

Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen aus Silikonabfällen

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Herstellung von Cyclosiloxanen aus Silikonabfällen.

- 5 Silikone, auch als Organosiloxane bekannt, sind Materialien mit abwechselnden Silizium- und Sauerstoffatomen, wobei verschiedene organische Reste an das Silizium gebunden sind. Diese Zusammensetzungen können je nach Molekulargewicht und Vernetzungsgrad flüssig, halbfest oder fest sein.
- 10 Silikonteile erfüllen aufgrund ihrer speziellen Materialcharakteristik besondere Anforderungen in medizinischer, pharmazeutischer und lebensmitteltechnischer Hinsicht. Sie sind bei entsprechender Verarbeitung physiologisch völlig inert. So findet man Produkte aus Silikon in Lebensmittelanwendungen, in der Medizin und in pharmazeutischen Bereichen. Babysauger und Schnuller werden ebenso aus Silikon hergestellt wie Taucherbrillen. In technischen Industrie-
- 15 anwendungen taucht Silikon vielfach als Werkstoff für Dichtungen auf oder in dynamischen Anwendungen für Membranen. Im Automobilbereich wird es für Schläuche, Ummantelungen oder als Kabelisolierung eingesetzt.

- Bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften hat Silikon gegenüber anderen Kautschuktypen
- 20 einen entscheidenden Vorteil: Sie bleiben bei Silikon über einen sehr großen Temperaturbereich auf einem relativ stabilen Niveau erhalten, wohingegen sich die mechanischen Eigenschaften vieler anderer Werkstoffe bei Kälte oder Hitze stark verschlechtern. Ist z.B. ein EPDM-Werkstoff hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften beim Blick auf das technische Datenblatt einer Silikon-Mischung überlegen, weil hier die Eigenschaften bei Raumtemperatur angegeben sind, so
- 25 zeigt sich bei hohen oder niedrigen Temperaturen das komplett gegenteilige Bild. Die Temperaturbeständigkeit in Luft liegt bei Silikon dabei in etwa bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis ca. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Eigenschaft wird gerne für Dichtungen verwendet, da hierbei der für Silikon typische, sehr niedrige Druckverformungsrest zum Tragen kommt.

- 30 Aufgrund ihrer exzellenten Ozon-, UV- und Witterungsbeständigkeit werden Mischungen aus Silikon zudem häufig in Außenanwendungen eingesetzt. Darüber hinaus ist Silikon sehr schwer entflammbar und sowohl gut elektrisch isolierfähig wie auch gut elektrisch leitfähig. Chemisch beständig ist Silikon z. B. gegenüber Pflanzen- und Tierfetten, heißem Wasser und Alkohol. Die Beständigkeit ist eingeschränkt gegenüber Säuren, Laugen, Kraftstoffen und Ketonen sowie
- 35 Wasserdampf. Silikon hat zudem eine sehr hohe Gasdurchlässigkeit.

Neben industriellen Anwendungen wird Silikon seit Jahrzehnten als bevorzugtes Elastomer im medizinischen Bereich gewählt. Komponenten aus Silikon werden dabei auch als Kurz- (für weniger als 30 Tage in Medizinprodukten der Klasse IIa) oder Langzeitimplantate (für 30 Tage oder mehr in

Medizinprodukten der Klasse IIb verwendet) und erfüllen dort kritische Funktionen in Geräten wie Herzkathetern, Herzschrittmachern, Beatmungsgeräten, Neurostimulatoren oder Defibrillatoren.

5 Silikonkautschuk, der für Langzeitimplantate eingesetzt werden soll, wird weltweit nur von sehr wenigen Produzenten angeboten (z. B. von NuSil Technology). Die Herstellung der Mischungen erfolgt dabei unter strengen Auflagen der U.S. Food and Drug Administration (FDA). Auch bei der Verarbeitung muss auf besondere Reinheit geachtet werden und eine Komponentenproduktion im Reinraum stattfinden.

10 Ein wichtiger Vorteil von Silikon ist dabei, dass er biokompatibel ist und somit eine gute Verträglichkeit für den Menschen aufweist. Die Biokompatibilität einer Silikonmischung wird häufig durch USP Class VI-Einstufungen nachgewiesen (USP steht für United States Pharmacopeia) oder durch Tests gemäß der strengeren (DIN EN) ISO 10993 Richtlinie. Die (DIN EN) ISO 10993 dient dabei vor allen Dingen dem Testen von Medizinprodukten, die für lange Zeit oder permanent im
15 menschlichen Körper implantiert werden. Für kürzere Anwendungen ist die Einstufung nach USP Class VI oder ggf. eine niedrigere Einstufung ausreichend.

Darüber hinaus bietet Silikon aufgrund seiner Eigenschaft, in einem weiten Temperaturbereich von etwa -80 °C bis ca. 250 °C eingesetzt werden zu können, die Möglichkeit zur Dampfsterilisation
20 (Erhitzen im Autoklaven). Produkte aus Silikon können so von lebenden Mikroorganismen, deren Dauerformen, Viren etc. befreit werden. Auch die guten elektrischen Isolationsfähigkeiten von Silikon sind im medizinischen Bereich von besonderer Bedeutung.

Durch Variation der eingesetzten Silikonkautschuke und der Vernetzungsarten können Silikone
25 besondere Eigenschaften erhalten. So sind HTV-Silikonkautschuke in einem breiten Temperaturbereich von -50 °C bis zu 200 °C, teilweise bis zu 300 °C flexibel und beständig. Sie finden sich in Dichtungen der Automobil- oder Lebensmittelindustrie, in Kabelummantelungen oder als Dämpfungsmaterial.

30 RTV-Silikonkautschuke werden vor allem aufgrund ihrer Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Isolierfähigkeit geschätzt, weshalb sie vorzugsweise im Elektro- und Elektronikbereich eingesetzt werden.

Flüssig-Silikone (auch LSR, liquid silicone rubber) haben gegenüber den HTV- und RTV-Silikonkautschuken eine niedrigere Viskosität. Sie können im Spritzgussverfahren in
35 unterschiedlichste Formen gebracht werden und z.B. zu Silikonschläuchen verarbeitet werden. Da LSR-Silikone immer platinvernetzt hergestellt werden, können Produkte auf der Basis von Flüssigsilikon in medizintechnischen Bereichen eingesetzt werden.

Dank seiner hohen Stabilität innerhalb des menschlichen Körpers stellt Silikon somit einen sehr guten Schutz kritischer Komponenten dar und wird aufgrund der genannten Eigenschaften zudem bevorzugt für funktionale Teile eingesetzt.

- 5 Grundsätzlich liegt der Unterschied von Silikonkautschuk im Vergleich zu anderen organischen Elastomeren darin, dass seine Hauptketten, die eine anorganische Struktur aufweisen, nicht aus Kohlenstoffverbindungen bestehen, sondern aus Kombinationen von Silizium- und Sauerstoffatomen gebildet wird, wobei als Füllstoff vor allem pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure zur gezielten Einstellung mechanischer Eigenschaften wie z. B. der Shore
- 10 Härte, Zugfestigkeit und Elastizität verwendet wird.

Entsprechend ihrer Aggregatzustände sowie ihrer Vulkanisationstemperaturen lassen sich Silikonkautschuke in drei Gruppen gliedern:

- 15 Als HTV (high temperature vulcanizing) oder HCR (high consistency rubber) bezeichnet man Silikonkautschuke, deren Rohmaterial fest ist. Sie werden bei hohen Temperaturen üblicherweise zwischen 140 °C und 200 °C vulkanisiert. Die Vernetzung erfolgt durch Peroxide oder durch Additionsreaktion, wobei Platinverbindungen als Katalysator eingesetzt werden.
- 20 Flüssigsilikon oder LSR (Liquid Silikon Rubber) ist als Rohmaterial (zäh-)flüssig und besteht aus zwei Komponenten, die direkt vor der Verarbeitung gemischt werden. Die Vernetzung erfolgt durch Additionsreaktion bei ähnlichen Temperaturen wie bei den HTV-Typen, wobei die Vernetzung generell wesentlich schneller erfolgt.
- 25 Beide Silikon-Typen können eingefärbt werden. Fertige Elastomer-Artikel aus HTV-Silikon und LSR-Silikon unterscheiden sich in ihren Eigenschaften kaum.

- Die dritte Gruppe sind sogenannte RTV-Silikone (room temperature vulcanizing). Bei diesen geschieht die Vernetzung bereits bei Raumtemperatur. Sie werden gerne als Kleb- und/oder
- 30 Dichtungsmasse oder in der Prototypenfertigung verwendet. Verfügbar sind sie sowohl als Ein- wie auch als Zweikomponentensysteme.

- So vorteilhaft die aus der besonderen chemischen Stabilität der Silikone ableitbaren Gebrauchseigenschaften für die Nutzungsdauer der daraus gefertigten Gegenstände sind, so belastend ist deren Stabilität bei der Entsorgung der Silikone am Ende ihres Gebrauchs (Life-Cycles). Diese Silikone am Ende ihres Gebrauchs (Life-Cycles) auch als End-of-Life-Silikone bzw. einfach als Silikonabfall bezeichnet. Die Begriffe Silikonabfall und End-of-Life-Silikone werden im Sinne dieser Erfindung synonym verwendet.
- 35

- Eine Vielzahl von Verfahren zum Recycling von Silikonen im Allgemeinen und vulkanisiertem Silikongummi im Speziellen ist in der Literatur beschrieben. Für die Depolymerisation von Silikonen werden üblicherweise saure oder basische Katalysatoren verwendet. Die anschließende destillative Abtrennung der bei der Depolymerisation entstehenden Cyclosiloxane erfordert hohe Temperaturen.
- 5 Der Stand der Technik beschreibt üblicherweise Prozesse bei >200 °C Reaktionstemperatur. Bei derart hohen Temperaturen werden in der Regel Destillate erhalten, welche durch Zersetzungsprodukte der Füllstoffe, Farbstoffe, Haftvermittler, Vulkanisationskatalysatoren, Feuchtigkeit – gegebenenfalls versteckt in Form von Silanolgruppen – und gegebenenfalls Prozesslösemittel verunreinigt sind. Weitere Aufreinigungen durch Filtrationen, Extraktionen,
- 10 Phasentrennung oder weitere Destillationsschritte sind notwendig, um Cyclosiloxane mit hoher Reinheit zu erhalten. Die Abtrennung von unerwünschten Verunreinigungen oder unerwünschten Siloxanbestandteilen erfordert normalerweise eine weitere Aufreinigung der gewonnenen Cyclosiloxane, damit diese universell zur Herstellung neuer Spezialsilikone eingesetzt werden können. Weiterhin ist üblicherweise nicht jede Art von Silikon mit dem gleichen Katalysator und dem
- 15 gleichen Verfahren depolymerisierbar. Während ungefüllte niedrigviskose Silikone relativ einfach mit starken Säuren oder Basen depolymerisieren und es so möglich ist, destillativ Cyclosiloxane zu generieren, zeigt sich bei gefüllten Silikonen ein gänzlich anderes und differenziertes Bild. Die in Silikonelastomeren vorhandenen Füllstoffe und Pigmente können die verwendeten Depolymerisationskatalysatoren hemmen, sei es durch rein physikalische Adsorption der
- 20 Depolymerisationskatalysatoren an der Füllstoffoberfläche oder durch chemische Reaktionen mit den Depolymerisationskatalysatoren. Desweiteren können Füllstoffe während der Depolymerisation stärker vernetzen, agglomerieren oder chemisch modifiziert werden, was zu einer starken Viskositätszunahme bis hin zur Vergelung des Gemisches führen kann.
- 25 B. Rupasinghe und J. C. Furgal geben in ihrem Übersichtsartikel "Degradation of silicone-based materials as a driving force for recyclability", Polym Int 2022; 71: 521-531 (<https://doi.org/10.1002/pi.6340>) einen allgemeinen Überblick über den Stand der Technik zum Abbau von Silikonen durch Depolymerisation und den damit verknüpften Herausforderungen beim Silikon-Recycling. Sie kommen zu dem Schluss, dass weiterhin die Notwendigkeit bestehe, die dem
- 30 Silikon-Recycling zugrundeliegenden katalytischen Prozesse „grüner“ zu machen. Insbesondere sei es notwendig, dass die Prozesse energieeffizienter werden und möglichst nur auf umweltfreundliche Lösemittel zurückgreifen oder gar gänzlich ohne Lösemittel auskommen.
- Dieselben Autoren beschreiben in ihrem Artikel „Full Circle Recycling of Polysiloxanes via Room-
- 35 Temperature Fluoride-Catalyzed Depolymerization to Repolymerizable Cyclics“, ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4, 1828-1839 (<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01406>) ein Verfahren zum Recycling von Polysiloxanen über Fluorid-katalysierte Depolymerisation bei Raumtemperatur zu repolymerisierbaren Cyclen. Dabei wurden unterschiedliche Lösemittel auf ihre Eignung untersucht. Das Verfahren verlief mit Tetrahydrofuran (THF) als Lösemittel am effizientesten. Der Siedepunkt

von THF liegt allerdings unter dem von Cyclosiloxanen, was die destillative Abtrennung der Cyclosiloxane aus der Reaktionsmischung erschwert.

US 5,110,972 offenbart zahlreiche Lösemittel für die Herstellung von Cyclosiloxanen aus Silikonpolymeren. Konkret wird ein Verfahren zum Cracken von Silikonpolymeren mit hohem Molekulargewicht beschrieben, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Auflösen des Silikonpolymers in einer organischen Lösung umfassend eine Säure und Erhitzen der resultierenden Mischung, bis das Silikonpolymer im Wesentlichen gelöst ist; Hinzufügen einer Base; und Abdestillieren von Cyclosiloxanen aus der Lösung. Es wird dort ebenfalls bereits beschrieben, dass die Lösemittel ein bestimmtes Eigenschaftsprofil aufweisen sollen. Sie sollen beispielsweise kostengünstig und ungefährlich sein. Sie sollen in der Lage sein, gehärtete Silikone aufzuquellen. Sie sollen sich weiterhin von den Cyclosiloxanen als auch festen Nebenprodukten einfach trennen lassen. In diesem Zusammenhang wird beschrieben, dass die Lösemittel einen höheren Siedepunkt haben sollen als tetramere oder pentamere Cyclosiloxane, damit die Lösemittel nicht abdestilliert werden müssen. Die Lösemittel sollen zudem möglichst wasserunlöslich sein, sodass wasserlösliche Nebenprodukte und Verunreinigungen durch eine Wassereextraktionen entfernt werden können. Unter anderem werden aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Öle werden als Lösemittel offenbart, ohne aber zu konkretisieren, welche aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. Öle eingesetzt werden können, um die oben gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Als besonders geeignete Lösemittel werden *Butyl Carbitol*TM (auch bezeichnet als Diethylenglykol-monobutylether, Butyldiglykol oder (2-(2-Butoxyethoxy)ethanol) und *Koppers' Methylnaphthalene Fraction*TM (eine Kohlenwasserstoff-Fraktion die überwiegend Alkylnaphthalene enthält) beschrieben. Es wird allerdings beschrieben, dass die verwendeten Lösemittel bei der Destillation der Cyclosiloxane, anders als gewünscht, mitübergehen und somit im Destillat enthalten sind. Versuche der Erfinder haben zudem gezeigt, dass *Butyl Carbitol*TM als Lösemittel zumindest nicht generell geeignet ist, da die verwendeten Silikonteile nicht gelöst werden konnten (siehe nicht erfindungsgemäßes Beispiel 10 unten). Die Einsatzmöglichkeiten scheinen daher sehr begrenzt zu sein. Zudem haben hydroxyfunktionelle Verbindungen wie *Butyl Carbitol*TM den Nachteil, dass sie unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können, was zu einer Vergelung des Ansatzes führen kann. *Koppers' Methylnaphthalene Fraction*TM hat wiederum den Nachteil, dass es aromatische Kohlenwasserstoffen enthält. Aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere polycyclische Kohlenwasserstoffe werden zunehmend als reproduktionstoxisch eingestuft. Zudem sind sie umweltgefährdend aufgrund ihrer Giftigkeit für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. Ihr Einsatz ist daher unerwünscht, nicht nur weil sie bei industriellem Gebrauch ein Gesundheitsrisiko für die Beschäftigten darstellen, sondern auch, weil Restmengen in den gewonnenen Cyclosiloxanen verbleiben und somit die Folgeprodukte mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kontaminieren. Insofern thematisiert US 5,110,972 die wichtigsten Fragen bei der Auswahl eines geeigneten Lösemittels, bietet aber keine zufriedenstellenden Lösungen an. So offenbaren die Beispiele D und E ein zweiphasiges Destillat, welches neben den Cyclosiloxanen sowohl Wasser als auch Lösemittel enthält. Die Cyclosiloxan-Ausbeute wird anteilig summiert aus der Analyse von Destillat und Kühlfallenrückstand, ohne dass

die genaue Zusammensetzung der zwei Fraktionen offenbart wird. Eine Aufarbeitung und Isolierung von aufgereinigten, weitgehend wasserfreien Cyclosiloxan-Mischungen in einem weiteren Prozessschritt wird nicht offenbart, wäre aber notwendig für die Verwendung des Cyclosiloxan-Mischungen zur Herstellung von neuen Silikonprodukten.

5

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen bereitzustellen, welches Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

- Es besteht insbesondere die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen aus Silikonabfall zu entwickeln, welches bei moderaten Temperaturen durchgeführt werden kann, keine schädlichen Emissionen in Luft und Gewässer verursacht und in einem Schritt Cyclosiloxan-Mischungen mit hoher Reinheit hervorbringt, welche idealerweise ohne oder nur mithilfe geringfügiger weiterer Aufreinigungsschritte breit einsetzbar sind zur Herstellung von organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren. Weiterhin sollte das Verfahren vorzugsweise robust sein, keine Vergelungen oder Verkrustungen im Reaktor verursachen und es für eine Vielzahl unterschiedlicher End-of-Life-Silikone anwendbar sein.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen, bei dem mindestens ein Lösemittel verwendet wird, welches mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen enthält oder daraus besteht, wie in den Ansprüche beschrieben, diese Aufgabe löst.

- Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans durch katalysierte Depolymerisation von Silikonabfall umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- (i) Auflösen zumindest eines Teils des Silikonabfalls in mindestens einem Lösemittel enthaltend oder bestehend aus mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) unter Verwendung mindestens eines Depolymerisationskatalysators (D1),
 - (ii) optional Deaktivieren des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und Zugabe mindestens eines weiteren Depolymerisationskatalysators (D2),
 - (iii) Abdestillieren des mindestens einen Cyclosiloxans aus der Mischung,
- wobei der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) mindestens 16 Kohlenstoffatome umfasst.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mindestens eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K), wie oben beschrieben, als Lösemittel oder als Lösemittelbestandteil bei der Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans aus Silikonabfall.

- Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung erhalten als Destillat des erfindungsgemäßen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil der Gesamtheit

aller Cyclosiloxane bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 92 %, insbesondere mindestens 94 % beträgt und der Massenanteil der Gesamtheit aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung maximal 10 %, vorzugsweise maximal 8 %, insbesondere maximal 6 % beträgt.

5

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des mindestens einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyclosiloxans oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren.

10

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren, hergestellt unter Verwendung des mindestens einen nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Cyclosiloxans oder unter Verwendung der

15

erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der entsprechend hergestellten Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus organomodifizierten Siloxanen, als Kunststoffadditive, Entschäumer, Schaumstabilisatoren (z.B. Polyurethanschaumstabilisatoren), Emulgatoren, Dismulgatoren, Rheologieadditive, Hydrophobierungsmittel, Netzmittel, Textiladditive, Lackadditive, Verlaufsadditive, Dispergieradditive oder als Zusätze in Polituren, Reinigungsmitteln und kosmetischen Zubereitungen oder für die Herstellung von Silikontrennbeschichtungen.

20

Im Zusammenhang mit dieser Erfindung wird auch von der M-, D-, T-, Q-Bezeichnung für Organopolysiloxan-Baueinheiten Gebrauch gemacht. Als Referenz zu deren Bedeutung sei auf W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., 1960, S. 2 ff hingewiesen. Silikone sind dabei Verbindungen, die D-Einheiten mit $D = [R_2SiO_{2/2}]$ aufweisen, wobei R ein organischer Rest, vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein Methylrest ist.

25

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Gegenstände der Erfindung sind den Ansprüchen, den Beispielen und der Beschreibung zu entnehmen. Darüber hinaus wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Offenbarung zu den Gegenständen der vorliegenden Erfindung alle Kombinationen von einzelnen Merkmalen der vorliegenden bzw. nachfolgenden Beschreibung der Erfindung und der Patentansprüche einschließt. Insbesondere gelten Ausführungsformen eines erfindungsgemäßen Gegenstands *mutatis mutandis* auch für die Ausführungsformen der anderen erfindungsgemäßen Gegenstände.

30

35

Wie oben bereits erläutert handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans durch katalysierte Depolymerisation von Silikonabfall umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- (i) Auflösen zumindest eines Teils des Silikonabfalls in mindestens einem Lösemittel enthaltend oder bestehend aus mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) unter Verwendung mindestens eines Depolymerisationskatalysators (D1),
 - (ii) optional Deaktivieren des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und Zugabe mindestens eines weiteren Depolymerisationskatalysators (D2),
 - (iii) Abdestillieren des mindestens einen Cyclosiloxans aus der Mischung,
- dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) mindestens 16 Kohlenstoffatome umfasst.

Die Formulierung „mindestens ein“ ist gleichbedeutend mit der Formulierung „ein oder mehrere“. Die Formulierung „mindestens ein Cyclosiloxan“ ist also gleichbedeutend mit der Formulierung „ein oder mehrere Cyclosiloxane“. Das Verfahren ermöglicht somit die Herstellung von einem oder mehreren Cyclosiloxane, also einem Cyclosiloxan oder einer Mischung unterschiedlicher Cyclosiloxane. Vorzugsweise erhält als man aber nicht ein einzelnes Cyclosiloxan sondern mehrere Cyclosiloxane. Vorzugsweise enthält oder besteht das Verfahrensprodukt also aus einer Mischung unterschiedlicher Cyclosiloxane.

20

Bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen aus Silikonabfall durch dessen katalysierte Depolymerisation umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- (i) Auflösen zumindest eines Teils des Silikonabfalls in mindestens einem Lösemittel enthaltend oder bestehend aus mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) unter Verwendung mindestens eines Depolymerisationskatalysators (D1),
 - (ii) optional Deaktivieren des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und Zugabe mindestens eines weiteren Depolymerisationskatalysators (D2),
 - (iii) Abdestillieren der Cyclosiloxane aus der Mischung,
- wobei der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) mindestens 16 Kohlenstoffatome umfasst.

30

Die Schritte (i), (ii) und (iii) erfolgen in der angegebenen Reihenfolge, also in der Reihenfolge (i), (ii) und (iii), wobei Schritt (ii) optional ist und ausgelassen werden kann. Die Verfahrensschritte folgen dabei mittelbar oder unmittelbar aufeinander. Das Verfahren kann weitere vorgelagerte Schritte, Zwischenschritte, oder nachgelagerte Schritte, wie zum Beispiel eine Aufreinigung der Edukte, der Zwischenprodukte und/oder der Endprodukte und/oder eine Umsetzung der Endprodukte zu Folgeprodukten aufweisen. Eine Aufreinigung des Endprodukts, also der Cyclosiloxane bzw. der Cyclosiloxan-Mischung, kann beispielsweise durch Desodorierung unter Vakuum oder Filtration mit Filterhilfe erfolgen und setzt voraus, dass bereits eine technische Reinheit von mindestens 90% vorzugsweise mindestens 92 %, insbesondere mindestens 94 % erreicht ist. Auf Schritt (iii) kann

40

- auch mittelbar oder unmittelbar wieder Schritt (i) erfolgen, sodass das Verfahren ein- oder mehrfach, also als Kreislaufverfahren, durchlaufen wird. Nach dem Abdestillieren der Cyclosiloxane aus der Mischung kann beispielsweise dem verbleibenden Destillationsrückstand erneut Silikonabfall zugeführt werden sowie bedarfsweise weiteres Lösemittel und/oder bedarfsweise einen oder
- 5 mehrere Depolymerisationskatalysatoren (D1). Wird das Verfahren als Kreislaufverfahren durchgeführt, ist es daher vorteilhaft, wenn das Lösemittel im Destillationsrückstand verbleibt und/oder dem Destillationsrückstand zurückgeführt. Wird das Verfahren als Kreislaufverfahren durchgeführt, ist weiterhin vorteilhaft, wenn auf den optionalen Schritt (ii) verzichtet wird. Der Destillationsrückstand kann vor der Wiederverwendung auch aufbereitet werden. Es kann vorteilhaft
- 10 sein, feste Bestandteile des Destillationsrückstands (z.B. Füllstoffe) durch dem Fachmann geläufige Trennverfahren von den flüssigen Bestandteilen des Destillationsrückstands zu trennen und lediglich letztere dem Kreislaufverfahren zurückzuführen. Es ist insbesondere auch möglich, das Lösemittel nach Schritt (iii) durch Auswaschen wasserlöslicher Bestandteile mit Wasser aufzureinigen und dem Verfahren wieder zurückzuführen. Obwohl das Verfahren vorzugsweise ein diskontinuierliches
- 15 Verfahren ist, ist ein kontinuierliches Verfahren denkbar. Im diskontinuierlichen Fall kann als Reaktor beispielsweise ein Satzreaktor (Batch-Reaktor) verwendet werden, im kontinuierlichen Fall wiederum ein kontinuierlicher Rührkessel-Reaktor (CSTR-Reaktor) oder ein Rohrreaktor bzw. Rohrströmungsreaktor.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von einem Cyclosiloxan oder von Mischungen unterschiedlicher Cyclosiloxane hoher Reinheit. Cyclosiloxane sind dem Fachmann bekannt. Es handelt sich dabei um Siloxane die ausschließlich aus D-Einheiten bestehen. Vorzugsweise handelt sich dabei um Siloxane der Formel D_n mit $n \geq 3$ mit $D = [R_2SiO_{2/2}]$, wobei R ein organischer Rest, vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein Methylrest ist. Die
- 25 Reste R können gleich oder unterschiedlich sein. Bevorzugt sind die Reste R aber gleich. Besonders bevorzugt sind alle Reste R Methylreste. Die kommerziell wichtigsten und im Rahmen dieser Erfindung bevorzugten Cyclosiloxane sind Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4), Decamethylcyclopentasiloxan (D_5) und Dodecamethylcyclohexasiloxan (D_6), Tetradecamethylcycloheptasiloxan (D_7),
- 30 Hexadecamethylcyclooctasiloxan (D_8).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl an flüssig-viskosen als auch an partiell oder gänzlich durchgehärteten Silikonabfällen durchgeführt werden.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist im Falle insbesondere gänzlich durchgehärteter Silikonabfälle deren Zerkleinerung in stückiges Gut vorgesehen, dass am Ende der Zerkleinerung bevorzugt maximale Durchmesser von höchstens 5 cm, noch bevorzugter von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt von 3 bis 6 mm aufweist. Erfindungsgemäß bevorzugt kann die optionale Zerkleinerung des Materials zum Beispiel mit Hilfe eines Brechers, eines Schredders, einer Mühle,
- 40 eines Hammerwerks, mit Hilfe von Walzen oder einem Knetwerk oder auch mit Hilfe schneidender

Maschinen erfolgen. Weiche Silikonabfälle können zunächst durch Kontakt zum Beispiel mit flüssigem Stickstoff oder auch Trockeneispellets kaltversprödet werden. Die dadurch deutlich reduzierte Elastizität erleichtert die geeignete Zerkleinerung.

- 5 Für den Fachmann einsichtig, wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzielung einer effektiven Durchmischung vorzugsweise in Reaktoren vorgenommen, die über entsprechende Rührorgane, Knetter und/oder auch scherende Einbauten verfügen.

- 10 Das Verfahren ist nicht auf einen bestimmten Silikonabfall eingeschränkt. Es ist aber bevorzugt, dass der Silikonabfall Silikonelastomere und/oder Silikonkautschuke enthält oder aus ihnen besteht. Als Silikonabfall können auch Silikonöle verwendet werden. Da Silikonöle bereits flüssig sind, kann der Anteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Lösemittels, welches mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) umfasst, stark reduziert werden.

- 15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung betrifft das erfindungsgemäße Verfahren ein Verfahren zum Re- bzw. Upcycling von Silikonabfällen, insbesondere von Silikon-Klebstoff-Abfällen und/oder Silikon-Dichtstoff-Abfällen und/oder Silikonkautschuk-Abfällen.

- 20 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass die Silikonabfälle Silikon-Kleb- und/oder Silikon-Dichtstoffe umfassen, vorzugsweise Silikon-Kleb- und/oder Silikon-Dichtstoff-Kartuschen betreffen, insbesondere Silikon-Kleb- und/oder Silikon-Dichtstoff-Reste in und/oder an Polyolefin-Behältnissen, vorzugsweise PE-Behältnissen, bevorzugt umfassend HDPE und/oder LDPE, betreffen. Übliche Silikon-Kleb- und/oder Silikon-Dichtstoff-Kartuschen umfassen eine Silikon-Kleb- und/oder Silikon-
- 25 Dichtstoffmasse in einem Polyolefin-Behältnis, vorzugsweise Polyethylen-Behältnis (PE-Behältnis), welches ein Herausdrücken der Silikon-Kleb- und/oder Silikon-Dichtstoffmasse ermöglicht, wobei der Behältnis-Mantel gewöhnlich aus HDPE (High Density Polyethylene) und die halbtransparenten Behältnis-Teile (Kolben und Ausdrückspitze) gewöhnlich aus LDPE (Low Density Polyethylene) gefertigt sind. HDPE und LDPE sind dem Fachmann bekannt. HDPE weist eine hohe Dichte
- 30 zwischen $0,94 \text{ g/cm}^3$ und $0,97 \text{ g/cm}^3$ auf; LDPE weist demgegenüber eine geringere Dichte zwischen $0,915 \text{ g/cm}^3$ und $0,935 \text{ g/cm}^3$ auf. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also insbesondere auch die Depolymerisation von Silikonabfall, auch wenn dieser neben dem Silikonbestandteil noch Kunststoffresten enthält, die nicht silikonbasiert sind, wie z.B. HDPE und LDPE.

- 35 Sollte im Silikonabfall Füllstoff enthalten sein, so wird dieser durch die erfindungsgemäße Umsetzung und Auflösung des Silikonbestandteils freigesetzt. Am Ende des erfindungsgemäßen Aufschlusses lassen sich die kleinstückigen Teile von Kunststoffresten, die nicht silikonbasiert sind, zum Beispiel mit Hilfe eines groben Siebes vom mit Füllstoff durchsetzten Lösemittel abtrennen, das man daraufhin beispielsweise durch ein Absitzenlassen von dem festen, feinteiligen Füllstoff
- 40 scheiden kann.

Erfindungsgemäß und ohne die vorgestellte Lehre zu schmälern, lassen sich zur vorteilhaften Ausgestaltung für die hier angesprochenen verfahrenstechnischen Basisoperationen naturgemäß auch noch weitere Lösungen finden, wie zum Beispiel ein Abfiltrieren oder ein Zentrifugalabscheiden
5 des Füllstoffes vom Lösemittel.

Es ist bevorzugt, dass der Silikonabfall solche Silikonelastomere und/oder Silikonkautschuke enthält oder aus ihnen besteht, die wiederum Füllstoff enthalten. Füllstoff enthaltende Silikonelastomere oder Silikonkautschuke werden auch als gefüllte Silikonelastomere oder Silikonkautschuke
10 bezeichnet. Der Füllstoffanteil beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 75 Massenprozent bezogen auf die Gesamtmasse des gefüllten Silikonelastomers bzw. Silikonkautschuks. Der Füllstoff kann beispielsweise ein organischer oder ein anorganischer Füllstoff sein. Bevorzugt ist der Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aktivkohle, Ruß, Graphit, Carbon Nanotubes, Graphen, organischen oder anorganischen Farbstoffen, Kieselsäuren (z.B. Fällungskieselsäure oder pyrogene
15 Kieselsäure, die jeweils hydrophil oder hydrophobiert sein können), Kreide, Metalloxiden Metallhydroxiden, Metalloxidhydroxiden, insbesondere Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxidhydroxid, sowie anorganischen Pigmenten. Die Silikonelastomere und Silikonkautschuke können weitere Additive, wie Trockenmittel, Haftvermittler und Katalysatoren enthalten und auch organische Copolymeranteile aufweisen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet nach der Abtrennung von Füllstoffen und Kunststoffen, die nicht silikonbasiert sind, also das Upcycling des abgelösten Silikons zu Cyclosiloxanen, die für eine Vielzahl von Folgereaktionen bestens eingesetzt werden können.

25 Der Begriff des „Upcyclings“ kennzeichnet somit im Sinne dieser Erfindung die Transformation von Silikonabfällen in höherwertige Produkte. Es kommt also zu einer stofflichen Aufwertung. In Anlehnung an die Definition in I. Vollmer et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 15402-15423 kennzeichnet der Begriff des „Upcyclings“ somit im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise die Transformation des Silikonabfalls in Chemikalien, die einen höheren Marktwert als Monomere oder
30 Pyrolyseöl haben.

Der Begriff der End-of-Life-Silikone bzw. Silikonabfälle umfasst im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre alle silikonbasierten oder Silikon-enthaltenden Produkte sowie Produkte mit Silikonanhaftungen bzw. Silikonverunreinigungen, die jeweils ihre technische Lebensdauer oder
35 Haltbarkeit nahezu und/oder bereits vollständig erreicht haben oder aber aus einem anderen Grunde für die Entsorgung vorgesehen wären. Die Haltbarkeit oder Lebensdauer bezeichnet dabei die Zeit, die ein Material oder ein Gegenstand ohne den Austausch von Kernkomponenten oder komplettes Versagen genutzt werden kann. Hierzu zählen im Rahmen der Lehre auch diejenigen Silikon-Klebstoffe und Silikon-Dichtstoffe (zum Beispiel in Kartuschen), deren Haltbarkeits- oder
40 Verfalldatum beinahe erreicht und/oder überschritten ist (bewertet nach dem zu erwartenden

und/oder bereits eingetretenen Stadium der Aushärtung), sowie zum Beispiel auch mehr oder minder alte Anguss- und/oder Stanzabfälle aus der Silikonkautschuk-Produktion oder ebenfalls auch ausrangierter Elektronikschrott, der silikonversiegelte Bauteile/Bauteilgruppen enthält. Der Begriff der End-of-Life-Silikone bzw. Silikonabfälle umfasst im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre außerdem alle Silikonabfälle, auch Produktionsabfälle, die nicht der jeweils gewünschten Produktspezifikation entsprechen, beispielsweise Spritzgussteile mit Defiziten bei mechanischen Eigenschaften, Abmessungen oder im Aussehen. Er umfasst insbesondere all jene Silikone oder silikonhaltigen Teile oder Teile mit Silikonanhaftungen oder Silikonanschmutzungen, die ansonsten für die gewöhnliche Entsorgung vorgesehen sind und demgemäß als Abfall betrachtet werden. Er umfasst somit z.B. auch für die Entsorgung vorgesehene Silikon-Klebstoff-Kartuschen und/oder Silikon-Dichtstoff-Kartuschen, insbesondere gebrauchte Silikon-Klebstoff-Kartuschen und/oder Silikon-Dichtstoff-Kartuschen, in und an welchen noch Silikonreste kleben oder vorhanden sind. Wie weiter oben bereits angegeben, werden die Begriffe der „Silikonabfälle“ und der „End-of-Life-Silikone“ im Sinne dieser Erfindung synonym verstanden.

Für die Depolymerisation des Silikonabfalls ist die Verwendung von einem oder mehreren Depolymerisationskatalysatoren notwendig. Wie oben beschrieben wird im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Depolymerisationskatalysator (D1) und gegebenenfalls zusätzlich mindestens ein Depolymerisationskatalysator (D2) eingesetzt.

Es ist dabei bevorzugt, dass der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) und gegebenenfalls der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D2) aus der Gruppe bestehend aus Brønsted-Säuren, Lewis-Säuren, Brønsted-Basen und Lewis-Basen ausgewählt ist.

Es ist bevorzugt, dass solche Brønsted-Säuren, die als Depolymerisationskatalysator (D1) oder (D2) eingesetzt werden, einen pK_A -Wert von höchstens -1,30, vorzugsweise höchstens -2,90, insbesondere höchstens -4,90 aufweisen. Brønsted-Säuren mit einem pK_A -Wert von höchstens -1,30 werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Als Brønsted-Säure mit einem pK_A -Wert von höchstens -2,90 ist konzentrierte Schwefelsäure bevorzugt. Brønsted-Säuren mit einem pK_A -Wert von höchstens -4,90 werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkansulfonsäuren (wie Heptafluorpropansulfonsäure, Pentafluorethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure), Perchlorsäure und Chlorsulfonsäure. Dabei sind Perfluoralkansulfonsäuren besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist Trifluormethansulfonsäure. Bevorzugt sind ebenfalls sulfonsaure oder perfluoralkylsulfonsaure Ionenaustauscherharze.

Es ist bevorzugt, dass solche Brønsted-Basen, die als Depolymerisationskatalysator (D1) oder (D2) eingesetzt werden, einen pK_B -Wert von höchstens 10, bevorzugt höchstens 5 und insbesondere höchstens 0 aufweisen.

Es ist bevorzugt, dass die Brønsted-Basen aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhydroxiden, Aminen, quartären Ammoniumhydroxiden, quartären Phosphoniumhydroxiden, Phosponitrilchloriden, Phosphazenen ausgewählt sind.

- 5 Bevorzugte Alkalimetallhydroxide sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Bevorzugte Amine sind schwerflüchtige Amine, insbesondere bicyclische Diazaverbindungen (z.B. Diazabicycloundecen (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Guanidine (z.B. Tetramethylguanidin), tertiäre Polyalkylamine (z.B. Pentamethyldiethylentriamin) und peralkylierte

- 10 Polyalkylenamine,

Bevorzugte quartäre Ammoniumhydroxide sind Tetraalkylammoniumhydroxide, insbesondere Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid und Tetrabutylammoniumhydroxid.

15

Bevorzugte quartäre Phosphoniumhydroxiden sind Tetraalkylphosphoniumhydroxiden, insbesondere Tetramethylphosphoniumhydroxid Tetraethylphosphoniumhydroxid Tetrapropylphosphoniumhydroxid und Tetrabutylphosphoniumhydroxid.

- 20 Die Phosponitrilchloride können linear oder cyclisch sein.

Die Phosphazene können halogenhaltig oder halogenfrei sein. Ein bevorzugtes Phosphazene ist *tert*-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphoran.

- 25 Die Depolymerisationskatalysatoren (D1) und/oder (D2) können auch aus der Gruppe bestehend aus quartären Ammoniumhalogeniden und quartären Phosphoniumhalogeniden, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Tetraalkylammoniumhalogeniden und Tetraalkylphosphoniumhalogeniden ausgewählt sein. Die Alkylreste können dabei jeweils unabhängig voneinander gewählt werden, also gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind
30 alle Alkylreste sie gleich.

Die Depolymerisationskatalysatoren (D1) und/oder (D2) können daher auch aus der Gruppe bestehend aus Tetraalkylammoniumfluoriden (z.B. Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrapropylammoniumfluorid und Tetrabutylammoniumfluorid),

- 35 Tetraalkylphosphoniumfluoriden (z.B. Tetramethylphosphoniumfluorid, Tetraethylphosphoniumfluorid Tetrapropylphosphoniumfluorid und Tetrabutylphosphoniumfluorid), Tetraalkylammoniumchloriden (z.B. Tetramethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumchlorid) und Tetraalkylphosphoniumchloriden (z.B. Tetramethylphosphoniumchlorid,
40 Tetraethylphosphoniumchlorid Tetrapropylphosphoniumchlorid und Tetrabutylphosphoniumchlorid),

ausgewählt werden. Eine geeignete Tetraalkylphosphoniumverbindungen mit verschiedenen Alkylresten ist beispielsweise Tributyl-octylphosphoniumchlorid.

Die als Depolymerisationskatalysatoren (D1) und/oder (D2) eingesetzten vorgenannten quartären Ammoniumverbindungen und quartären Phosphoniumverbindungen können in Substanz oder als wässrige Lösung eingesetzt werden.

Zahlreiche Verbindungen sind also als Depolymerisationskatalysatoren (D1) und/oder (D2) einsetzbar. Es ist aber bevorzugt, dass der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) und gegebenenfalls der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D2) ausgewählt ist aus Brønsted-Säuren, vorzugsweise Trifluormethansulfonsäure, oder aus Brønsted-Basen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhydroxiden, Tetraalkylammoniumhydroxiden, Tetraalkylphosphoniumhydroxiden, Phosphazenen und Guanidinen.

B. Rupasinghe und J. C. Furgal beschreiben in dem bereits einleitend zitierten Artikel „Full Circle Recycling of Polysiloxanes via Room-Temperature Fluoride-Catalyzed Depolymerization to Repolymerizable Cyclics“, ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4, 1828-1839 (<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01406>) die besondere Eignung von Fluoriden als Depolymerisationskatalysatoren. Fluoride haben allerdings den großen Nachteil, dass sie Reaktoren aus Glas oder Email unter den Reaktionsbedingungen (z.B. unter Bildung von SiF_4) beschädigen können. Amine oder Ammoniumverbindungen oder ihre Zersetzungsprodukte haben wiederum häufig einen unangenehmen Geruch. Alkalimetallhydroxide sind im Falle gefüllter Silikone aufgrund von möglichen Nebenreaktionen mit dem Füllstoff häufig weniger geeignet. Aus diesen Gründen werden besonders bevorzugt Tetraalkylphosphoniumhydroxide als Depolymerisationskatalysatoren (D1) und/oder (D2) eingesetzt.

Es ist bevorzugt, dass in Schritt (i) 0,05 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gewichtsteile, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gewichtsteile des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und gegebenenfalls des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D2) bezogen auf 100 Gewichtsteile des Silikonbestandteils des Silikonabfalls eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird weiterhin mindestens ein Lösemittel enthaltend oder bestehend aus mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) eingesetzt, wobei der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) mindestens 16 Kohlenstoffatome umfasst.

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) sind Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen zusammengesetzt und nicht aromatisch sind. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) können gesättigt oder ungesättigt sein, es ist aber bevorzugt, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) gesättigt sind. Das hat den Vorteil, dass sie unter den

Reaktionsbedingung chemisch inert sind. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) können linear oder verzweigt oder cyclisch sein, vorzugsweise sind sie aber verzweigt, da sie dann einen niedrigeren Schmelzpunkt als ihre linearen Strukturisomere aufweisen. Besonders bevorzugte aliphatische Kohlenwasserstoffe (K) sind also gesättigt und verzweigt, d.h. besonders bevorzugte aliphatische Kohlenwasserstoffe (K) sind verzweigte Alkane.

Der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) weist mindestens 16, vorzugsweise 16 bis 60, insbesondere 16 bis 50 Kohlenstoffatome auf. Es ist also auch bevorzugt, dass der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) ausgewählt ist aus verzweigten Alkanen, welche vorzugsweise 16 bis 60, insbesondere 16 bis 50 Kohlenstoffatome aufweisen. Die bevorzugten gesättigten, verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) (also kurz: verzweigten Alkane) haben die Summenformel C_nH_{2n+2} , wobei der Index n eine ganze Zahl größer oder gleich 16, vorzugsweise 16 bis 60, insbesondere 16 bis 50 ist. Der Index n kann also beispielsweise 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 oder 60 betragen, er kann aber auch höher sein. Besonders bevorzugt ist der aliphatische Kohlenwasserstoff (K) eine Verbindung der Formel $C_{16}H_{34}$, der Hauptkomponente von Tetrabutan.

Es ist bevorzugt, dass der Massenanteil der Gesamtheit aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) im Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Lösemittels mindestens 99,0 %, vorzugsweise mindestens 99,9 %, insbesondere 100,0 % beträgt.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass der *Evaporation Loss* des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß ASTM D 972 (insbesondere ASTM D 972, Ausgabe 2022) nach 22 h bei 107 °C höchstens 0,8 %, vorzugsweise höchstens 0,2 %, insbesondere höchstens 0,15 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die *Noack Volatility* des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß ASTM D 5800 (vorzugsweise ASTM D 5800, Ausgabe 2021) nach 1 h bei 250 °C höchstens 45 %, vorzugsweise höchstens 40 %, insbesondere höchstens 10 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Verdampfungsverlust nach Noack des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß DIN 51581 (vorzugsweise gemäß DIN 51581-1:2011-09) nach 1 h bei 250 °C höchstens 45 %, vorzugsweise höchstens 40 %, insbesondere höchstens 10 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass das mindestens eine Lösemittel und/oder der mindestens eine Kohlenwasserstoff (K) bei 25 °C flüssig ist.

Um eine einfache Durchmischung zu ermöglichen, ist es bevorzugt, dass das mindestens Lösemittel
5 und/oder der mindestens eine Kohlenwasserstoff (K) eine kinematische Viskosität von höchstens
1000 mm²/s, vorzugsweise höchstens 500 mm²/s, insbesondere höchstens 150 mm²/s bei 20 °C
aufweist, bestimmt gemäß DIN EN ISO 3104 (vorzugsweise gemäß DIN EN ISO 3104:2021-01). Die
Untergrenze der Viskosität ist sollte möglichst gering sein. Es ist daher auch bevorzugt, dass das
mindestens Lösemittel und/oder der mindestens eine Kohlenwasserstoff eine kinematische
10 Viskosität von 1 bis 1000 mm²/s, vorzugsweise von 5 bis 500 mm²/s, insbesondere von 10 bis 150
mm²/s bei 20 °C aufweist, bestimmt gemäß DIN EN ISO 3104 (vorzugsweise gemäß DIN EN ISO
3104:2021-01).

Es ist außerdem von Vorteil, wenn das mindestens eine Lösemittel und/oder der mindestens eine
15 Kohlenwasserstoff (K) bei Normaldruck (1013,25 hPa) einen Siedepunkt oder Siedebereich von
mindestens 260 °C, vorzugsweise von mindestens 280 °C, insbesondere von mindestens 300 °C
aufweist.

Es ist bevorzugt, dass das mindestens eine Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe der
20 Mineralölprodukte, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Heizöl, Diesel, Paraffinöl, Weißöl
(auch in medizinischer Qualität (*Paraffinum liquidum*)) und Tetrabutan.

Geeignete Paraffinöle sind beispielsweise von der Firma Shell unter der Bezeichnung Shell Ondina X
und Shell Risella X kommerziell erhältlich. Sie umfassen zahlreiche Paraffinöle, die die oben
25 genannten physikochemischen Parameter (*Evaporation Loss*, *Noack Volatility*, Verdampfungsverlust
nach Noack, Viskosität, Siedepunkt bzw. Siedebereich) in den gewünschten Wertebereichen
aufweisen, wie z.B. Shell Risella X 415 und Shell Risella X 430.

Ein weiteres geeignetes Paraffinöl ist von der Firma Evonik unter der Bezeichnung TEGOSOFT®
30 IHD BASIC kommerziell erhältlich. Es handelt sich dabei um eine Mischung von verzweigten C₁₆-,
C₂₀- und C₂₄-Alkanen. Die Bezeichnung „C_x“ steht dabei wie allgemein üblich für x Kohlenstoffatome.
Ein C_x-Alkan ist also ein Alkan mit x Kohlenstoffatomen.

Tetrabutan (auch als technisches Tetrabutan oder Tetrabutan (tech.) bezeichnet) ist eine Mischung
35 von verzweigten Paraffinen und weist als Hauptbestandteil Kohlenwasserstoffe mit 16
Kohlenstoffatomen auf. Besonders bevorzugt ist ein Tetrabutan, welches maximal 2,0 %
Kohlenwasserstoffe mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen, mindestens 60,0 % Kohlenwasserstoffe
mit 16 Kohlenstoffatomen und maximal 40,0 % Kohlenwasserstoffe mit mehr als 16
Kohlenstoffatomen aufweist, jeweils angegeben als Massenanteil bezogen auf die Gesamtmasse

des Tetrabutans. Ein solches Tetrabutan ist beispielsweise kommerziell erhältlich von der Firma Evonik.

Die Menge an eingesetztem Lösemittel bemisst sich an der Menge des umzusetzenden Silikonabfalls. Es ist dabei bevorzugt, dass das Lösemittel den Silikonabfall teilweise, vorzugsweise
5 überwiegend, insbesondere vollständig umgibt.

Bevorzugt ist daher ein Verfahren bei dem in Schritt (i) 10 bis 250 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 200 Gewichtsteile, insbesondere 50 bis 150 Gewichtsteile des mindestens einen Lösemittels
10 bezogen auf 100 Gewichtsteile des Silikonabfalls eingesetzt werden.

Optional kann Schritt (i) und/oder Schritt (ii) unter Zusatz von Silikonölen oder Silikonadditiven, wie beispielsweise Netzmitteln, Emulgatoren, Entschäumern, Dispergiermitteln, Hydrophobiermitteln oder Wachsen erfolgen. Vorzugsweise sind diese Prozessadditive polymer. Insbesondere
15 Prozessadditive auf Basis (organomodifizierter) Silikone bzw. Siloxane haben den Vorteil der guten Systemlöslichkeit.

Es ist bevorzugt, dass das Silikonadditiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan, α,ω -Dialkoxypolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere
20 α,ω -Dimethoxypolydimethylsiloxan oder α,ω -Diethoxypolydimethylsiloxan, Divinyltetramethyldisiloxan oder α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan, α,ω -Dialkylpolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere α,ω -Dimethylpolydimethylsiloxan oder α,ω -Dioctylpolydimethylsiloxan, mit Polyethern oder Glykolen funktionalisierten Siloxanen, hierbei insbesondere hydrolysestabile Polyethersiloxane mit über SiC-Bindungen ans Siloxan gebundenen (Poly)etherresten.

Zusammengefasst ist es also bevorzugt, dass in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) zusätzlich mindestens ein Silikonadditiv eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan, α,ω -Dialkoxypolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere α,ω -
25 Dimethoxypolydimethylsiloxan oder α,ω -Diethoxypolydimethylsiloxan, Divinyltetramethyldisiloxan oder α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan, α,ω -Dialkylpolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere α,ω -Dimethylpolydimethylsiloxan oder α,ω -Dioctylpolydimethylsiloxan, mit Polyethern oder Glykolen funktionalisierten Siloxanen, hierbei insbesondere hydrolysestabile Polyethersiloxane mit über SiC-Bindungen ans Siloxan gebundenen (Poly)etherresten.

Die Verwendung von Silikonadditiven hat insbesondere den Vorteil, dass dadurch die Cyclosiloxan-Ausbeute verbessert werden kann.

Es ist bevorzugt, dass Schritt (i) bei einer Temperatur von 30 °C bis 180 °C, vorzugsweise von 45 °C bis 160 °C, insbesondere von 70 °C bis 130 °C erfolgt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass Schritt (i) bei

Normaldruck (1013,25 hPa) $\pm$ 500 hPa, vorzugsweise $\pm$ 200 hPa, insbesondere $\pm$ 100 hPa durchgeführt wird. Schritt (i) kann unter Überleitung oder Einleitung von Schutzgas durchgeführt werden. Zur Inertisierung, Trocknung oder Desodorierung kann nach dem Druck-Wechsel-Verfahren jedwedes Vakuum bis 1 mbar angewendet werden. Wird Schritt (i) bei Überdruck durchgeführt, sollten
5 druckfeste Apparaturen zum Einsatz kommen. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass Schritt (i) über einen Zeitraum von 2 h bis 12 h, vorzugsweise 3 h bis 9 h, insbesondere 4 h bis 8 h durchgeführt wird.

Es kann bevorzugt sein, dass das erfindungsgemäße Verfahren Schritt (ii) umfasst und der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1)
10 a) mit mindestens einer Brönsted-Base deaktiviert wird, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brönsted-Säuren ausgewählt ist; oder
b) mit mindestens einer Brönsted-Säure deaktiviert wird, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brönsted-Basen ausgewählt ist.

15 Die zur Deaktivierung mittels Neutralisation verwendete Brönsted-Base bzw. Brönsted-Säure kann dabei fest, flüssig oder gasförmig sein.

Wird zur Deaktivierung eine gasförmige Base gewählt, handelt es sich dabei vorzugsweise um Ammoniak. Wird zur Deaktivierung eine feste und /oder flüssige Base gewählt, handelt es sich dabei
20 vorzugsweise um Hydrogencarbonate und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, und/oder um eine organische Aminbase in Form eines primären oder sekundären Amins und/oder um ein Acetatsalz.

Eine ggf. gewünschte Abtrennung des bei der optionalen Neutralisation ausgefällten Salzes kann
25 vorzugsweise durch Filtration erfolgen. Werden gefüllte Silikonabfälle, so kann der freigesetzte Füllstoffanteil vorzugsweise gemeinsam mit dem ausgefällten Salz abgetrennt werden.

Gemäß einer weiteren, erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens trennt man den freigesetzten Füllstoffanteil zunächst ab und neutralisiert danach das so gewonnene Filtrat durch
30 Eintrag einer festen, flüssigen oder gasförmigen Base.

Für den Fachmann einsichtig, empfiehlt sich vor der Verarbeitung von unbekannten Silikonabfällen deren repräsentative Beprobung mit anschließendem Testaufschluss im Labor- und/ oder Technikumsmaßstab, um so zu ermitteln, wie hoch der aktuelle Silikongehalt ist und auch mit
35 welchem Zwangsanfall silikonfreier Anteile zu rechnen ist. Hier sind unter anderem Bindemittel, Kunststoffe und zum Beispiel im Falle des Elektronikschrotts Metalle, Keramik, etc. zu nennen.

Es ist bevorzugt, dass Schritt (ii) bei einer Temperatur von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise von 20 °C bis 130 °C, insbesondere von 30°C und 120°C erfolgt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass Schritt (ii) bei
40 Normaldruck (1013,25 hPa) durchgeführt wird. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass Schritt (ii) über einen

Zeitraum von höchstens 6 h, vorzugsweise von 0,5 h bis 5 h, insbesondere von 1 h bis 3 h durchgeführt wird.

5 Falls das erfindungsgemäße Verfahren Schritt (ii) umfasst ist es weiterhin bevorzugt, dass der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D2)

a) aus Brønsted-Basen ausgewählt ist, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brønsted-Säuren ausgewählt ist, oder

b) aus Brønsted-Säuren ausgewählt ist, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brønsted-Basen ausgewählt ist.

10

Falls das erfindungsgemäße Verfahren Schritt (ii) umfasst, ist es bevorzugt, dass als Depolymerisationskatalysator (D1) eine Brønsted-Säure, vorzugsweise Trifluormethansulfonsäure, und als Depolymerisationskatalysator (D2) eine Brønsted-Base, vorzugsweise ein Tetraalkylphosphoniumhydroxid und/oder Alkalimetallhydroxid, insbesondere Tetrabutylhydroxid
15 und/oder Kaliumhydroxid verwendet wird. Vorzugsweise erfolgt die Deaktivierung des Depolymerisationskatalysators (D1) in Schritt (ii) mit einem Carbonat, insbesondere wasserfreiem Natriumcarbonat.

20 Prozesstechnisch ist es von Vorteil, wenn auf Schritt (ii) des Verfahrens verzichtet werden kann. Es kann also ebenfalls bevorzugt sein, dass das erfindungsgemäße Verfahren Schritt (ii) nicht umfasst.

Falls das erfindungsgemäße Verfahren Schritt (ii) nicht umfasst, ist es bevorzugt, dass als Depolymerisationskatalysator (D1) ein Tetraalkylphosphoniumhydroxid, insbesondere Tetrabutylhydroxid verwendet wird.

25

Im Schritt (i) und dem optionalen Schritt (ii) des Verfahrens erfolgt die Depolymerisation des Silikonbestandteils des Silikonabfalls. Im Schritt (iii) des Verfahrens werden dann ein oder mehrere Cyclosiloxane aus der Reaktionsmischung abdestilliert.

30 Es ist bevorzugt, dass Schritt (iii) bei einer Temperatur von 85 °C bis 180 °C, vorzugsweise von 90 °C bis 130 °C, insbesondere von 90 °C bis 120 °C erfolgt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass Schritt (iii) bei einem Druck von höchstens 70 mbar, vorzugsweise von 1 bis 40 mbar, insbesondere von 2 bis 30 mbar durchgeführt wird. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass Schritt (iii) über einen Zeitraum von höchstens 24 h, vorzugsweise von 1 h bis 22 h, insbesondere von 2 h bis 20 h durchgeführt wird. Es
35 empfiehlt sich die Destillation unter Schutzgas durchzuführen, vorzugsweise mit leichter Überschleierung von Stickstoff. Die Temperatur und der Druck werden dabei so eingestellt, dass eine konstante Destillation ohne zu starkes Schäumen stattfindet. Bei Verlangsamung der Destillation kann die Temperatur schrittweise erhöht und/oder das Vakuum schrittweise verschärft werden und ggf. mit Einleitung von Stickstoff unter Flüssigkeitsspiegel die Ausbeute erhöht werden.

Bei Bedarf wird ein Vorlauf an Destillat separat abgenommen, bevor die Hauptfraktion gesammelt wird.

Es ist bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Reaktor durchzuführen, dessen
5 Volumen bevorzugt mindestens 1 Liter beträgt, vorzugsweise mindestens 5 Liter, insbesondere mindestens 10 Liter beträgt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Volumen des Reaktors höchstes 500000 Liter, vorzugsweise 30000 Liter, insbesondere 15000 Liter.

Es ist weiterhin bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Reaktor mit
10 Wasserabscheider und mindestens einer Destillationskolonne durchzuführen. Die mindestens eine Kolonne kann unabhängig voneinander und wahlweise ungefüllt oder mit allen üblichen Füllkörpern bestückt sein. Die mindestens eine Kolonne kann gänzlich oder zonenweise temperiert werden, von Beheizung bis Kühlung. Es ist weiterhin bevorzugt, dass zusätzlich zur Kolonne mindestens ein weiterer Kühler mit durch Kühlsole variabel steuerbarer Temperierung eingesetzt wird. Es ist
15 weiterhin bevorzugt, dass ein Rückflussteiler eingesetzt, um damit das Destillat ganz oder teilweise rückzuführen.

Der Begriff des Reaktors ist dem Fachmann an sich wohlbekannt und bedarf daher keiner gesonderten Erläuterung. Als Reaktor wird gewöhnlich und so auch vorzugsweise im Sinne dieser
20 Erfindung ein abgegrenzter Raum, beispielsweise ein gerührter Behälter (z.B. ein Rührkessel) oder ein Rohr (z.B. Strömungsrohr als Durchflussreaktor) bezeichnet, in dem chemische Stoffumwandlungen gezielt durchgeführt werden können. Es können dies, wie der Fachmann weiß, offene oder geschlossene Behälter sein, in denen die Edukte in die gewünschten Produkte oder Zwischenprodukte umgewandelt werden. Das Volumen von Reaktoren wird vom Hersteller
25 angegeben oder kann durch Auslitern bestimmt werden. Das Reaktormaterial kann vorzugsweise aus den dazu geeigneten Materialien, wie vorteilhafterweise Glas oder Keramik, bevorzugt aus Metall, insbesondere hochlegierten Edeltählen, besonders bevorzugt aus Hastelloy, ausgewählt werden. All dies ist dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise verfügen geeignete Reaktoren über Vorrichtungen, die ein Mischen der Reaktionsmasse ermöglichen. Geeignete Rührmittel sind dem
30 Fachmann bekannt und umfassen z.B. Dissolver, Propellerrührer, Ankerrührer, Balkenrührer, Magnetrührwerk, Becherrührer, Leitstrahlmischer oder Schrägblattrührer. Der Reaktor selbst sollte – sofern nicht elektrisch beheizt – vorzugsweise über einen Heizmantel verfügen, der die Ankoppelung an einen geeigneten Wärmeträgerkreislauf (zum Beispiel auf Basis von Wärmeträgeröl- oder Heißdampf) gestattet. Zur Heizung oder Kühlung der Reaktionsmasse kann
35 auf alle bekannte Mittel, wie z.B. Doppelmantel, Vollrohrschlangen oder Halbrohrschlangen und auf alle bekannten Kühlmittel zurückgegriffen werden. Mit Blick auf die Betriebsarten kann im Wesentlichen zwischen einer kontinuierlichen und einer diskontinuierlichen Betriebsweise unterschieden werden. Vorzugsweise können für große Produktmengen kontinuierliche Prozesse eingesetzt werden, während bei eher kleinen Produktmengen vorzugsweise chargenweise
40 gearbeitet wird. All dies weiß der Fachmann. Reaktoren, wie insbesondere Rührkessel, sind in

vielfältiger Weise kommerziell erhältlich, beispielsweise bei der Behälter KG Bremen GmbH & Co, Theodor-Barth-Str. 25, 28307 Bremen, Deutschland, oder beispielsweise bei der Büchi AG, Gschwaderstrasse 12, 8610 Uster / Schweiz. Außerdem sei ergänzend noch auf das Buch „Chemiereaktoren: Grundlagen, Auslegung und Simulation (Deutsch), 19. April 2017, von Jens Hagen“ verwiesen; ferner auf das Buch „Handbuch Chemische Reaktoren, Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik, Herausgegeben von Reschetilowski, Wladimir, Verlag: Springer, Berlin; 1. Aufl. 2020“; ferner auf das Buch von Klaus Hertwig, Lothar Martens: Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren, Oldenbourg, München 2007.

10

Wie weiter unten noch näher erläutert wird, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von Cyclosiloxanen mit einem niedrigen *Carbon Footprint*. Es ist dabei bevorzugt, dass der *Carbon Footprint* des mindestens einen erfindungsgemäß hergestellten Cyclosiloxans gemäß DIN EN ISO 14067 (insbesondere DIN EN ISO 14067:2019-02) weniger als 5, bevorzugt weniger als 4,5, insbesondere weniger als 4 kg CO₂ pro kg Cyclosiloxan beträgt.

Wie oben ausführlich erläutert, ist die Wahl des Lösemittels entscheidend für Verfahren. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des mindestens eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K), gemäß den oben beschriebenen Vorgaben als Lösemittel oder als Lösemittelbestandteil bei der Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans, vorzugsweise von Cyclosiloxanen, aus Silikonabfall.

Wie ebenfalls bereits oben ausgeführt, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, die Herstellung von einzelnen Cyclosiloxanen oder Cyclosiloxan-Mischungen hoher Reinheit.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung erhalten als Destillat des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei der Massenanteil der Gesamtheit aller Cyclosiloxane bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 92 %, insbesondere mindestens 94 % beträgt, und der Massenanteil der Gesamtheit aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung maximal 10 %, vorzugsweise maximal 8 %, insbesondere maximal 6 % beträgt.

Bevorzugt ist weiterhin, dass der Massenanteil an Wasser in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weniger als 0,3 %, vorzugsweise weniger als 0,2 %, insbesondere weniger als 0,1 % bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung beträgt. Ganz besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung (im Wesentlichen) wasserfrei. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Massenanteil an Wasser in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung also 0,0 % bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung.

35

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung folgende Cyclosiloxane umfasst oder aus ihnen besteht:

- Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) in einem Massenanteil von 1 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 30 %, insbesondere von 1 % bis 20 %;
- 5 - Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) in einem Massenanteil von 1 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 85 %, insbesondere von 1 % bis 80 %;
- Decamethylcyclopentasiloxan (D_5) in einem Massenanteil von 1 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 85 %, insbesondere von 1 % bis 70 %;
- Dodecamethylcyclohexasiloxan (D_6) in einem Massenanteil von 0 % bis 90 %, vorzugsweise
10 von 1 % bis 15 %, insbesondere von 1 % bis 10 %;
- Tetradecamethylcycloheptasiloxan (D_7) in einem Massenanteil von 0 % bis 10 %, vorzugsweise von 0 % bis 5 %, insbesondere von 0 % bis 2 %
- Hexadecamethylcyclooctasiloxan (D_8) in einem Massenanteil von 0 % bis 10 %, vorzugsweise von 0 % bis 5 %, insbesondere von 0 % bis 2 %;
- 15 jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aller Cyclosiloxane.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung folgende Cyclosiloxane umfasst oder aus ihnen besteht:

- Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) in einem Massenanteil von 5 % bis 90 %, vorzugsweise von
20 5 % bis 30 %, insbesondere von 5 % bis 20 %;
- Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) in einem Massenanteil von 1 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 85 %, insbesondere von 1 % bis 80 %;
- Decamethylcyclopentasiloxan (D_5) in einem Massenanteil von 1 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 85 %, insbesondere von 1 % bis 70 %;
- 25 - Dodecamethylcyclohexasiloxan (D_6) in einem Massenanteil von 0 % bis 90 %, vorzugsweise von 1 % bis 15 %, insbesondere von 1 % bis 10 %;
- Tetradecamethylcycloheptasiloxan (D_7) in einem Massenanteil von 0 % bis 10 %, vorzugsweise von 0 % bis 5 %, insbesondere von 0 % bis 2 %
- Hexadecamethylcyclooctasiloxan (D_8) in einem Massenanteil von 0 % bis 10 %, vorzugsweise von 0 % bis 5 %, insbesondere von 0 % bis 2 %;
- 30 jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aller Cyclosiloxane.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyclosiloxane bzw. Cyclosiloxan-Mischungen eignen sich im Sinne eines Upcyclings zur Herstellung von Silikonernzeugnissen.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des mindestens einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyclosiloxans oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von Silikonem, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken und
40 Silikonelastomeren.

Gemäß der Studie „Silicon – Chemistry Carbon Balance: An assessment of greenhouse gas emissions and reductions“ (https://www.silicones.eu/wp-content/uploads/2019/05/SIL_exec-summary_en.pdf) des Global Silicones Council verursacht die Produktion von Silikon aus Siliziummetall mittels konventioneller Müller-Rochow-Synthese in etwa Treibhausgasemissionen von 6 kg CO₂ pro kg Silikon (Polydimethylsiloxan, PDMS). Gemäß der Norm DIN EN ISO 14067 zur Ermittlung des CO₂-Fußabdrucks von Produkten kann der partielle Lebenszyklus eines Produkts betrachtet werden, dessen CO₂-Emissionen sich nur auf die Herstellung des Produkts beziehen und noch nicht auf die Anwendung des Produkts. Im Vergleich zur klassischen Müller-Rochow-Synthese zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch wesentlich geringere Prozesstemperaturen und die Abwesenheit von Chlor oder Alkylchloriden aus. Die Verwendung des mindestens einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyclosiloxans oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ermöglicht eine nachhaltigere Herstellung von Spezialsilikon, da weniger Energie benötigt wird und das Potential für Emissionen von HCl oder Alkylchloriden nicht gegeben ist. In Abhängigkeit der jeweils verwendeten Silikonabfälle mit unterschiedlichen Gehalten an D-Einheiten können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Spezialsilikon hergestellt werden, deren Treibhausgasemissionen weniger als 5, vorzugsweise weniger als 4 kg CO₂ pro kg D-Einheiten (mit $D = [R_2SiO_{2/2}]$ und R = Methyl) betragen, wobei die Silikone vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken und Silikonelastomeren.

Diese so hergestellten Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken und Silikonelastomeren, zeigen eine hohe Qualität und lassen sich uneingeschränkt in den üblichen Anwendungsgebieten verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren, hergestellt unter Verwendung des mindestens einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyclosiloxans oder unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der entsprechend hergestellten Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus organomodifizierten Siloxanen, als Kunststoffadditive, Entschäumer, Schaumstabilisatoren (z.B. Polyurethanschaumstabilisatoren), Emulgatoren, Dismulgatoren, Rheologieadditive, Hydrophobierungsmittel, Netzmittel, Textiladditive, Lackadditive, Verlaufsadditive, Dispergieradditive oder als Zusätze in Polituren, Reinigungsmitteln und kosmetischen Zubereitungen oder für die Herstellung von Silikontrennbeschichtungen.

Beispiele

Die folgenden Beispiele dienen dem Fachmann allein zur Erläuterung dieser Erfindung und stellen keinerlei Beschränkung des beanspruchten Gegenstandes dar.

5

Allgemeine Methoden:

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie):

- Die Charakterisierung der Organosiloxane kann mit Hilfe der ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erfolgen. Diese Methoden, insbesondere unter Berücksichtigung der Multiplizität der Kopplungen, sind dem Fachmann geläufig.

10

Gaschromatographie:

- Die gaschromatographischen Messungen (GC-Messungen) wurden gemäß der DIN 51405 (Ausgabedatum Januar 2004) durchgeführt. Es wird ein Gaschromatograph mit FID-Detektor und Kapillarsäule (HP1 von Agilent) verwendet. 200 mg Probensubstanz werden in 10 ml Aceton p. a. gelöst und Dodecan (>99,8%) als interner Standard verwendet.
- Soweit nicht anders angegeben, sind alle Prozentangaben als Angaben in Gewichtsprozenten (Massenanteile) zu verstehen.

20

Rohstoffe:

- | | | |
|----|---------------------------|--|
| 25 | Tetrabutan: | Mischung von verzweigten Paraffinen mit C_{16} -Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil (Evonik) |
| | Shell Risella X 430: | Paraffinöl mit einer kinematischen Viskosität von 44 mm^2/s bei 40°C und einem Verdampfungsverlust nach Noack von 1,8 % bei 250°C binnen 1 h |
| 30 | TEGOSOFT® IHD BASIC: | Mischung von verzweigten C_{16} -, C_{20} - und C_{24} -Alkanen (Evonik) |
| | TEGO® Antifoam MR 1015: | Entschäumer (Evonik) |
| | Silikonöl 5: | Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5 cSt (Dow) |
| | Silikonöl 10: | Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 10 cSt (Dow) |
| | Photoinitiator TEGO® A18: | Photoinitiator (Evonik) |

35

Synthesebeispiele:*Beispiel 1 (erfindungsgemäß)*

- 5 In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 309,7 g eines pastösen, additionsvernetzenden LSR Compounds mit ca. 50 % SiO₂-Füllstoffanteil mittels einer Kartusche eingewogen. Nach Zugabe von 309,7 g Tetrabutan als Lösemittel, 14,1 g Hexamethyldisiloxan und 0,65 g Trifluormethansulfonsäure wird unter Rühren langsam auf 90 °C aufgeheizt. Nach Zugabe
- 10 weiterer 50 g Tetrabutan wird die Mischung 6 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C werden 3,3 g Natriumcarbonat hinzugegeben und 3 h bei 60 °C gerührt. Über eine Druckfilterpresse wird der Füllstoff abfiltriert. In einer Destillationsapparatur werden 250 g des Filtrats mit 5 g fein gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und unter Rühren auf 120 °C aufgeheizt. Es werden 50 mg TEGO® Antifoam MR 1015 zugegeben und der Druck schrittweise auf 25 mbar reduziert und 2,5 h destilliert
- 15 Gesamtausbeute Destillat beträgt 83,2 g. Im Anschluss wird bei 15 mbar eine Stunde und bei 10 mbar weitere 2,5 h destilliert. Es werden 83,2 g Destillat erhalten. Gemäß ¹H- und ²⁹Si-NMR-Analyse enthält das Destillat 5,4% des eingesetzten Lösemittels; 17,3% Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃), 66,5% Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und 10,8% Decamethylcyclopentasiloxan (D₅).

20 *Beispiel 2 (erfindungsgemäß)*

- In einem 2000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 500 g geschredderte Silikongummiabfälle (verschiedenfarbig) vorgelegt und nach Zugabe von 400 g Tetrabutan als
- 25 Lösemittel, 11,4 g Hexamethyldisiloxan und 1,0 g Trifluormethansulfonsäure wird unter Rühren zunächst auf 80 °C aufgeheizt und nach 1 h Rührzeit weiter auf 100 °C geheizt. Nach 5,5 h Rühren bei 100°C sind keine festen Silikongummipartikel mehr erkennbar. Nach Zugabe von 2,6 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird eine weitere Stunde bei 100 °C gerührt. Dann wird der Rückflusskühler durch eine Vigreux-Kolonne und Destillationsbrücke ersetzt, 5,11 g
- 30 Tetramethylammoniumhydroxid-Monohydrat zugegeben, 30 min bei 100 °C gerührt und dann der Druck auf 30 mbar bis 20 mbar reduziert. Der Destillatvorlauf wird entsorgt und dann bei 100 °C bis 111 °C und 9 mbar bis 7 mbar insgesamt 11 h destilliert. Es werden 128 g Destillat erhalten. Gemäß ¹H- und ²⁹Si-NMR-Analyse enthält das Destillat 1,1% des eingesetzten Lösemittels; 17,3% Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃), 74,2% Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und 7,0%
- 35 Decamethylcyclopentasiloxan (D₅).

Beispiel 3a (erfindungsgemäß)

1376 g verschiedenfarbige zerkleinerte Silikonkautschukteile (0,5 – 1 cm Durchmesser) werden in
5 einem 4000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem
Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement vorgelegt und mit 1376 g TEGOSOFT®
IHD BASIC als Lösemittel und 89,3 g eines Dioctylpolydimethylsiloxans mit einem Molgewicht von
1100 g/mol unter Rühren auf 40 °C aufgeheizt. 2,9 g Trifluormethansulfonsäure werden zugegeben
und 4 h bei 100 °C bis 120 °C gerührt, bis sich alle Kautschukteile gelöst haben. Bei 100 °C werden
10 7,3 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben und 2 h gerührt.

Beispiel 3b (erfindungsgemäß)

In einem 2000 ml Vierhalskolben ausgestattet mit einem Rührer, einer Vigreux-Kolonnen und
15 Destillationsbrücke, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 914
g der Reaktionsmischung aus Beispiel 5a bei 80 °C unter Rühren mit 4,7 g tert-Butylimino-
tri(pyrrolidino)phosphoran (>97%, Sigma Aldrich) versetzt und auf 122 °C aufgeheizt. Es werden bei
122 °C und 8 mbar bis 4 mbar 248 g Destillat gewonnen.

Beispiel 3c (erfindungsgemäß)

In einem 2000 ml Vierhalskolben ausgestattet mit einem Rührer, einer Vigreux-Kolonnen und
Destillationsbrücke, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 914
g der Reaktionsmischung aus Beispiel 5a bei 94°C unter Rühren mit 4,7 g Tetramethylguanidin
25 versetzt und auf 122 °C aufgeheizt. Es werden bei 122 °C und 4 mbar bis 2 mbar 96 g Destillat
gewonnen.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

30 In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem
Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 300 g geschredderte, farblose
Silikonschläuche vorgelegt. Nach Zugabe von 50 g eines trimethylsiloxy-terminierten Silikonöls mit
einer Viskosität von 10 mm²/s, 300 g TEGOSOFT® IHD BASIC als Lösemittel und 8,8 g 40%ige
wässrige Tetrabutylphosphoniumhydroxidlösung wird die Mischung unter anfänglichem Schäumen
35 4 h bei 110°C gerührt, wobei nach 1h weitere 75 g TEGOSOFT® IHD BASIC hinzugegeben wurden.
Dann wird der Rückflusskühler durch eine Vigreux-Kolonnen und Destillationsbrücke ersetzt und bei
110°C Wasser ausgekreist. Dann wird bei 106 °C bis 108 °C und 7 mbar bis 6 mbar über 11 h 184
g Destillat gewonnen. Gemäß ¹H- und ²⁹Si-NMR-Analyse enthält das Destillat 2,5% des eingesetzten
Lösemittels; 10,6% Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃), 79% Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und 5,9%
40 Decamethylcyclopentasiloxan (D₅).

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

In einem 500 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem
5 Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 318 g einer entsprechend des
Beispiels 4 hergestellten Cyclosiloxan-Mischung mit einer Reinheit von 97,7 %, 0,37 g
Trifluormethansulfonsäure und 60,24 g eines gemäß der EP 0940422 B1 Beispiel 1 hergestellten
Silikonacrylats nacheinander unter Rühren vorgelegt und bei 100 °C für 10 h gerührt. Nach Abkühlen
auf 70 °C werden 2,65 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben und 3 h bei 70 °C gerührt. Nach
10 Zugabe von 1,5 g Filterhilfe wird über eine Filterpresse mit einem HS 2000 Schichtenfilter abfiltriert
und das gelb-bräunliche Produkt über einen Dünnschichtverdampfer bei 130 °C und <1 mbar von
flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält ein gelb-bräunliches Silikonacrylat mit einer Viskosität
von 446 mPa·s bei 25 °C.

Beispiel 6a (erfindungsgemäß)

In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem
Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 380,3 g einer entsprechend des
Beispiels 4 hergestellten Cyclosiloxan-Mischung mit einer Reinheit von 97,7 %, 54,9 g
20 Hexamethyldisiloxan und 123,5 g Poly(methylhydrogen)siloxan unter Rühren vorgelegt, 0,56 g
Trifluormethansulfonsäure zugegeben und bei 40 °C 2h gerührt sowie weitere 14 h bei
Raumtemperatur gerührt. Dann werden 8,4 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben und 2 h bei
Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde ein farbloses, klares Wasserstoffsiloxan mit einem
SiH-Gehalt von 3,4 mmol/g und einer Viskosität von 10,1 mPa·s bei Raumtemperatur erhalten.

25

Beispiel 6b (erfindungsgemäß)

Nun werden in einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem
Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement 192,9 g
30 Allylglycidylether vorgelegt und mit 3 ppm Platin in Form des Karstedt-Katalysators versetzt. Nach
Inertisierung und Aufheizen auf 95 °C werden 379,8 g des Wasserstoffsiloxans aus Beispiel 6a
innerhalb einer halben Stunde zudosiert und die Temperatur durch Gegenkühlung bei ca. 100 °C
gehalten. Nach 7h Rühren bei 100 °C ist der gasvolumetrisch bestimmte SiH-Gehalt der Mischung
nicht mehr messbar und entspricht 100% Reaktionsumsatz. Nach Destillation am
35 Rotationsverdampfer bei 135 °C und <0,1 mbar für 1h erhält man ein klares, leicht bräunliches
Epoxy-Siloxan mit einem Epoxid-Gehalt von 4,05 % Epoxidsauerstoff.

Beispiel 6c (erfindungsgemäß)

- Nun werden in einem 500 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement 44,39 g
- 5 Acrylsäure, 5,04 g konzentrierte Essigsäure mit 68 mg Methylhydrochinon vorgelegt und mit 0,45 g 50%iger wässriger Chrom(III)acetatlösung versetzt. Unter Rühren wird auf 65 °C aufgeheizt und das Epoxysiloxan aus Beispiel 6b innerhalb von 1 h zudosiert. Die Temperatur wurde während der Dosage kontinuierlich auf 90 °C erhöht und dann bei 95 °C 5 h gerührt. Beim Abkühlen werden 1 g Filterhilfe eingerührt und das Produkt über eine Druckfilterpresse mit KD 5 Schichtenfilter filtriert.
- 10 Man erhält ein grünliches klares Silikonacrylat mit einer Viskosität von 469 mPa·s bei Raumtemperatur.

Beispiel 7 (nicht erfindungsgemäß)

- 15 In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 286 g Decamethylcyclopentasiloxan (D₅), 13,9 g Hexamethyldisiloxan, 30 g Silikonöl 10 vorgelegt und 203 g eines pastösen, additionsvernetzenden LSR Compounds mit ca. 50 % SiO₂-Füllstoffanteil mittels einer Kartusche in vier Portionen zugegeben und unter Rühren auf 90 °C aufgeheizt. Nach Zugabe
- 20 von 15 g Kaliummethyllat wird die Reaktionsmischung schrittweise bis 140 °C aufgeheizt und bei 890 mbar mit der Destillation begonnen. Nach 1 h Destillationszeit ist der Sumpf vergelt. Es wurden 153 g Destillat erhalten, welches gemäß ²⁹Si-NMR zu 95,3 % aus Decamethylcyclopentasiloxan (D₅) besteht.

25 *Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß)*

- In einem 500 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 200 g Isononanol als Lösemittel, 6,8 g Hexamethyldisiloxan, 0,63 g Trifluormethansulfonsäure und 108 g eines pastösen,
- 30 additionsvernetzenden LSR Compounds mit ca. 50% SiO₂-Füllstoffanteil unter Rühren auf 90 °C aufgeheizt und 2 h gerührt. Nach Zugabe von 1,6 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird 2 h bei 60 °C gerührt und über einen groben Faltenfilter abfiltriert. 250 g des Filtrats werden unter Rühren auf 100 °C aufgeheizt und 7,5 g fein gemörsertes Kaliumhydroxid zugegeben. Nach 30 min Rühren bei 100 °C wird Vakuum angelegt und die Temperatur erhöht. Es wird 1,5 h bei 115 °C bis 150 °C und
- 35 715 mbar bis 600 mbar destilliert. Nach 1,5 h Destillationszeit ist der Sumpf vergelt. Es wurden 152 g Destillat erhalten, welches gemäß ¹H-NMR zu hauptsächlich aus Isononanol besteht.

Beispiel 9 (nicht erfindungsgemäß)

In einem 500 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 22,6 g Silikonöl 5, 0,25 g
5 Trifluormethansulfonsäure und 105 g eines pastösen, additionsvernetzenden LSR Compounds mit ca. 50% SiO₂-Füllstoffanteil unter Rühren auf 100 °C aufgeheizt. Nach Zugabe weiterer 22,6 g Silikonöl 5 und 105 g pastösem, additionsvernetzendem LSR Compound wird weiter gerührt. Nach Zugabe von 11,3 g Silikonöl 5 wird bei 150 °C 4h und nochmal bei 130 °C 2h gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wird 0,9 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben und 2 h gerührt. Es wird über einen
10 Lackfilter mit 125 µm Porengröße abfiltriert. 127 g des Filtrats werden mit 2,5 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf 190 °C aufgeheizt. und bei Raumdruck 2 mL bis 3 mL Destillat abgenommen. Nach Abkühlen auf 150 °C wird nochmal 2,5 g konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und auf 190 °C aufgeheizt. Es entsteht kein Destillat mehr und der Sumpf wird hochviskos.

Beispiel 10 (nicht erfindungsgemäß)

In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 300 g geschredderte, farblose Silikonschläuche vorgelegt und nach Zugabe von 300 g Butyldiglykol (2-(2-Butoxyethoxy)ethanol)
20 31.4 g eines Dioctylpolydimethylsiloxans mit einem Molgewicht von 1100 g/mol und 8,3 g 40%ige wässrige Tetrabutylphosphoniumhydroxidlösung unter Rühren auf 125 °C aufgeheizt und 3 h gerührt. Die Silikonteile haben sich nicht aufgelöst.

Beispiel 11 (nicht erfindungsgemäß)

25 In einem 2000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 650,2 g geschredderte, farbige Silikongummiabfälle vorgelegt und nach Zugabe von 57,6 g eines Dioctylpolydimethylsiloxans mit einem Molgewicht von 1100 g/mol, 650,2 g Dodecan als Lösemittel und 1,4 g
30 Trifluormethansulfonsäure wird die Mischung 6 h bei 100°C gerührt. Nach Zugabe von 3,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird 1 h bei 100°C gerührt. Dann wird der Rückflusskühler durch eine Vigreux-Kolonne und Destillationsbrücke ersetzt, 17,7 g 40%ige wässrige Tetrabutylphosphoniumhydroxidlösung zugegeben und bei 85 °C bis 100 °C und schrittweise bis auf 10 mbar abgesenktem Druck destilliert. Nach 2,5 h Destillationszeit ist der Sumpf eingetrocknet,
35 kann als dunkle Klümpchen vom Kolbenrand abgelöst werden und wiegt 432 g. Es werden 823 g Destillat erhalten. Gemäß ¹H- und ²⁹Si-NMR-Analyse enthält das Destillat 67 % des eingesetzten Lösemittels, 2,6 % Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃), 21,5 % Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und 8 % Decamethylcyclopentasiloxan (D₅).

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

In einem 1000 mL Vierhalsglaskolben ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Manometer sowie Heizpilz mit integriertem Thermoelement werden 300 g geschredderte, farbige Silikongummiabfälle, 300 g Shell Risella X 430 und 6 g konzentrierte Schwefelsäure (98%ig) vorgelegt und 6 h bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von 6,6 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird 2 h bei 70°C gerührt. Dann wird der Rückflusskühler durch eine Vigreux-Kolonne und Destillationsbrücke ersetzt und 7,5 g 40 %ige wässrige Tetrabutylphosphoniumhydroxidlösung zugegeben. Die Mischung wird bei 105 °C bis 130 °C destilliert bei schrittweise abgesenktem Druck bis hin zu 9 mbar. 36 g Destillat wird in den ersten 30 min erhalten, dann kommt die Destillation zum Erliegen und die Viskosität des Sumpfes erhöht sich. Weitere 7,5 g 40 %ige wässrige Tetrabutylphosphoniumhydroxidlösung werden zugegeben und es können nochmal 14,7 g Destillat gewonnen werden, bevor die Destillation wieder zum Erliegen kommt und der Versuch abgebrochen wird. Die Destillatmenge beträgt nur 30% der Theorie und besteht zudem aus einer Wasserphase und einer Silikonphase. Gemäß ¹H- und ²⁹Si-NMR-Analyse enthält das Destillat 7,7 % Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃), 78,3 % Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und 12,2 % Decamethylcyclopentasiloxan (D₅).

Anwendungstechnische Prüfung:

20

Herstellung der Trennbeschichtungen:

Die anwendungstechnische Prüfung der Siliconacrylate aus den erfindungsgemäßen Beispielen 5 und 6c erfolgt in Formulierungen für Trennbeschichtungen. Trennbeschichtungen sind aus dem Stand der Technik bekannt, insbesondere als abhäsive Beschichtungen auf flächigen Trägern und dabei speziell für ihre Anwendung in Klebebändern oder Etikettenlaminaten.

Zur Herstellung der Formulierungen für Trennbeschichtungen werden je 98 g der Siliconacrylate aus den Beispielen 5 und 6c und je 2 g Photoinitiator TEGO® A18 intensiv vermischt (Beispiel A und B).

30

Zusätzlich wird eine Trennbeschichtungsformulierung hergestellt, bei der 30 g der Komponente aus Beispiel 6c mit 68 g der Komponente aus Beispiel 5 und 2 g des Photoinitiators TEGO® A18 vermischt (Beispiel C).

Die so hergestellten Beschichtungsmassen werden auf einen flächigen Träger aufgebracht. Dieser besteht bei allen anwendungstechnischen Beispielen aus einer 50 cm breiten, biaxial verstreckten Polypropylenfolie (BOPP), die jeweils vor Auftrag der Beschichtungsmasse mit einer Generatorleistung von 1 kW einer Coronavorbehandlung unterzogen wurde. Die Beschichtungsmassen werden mittels eines 5-Walzenbeschichtungswerkes der Firma COATEMA® (Coating Machinery GmbH, Dormagen, Deutschland) mit einem Flächengewicht von ca. 1 g/m²

40

aufgetragen und durch Einwirkung von UV-Licht einer Mitteldruckquecksilberdampflampe der Firma IST® Metz GmbH (Nürtingen Deutschland), mit 60 W/cm bei einer Bahngeschwindigkeit von 100 m/min unter Stickstoffatmosphäre mit einem Restsauerstoffgehalt kleiner 50 ppm gehärtet.

- 5 Die so beschichteten Proben werden einer Prüfung hinsichtlich Rub-off, Trennwert und Restklebkraft unterzogen.

Rub-off:

- 10 Die Überprüfung der Haftung der gehärteten Beschichtung zum Trägermaterial erfolgt durch kräftiges Reiben mit dem Daumen auf der Beschichtung. Bei mangelnder Haftung bildet sich Abrieb in Form gummiartig anmutender Krümel. Solche Krümel sollen auch bei intensivem Reiben nicht entstehen. Die Prüfung wird von einem ausgebildeten Panel durchgeführt. Die Auswertung wird kategorisiert in Bereichen von 1 bis 5, wobei 1 für eine sehr guten und 5 für eine eher schlechte
- 15 Haftung zum Trägermaterial steht.

Trennwert:

- Die Trennwirkung gegen klebende Substanzen, in der technischen Anwendung zumeist in Gestalt
- 20 von Klebebändern oder Etiketten, wird durch den Trennwert (TW) ausgedrückt, wobei ein niedriger Trennwert eine gute Trennwirkung beschreibt. Der Trennwert hängt von der Qualität der Trennbeschichtung, vom Klebstoff selbst und von den Testbedingungen ab. Zur Bewertung von Trennbeschichtungen sollen deshalb gleiche Klebstoffe und Testbedingungen vorliegen. Für die Ermittlung der Trennwerte werden Klebebänder oder Etikettenlamine auf 2,5 cm Breite geschnitten
- 25 und dann wird deren Klebeseite jeweils auf der zu testenden Silikonbeschichtung aufgebracht. Diese Prüfung wird gemäß *FINAT Handbook 8th Edition, The Hague/NL, 2009* unter der Bezeichnung FTM 10 durchgeführt, mit der Änderung, dass die Lagerung unter Druck bei 40 °C erfolgt. Verwendet wird das Klebeband tesa® 7475 (Warenzeichen der Firma Tesa SE, Deutschland, Hamburg). Die angegebenen Werte sind jeweils Mittelwerte einer Fünffachbestimmung und werden in der Einheit
- 30 [cN / 2,5 cm] angegeben. Systeme mit einem Trennwert unter 10 cN / 2,5 cm gelten als leicht ablösbar (easy release) und sind üblicherweise geeignet für viele Anwendungen wie z.B. Etikettenlamine.

Restklebkraft:

- 35 Die Restklebkraft (Kurzzeitrestklebkraft: KUR) wird gemäß der Testvorschrift aus *FINAT Handbook 8th Edition, The Hague/NL, 2009* unter der Bezeichnung FTM 11 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Lagerung des Testklebestreifens im Silikonkontakt für eine Minute durchgeführt wird und die Standardoberfläche eine unbehandelte BOPP-Oberfläche ist. Verwendet wird das Klebeband tesa® 7475 (Warenzeichen der Firma Tesa SE, Deutschland, Hamburg). Die Restklebkraft ist ein
- 40

Maß für die Vernetzung der Silikone. Sind nicht polymerisierte und deshalb migrierfähige Silikonbestandteile vorhanden, werden mit steigendem Anteil solcher Komponenten zunehmend niedrigere Restklebkraftwerte erreicht. Werte über 80% gelten als vertretbar. Die Ergebnisse des Rub-off Tests, der Trennwerte sowie der Kurzeitrestklebkräfte (KUR) sind in Tabelle 1 dargestellt.

5

Tabelle 1: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung (Rub-off in Noten von 1 bis 5; Trennwerte (TW) in cN/2,5 cm nach 24 Stunden 40°C Lagerung; Restklebkraft (KUR) in %).

Beispiel	Rub-off	TW (tesa® 7475) [cN/ 2,5 cm]	KUR [%]
A	5	7	91
B	1	410	96
C	2	8	92

Die Beispiele zeigen eine gute Aushärtung, wie es an den Kurzeitrestklebkräften (KUR) ersichtlich ist. Auch die Trennwerte zeigen ein zu erwartendes Bild von niedrigen und hohen Trennwerten, abhängig von der Acrylatdichte und Funktionalisierung. Für einen guten Rub-off ist eine Silikonkomponente mit einer hohen Acrylatdichte notwendig, so dass Beispiel A nur eine unzureichende Rub-off Qualität zeigt, während die Beispiel B und C ein gegenteiliges Verhalten zeigen.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans durch katalysierte Depolymerisation von Silikonabfall umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:
 - 5 (i) Auflösen zumindest eines Teils des Silikonabfalls in mindestens einem Lösemittel enthaltend oder bestehend aus mindestens einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (K) unter Verwendung mindestens eines Depolymerisationskatalysators (D1),
 - (ii) optional Deaktivieren des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und Zugabe mindestens eines weiteren Depolymerisationskatalysators (D2),
 - 10 (iii) Abdestillieren des mindestens einen Cyclosiloxans aus der Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) mindestens 16 Kohlenstoffatome umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Silikonabfall
15 Silikonelastomere und/oder Silikonkautschuke enthält oder aus ihnen besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) und gegebenenfalls der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D2) ausgewählt ist aus Brønsted-Säuren, vorzugsweise
20 Trifluormethansulfonsäure, oder aus Brønsted-Basen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhydroxiden, Tetraalkylammoniumhydroxiden, Tetraalkylphosphoniumhydroxiden, Phosphazenen und Guanidinen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (i) 0,05
25 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gewichtsteile, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gewichtsteile des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D1) und gegebenenfalls des mindestens einen Depolymerisationskatalysators (D2) bezogen auf 100 Gewichtsteile des Silikonbestandteils des Silikonabfalls eingesetzt werden.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil der Gesamtheit aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) im Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Lösemittels mindestens 99,0 %, vorzugsweise mindestens 99,9 %, insbesondere 100,0 % beträgt.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 - der *Evaporation Loss* des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß ASTM D972 nach 22 h bei 107 °C höchstens 0,8 %, vorzugsweise höchstens 0,2 %, insbesondere höchstens 0,15 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage; und/oder

- die *Noack Volatility* des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß ASTM D5800 nach 1 h bei 250 °C höchstens 40 %, vorzugsweise höchstens 20 %, insbesondere höchstens 15 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage; und/oder
 - der Verdampfungsverlust nach Noack des mindestens einen Lösemittels und/oder des mindestens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) bestimmt gemäß DIN 51581 nach 1 h bei 250 °C höchstens 40 %, vorzugsweise höchstens 20 %, insbesondere höchstens 15 % beträgt, angegeben als Massenverlust bezogen auf die Einwaage.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

 - der mindestens eine aliphatische Kohlenwasserstoff (K) ausgewählt ist aus verzweigten Alkanen, welche vorzugsweise 16 bis 60, insbesondere 16 bis 50 Kohlenstoffatome aufweisen; und/oder
 - das mindestens eine Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Heizöl, Diesel, Paraffinöl, Weißöl und Tetrabutan.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (i) und/oder (ii) zusätzlich mindestens ein Silikonadditiv eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan, α,ω -Dialkoxypolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere α,ω -Dimethoxypolydimethylsiloxan oder α,ω -Diethoxypolydimethylsiloxan, Divinyltetramethyldisiloxan oder α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan, α,ω -Dialkylpolydimethylsiloxan, hierbei insbesondere α,ω -Dimethylpolydimethylsiloxan oder α,ω -Diocetylpolydimethylsiloxan, mit Polyethern oder Glykolen funktionalisierten Siloxanen, hierbei insbesondere hydrolysestabile Polyethersiloxane mit über SiC-Bindungen ans Siloxan gebundenen (Poly)etherresten.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (i)

 - bei einer Temperatur von 30 °C bis 180 °C, vorzugsweise von 45 °C bis 160 °C, insbesondere von 70 °C bis 130 °C erfolgt; und/oder
 - bei Normaldruck (1013,25 hPa) $\pm$ 500 hPa, vorzugsweise $\pm$ 200 hPa, insbesondere $\pm$ 100 hPa durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es Schritt (ii) umfasst und der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1)

 - a) mit mindestens einer Brönsted-Base deaktiviert wird, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brönsted-Säuren ausgewählt ist; oder
 - b) mit mindestens einer Brönsted-Säure deaktiviert wird, sofern der mindestens eine Depolymerisationskatalysator (D1) aus Brönsted-Basen ausgewählt ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (iii)
- bei einer Temperatur von 85 °C bis 180 °C, vorzugsweise von 90 °C bis 130 °C, insbesondere von 90 °C bis 120 °C erfolgt; und/oder
 - bei einem Druck von höchstens 70 mbar, vorzugsweise von 1 bis 40 mbar, insbesondere von 2 bis 30 mbar durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der *Carbon Footprint* des mindestens einen hergestellten Cyclosiloxans gemäß DIN EN ISO 14067 weniger als 5, bevorzugt weniger als 4,5, insbesondere weniger als 4 kg CO₂ pro kg Cyclosiloxan beträgt.
13. Verwendung mindestens eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs (K) gemäß den Vorgaben nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Lösemittel oder als Lösemittelbestandteil bei der Herstellung mindestens eines Cyclosiloxans aus Silikonabfall.
14. Zusammensetzung erhalten als Destillat des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil der Gesamtheit aller Cyclosiloxane bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 92 %, insbesondere mindestens 94 % beträgt und der Massenanteil der Gesamtheit aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (K) bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung maximal 10 %, vorzugsweise maximal 8 %, insbesondere maximal 6 % beträgt.
15. Verwendung des mindestens einen nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Cyclosiloxans oder der Zusammensetzung nach Anspruch 14 zur Herstellung von Silikonen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren.
16. Silikone, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organomodifizierten Siloxanen, Silikonölen, Silikonkautschuken oder Silikonelastomeren, hergestellt unter Verwendung des mindestens einen nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Cyclosiloxans oder unter Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 14.
17. Verwendung der nach Anspruch 15 hergestellten Silikone oder der Silikone nach Anspruch 16, vorzugsweise ausgewählt aus organomodifizierten Siloxanen, als Kunststoffadditive, Entschäumer, Schaumstabilisatoren, Emulgatoren, Dismulgatoren, Rheologieadditive, Hydrophobierungsmittel, Netzmittel, Textiladditive, Lackadditive, Verlaufsadditive, Dispergieradditive oder als Zusätze in Polituren, Reinigungsmitteln und kosmetischen Zubereitungen oder für die Herstellung von Silikontrennschichtungen.