



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115260499 B

(45) 授权公告日 2026. 09. 15

(21) 申请号 202210472557.X

(22) 申请日 2022.04.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115260499 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(30) 优先权数据
21171175.9 2021.04.29 EP

(73) 专利权人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 W·克诺特 H·杜齐克

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 谭邦会

(51) Int.Cl.

C08G 77/06 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112011085 A, 2020.12.01

CN 108654684 A, 2018.10.16

审查员 郭孟莹

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

由硅酮废料制备封端的液体硅氧烷的方法

(57) 摘要

在无溶剂的反应体系中,通过酸催化的解聚,由生命周期结束的硅酮、特别是硅酮弹性体和/或硅橡胶制备链长大于3个硅原子的封端的液体硅氧烷的方法,所述反应体系包含至少一种提供端基基团M^R的化合物、至少一种提供D单元的化合物和至少一种布朗斯台德酸。

1. 制备链长大于3个硅原子的封端的液体硅氧烷的方法,其在无溶剂的反应体系中,通过从硅酮废料的酸催化的解聚进行制备,所述无溶剂的反应体系包含:

(i) 至少一种提供末端基团 M^R 的化合物,其选自六甲基二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚(甲基氢)硅氧烷、聚(甲基氢)聚二甲基硅氧烷共聚物、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二氯四甲基二硅氧烷、 α, ω -二氯聚二甲基硅氧烷、单烷氧基三甲基硅烷、二烷氧基二甲基硅烷、 α, ω -二烷氧基聚二甲基硅氧烷、四甲基二硅氧烷、 α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷、二乙烯基四甲基二硅氧烷或 α, ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷,或其混合物,

(ii) 至少一种提供D单元的化合物,该化合物包括至少一种选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和/或十二甲基环六硅氧烷的环硅氧烷,和/或在提供末端基团 M^R 的化合物中列举的含有D单元的硅氧烷,

和

(iii) 至少一种布朗斯台德酸。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料包含硅酮弹性体。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单烷氧基三甲基硅烷是单甲氧基三甲基硅烷或单乙氧基三甲基硅烷。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述二烷氧基二甲基硅烷是二甲氧基二甲基硅烷或二乙氧基二甲基硅烷。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述 α, ω -二烷氧基聚二甲基硅氧烷是 α, ω -二甲氧基聚二甲基硅氧烷或 α, ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在容积至少为5升的反应器中进行。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在容积为至少10升的反应器中进行。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在容积不超过500 000升的反应器中进行。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在30℃至150℃的温度范围内进行。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在45℃至130℃的温度范围内进行。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,当使用提供末端基团 M^R 的、选自四甲基二硅氧烷和/或 α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷的化合物时,所述酸催化的、无溶剂解聚在35℃-80℃的温度范围内进行。

12. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,基于所述反应体系的总硅酮含量,所述布朗斯台德酸的用量为0.05重量%至3重量%。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,基于所述反应体系的总硅酮含量,所述布朗斯台德酸的用量为0.1重量%至1.0重量%。

14. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,基于所述反应体系的总硅酮含量,所述布朗斯台德酸的用量为0.2重量%至0.8重量%。

15. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,作为布朗斯台德酸,使用 pK_A

小于-1.30的质子酸。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述 pK_A 小于-1.30的质子酸是硝酸、甲磺酸和/或对甲苯磺酸。

17. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述布朗斯台德酸是 pK_A 小于-2.90的质子酸。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述 pK_A 小于-2.90的质子酸是浓硫酸。

19. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述布朗斯台德酸是 pK_A 小于-4.90的质子酸。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述 pK_A 小于-4.90的质子酸是七氟丙磺酸、五氟乙磺酸和/或三氟甲磺酸、高氯酸和/或氯磺酸。

21. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述布朗斯台德酸是全氟烷磺酸。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述全氟烷磺酸是三氟甲磺酸。

23. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述布朗斯台德酸是磺酸酸化的或全氟烷磺酸酸化的离子交换树脂。

24. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在标准压力1013 hPa或正压力下进行。

25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料的酸催化的、无溶剂解聚在标准压力下进行。

26. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料包含硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂。

27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料包含硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂盒。

28. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,所述硅酮废料是聚烯烃容器内和/或聚烯烃容器上的硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂残留物。

29. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于,所述聚烯烃容器为聚乙烯容器。

30. 根据权利要求29所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯容器包含HDPE和/或LDPE。

31. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,所得到的封端的液体硅氧烷包括链长大于3个硅原子的烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷。

32. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,在聚烯烃的基本单料流的回收过程中,利用被硅酮污染的聚烯烃,提供链长大于3个硅原子的酸性烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述聚烯烃为聚乙烯。

34. 根据权利要求32所述的方法,其中所述被硅酮污染的聚烯烃是被硅酮污染的聚乙烯废料。

35. 链长大于3个硅原子的封端的酸性液体硅氧烷,其根据权利要求1至34中任一项所述方法制备。

36. 根据权利要求35所述的封端的酸性液体硅氧烷,其为烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷。

37. 根据权利要求35或36所述的硅氧烷用于制备聚醚硅氧烷的用途。
38. 根据权利要求37所述的用途, 其中所述硅氧烷为烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷和/或氯硅氧烷。
39. 根据权利要求35或36所述的硅氧烷用于制备聚氨酯泡沫稳定剂、消泡剂、流平和分散添加剂和/或破乳剂的用途。
40. 根据权利要求35或36所述的硅氧烷用于制备涂料添加剂的用途。

由硅酮废料制备封端的液体硅氧烷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于硅酮(silicones)领域,特别涉及在无溶剂的反应体系中,通过从硅酮废料的酸催化的解聚制备封端的液体硅氧烷,例如烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或乙烯基硅氧烷的方法,所述硅酮废料特别包含硅酮弹性体和/或硅橡胶。

背景技术

[0002] 在本发明的上下文中,对于有机聚硅氧烷构造单元,也使用了M、D、T和Q的名称。作为其定义的参考文献为W.Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr.,1960, page 2ff.

由于其特定的材料特性,从医学、制药和食品技术的角度来看,硅酮组件满足了特定的需求。经适当处理后,其在生理上完全是惰性的。例如,硅酮制成的产品在食品应用、医学和制药领域都有应用。婴儿奶嘴(dummies)和安抚奶嘴(pacifiers)是由硅酮制成的,潜水员的护目镜也是如此。在工业技术应用中,硅酮在许多情况下作为垫片材料或膜的动力学应用。在汽车行业,其用于软管、护套或作为电缆绝缘层。

[0003] 与其他橡胶类型相比,硅酮在其机械性能方面具有重要优势。在硅酮的情况下,它们在非常宽的温度范围内以相对稳定的水平保存,而许多其他材料的机械性能在冷或热条件下显著劣化。当查看EPDM材料的技术数据表,例如,可能表明其机械性能优于硅酮混合物,因为这里所述的是室温下的性能,但在高温或低温下却发现了完全相反的情况。硅酮在空气中的热稳定性为约-80℃至约250℃。这一特性广泛用于垫片,因为这里显示了硅酮典型的非常低的压缩形变。

[0004] 由于对臭氧、UV和风化具有优异的稳定性,硅酮混合物也常用于户外应用。此外,硅酮的可燃性极低,同时具有良好的电绝缘能力和良好的导电性。硅酮是化学稳定的,例如对植物和动物脂肪、热水和醇是化学稳定的。对酸、碱、燃料和酮以及蒸汽的稳定性有限。此外,硅酮还具有极高的气体渗透性。

[0005] 除工业应用外,几十年来硅酮一直被用作医疗领域中的优选弹性体。硅酮组件也用作短期植入物(在IIa类医疗装置中短于30天)或长期植入物(在IIb类医疗装置中为30天或更长时间),其中在如心脏导管、心脏起搏器、通气装置、神经刺激器和除颤器的装置中实现关键功能。

[0006] 用于长期植入物的硅橡胶仅由全球极少数生产商供应(例如,NuSi1 Technology)。混合物的生产是在美国食品药品监督管理局(FDA)规定的严格条件下进行的。在加工过程中同样必须确保特别的纯度,且组件生产必须在洁净室中进行。

[0007] 这里的硅酮的一个重要优势是其具有生物相容性,因此人类可以很好地耐受。硅酮混合物的生物相容性通常通过USP VI类(USP代表美国药典)或根据更严格的(DIN EN) ISO 10993标准的测试来进行证明。(DIN EN) ISO 10993主要用于测试长期或永久植入人体内的医疗装置。对于短期应用,根据USP VI类的分类或可能更低的分类就足够了。

[0008] 此外,由于硅酮可在约-80℃至250℃的较宽温度范围内使用,因此其可以使用蒸

汽灭菌(在高压釜中加热)。因此,硅酮产品可以不含活的微生物、其休眠形式、病毒等。硅酮良好的电气绝缘能力在医疗领域也具有特别重要的意义。

[0009] 所使用的硅橡胶的变化和交联模式的变化使硅酮具有特殊的性质。例如,HTV硅橡胶在-50℃至200℃的较宽温度范围内、在某些情况下可达300℃,具有柔性和稳定性。它们存在于汽车或食品工业的垫片中、电缆护套中或作为绝缘材料。

[0010] RTV硅橡胶因其导热性和电绝缘能力而受到特别重视,因此在电气和电子行业优先得到使用。

[0011] 液体硅酮(也就是LSR,液体硅橡胶)的粘度低于HTV和RTV硅橡胶。可以通过注射成型将其制成多种不同形状,例如加工成硅酮软管。由于LSR硅酮总是通过铂交联生产,因此基于液体硅酮的产品可以用于医疗技术领域。

[0012] 由于其在人体内的高稳定性,因此硅酮对关键组件构成了非常好的保护,并且由于上述性质,优选用于功能部件。

[0013] 硅橡胶和其他有机弹性体之间的基本区别是其主链(其具有无机结构)不是由碳-碳键组成,而是由硅和氧原子的组合形成,特别是使用气相二氧化硅作为填料,以开发良好的性能。

[0014] 根据其物理状态和硫化温度,硅橡胶可以分为三类:

被称为HTV(高温硫化)或HCR(高稠度橡胶)的硅橡胶是具有固体原材料的橡胶。它们通常在140℃-200℃之间的高温下硫化。通过过氧化物或加成反应进行交联,使用铂化合物作为催化剂。

[0015] 作为原材料的液体硅酮或LSR(液体硅橡胶)是一种(粘性)液体,由两种组分组成,在加工前直接混合。在与HTV类型相似的温度下通过加成反应进行交联,通常交联显著更快。

[0016] 两种硅酮类型均可着色。由HTV硅酮和LSR硅酮制成的成品弹性体制品的性能几乎没有差异。

[0017] 第三类是所谓的RTV(室温硫化)硅酮。在这一类型中,在室温下已经发生交联。它们被广泛用作粘合剂和/或密封剂化合物或用于原型(prototype)制造。它们既可作为单组分体系也可作为双组分体系来使用。

[0018] 正如因硅酮的优异化学稳定性而产生的使用性能对由此生产的制品的使用寿命有利一样,在生命周期结束时处置硅酮(生命周期结束(end-of-life)的硅酮/硅酮废料)时,其稳定性是一个问题。术语“硅酮废料”和“生命周期结束的硅酮”在本发明的上下文中被理解为同义词。

[0019] Laine等人在ACS Omega 2019, 4, 3782-3789中描述了迄今为止为将硅酮引入循环经济中所做的努力。这篇文章(第3783页,左上,第1至4行)指出,硅酮的化学回收针对硅酮液体和交联的硅橡胶的解聚,目的是获得随后可能(再)聚合的单体,以替代原始材料。在认可相关现有技术的同时,作者得出的结论是,目前还没有真正回收的技术方案,并表明希望有一种方法,其能够实现几乎定量的产量,同时以低的能源/经济成本几乎完全保留原始特性。甚至将回收的硅酮返回到原始用途的封闭回收方法被认为更有吸引力。降级回收(downcycling),特别是对于硅酮树脂,即接受回收材料的价值损失,因为其有限地再用于较低质量的低价值产品,代表了目前的实际工业实践。Laine等人关注通过用四丁基氟化铵

处理和随后的热固化,在四氢呋喃中产生十二苯基倍半硅氧烷和八甲基环四硅氧烷的特定共聚物,并证明这种材料也可以通过用THF中的四丁基氟化铵处理再次分解。

[0020] 同样,以回收和重复使用为目的,阐明硅氧烷解聚的当前技术水平,并特别强调由Laine等人选择的硅酮共聚物的特殊性,J.C.Furgal和B.Rupasinghe在其综述类文章“Full Circle Recycling of Polysiloxanes via Room-Temperature Fluoride-Catalyzed Depolymerization to Repolymerizable Cyclics”, ACS Appl. Polymer Materials, 10.03.2021 (<https://dx.doi.org/10.2021/asapm.0c011406>)中解决了硅酮回收的广泛技术挑战,并将Laine中所描述的四丁基氟化铵催化应用于商业硅酮。这些解聚也总是产生环状产物(4元环、5元环、6元环)。

[0021] EP 3744774 A1同样详细解释了迄今为止已知的现有技术中描述的硅酮废料回收的实验和研究仅产生了不令人满意的结果。在没有工业上可行和有吸引力的物理回收硅油和固体硅酮的途径的情况下,该文献提出了通过将硅酮化学转化为具有乙酰氧基的硅氧烷和/或硅烷来回收硅酮的方法,其中待回收的硅酮在包含乙酸酐和/或乙酰氧基硅氧烷和至少一种布朗斯台德酸(Brønsted acid)、优选添加乙酸的消化(digestion)体系中进行热处理。

[0022] 迄今为止尚未公开的申请号为20202477.4的欧洲专利申请描述了一种通过在包含乙酸酐、乙酸和至少一种 $pK_a < 4$ 的布朗斯台德酸的酸性反应介质中对生命周期结束的硅酮进行热消化,来由生命周期结束的硅酮(特别是包含硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂和/或硅橡胶废料和/或硅油废料)制备带有乙酰氧基且链长大于3个硅氧烷原子的酸性、末端平衡的硅氧烷的升级回收(upcycling)方法,所述消化在容积为至少1升的反应器中进行。由此获得的链长大于3个硅原子的末端平衡的含乙酰氧基的硅氧烷可以直接用作合成新的高质量硅酮产品的起始物料,特别是用于制备界面活性物质。

[0023] 尽管特别是最后提到的两个文献的教导代表了在可利用它们实现的待回收的硅酮材料中的价值增加或保值方面的进步,但在升级回收物(upcyclate)/回收物中获得的功能仅限于Si-乙酰氧基官能团,根据EP 3744774 A1,需要补充合成步骤,例如将乙酰氧基官能团转换为OH基团或将乙酰氧基官能团转换为烷氧基基团,以获得进一步的Si-键合功能。

[0024] 换句话说,根据该现有技术,回收方法的普遍性需要改进,以期从硅氧烷废料中仅通过一个步骤,并且以相对低的能量和经济成本,获得封端的硅氧烷,其中回收物的末端硅原子尤其带有烷氧基官能团、氢官能团、氯官能团、甲基官能团或乙烯基官能团。

发明内容

[0025] 现已发现,令人惊讶的是,可以从硅酮废料(优选硅酮粘合剂和/或密封剂)和硅橡胶通过酸催化解聚成烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷,来生产封端的硅氧烷。

[0026] 本发明提供了制备链长大于3个硅原子的封端的液体硅氧烷的方法,其在无溶剂的反应体系中,通过从硅酮废料的酸催化的解聚进行制备,所述硅酮废料特别包含硅酮弹性体和/或硅橡胶,所述无溶剂的反应体系包含:

至少一种提供末端基团 M^R 的化合物,

至少一种提供D单元的化合物,

和

至少一种布朗斯台德酸。

具体实施方式

[0027] 在本发明的上下文中,提供末端基团 M^R 的化合物应被理解为特别是包含至少1个硅原子的硅酮化合物,在应用根据本发明的方法时,其贡献了一个或两个甲基基团和/或一个或两个氯原子和/或一个或两个氢原子和/或一个或两个乙烯基基团和/或一个或两个烷氧基基团(优选一个或两个乙氧基基团和/或一个或两个甲氧基基团),以达到末端饱和,即达到所需的封端的液体硅氧烷的 α 和 ω 位上的键合饱和。在本发明的上下文中,“封端的”被理解为是指根据本发明产生的链长 >3 个硅原子的液体硅氧烷,其在 α , ω 位被甲基基团和/或氯原子和/或氢原子和/或乙烯基基团和/或烷氧基基团所取代,特别是被乙氧基基团和/或甲氧基基团所取代。根据本发明,特别是所有提供乙酰氧基基团的化合物被排除在外。

[0028] 液体硅氧烷是那些在标准条件下($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ hPa}$)为液体的硅氧烷。在本发明的优选实施方案中,提供末端基团 M^R 的化合物特别包括六甲基二硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚(甲基氢)硅氧烷、聚(甲基氢)聚二甲基硅氧烷共聚物、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二氯四甲基二硅氧烷、 α , ω -二氯聚二甲基硅氧烷、单烷氧基三甲基硅烷,特别是单甲氧基三甲基硅烷或单乙氧基三甲基硅烷、二烷氧基二甲基硅烷,特别是二甲氧基二甲基硅烷或二乙氧基二甲基硅烷、 α , ω -二烷氧基聚二甲基硅氧烷,特别是 α , ω -二甲氧基聚二甲基硅氧烷或 α , ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷、四甲基二硅氧烷、 α , ω -二氢聚二甲基硅氧烷、二乙烯基四甲基二硅氧烷或 α , ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷,或上述化合物的混合物;特别地,提供末端基团 M^R 的化合物选自上述一种或多种化合物。

[0029] 在本发明的优选实施方案中,提供D单元的化合物尤其包含至少一种环硅氧烷,其选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和/或十二甲基环六硅氧烷和/或在提供末端基团 M^R 的化合物中列举的含有D基团的硅氧烷;特别地,提供D单元的化合物选自一种或多种上述化合物。

[0030] 根据本发明的酸催化的无溶剂解聚优选地在 30°C 至 150°C 的温度范围内进行,优选地在 45°C 至 130°C 的温度范围内进行,对于分解不稳定的 α , ω -二氢聚二甲基硅氧烷,特别优选在 35°C 至 80°C 的温度范围内进行。

[0031] 对于本领域熟练技术人员来说,令人惊讶的是,在温和温度条件下,本发明将硅酮废料解聚为封端的硅氧烷进行得相当快,因此令人惊讶的是,即使是敏感的 α , ω -二氢聚二甲基硅氧烷,也仅需一步合成而没有SiH损失(参见发明实施例3)。

[0032] 根据本发明的方法优选进行1小时至10小时,优选2小时至8小时,特别优选3小时至6小时。

[0033] 根据本发明所用的布朗斯台德酸优选地选自 pK_A 小于-1.30的质子酸,如优选硝酸、甲磺酸和/或对甲苯磺酸,优选 pK_A 小于-2.90的质子酸,如优选浓硫酸,特别优选 pK_A 小于-4.90的质子酸,如优选全氟烷磺酸,如七氟丙磺酸、五氟乙磺酸、三氟甲磺酸、高氯酸和/或氯磺酸,其中特别优选全氟烷磺酸,并且其中非常特别优选三氟甲磺酸,和/或优选磺酸酸化的或全氟烷基磺酸酸化的离子交换树脂。

[0034] 基于反应体系的总硅酮含量,根据本发明使用的布朗斯台德酸的用量优选为0.05

重量%至3重量%,优选为0.1重量%至1.0重量%,特别优选为0.2重量%至0.8重量%。

[0035] 根据本发明所述方法可以在流体粘性和部分或完全固化的硅酮废料上进行。

[0036] 本发明的优选实施方案,特别是对于完全固化的硅酮废料,将其粉碎成块状材料,在粉碎结束时优选具有1至10 mm、特别是3至6 mm的直径。

[0037] 为达到该目标几何形状,可以有利地首先对硅酮废料进行冷脆化,即弹性显著降低,例如通过接触液氮或例如其他干冰颗粒,然后适当粉碎。

[0038] 优选地,根据本发明,冷脆化的材料的任选粉碎可以例如使用破碎机、粉碎机、研磨机、锤磨机、使用辊或捏合机或使用切割机来进行。

[0039] 对于本领域技术人员来说,显而易见的,根据本发明的方法优选在具有适当搅拌设备和/或剪切内部构件的反应器中进行,以实现反应体系在酸催化的无溶剂解聚中的有效共混。

[0040] 在本发明的优选实施方案中,根据本发明的方法涉及硅酮废料、特别是硅酮粘合剂和/或密封剂、硅橡胶废料的回收/升级回收方法。在本发明的另一个优选实施方案中,待使用的硅酮的摩尔质量 $>236\text{ g/mol}$ 。

[0041] 在本发明的特别优选的实施方案中,根据本发明的方法具有以下特征:硅酮废料包含硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂,优选硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂盒(cartridges),特别是聚烯烃容器(优选PE容器,优选包含HDPE和/或LDPE)内和/或上的硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂残留物。常规的硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂盒包含聚烯烃容器,优选为聚乙烯容器(PE容器)中的硅酮粘合剂化合物和/或硅酮密封剂化合物,所述容器可以通过施加压力排出硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂化合物,其中容器外壳通常由HDPE(高密度聚乙烯)制成,而半透明容器组件(柱塞(plunger)和涂抹器尖端(applicator tip))通常由LDPE(低密度聚乙烯)制成。HDPE和LDPE是本领域技术人员已知的。HDPE具有在 0.94 g/cm^3 和 0.97 g/cm^3 之间的高密度;与之相比,LDPE具有在 0.915 g/cm^3 和 0.935 g/cm^3 之间的较低密度。

[0042] 作为另一个显著优势,根据本发明的方法还允许基本单料流(single stream)回收聚烯烃、优选聚乙烯,特别是高密度聚乙烯(HDPE),源自优选使用的硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂盒。所述方法通常可以利用被硅酮污染的聚烯烃废料,优选PE废料,在聚烯烃、优选聚乙烯的基本单料流的回收过程中,提供链长大于3个硅原子的酸性烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷。

[0043] HDPE废料中硅酮污染的具体问题的重要性的规模来自Ketenakkoord Kunststofkringloop和Afvalfonds Verpakkingen的研究,“Kitkokers in een circulaire economie”,作者I. Gort和S. Haffmans,日期为2017年5月1日(获自Kennisinstituut Duurzaam Verpakken, Zuid Hollandlaan 7, 2596 AL Den Haag, the Netherlands,或其网站<https://kidv.nl/>,具体是https://kidv.nl/media/rapportages/kitkokers_in_een_circulaire_economy.pdf?1.1.2-rc.1),其说明了轻微的硅酮污染会对从废料中获得的回收颗粒材料的可重复使用性产生明显的影响。例如,硅酮组件本身通过造粒挤出机的 $150\text{ }\mu\text{m}$ 细熔体网格发生迁移,从而最终形成回收的颗粒材料,并最终在通过挤出吹塑成型生产塑料管的塑料加工设备处造成生产缺陷。据说,即使是单个硅酮颗粒也足以在聚合物中造成表面缺陷和空洞,从而可能导致需要数小时生产的整批产品无法使用。受污染的HDPE是一种低价值材料,因此只能进一步用于非关键的用途。

[0044] 来自回收的盒的此类被硅酮污染的材料目前仅适用于加工成粗品,如隔热墙、脚手架板、界桩、铁路枕木和野餐桌,其中硅酮颗粒的存在不太明显,因为不一定需要光滑的表面。然而,该研究并没有为硅酮组件的物理回收带来希望。

[0045] 硅酮残留物,特别是来自使用过的并因此部分清空的硅酮密封剂盒的残留物,牢固粘附,并且(取决于固化过程的阶段)通常顽固地粘附到周围的盒壁,也粘附到该盒的涂抹器柱塞和涂抹器尖端,并且不容易、当然也不完全与主要使用的HDPE分离。该研究表明,密封剂盒的所有组件基本上均由聚乙烯制成,夹套由HDPE制成,半透明部件(柱塞和涂抹器尖端)通常由LDPE(低密度聚乙烯)制成。

[0046] 根据本发明,现已发现,令人惊讶的是,当优选地被粉碎的、例如已被切成小块的密封剂盒在酸性反应介质中进行消化时,残留在盒中的固化的硅酮残留物可以完全与聚烯烃、优选HDPE和LDPE分离,所述酸性反应介质包含至少一种提供末端基团 M^R 的化合物和至少一种提供D单元的化合物和至少一种布朗斯台德酸。

[0047] 这导致硅酮残留物与载体材料完全分离,通过过滤和任选进一步的清洗步骤和干燥,然后得到几乎单料流的无硅酮的聚烯烃,优选HDPE或LDPE。

[0048] 因此分离的硅酮优选转化为链长大于3个硅原子的酸性的烷氧基硅氧烷或氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或乙烯基硅氧烷。

[0049] 因此,根据本发明发现的路线还开辟了技术可能性,不仅可以回收单料流聚烯烃(优选HDPE),而且在从低价值、有问题的硅酮废料升级回收的背景下,回收可加工成有价值的表面活性添加剂的高价值的反应性硅氧烷。

[0050] 具有粘附硅酮的生命周期结束的硅酮密封剂盒可以有利地首先通过接触例如液氮甚至干冰颗粒进行冷脆化,从而显著降低弹性,然后可以适当地粉碎。冷脆化的硅酮密封剂盒可以例如借助于破碎机、粉碎机、研磨机、锤磨机,借助于辊或捏合装置,或者借助于切割机,进行粉碎。粉碎后,小粒径的被硅酮污染的盒材料的边长优选为1至10 mm,特别是3至6 mm。优选地,根据本发明,粉碎的材料可以立即在包含至少一种提供末端基团 M^R 的化合物和至少一种提供D单元的化合物和至少一种布朗斯台德酸的体系中进行酸催化的解聚。

[0051] 但是,较不优选地,例如根据W0 2008/097306 A1的教导,通过将上述材料引入密度介于硅酮与盒材料之间的液体中,并因此进行盒材料与硅酮部分的密度分离(对应于形成密度分离层),以首先初步分离小粒径的被硅酮污染的盒材料。

[0052] Ketenakkoord Kunststofkringloop en Afvalfonds Verpakkingen的研究证明了这种类型初步分离的局限性(见上文,第22页和第34页)。例如,密度分离中的分离锐度降低,例如由于硅酮中的阻塞空气夹杂物引起浮力,从而导致更大或更小比例的硅酮再次进入塑料层。

[0053] 优选地,酸催化的解聚在至少一升容积的反应器中进行。由于根据本发明的反应介质的腐蚀性,反应器材料优选地选自玻璃或陶瓷,优选地选自金属,优选高合金不锈钢,特别优选地选自哈氏合金(Hastelloy)。

[0054] 反应器本身如果不是电加热的,应优选地配备加热夹套,可以连接到适当的传热介质回路(例如基于传热油或过热蒸汽)。

[0055] 为了使硅酮和HDPE/LDPE紧密接触和更容易分离,通过使用有效的搅拌设备,使小粒径的被硅酮污染的盒材料在酸性反应介质中保持运动。

[0056] 如果硅酮密封剂含有填料材料,这些材料同样通过硅酮的酸催化的解聚分离和溶解来与HDPE/LDPE分离。在根据本发明的消化后,使用粗筛,从液体的、分散有填料的封端的硅氧烷中去除小粒径的HDPE/LDPE颗粒,然后可以将其与固体细碎填料分离,例如通过沉降。

[0057] 根据本发明,在不限制现有教导的情况下,作为有利的实施方案,当然也可以为本文讨论的基本方法操作找到进一步的技术方案,如从封端的液体硅氧烷中过滤去除或离心分离填料。

[0058] 通过适当的清洗,例如通过与溶剂充分接触、将其分离并随后干燥单料流聚合物,可以从小粒径的HDPE/LDPE颗粒中除去痕量的硅酮。

[0059] 在本发明的教导下,术语“生命周期结束的硅酮/硅酮废料”包括所有基于硅酮或含硅酮的产品,以及具有附着的硅酮或被硅酮污染的接近和/或已经完全达到其各自的技术使用寿命或保质期的产品,或者由于任何其他原因而预期需要进行处置的产品。本文的保质期或使用寿命描述了材料或制品可以在不更换核心组件或完全失效的情况下使用的时间。教导的范围还包括硅酮粘合剂和/或硅酮密封剂,例如在盒内,其接近和/或超过其保质期或失效日期(根据预期的硬化程度和/或已经发生的硬化程度进行评估),以及例如,来自硅橡胶生产的不同时间(age)的浇道(sprue)和/或冲压废料,或同样也包括含有硅酮密封组件/组件组的废弃的电子废料。在本发明教导的上下文中,术语“生命周期结束的硅酮/硅酮废料”还包括所有硅酮废料,包括生产废料。特别是包括所有硅酮或含硅酮的组件或具有粘附的硅酮或被硅酮污染的组件,这些组件预期以常规方式处置,因此被视为废料。因此,例如,其还包括硅酮粘合剂和/或密封剂盒,特别是使用过的硅酮粘合剂和/或密封剂盒,其用于处置,其中或其上仍粘附或存在硅酮残留物。如上所述,术语“硅酮废料”和“生命周期结束的硅酮”在本发明中被理解为同义词。

[0060] 在本发明的上下文中,术语“酸性解聚”包括在根据本发明的反应体系中将生命周期结束的硅酮转化为链长大于3个硅原子的酸性烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷的方法,优选通过提供热能进行,优选地包括在30℃-150℃的有利温度范围内,优选地45℃-130℃的温度范围内对硅酮废料进行相应的热处理,对于分解不稳定的 α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷,优选在35℃-80℃的温度范围内。

[0061] 一些现有技术文件涉及电子组件或废弃的电子废料领域(JP H04 318075 A和US 6,652,665 B1)或专门用于气囊的聚酰胺或聚酯合成纤维织物(US 2010/0012623 A1和EP 0950684 A2)中发生的组件的脱硅。

[0062] 例如,JP H04 318075 A教导了在室温下借助由脂肪烃、氯化脂肪烃和单环芳烃、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、乙酸/乙酸正丁酯组成的混合物或由所述溶剂或四氢呋喃与十二烷基苯磺酸组成的混合物,将硬化的硅酮树脂与硬的、不敏感的基材(例如,玻璃-环氧树脂载体和陶瓷载体)分离,所述溶剂的比例在40重量%至90重量%的范围内,十二烷基苯磺酸的比例在60重量%至10重量%的范围内。

[0063] US 6,652,665 B1的教导还旨在从电子组件中去除硅酮沉积物,并为此目的使用在无羟基的非质子溶剂中的季铵氟化物作为洗涤溶液。

[0064] Mignani在US 2010/0012623 A1中关注制品(如气囊)的分层方法,其中,在相转移催化剂存在下,通过溶解或悬浮于碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液中,将硅

酮涂覆的基材与硅酮分离,任选地进行额外的热处理。

[0065] 同样关注特别存在于气囊废料中的有价值的聚酰胺材料的利用,EP0950684A2涉及处理含有硅酮树脂的聚酰胺材料,通过在加热时用碱金属氢氧化物处理所述材料,从溶液中除去固体材料,并用磷酸中和固体材料。

[0066] 然而,所述的脱硅方法均不涉及待去除的硅酮组件的价值创造转化,更具体而言,不涉及提供高价值的封端的硅氧烷,例如直接适用于生产表面活性物质。

[0067] 本发明要求保护的方法考虑了这一点,不仅可以回收这种被认为是价值材料的含硅酮材料,还可以升级回收分离的硅酮,优选地得到链长大于3个硅原子的布朗斯台德酸性的烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或乙烯基硅氧烷,其可以作为反应性硅氧烷用于多种后续反应。

[0068] 因此,就本发明而言,术语“升级回收”表示硅酮废料转化为更高价值的产品,换句话说,物理升级;基于I.Vollmer et al., Angew.Chem.Int. Ed. 2020, 59, 15402-15423中的定义,因此术语“升级回收”在本发明中优选地表示将硅酮废料转化为具有比单体或热解油更高的市场价值的化学品。

[0069] 由于根据本发明的消化是在温和的反应条件下进行的,因此例如同时(in tandem)回收的任何HDPE/LDPE不会出现任何质量损失。

[0070] 根据本发明,硅酮废料的酸催化的无溶剂解聚优选地在30°C至150°C的温度范围内进行,优选地在45°C至130°C的温度范围内进行,对于分解不稳定的 α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷,特别优选地在35°C至80°C的温度范围内进行。

[0071] 根据本发明的消化可以有利地在标准压力(1013 hPa)下进行或在正压力下在耐压设备中进行。根据本发明的消化优选地在标准压力下进行。

[0072] 优选地,根据本发明,当在本发明的优选实施方案中,基于所述反应体系的总硅酮含量,布朗斯台德酸的用量有利地为0.1质量%至1.5质量%,优选为0.15质量%至1.0质量%,特别优选为0.2质量%至0.8质量%。

[0073] “反应体系”应理解为表示根据本发明进行解聚的全部混合物,即至少包含待利用的硅酮废料、特别是包含硅酮弹性体和/或硅橡胶的硅酮废料,以及至少一种提供末端基团 M^R 的化合物和至少一种提供D单元的化合物和至少一种布朗斯台德酸。

[0074] 在不存在溶剂的情况下进行根据本发明的方法。这是因为使用溶剂至少会导致封端的液体硅氧烷(如烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷)的时空产率降低,而且需要随后分离溶剂。此外,根据特定溶剂各自的化学性质,这可能导致根据本发明的解聚过程的部分或完全抑制和/或不希望的副反应。在本发明的上下文中,“无溶剂的反应体系”应理解为是指溶剂基于反应体系的比例小于2重量%,优选小于0.5重量%,特别优选小于0.1重量%,优选小于0.01重量%。

[0075] 根据本发明,“溶剂”应理解为是指有机溶剂,如烷烃、环烷烃、芳烃、烷基芳烃、醚、酯、酮、羧酸、羧酸酐、碳酸酯、醇和/或水。

[0076] 根据本发明,术语“溶剂”不包括根据本发明使用的提供末端基团 M^R 的化合物、提供D单元的化合物或布朗斯台德酸。

[0077] 非本发明实施例7说明了抑制的上述方面,即使用常用溶剂异丙醇,在含溶剂的反应体系中,固化的硅酮密封剂不会发生酸催化的解聚。采用的固化的硅酮密封剂以几乎不

变的形式重新分离。

[0078] 关于根据本发明使用的布朗斯台德酸,当根据本发明的方法中使用的布朗斯台德酸是 pK_a 小于-1.30的质子酸,如优选硝酸、甲磺酸和/或对甲苯磺酸,优选 pK_a 小于-2.90的质子酸,如优选的浓硫酸,特别优选 pK_a 小于-4.90的质子酸,如优选的全氟烷磺酸,如七氟丙磺酸、五氟乙磺酸、三氟甲磺酸、高氯酸和/或氯磺酸,其中特别优选全氟烷磺酸,并且非常特别优选三氟甲磺酸和/或其中可以优选使用磺酸酸化的或全氟烷基磺酸酸化的离子交换树脂时,它对应于本发明的一个特别优选的实施方案。

[0079] 在本发明的上下文中,硅酮应被理解是指反应体系中硅酮的总质量。

[0080] 可根据本发明生产的布朗斯台德酸酸化的氯硅氧烷,即使其本身具有酸性特征,也不需要任何中和以用于进一步加工,特别是形成SiOC键合的下游产品,例如SiOC键合的聚醚硅氧烷。本发明的方法的氯硅氧烷中存在的布朗斯台德酸通常不会对进一步加工造成破坏。

[0081] 相反,如果需要进一步加工,可根据本发明生产的布朗斯台德酸酸化的烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或乙烯基硅氧烷可任选地通过引入固体、液体或气态碱来中和。

[0082] 优选地,根据本发明,氨可以被引入布朗斯台德酸酸化的封端的硅氧烷中,任选地被中和。

[0083] 根据本发明任选采用的固体和/或液体碱优选包括碱金属或碱土金属的碳酸氢盐和/或碳酸盐,也可任选是水合物形式和/或伯胺或仲胺形式的有机胺碱或醋酸盐,其中用固体和/或液体和/或气态碱对硅氧烷的任选处理优选在0℃至140℃、优选20℃至110℃、非常特别优选30℃至80℃的温度范围内进行。

[0084] 优选地测量任选地引入硅氧烷中的碱的量,从而其至少等于硅氧烷中存在的酸当量,优选是该量的2至10倍。

[0085] 在任选的中和中所沉淀的盐与封端的硅氧烷的任何所需分离可以优选地通过过滤来进行。当填充的硅酮废料,特别是包含填充的硅酮弹性体和/或填充的硅橡胶的硅酮废料,通过根据发明的酸催化的解聚转化为封端的硅氧烷时,这样释放的填料部分可以优选地与沉淀的盐一起分离。

[0086] 在根据本发明优选方法的另一个实施方案中,首先通过过滤将布朗斯台德酸酸化的封端的硅氧烷与释放的填料内容物分离,随后通过引入固体、液体或气态碱中和由此获得的滤液。

[0087] 本领域技术人员清楚,在处理未知的硅酮废料之前,建议采集代表性样本,然后在实验室和/或中试规模上进行试验消化,以确定实际的硅酮含量有多高,以及预期的无硅酮组件的比例。这些包括粘合剂、塑料,以及例如在电子废料的情况下,金属、陶瓷等。

[0088] 根据本发明,反应优选在容积至少为1升、但优选至少为5升、特别是至少10升、和优选不超过500 000升的反应器中进行。

[0089] 术语“反应器”是本领域技术人员所熟知的,因此不需要单独解释。反应器,通常并且因此也优选地用于本发明的目的,是指限定的空间,例如搅拌容器(例如搅拌罐反应器)或管(例如作为流动反应器的流动管),其中化学转化可以以选择性的方式进行。正如本领域技术人员所熟知的,这些可以是开放或密闭的容器,其中反应物转化为所需产物或中间

体。反应器的容积由生产商规定或可以通过容积测量进行确定。反应器材料优选可以选自适合此目的的材料,如有利的玻璃或陶瓷,优选地选自金属,特别是高合金不锈钢,和特别优选是哈氏合金。所有这些是本领域技术人员所熟知的。适当的反应器优选地配备可以混合反应物质的设备。适当的搅拌构件是本领域技术人员已知的,并包括例如溶解器、螺旋桨式搅拌器、锚式搅拌器、棒形搅拌器、磁力搅拌器、杯形搅拌器、喷射混合器或倾斜叶片搅拌器。反应物料的加热或冷却可以使用任何已知的构件来实现,如例如双层夹套、全管盘管(full pipe coil)或半管盘管(half pipe coil)。关于运行模式,基本上可以区分为连续运行模式和不连续运行模式。对于大量产品,可以采用连续方法,而较小产品量优选分批生产。这些是本领域技术人员熟知的。反应器,如搅拌罐反应器,特别可以以各种形式商购得到,例如购自Behälter KG Bremen GmbH&Co, Theodor-Barth-Str.25, 28307 Bremen, Germany,或例如购自Büchi AG, Gschwaderstrasse 12, 8610 Uster, Switzerland。还参考书籍“Chemiereaktoren: Grundlagen, Auslegung und Simulation (Deutsch), 19 April 2017, Jens Hagen”;和书籍“Handbuch Chemische Reaktoren, Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik, edited by Reschetilowski, Wladimir, Springer, Berlin;1st Edition 2020”;以及书籍Lothar Martens: Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren, Oldenbourg, Munich 2007。

[0090] 本发明还提供了链长大于3个硅原子的封端的酸性液体硅氧烷,优选烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷、氯硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或乙烯基硅氧烷,其通过上述根据本发明的方法制备。

[0091] 本发明还提供了由硅酮废料、特别是根据本发明在此指定的硅酮废料制备的链长大于3个硅原子的酸性硅氧烷,优选烷氧基硅氧烷、氢硅氧烷或氯硅氧烷用于制备聚醚硅氧烷,特别是用于制备聚氨酯泡沫稳定剂、消泡剂、涂料添加剂、流平和分散添加剂和/或破乳剂的用途。例如,此类聚醚硅氧烷通过氢硅氧烷与不饱和聚醚醇(例如烯丙基聚醚)在过渡金属催化剂的存在下反应(氢化硅烷化)获得,或者通过氢硅氧烷与聚醚醇在催化诱导的氢释放(脱氢SiOC键)下反应获得。

[0092] 实施例

下面的实施例仅用于向本领域技术人员阐明本发明,并不构成对所要求保护的方法的任何限制。原则上采用基于DIN 51777、DGF E-III 10和DGF C-III 13a的卡尔费休法,测定根据本发明的含水量。在所有实施例中,使用²⁹Si-NMR光谱法进行反应监测。

[0093] 在本发明的上下文中,²⁹Si NMR样品在配备有287430 探头、狭缝宽度为10 mm的Bruker Avance III光谱仪中以79.49 MHz的测量频率,在22℃的CDCl₃溶液中并针对四甲基硅烷(TMS)外标进行分析[$\delta(^{29}\text{Si}) = 0.0 \text{ ppm}$]。

[0094] 在Agilent Technologies GC 7890B GC仪器上记录气相色谱图,该仪器配备有HP-1色谱柱,其尺寸为30 m×0.32 mm ID×0.25 μm dF(Agilent Technologies编号19091Z-413E),使用氢气作为载气,并采用以下参数:

检测器:FID;310℃

进样器(Injector):分流;290℃

模式:恒定流速,2 ml/min

温度程序:60℃,8℃/min - 150℃,40℃/min - 300℃,10 min。

[0095] 实施例1(本发明)

从硅酮填缝料制备聚二甲基硅氧烷

将30 g硅酮填缝珠(caulk bead)(MEM®Universal-Silikon(白色))排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与70 g的十甲基环五硅氧烷和12.5 g的六甲基二硅氧烷一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.69 g的浓硫酸(基于总批料,0.6重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至120℃4小时。

[0096] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅包含细固体颗粒的略粘稠液体。

[0097] 通过压滤机(K 300滤盘)过滤后,澄清滤液的²⁹Si-NMR光谱证实已形成三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0098] 实施例2(本发明)

α-单氯聚二甲基硅氧烷的制备

将30 g硅酮填缝珠(Soudal Sanitär Dusche&Bad,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与60 g的十甲基环五硅氧烷和10.0 g的三甲基氯硅烷一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.20 g的浓三氟甲磺酸(基于总批料,0.2重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至50℃4小时。

[0099] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅包含细固体颗粒的略粘稠液体。通过压滤机(K 300滤盘)过滤后,澄清滤液的²⁹Si-NMR光谱证实已形成混合的氯三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0100] 实施例3(本发明)

α, ω-二氢聚二甲基硅氧烷的制备

将30 g硅酮填缝珠(Soudal Sanitär Dusche&Bad,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与40.0 g的十甲基环五硅氧烷和30.0 g的α, ω-二氢聚二甲基硅氧烷(SiH值:3.06 mol SiH/kg,通过气体体积法测定(使用气体滴定管,用丁醇钠溶液分解称重的等份试样),相当于平均链长N = 9.3)一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.20 g的浓三氟甲磺酸(基于总批料,0.2重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至50℃2小时。

[0101] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅包含细固体颗粒的H₂S气味液体,使用压滤机(K 300滤盘)将其从固体成分中去除。所得澄清滤液经相应的²⁹Si-NMR光谱确定为具有α, ω-二氢聚二甲基硅氧烷结构,平均链长N约为28.7。对称重的滤液样品进行的伴随气体体积测定验证了所使用的所有SiH均被保留。

[0102] 实施例4(本发明)

α, ω-二氯聚二甲基硅氧烷的制备

将30 g硅酮填缝珠(Soudal Sanitär Dusche&Bad,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与40.0 g的十甲基环五硅氧烷和30.0 g的α, ω-二氯聚二甲基硅氧烷(酸值:4.32 mol/kg,通过酸量滴定在H₂O/丙酮中分解

的等份试样测定,相当于平均链长 $N = 5.5$)一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.60 g的浓硫酸(基于总批料,0.6重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至120°C 4小时。

[0103] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅仅含细固体颗粒的液体,经K 300滤盘过滤后得到澄清滤液,通过相应的 ^{29}Si -NMR光谱确定为 α, ω -二氯聚二甲基硅氧烷,其平均链长 N 约为38.3。

[0104] 实施例5(本发明)

α, ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷的制备

将30 g硅酮填缝珠(Soudal Sanitär Dusche&Bad,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与70.0 g的十甲基环五硅氧烷和12.5 g的二乙氧基二甲基硅烷一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.69 g的浓硫酸(基于总批料,0.6重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至120°C 4小时。

[0105] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化以获得仅包含细固体颗粒的液体,该液体在通过 K 300 滤盘过滤后得到澄清的滤液,其通过相应的 ^{29}Si -NMR光谱确定为 α, ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷,其平均链长 N 约为20.7。

[0106] 实施例6(本发明)

α, ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷的制备

将30 g硅酮填缝珠(MEM® Universal-Silikon(白色))排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与70.0 g的十甲基环五硅氧烷和12.5 g的二乙氧基二甲基硅烷一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.69 g的浓硫酸(基于总批料,0.6重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至120°C 4小时。

[0107] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅包含细固体颗粒的液体。在压滤机中通过K 300滤盘过滤得到澄清的滤液,通过相应的 ^{29}Si -NMR光谱确定,其结构为 α, ω -二乙氧基聚二甲基硅氧烷,平均链长 N 约为22.8。在约67 ppm的化学位移处也观察到非常清晰的信号,表明存在约0.1摩尔百分比的T基团。

[0108] 实施例7(非本发明)

α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷的尝试制备

将30 g硅酮填缝珠(Hellweg Basic Silikon,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与70.0 g的异丙醇和12.5 g的 α, ω -二氢聚二甲基硅氧烷(SiH 值:3.06 mol SiH/kg,通过气体体积法测定(使用气体滴定管,用丁醇钠溶液分解称重的等份试样),相当于平均链长 $N = 9.3$)一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.20 g的浓三氟甲磺酸(基于总批料,0.2重量%)混合,最初在22°C下加热2小时,然后在进一步搅拌下加热至50°C 4小时。

[0109] 该处理期间,烧瓶内容物的块状成分未发生任何可见变化。冷却总体质量导致烧瓶内容物分离,其中透明、无色液相覆盖目视无变化的硅酮块。

[0110] 实施例8(本发明)

从硅酮填缝料制备聚二甲基硅氧烷

将30 g硅酮填缝珠(Hellweg Basic Silikon,透明)排放到聚乙烯膜上,并固化为3-4 mm尺寸的不规则块形式,最初在缓慢搅拌下将其与70.0 g的十甲基环五硅氧烷和12.5 g的六甲基二硅氧烷一起加入装配有KPG搅拌器和回流冷凝器的500 mL四颈圆底烧瓶中,然后与0.69 g的甲磺酸(基于总批料,0.6重量%)混合,并在进一步搅拌下加热至120°C 4小时。

[0111] 在反应过程中,反应基质的块状成分逐渐被液化,以获得仅包含细固体颗粒的略粘稠液体。

[0112] 通过压滤机(K 300滤盘)过滤后,澄清滤液的²⁹Si-NMR光谱证实已形成三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。