacton (Lieferfirma: Alfa Aesar; Spezifikation: 97 %, Bestellnummer: B23197, 40 LOT 10140573) innerhalb von 20 min kontinuierlich zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren noch 8 h unter Rückfluss gehalten. Während der voranschreitenden Reaktion änderte die Lösung ihre Farbe von farblos über gelb zu orange.

- 5 Danach wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck und einer Temperatur des Ölbad von 65 °C innerhalb von 30 min unter Rühren destillativ entfernt.
Es verblieben 27,2 g eines orangefarbenen Öls, das auf 25 °C abgekühlt wurde und bei dieser Temperatur wachsartig erstarrte. Zur Abtrennung des Katalysatorsystems wurden 400 ml Methanol (25 °C) hinzugegeben, die Temperatur des Gemischs auf 50 °C erwärmt
10 und das Gemisch bei dieser Temperatur 1 h und 50 min gerührt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hatte. Dann wurde die Lösung wieder auf 25 °C abgekühlt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel.

- 15 Dieser wurde abfiltriert und der Filterkuchen zweimal hintereinander mit jeweils 10 ml Methanol gewaschen (die Temperatur des Methanols war 25 °C; das Methanol wurde durch den Filterkuchen gesaugt) und dann für 8 h bei 25 °C und 10 hPa getrocknet. Es verblieben 12,4 g eines farblosen Pulvers. Sein gewichtsmittleres relatives Molekulargewicht M_w war 3000, bei einer Polydispersität Q von 1,4.

- 20 Die zugehörigen ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren sowie das ATR-FT-IR Spektrum entsprachen Poly-3-hydroxypropionat mit einer Reinheit von > 95 Gew.-%.

- 25 Die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren wurden an einem DRX 500 FT-NMR Spektrometer der Firma Bruker an Lösungen des Poly-3-hydroxypropionats in CDCl_3 aufgenommen. Die Magnetfeldstärke entsprach einer ^1H -Trägerfrequenz von 500 MHz.

- 30 Die ATR-Infrarotspektren wurden mit einem Vertex 70 Spektrometer der Firma Bruker mit ATR („attenuated total reflection“) und der Methode der FT-IR-Spektroskopie aufgenommen. Untersucht wurde das feste Poly-3-hydroxypropionat. Die Proben wurden zu diesem Zweck zusätzlich für 12 h bei 60 °C und 10 hPa getrocknet und anschließend fein pulverisiert, um einen optimalen Kontakt mit dem ATR-Kristall (in dem die Totalreflexion erfolgte) zu ermöglichen.

- 35 B) Thermolytische Spaltungen von in den Versuchen „A)1. bis A)3.“ hergestelltem Poly-3-hydroxypropionat

- 40 1. Nicht katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)3.“ (Vergleichsbeispiel 1)

- a) Die aus Glas gefertigte Spaltvorrichtung bestand aus einem Spaltrundkolben (25 ml Innenvolumen, drei Hälse) mit einer diesem aufgesetzten Destillationsbrücke mit

Thermometer, Liebigkühler, einem Produktkolben (10 ml Innenvolumen, ein Hals) und einem Schlauchanschluss für Abgas, der zur Atmosphäre offen war.

- 5 In den Spalttrundkolben wurden 3,0 g des Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)3.“ eingewogen. Über den zweiten Hals des Spaltkolbens wurde diesem während der gesamten Thermolyse ein Strom aus molekularem Stickstoff ($\geq 99,9$ Vol.-% N_2 ; Stromstärke: 1,4 l/h; Temperatur: 25 °C) als Strippgas zugeführt. Dieser durchströmte die Spaltvorrichtung und verließ diese wieder als Bestandteil des aus selbigem heraus über eine Kühlfalle, deren Temperatur bei – 78 °C gehalten wurde, geführten Abgases über den Abgasschlauch. Der mit dem P3HP befüllte Spaltkolben wurde bis zum mittleren Hals in ein auf 180 °C vorgeheiztes Siliconölbad abgesenkt und bei einem Arbeitsdruck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa (Normaldruck) durch das Ölbad erwärmt. Mit einem Magnetrührer wurde der Inhalt des Spaltkolbens gerührt.
- 10
- 15 Als die Temperatur im Spaltkolben 60 °C erreichte, begann das P3HP zu schmelzen. Als die Innentemperatur 80 °C erreichte, war das Poly-3-hydroxypropionat vollständig geschmolzen. Nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C wurde diese unter Rühren für 300 min beibehalten.
- 20
- Der Liebigkühler wurde mit Wasser, das eine Zuströmtemperatur von 20 °C aufwies, im Gegenstrom gekühlt.
- 25 Vom Stickstoffstrom transportierte kondensierbare Spaltprodukte würden im Liebigkühler kondensiert und das Kondensat im Produktkolben, der ebenfalls bei einer Temperatur von 20 °C gehalten wurde, aufgefangen.
- Innerhalb der vorgenannten 300 min fiel kein Kondensat im Produktkolben an.
- 30 b) Eine Probe von 34,86 mg des Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)3.“ wurde in einen Tiegel aus Al_2O_3 eingewogen und simultan ihr Verhalten bei Temperaturerhöhung mit der Methode der Thermogravimetrie und mit der Methode der Dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht („simultane TG-DSC Analyse“).
- 35 Die Untersuchung erfolgte mit einer Thermischen Analyse-Apparatur „NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®“ der Firma Netzsch Gerätebau GmbH. Mittels FT-IR-Spektroskopie wurde das bei der mit der thermischen Analyse einhergehenden Thermolyse gebildete Spaltgas auf seine Hauptkomponenten untersucht.
- 40 Im Rahmen der Untersuchung wurde die Probe zunächst für 10 min auf 35 °C temperiert und dann unter einem Ar-Strom (40 ml/min) die Probertemperatur mit der konstanten Geschwindigkeit von 5 K/min auf 610 °C erhöht.

Detektiert wurden als Funktion der Temperatur die Probenmasse und der Wärmestrom durch die Probe (d.h., die Dynamische Differenzkalorimetrie war als Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie ausgeführt).

5

Das erhaltene Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus:

- 10 1. Das Schmelzen der P3HP ohne Masseverlust;
onset-Temperatur (oT_S): 70,1 °C;
peak-Temperatur (pT_S): 93,6 °C.

15 oT_S = die Temperatur, bei der das Schmelzen der Probe nachweislich einsetzt;
 pT_S = die Temperatur, bei der der Schmelzvorgang seine höchste Rate aufweist;

2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
onset-Temperatur (oT_T): 286,5 °C;
peak-Temperatur (pT_T): 340,0 °C;
20 oT_T = die Temperatur, bei der die Thermolyse nachweislich einsetzt;
 pT_T = die Temperatur, bei der die Thermolyse ihre maximale Spaltrate aufweist;

25 Masseverlust: 98,8 % der Ausgangsmasse;
das Spaltgas enthielt als Hauptkomponente Acrylsäure und Spuren von CO₂.

3. Zersetzung der Restmasse oberhalb 400 °C;
keine onset- oder peak-Temperatur bestimmbar, da bei 610 °C das Ende des Messbereichs erreicht war;
Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 0,5 % der Ausgangsmasse.

30

2. Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)3.“ im Beisein von 3-Hydroxypyridin als Spaltkatalysator (Vergleichsbeispiel 2)

35 Es wurde wie im Versuch „B)1.a)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass nach dem Aufschmelzen des P3HP 97 mg 3-Hydroxypyridin zur Schmelze gegeben wurden. Bereits 15 min nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an (der Produktkolben enthielt in diesem Versuch „B)2.“ und in allen nachfolgenden Thermolyseversuchen keinen Polymerisationsinhibitor zugesetzt). Nach insgesamt 90 min bei 175 °C Innentemperatur wurde
40 die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze fest. Daraufhin wurde der Spaltversuch abgebrochen. In der Destillationsbrücke anhaftende Kondensattropfen wur-

den durch Erwärmen derselben mit einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Produktkolben aufgefangen.

Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,48 g.

- 5 Gemäß gaschromatographischer Analyse enthielt das Kondensat (bezogen auf sein Gewicht) 95,5 % Gew.-% Acrylsäure, 3,6 % Gew.-% Diacrylsäure (Michael Addukt) und 0,8 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst.

- 10 Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar. Das Kondensat enthielt kein 3-Hydroxypyridin.

Die Masse des verbliebenen hellbraunen, klebrigen Rückstands im Spaltkolben betrug 330 mg (11 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

- 15 Die vom Strippgas mitgestriipten Michael-Addukte können hier (und in allen nachfolgenden Fällen) bei Bedarf in einfacher Weise dadurch zurückgehalten werden, dass der Stoffstrom über eine unter Rückfluss betriebene Rektifikationskolonne (z.B. eine Vigreux-Kolonne) zum Produktkolben geführt wird. Die Spaltausbeute an Acrylsäure kann dabei entsprechend erhöht werden.

20

3. Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)3.“ im Beisein von Pentamethylethylentriamin (Lupragen® N301) als Spaltkatalysator (Beispiel 1)

25

- a) Es wurde wie im Versuch „B)1.a)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass nach dem Aufschmelzen des P3HP 87 mg Pentamethylethylentriamin (Lieferfirma: BASF SE; Spezifikation: >98 %, Handelsname: Lupragen® N301) zur Schmelze gegeben wurden. Bereits 15 min nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 120 min bei 175 °C Innentemperatur wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze fest (klebrig-fest). Daraufhin wurde der Spaltversuch abgebrochen. In der Destillationsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Produktkolben aufgefangen
- 30
- 35

Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,71 g.

Das Kondensat erhielt 95,7 Gew.-% Acrylsäure, 3,3 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,5 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst.

40

Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar. Das Kondensat enthielt kein Pentamethylethylentriamin. Die Masse des verbliebenen hellbraunen klebrigen

Rückstands im Spaltkolben betrug 150 mg (5 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

- 5 b) Es wurde wie im Versuch „B)1.b)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass die Probenmenge an P3HP 36,65 mg war und dieser Probenmenge vorab der Thermischen Analyse, bezogen auf ihr Gewicht, 0,68 Gew.-% Pentamethylen-triamin zugesetzt wurden.

10 Das resultierende Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus.

- 15 1. das Schmelzen des P3HP ohne Masseverlust;
onset-Temperatur: 69,6 °C;
peak-Temperatur: 93,3 °C.
- 20 2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
onset-Temperatur: 208,7 °C;
peak-Temperatur: 259,7 °C;
Masseverlust: 98,9 % der Ausgangsmasse;
das Spaltgas enthält als Hauptkomponente Acrylsäure und Spuren von CO₂.

- 25 3. Zersetzung der Restmasse oberhalb von 300 °C;
keine onset- und peak-Temperatur bestimmbar;
Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 0,3 % der Ausgangsmasse.

- 30 4. Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)3.“ im Beisein von N-Benzylamin als Spaltkatalysator (Vergleichsbeispiel 3)
- Es wurde wie im Versuch „B)1.a)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass nach dem Aufschmelzen des P3HP 90 mg N-Benzylamin (Lieferfirma: Sigma-Aldrich; Spezifikation: >99 %, Artikelnummer: 185701) zur Schmelze gegeben wurden. Nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C wurde diese unter Rühren noch 300 min beibehalten. Dann wurde der Thermolyseversuch abgebrochen.

35 Innerhalb der vorgenannten 300 min fiel kein Kondensat im Produktkolben an.

40 Der im Spaltkolben verbliebene Inhalt erstarrte bei einer Innentemperatur von 55 °C zu einem leicht beige gefärbten Wachs. Die Menge des Wachses war 3,06 g (99,0 Gew.-% der Einsatzmenge von P3HP und Benzylamin). Das gewichtsmittlere relative Molekulargewicht M_w des P3HP-Anteils war nach dem Experiment 1900, bei einer Polydispersität Q von 2,7.

5. Simulation einer Thermolyse von in Biomasse enthaltenem Poly-3-hydroxypropionat (P3HP) im Beisein von Pentamethylethylentriamin als Spaltkatalysator (Beispiel 2)

- 5 Dieser Versuch simuliert eine erfindungsgemäße Thermolyse aus getrockneter bakterieller Biomasse heraus, deren Bakterien Poly-3-hydroxypropionat aufgebaut haben, und deren Zellwände zerstört sind, um den Zugang des Spaltkatalysators zum Poly-3-hydroxypropionat zu verbessern.
- 10 Es wurde im Wesentlichen wie in Versuch „B)1.a)“ verfahren. Anstelle nur 3 g Poly-3-hydroxypropionat aus Versuch „A)3.“ zu verwenden, wurden jedoch 3 g einer Mischung aus 2,4 g des Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)3.“ (P3HP) und 0,6 g trockener Biomasse (Massenverhältnis „trockene Biomasse : P3HP = 1 : 4“, wie es gemäß WO 2011/100608 A1 für biotechnologisch aus Glucose in entsprechend modifizierten Bakterien hergestelltem P3HP typisch ist) hergestellt und durch Reiben in einer Reibeschale fein vermengt (bei der Biomasse handelte es sich um autoklavierte (15 min bei 121 °C und $2 \cdot 10^5$ Pa Wasserdampf) sowie gefriergetrocknete Bakterien des Typs E. coli vom Stamm JM 109). Das resultierende Gemisch wurde in seiner Gesamtmenge als zu spaltende Probe eingesetzt. Im Übrigen wurde zunächst wie in Versuch „B)1.a)“ verfahren. Es stellte sich innerhalb von 10 min eine Innentemperatur von ca. 175 °C ein, wobei sich der Kolbeninhalt nicht verflüssigte. Innerhalb von 30 min wurde im Produktkolben kein Destillat erhalten, weshalb 90,0 mg Pentamethylethylentriamin in den Spaltkolben zugegeben wurden. Nach weiteren 15 min wurde wieder kein Destillat erhalten, so dass die Badtemperatur erhöht wurde. 15 min nach Erreichen einer Innentemperatur von 185 °C wurde schließlich das erste Destillat aufgefangen und nach insgesamt 120 min bei dieser Temperatur wurde die Spaltung beendet, da kein weiteres Destillat überging. In der Destillationsbrücke verbliebene Destillattropfen wurden durch Erwärmen mit einem Heißluftgebläse verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Destillatkolben aufgefangen. Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,01 g.

- Das Kondensat erhielt 97,1 Gew.-% Acrylsäure, 2,1 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,5 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar. Das Kondensat enthielt kein Pentamethylethylentriamin. Ebenso enthielt das Kondensat keine nachweisbaren Mengen von auf die Biomasse rückführbaren Bestandteilen. Im Spaltkolben verblieben 800 mg (26,7 Gew.-% bezogen auf die eingewogene Gesamtmenge aus Biomasse und Poly-3-hydroxypropionat) eines hellbraunen, klebrigen Rückstandes. Werden die 600 mg Einwaagemenge an Biomasse herausgerechnet, befanden sich im Spaltkolben noch 8,3 Gew.-% bezogen auf in selbigen gegebenes P3HP).

6. Thermolyse des noch 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)1.“ (Vergleichsbeispiel 4)

5 a) Es wurde wie im Versuch „B)1.a)“ verfahren, in den Spaltkolben wurden jedoch 3,0 g des 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)1.“ eingewogen. 30 Minuten nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 90 min bei 175 °C Innentemperatur wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze extrem zäh-viskos, so dass der Spaltversuch abgebrochen wurde. 10 In der Destillationsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Produktkolben aufgefangen.

15 Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,14 g (als Spaltkatalysatoren wirkten z.B. Verbindungen der Struktur 3, wie sie in Versuch „A)2.“ nachgewiesen wurden).

Das Kondensat enthielt 95,3 Gew.-% Acrylsäure, 3,7 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,5 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar.

20 Die Masse des im Spaltkolben verbliebenen dunkelbraunen, bei 25 °C glasartig spröden Rückstands betrug 710 mg (24 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

25 Eine Elementaranalyse des Spaltrückstands ergab die folgenden, auf das Gewicht der Masse desselben bezogenen Gehalte: 12 Gew.-% Co, 46,6 Gew.-% C, 4,5 Gew.-% H, 2,9 Gew.-% N und 34 Gew.-% O.

30 Dieses Ergebnis korreliert mit einem Stoffgemisch aus 12 Gew.-% Co, 19,7 Gew.-% 3-Hydroxypyridin und 68,3 Gew.-% eines Stoffes mit der Elementzusammensetzung 50,1 Gew.-% C, 5,1 Gew.-% H und 44,9 Gew.-% O. Letztere entspricht in befriedigender Weise der theoretischen Elementzusammensetzung von P3HP: 50,0 Gew.-% C, 5,59 Gew.-% H und 44,4 Gew.-% O.

35 b) Es wurde wie im Versuch „B)1.b)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass es sich bei der untersuchten Probe um 37,70 mg des 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)1.“ handelte.

Das resultierende Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus:

40 1. das Schmelzen des P3HP (mit einem Masseverlust von 0,4 % der Einwaagemasse);

onset-Temperatur: 62,9 °C;
peak-Temperatur: 76,0 °C.

- 5 2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
 onset-Temperatur: 204,3 °C;
 peak-Temperatur: 235,1 °C;
 Masseverlust: 86,0 % der Ausgangsmasse;
 das Spaltgas enthielt als Hauptkomponente Acrylsäure und in Spuren CO₂
 sowie Methan.
- 10 3. Zersetzung der Restmasse oberhalb von 300 °C;
 keine onset- oder peak-Temperatur bestimmbar;
 Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 4,7 % der Ausgangsmasse.
- 15 7. Thermolyse des noch 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats (P3HP)
 aus Versuch „A)1.“ im zusätzlichen Beisein von Pentamethylethylentriamin als Spalt-
 katalysator (Beispiel 3)
- 20 a) Es wurde wie in Versuch „6.a)“ verfahren, zusätzlich zu den 3,0 g des 2 Gew.-%
 Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats wurden jedoch nach dessen Auf-
 schmelzen noch 87 mg Pentamethylethylentriamin in den Spaltkolben gegeben.
 Bereits 15 min nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel
 im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 90 min bei 175 °C In-
 nentemperatur wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze ausge-
25 prägt zäh-viskos, so dass der Spaltversuch abgebrochen wurde. In der Destillati-
 onsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit
 einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Pro-
 duktkolben aufgefangen.
- 30 Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,21 g. Das Kondensat
 enthielt 96,1 Gew.-% Acrylsäure, 3,2 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und
 0,6 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde wa-
 ren im Kondensat nicht nachweisbar. Das Kondensat enthielt kein Pentamethyl-
 ethylentriamin.
- 35 Die Masse des im Spaltkolben verbliebenen dunkelbraunen, bei 25 °C glasartig
 spröden Rückstands betrug 690 mg (23 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).
 D.h., das als Spaltkatalysator zugegebene Pentamethylethylentriamin vermag im
 Beisein des Co im Vergleich mit Versuch „6.a)“ den Spaltrückstand nicht wesent-
40 lich zu verringern.

- 5 b) Es wurde wie im Versuch „6.b)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass die Probenmenge an P3HP 35,43 mg des 2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats war und dieser Probenmenge vorab der Thermischen Analyse, bezogen auf ihre Gewicht, 0,58 Gew.-% Pentamethylethylentriamin zugesetzt wurden.
- Das resultierende Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus:
- 10 1. Das Schmelzen des P3HP (mit einem Masseverlust von 0,4 % der Einwaa-gemasse);
onset-Temperatur: 62,6 °C;
peak-Temperatur: 75,5 °C.
 - 15 2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
onset-Temperatur: 191,5 °C;
peak-Temperatur: 222,6 °C;
Masseverlust: 88,4 % der Ausgangsmasse;
das Spaltgas enthielt als Hauptkomponente Acrylsäure und in Spuren CO₂ sowie Methan.
 - 20 3. Zersetzung der Restmasse oberhalb von 290 °C;
keine onset- und peak-Temperatur bestimmbar;
Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 4,6 % der Ausgangsmasse.
- 25 D.h., das zugegebene Pentamethylethylentriamin erniedrigt im Vergleich mit Versuch „6.b)“ trotz des Co-Gehalts die für die Thermolyse erforderliche Akti-
vierungsenergie erheblich.
- 30 8. Thermolyse des nur noch 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)2.“ (Vergleichsbeispiel 5)
- a) Es wurde wie in Versuch „B)1.a)“ verfahren, in den Spaltkolben wurden jedoch 3,0 g des 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Beispiel 2 eingewogen.
 - 35 30 Minuten nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 135 min bei 175 °C In-
nentemperatur wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze ausge-
prägt zäh-viskos, so dass der Spaltversuch abgebrochen wurde. In der Destillati-
onsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit
40 einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Pro-
duktkolben aufgefangen.

Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,51 g (als Spaltkatalysatoren wirkten z.B. Verbindungen der Struktur 3, wie sie in Versuch „A)2.“ nachgewiesen wurden). Das Kondensat enthielt 95,6 Gew.-% Acrylsäure, 3,2 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,6 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar.

5 Die Masse des im Spaltkolben verbliebenen dunkelbraunen, bei 25 °C glasartig spröden Rückstands betrug 360 mg (12 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

- 10 b) Es wurde wie in Versuch „B1.b)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass es sich bei der untersuchten Probe um 36,65 mg des 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Beispiel 2 handelte.

Das resultierende Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus:

- 15 1. Das Schmelzen des P3HP ohne Masseverlust;
onset-Temperatur: 60,9 °C;
peak-Temperatur: 86,9 °C.
- 20 2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
onset-Temperatur: 197,2 °C;
peak-Temperatur: 236,4 °C;
Masseverlust: 97,3 % der Ausgangsmasse;
das Spaltgas enthielt als Hauptkomponente Acrylsäure und in Spuren CO₂.
- 25 3. Zersetzung der Restmasse oberhalb von 290 °C;
keine onset- und peak-Temperatur bestimmbar;
Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 1,0 % der Ausgangsmasse.

- 30 9. Thermolyse des nur noch 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats (P3HP) aus Versuch „A)2.“ im zusätzlichen Beisein von Pentamethylethylentriamin als Spaltkatalysator (Beispiel 4)

- 35 a) Es wurde wie in Versuch „8.a)“ verfahren, zusätzlich zu den 3,0 g des 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats wurden jedoch nach dessen Aufschmelzen noch 87 mg Pentamethylethylentriamin in den Spaltkolben gegeben. Bereits 15 min nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 90 min bei 175 °C In-
- 40 nentemperatur wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze ausgeprägt zäh-viskos, so dass der Spaltversuch abgebrochen wurde. In der Destillationsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit

einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Produktkolben aufgefangen.

5 Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 2,56 g. Das Kondensat enthielt 96,2 Gew.-% Acrylsäure, 2,9 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,5 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar. Das Kondensat enthielt kein Pentamethylethylentriamin.

10 Die Masse des im Spaltkolben verbliebenen dunkelbraunen, bei 25 °C glasartig spröden Rückstands betrug 240 mg (8 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

15 b) Es wurde wie in Versuch „8.b)“ verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass die Probenmenge an P3HP 35,02 mg des 0,2 Gew.-% Co enthaltenden Poly-3-hydroxypropionats aus Versuch „A)2.“ war und dieser Probenmenge vorab der Thermischen Analyse, bezogen auf ihre Gewicht, 0,56 Gew.-% Pentamethylethylentriamin zugesetzt wurden. Das resultierende Thermogramm wies unter Einbezug der FT-IR-Spektroskopie die folgenden drei endothermen Prozesse aus:

20 1. das Schmelzen des P3HP ohne Masseverlust;
onset-Temperatur: 60,6 °C;
peak-Temperatur: 84,8 °C.

25 2. Thermolyse der Probe zu Acrylsäure;
onset-Temperatur: 192,9 °C;
peak-Temperatur: 228,3 °C;
Masseverlust: 97,4 % der Ausgangsmasse;
das Spaltgas enthielt als Hauptkomponente Acrylsäure und in Spuren CO₂.

30 3. Zersetzung der Restmasse oberhalb von 290 °C;
keine onset- und peak-Temperatur bestimmbar;
Masseverlust bis zum Ende des Messbereichs: 1,2 % der Ausgangsmasse.

35 10. Thermolyse eines Gemischs zweier Poly-3-hydroxypropionate (P3HP): das P3HP aus Versuch „A)3.“ und das bezogen auf das Gewicht seiner Masse 2 Gew.-% Co enthaltende P3HP aus Versuch „A)1.“ (Vergleichsbeispiel 6)

40 Es wurde wie in Versuch „B1.a)“ verfahren, in den Spaltkolben wurde jedoch ein Gemisch aus 2,5 g des P3HP aus Versuch „A)3“ und 2,5 g des bezogen auf das Gewicht seiner Masse 2 Gew.-% Co enthaltenden P3HP's aus Versuch „A)1“ eingewogen. 30 Minuten nach Erreichen der Innentemperatur von 175 °C im Spaltkolben fiel im Produktkolben das erste Kondensat an. Nach insgesamt 120 min bei einer Innentemperatur von 175 °C wurde die im Spaltkolben noch vorhandene Restschmelze

ausgeprägt zäh-viskos, so dass der Spaltversuch abgebrochen wurde. In der Destillationsbrücke anhaftende Kondensattropfen wurden durch Erwärmen derselben mit einem Heißluftgebläse (Föhn) verdampft, im Liebigkühler verflüssigt und im Produktkolben aufgefangen.

5

Die im Produktkolben enthaltene Kondensatmenge war 4,15 g. Das Kondensat enthielt 96,8 Gew.-% Acrylsäure, 2,7 Gew.-% Diacrylsäure (Michael-Addukt) und 0,3 Gew.-% höhere Michael-Addukte der Acrylsäure an sich selbst. Aldehyde waren im Kondensat nicht nachweisbar.

10

Die Masse des im Spaltkolben verbliebenen dunkelbraunen, bei 25 °C glasartig spröden Rückstands betrug 580 mg (12 Gew.-% der Einsatzmenge an P3HP).

15

Der Versuch weist aus, dass im P3HP aus Versuch „A)1.“ z.B. enthaltene Verbindungen der Struktur 3, wie sie in Versuch „A)2.“ nachgewiesen wurden, als reguläre Spaltkatalysatoren wirken können.

11. Nachweis der Abtrennbarkeit von als Spaltkatalysator mitverwendetem Pentamethylethylentriamin aus dem Spaltrückstand von Versuch „B)3.a)“ durch gaschromatographische Auftrennung von bei der thermischen Behandlung dieses Spaltrückstands gasförmig entweichenden Bestandteilen und anschließender Aufklärung der Struktur dieser Bestandteile durch Massenspektrometrie (Methode der programmierten Pyrolyse GC/MS-Kopplung) und FT-IR

25

Die thermische Behandlung des Spaltrückstands erfolgte in einem kreiszylindrischen Tiegel aus V2A-Stahl (Höhe: 6,2 mm; Wanddicke: 0,2 mm; Außendurchmesser: 2,5 mm). Die in den Tiegel eingewogene Probenmenge an Spaltrückstand von Versuch „B)3.a)“ war 0,23 mg. Der Tiegel wurde zentriert in ein kreiszylindrisches Rohr aus Quarzglas eingebracht (25 mm Höhe; 5 mm Innendurchmesser; 0,5 mm Wanddicke). Das Quarzglasrohr konnte von außen elektrisch beheizt werden.

30

Durch das Rohr aus Quarzglas wurde ein Gasstrom aus He geführt (20 ml/min, Eintrittstemperatur in das Quarzglasrohr = 25 °C), der in Richtung des im Rohr befindlichen Tiegels strömte (die Öffnung des Tiegels blickte in Richtung des He-Stroms), aus selbigem gegebenenfalls austretende gasförmige Bestandteile aufnahm und in Strömungsrichtung in eine gaschromatographische Trennsäule förderte. Die Länge der Trennsäule betrug 30 m, ihr Innendurchmesser war 0,25 mm. Als stationäre Phase wies sie einen Film der Schichtdicke 1 µm aus Polydimethylsiloxan auf (diese Säule war von der Fa. Agilent Technologies unter dem Typ „HP-1ms“ käuflich erworben worden).

40

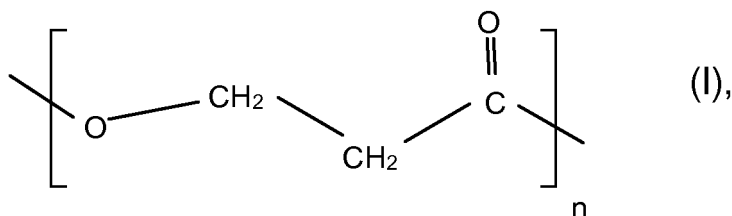
- Die Starttemperatur der elektrischen Beheizung des Quarzrohres betrug 100 °C. Diese wurde mit einer Rampe von 10 °C/min auf 400 °C erhöht und anschließend bei dieser Temperatur gehalten.
- 5 Bis zum Erreichen der 400 °C wurden die mit dem He-Strom in die Trennsäule geförderten, aus der im Tiegel thermisch behandelten Probe gasförmig austretenden Bestandteile, am Eintritt in selbige kryofokussiert. Zu diesem Zweck befand sich die gesamte Trennsäule in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäß.
- 10 Anschließend wurde die Temperatur der gesamten Trennsäule auf 40 °C erhöht, und bei dieser Temperatur 2 min gehalten. Dann wurde die Temperatur der gesamten Säule mit einer Heizrate von 6 °C/min bis auf eine Endtemperatur von 320 °C erhöht. Abschließend wurde diese Endtemperatur noch 13 min aufrechterhalten. Während der gesamten Zeit strömte der He-Strom durch das den Tiegel enthaltende beheizte Rohr aus Quarzglas in die Trennsäule und aus der Trennsäule in ein Massenspektrometer.
- 15 Zusätzlich wurde in einem weiteren Versuch der aus der Trennsäule ausströmende Gasstrom mittels FT-IR analysiert.
- Pentamethylethylentriamin konnte als Hauptbestandteil im He-Strom zweifelsfrei nachgewiesen werden.
- 20 US Provisional Patent Application No. 61/671823, eingereicht am 16. Juli 2012, ist in die vorliegende Anmeldung durch Literaturhinweis eingefügt. Im Hinblick auf die obengenannten Lehren sind zahlreiche Änderungen und Abweichungen von der vorliegenden Erfindung möglich. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Erfindung, im Rahmen der beigefügten Ansprüche, anders als hierin spezifisch beschrieben, ausgeführt werden
- 25 kann.

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch eine mit wenigstens einer molekularen organischen Wirkverbindung, die wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom, das zu
5 drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindung eine kovalente Bindung aufweist, enthält, katalysierte Thermolyse von Poly-3-hydroxypropionat, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung
- 10 - kein über Stickstoff und Sauerstoff hinausgehendes, von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenes, Heteroatom aufweist,
- kein Stickstoffatom aufweist, an das ein oder mehr als ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist,
- 15 - höchstens ein Sauerstoffatom aufweist, an das ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist,
- kein Sauerstoffatom enthält, das mit einem der drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatome eine kovalente Doppelbindung aufweist,
- 20 - weder einen Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffs noch einen Rest eines substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs aufweist,
- 25 - einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 150°C und nicht mehr als 350°C beträgt, und
- einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 70^\circ\text{C}$ beträgt.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung mehr als ein tertiäres Stickstoffatom, das jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweist,
35 dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung wenigstens zwei tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweisen,
40 dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung wenigstens drei tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweisen, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung nur tertiäre Stickstoffatome, die jeweils zu drei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen der molekularen organischen Wirkverbindungen eine kovalente Bindung mit der Maßgabe aufweisen, dass keines dieser Kohlenstoffatome gleichzeitig eine kovalente Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom aufweist, enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung kein Sauerstoffatom aufweist, an das ein Wasserstoffatom kovalent gebunden ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa wenigstens 160°C beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Siedepunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa nicht mehr als 345°C beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung einen Schmelzpunkt aufweist, der bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa $\leq 60^\circ\text{C}$ beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molgewicht M der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung ≥ 100 g/mol und ≤ 300 g/mol beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare Wirkverbindung eine molekulare Wirkverbindung aus der Gruppe bestehend aus Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, N,N'-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylimidazol und 1,2-Dimethylimidazol, ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch 0,01 bis 15 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung katalysiert erfolgt.
- 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 50 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung katalysiert erfolgt.
- 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die katalysierte Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats, bezogen auf das Gewicht seiner Masse, durch bis zu 500 Gew.-% der wenigstens einen molekularen organischen Wirkverbindung katalysiert erfolgt.
- 15
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren der katalysierten Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats aus seiner festen Substanz, oder aus seiner Schmelze, oder aus seiner Lösung in einer organischen Flüssigkeit als Lösungsmittel, oder aus seiner Suspension in einer organischen Flüssigkeit als Dispergiemittel, oder aus seiner Emulsion in einer organischen Flüssigkeit als Dispergiemittel, oder aus einer es enthaltenden Biomasse, oder aus einer Schlämme der es enthaltenden Biomasse in einer organischen Flüssigkeit als Schlämnmittel, heraus erfolgt.
- 20
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit, bezogen auf einen Druck von $1,0133 \cdot 10^5$ Pa, wenigstens 20°C oberhalb der entsprechend bezogenen Siedetemperatur von Acrylsäure liegt.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ionischen Flüssigkeiten, oligomeren (vor allem Di- bis Hexamere) Michael-Addukten der Acrylsäure an sich selbst und an die dabei entstehenden Additionsprodukte, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dialkylformamid, längerkettige paraffinische Kohlenwasserstoffe, längerkettige Alkanole, γ -Butyrolacton, Ethylencarbonat, Diphenylether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Biphenyl, Trikresylphosphat, Dimethylphthalat und/oder Diethylphthalat.
- 35
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Poly-3-hydroxypropionats an der Lösung, oder an der Suspension, oder an der Emulsion, oder an der Biomasse, oder an der Schlämme der Biomasse wenigstens 5 bis wenigstens 95 Gew.-% beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine organische Wirkverbindung in der Schmelze des Poly-3-hydroxypropionats oder in der organischen Flüssigkeit gelöst vorliegt.
- 5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat bei der Thermolyse eine Temperatur von 50 bis 400°C aufweist.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Atmosphärendruck, oberhalb von Atmosphärendruck oder unterhalb von Atmosphärendruck durchgeführt wird.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Thermolyse gebildete Acrylsäure mit Hilfe eines Strippgases kontinuierlich aus der Thermolyse ausgetragen wird.
- 20 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats im Beisein wenigstens eines Polymerisationsinhibitors erfolgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat wenigstens eine makromolekulare Verbindung ist, die wenigstens einen Strukturabschnitt der allgemeinen Formel I,



25

aufweist, wobei n eine ganze Zahl ≥ 6 ist.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass $n \leq 30000$ ist.
- 30 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat ein Copolymer oder ein Homopolymer ist.
- 35 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil von Strukturabschnitten der allgemeinen Formel (I) am Poly-3-hydroxypropionat ≥ 40 Gew.-% beträgt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat durch eine dehydratisierende Polykondensation von 3-Hydroxypropionsäure, oder durch ein Verfahren der ringöffnenden Polymerisation von β -Propiolacton, oder durch ein Verfahren der carbonylierenden Umsetzung von in einem Lösungsmittel gelöstem Ethylenoxid mit CO im Beisein wenigstens eines Kobalt enthaltenden Katalysatorsystems oder biotechnologisch in einem biologischen Organismus erzeugt worden ist.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität des Poly-3-hydroxypropionats $\leq 2,5$ beträgt.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere relative Molekulargewicht M_w des Poly-3-hydroxypropionats 1000 bis 2000000 beträgt.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-3-hydroxypropionat keine vinylische Kopfgruppe und/oder keine vinylische Endgruppe aufweist.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure aus der bei der Thermolyse des Poly-3-hydroxypropionats gebildeten Acrylsäure enthaltenden Gasphase durch absorptive und/oder kondensative Maßnahmen in die flüssige Phase überführt wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure unter Anwendung wenigstens eines thermischen Trennverfahrens von der flüssigen Phase in einer im Vergleich zur flüssigen Phase erhöhten Reinheit abgetrennt wird, und das wenigstens eine thermische Trennverfahren wenigstens eine Rektifikation und/oder Kristallisation der in der flüssigen Phase enthaltenen Acrylsäure umfasst.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass sich an das Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure ein Verfahren der radikalischen Polymerisation anschließt, in welchem die hergestellte Acrylsäure als solche und/oder in Form ihrer konjugierten Brönsted-Base sowie wahlweise im Gemisch mit anderen einfach und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen radikalisch initiiert in Polymerisat einpolymerisiert wird.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \leq 200^\circ\text{C}$ beträgt.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzpunkt des Poly-3-hydroxypropionats bei einem Druck von $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \geq 50^\circ\text{C}$ beträgt.
- 5 37. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine molekulare organische Wirkverbindung kein aromatisches (auch kein heteroaromatisches) Ringsystem aufweist.