

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
19. Juni 2014 (19.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/090934 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C08G 77/60** (2006.01) **C04B 35/622** (2006.01)  
**C08G 77/50** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076349

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2013 (12.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 223 258.3  
14. Dezember 2012 (14.12.2012) DE

(71) Anmelder: **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Söhnleinstr. 8,  
65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder: **GRABE, Norman**; Werner-von-Siemens-Str.  
18, 86405 Meitingen (DE). **ROTHMANN, Michael**;  
Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR THE SYNTHESIS OF A CHLORINE-FREE, PRE-CERMANIC POLYMER FOR THE  
PRODUCTION OF CERAMIC MOLDED BODIES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR SYNTHESE EINES CHLORFREIEN, PRÄKERAMISCHEN POLYMERS FÜR DIE  
HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN FORMKÖRPERN

(57) Abstract: A method for producing a polysilane includes a disproportionation reaction of a methylchlorosilane mixture to form chlorine-containing oligosilane, a substitution reaction of the chlorine atoms contained in the oligosilane by the reaction with a primary amine and a cross-linking reaction of the oligosilanes using a chain former to form polysilanes. The obtained polysilanes are infusible and are very suitable for being spun to form green fibers and processed to form silicon carbide fibers and fiber composites. The method is characterized in that it can be carried out cost-effectively and quickly and with very high yields.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Polysilans umfasst eine Disproportionierungsreaktion von einem Methylchlorosilan-Gemisch zu einem Chlorhaltigen Oligosilan, eine Substitutionsreaktion der im Oligosilan enthaltenen Chloratome durch Umsetzung mit einem primären Amin und eine Vernetzungsreaktion der Oligosilane unter Einsatz eines Kettenbildners zu Polysilanen. Die erhaltenen Polysilane sind unschmelzbar und sind ausgezeichnet dafür geeignet zu Grünfasern gesponnen und zu Siliciumcarbid-Fasern und Faserverbundstoffen verarbeitet zu werden. Dabei zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass es kostengünstig und schnell ist und zu sehr hohen Ausbeuten führt.



WO 2014/090934 A1

## **Verfahren zur Synthese eines chlorfreien, präkeramischen Polymers für die Herstellung von keramischen Formkörpern**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines chlorfreien, präkeramischen Polysilans, die chlorfreien und unschmelzbaren Polysilane selbst sowie Grünfasern und Keramikfasern, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Polysilans hergestellt worden sind, und ihre Verwendung in Siliciumcarbid-haltigen Formkörpern oder Faserverbundstoffen im Leichtbau, in der Halbleiterindustrie, in der Elektroindustrie, in der Medizintechnik, in der Raumfahrt, im Kraftfahrzeugbau und im Flugzeugbau.

Auf Grund ihrer Härte, Temperaturbeständigkeit, Stabilität und Halbleitereigenschaften finden Siliciumcarbid-enthaltende Keramikbauteile und Verbundstoffe ein breites Anwendungsspektrum in der Halbleiterindustrie, der Elektrotechnik, in der Medizintechnik, im Fahrzeug- und Flugzeugbau sowie in der Raumfahrt.

Im industriellen Maßstab erfolgt die Herstellung von Siliciumcarbid-enthaltenden Keramikbauteilen und Verbundstoffen über die Herstellung eines Polysilans, das in einem Schmelzspinnverfahren zu Fasern versponnen wird. Die Fasern werden dann gehärtet und zu keramischen Siliciumcarbid-Fasern pyrolysiert, die dann zu Keramikbauteilen oder Verbundstoffen weiterverarbeitet werden können.

Die Herstellung des Polysilans erfolgte erstmals über eine Wurtz-Kupplung, bei der ein Organohalogensilan, wie beispielsweise Dichlordimethylsilan mit geschmolzenem Natrium zu einem Polydimethylsilan umgesetzt wird. Ein solches Polysilan lässt sich zu Grünfasern verarbeiten, die sich zu Siliciumcarbid-Fasern pyrolysieren lassen. Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch die aufwendige Synthese des Ausgangspolymers, die die Verwendung von Alkalimetallen, Reaktionen im Autoklaven und einen umständlichen Extraktionsprozess einschließt.

Ein kostengünstigeres Ausgangsmaterial für die Polysilanherstellung liefern Methylchlordisilan-Gemische, die als Abfallprodukte aus der Müller-Rochow-

Synthese gewonnen werden können. Diese können unter homogener oder heterogener Katalyse zu Oligosilanen disproportioniert werden. In EP 668254B1 wird eine thermische Nachbehandlung zu Polysilanen und deren Umwandlung zu Siliciumcarbid-Fasern offenbart, die aber leicht aufschmelzbar sind, so dass sie beispielsweise mit Ammoniak vor der Pyrolyse gehärtet werden müssen. Andere Härtingsverfahren, beispielsweise mit Sauerstoff führen zu einem erhöhten Sauerstoffeintrag in die Faser, was deren Hochtemperaturstabilität stark beeinträchtigt.

Um einen Sauerstoffeintrag in die Faser oder allgemein die Durchführung umständlicher Härtingsprozesse zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, die Methylchlordisilan-Gemische aus der Müller-Rochow-Synthese unter Katalyse mit Lewisbasen zu Oligosilanen zu disproportionieren und gezielt thermisch zu vernetzen, so dass diese unschmelzbar werden und daher nicht gehärtet werden müssen. Nachteilig an diesen Fasern ist jedoch, dass sie einen sehr hohen Chorgehalt (zwischen 8 und 12 Masse-%) aufweisen, was sie korrosionsanfällig macht. Der Chlorgehalt lässt sich zwar durch Temperaturbehandlung von etwa 1800°C reduzieren, jedoch wird die Faser dabei stark geschädigt. Auch ein Austausch des Chlors mittels Reaktivgasen wie Wasserstoff oder Ammoniak führt zu einer Reduzierung der mechanischen Festigkeit der Faser.

Aus diesem Grund ist in der WO2010072739 vorgeschlagen worden, dass das Produkt der Disproportionierungsreaktion mit einem Substitutionsmittel umgesetzt wird, so dass das gebundene Chlor durch einen chlorfreien Substituenten ersetzt wird. Das substituierte Produkt kann dann mittels einer thermischen Vernetzung zu einem chlorfreien Polysilan prozessiert werden, das keinen Sauerstoff enthält und zu Siliciumcarbid-Fasern weiter verarbeitet werden kann. Diese thermische Nachvernetzung ist jedoch kostenintensiv und wenig reproduzierbar und sollte vermieden werden. Ferner ist die Ausbeute an Polysilan nach der thermischen Nachvernetzung relativ gering, unter anderem, da das Polysilan nach der Vernetzung neu gelöst werden muss, wobei unlösliches Produkt verloren geht. Zusätzlich entstehen bei der thermischen Vernetzung der dechlorierten Oligosilane hochreaktive Spaltprodukte. Diese müssen technisch aufwendig entfernt werden. Leider ist eine Weiterverarbeitung des Polysilans ohne adäquate Alternative zum

thermischen Nachvernetzen nicht möglich, da das Polymer ein hohes Molekulargewicht braucht, um für den Spinnprozess geeignet zu sein.

Daher ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindungen ein kostengünstiges und reproduzierbares Verfahren mit hoher Ausbeute zur Herstellung von chlorfreiem und unschmelzbarem, aber löslichen Polysilanen vorzusehen, die sich ausgezeichnet zur Herstellung von Grün- und Keramikfasern verwenden lassen sowie die Bereitstellung der hergestellten Grün- und Keramikfasern.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass ein Verfahren zur Herstellung eines Polysilans vorgesehen ist, das die folgenden Schritte umfasst:

- (i) eine Disproportionierungsreaktion von einem Methylchlordisilan-Gemisch zu einem Chlor-haltigen Oligosilan,
- (ii) eine Substitutionsreaktion der im Oligosilan enthaltenen Chloratome durch Umsetzung mit einem primären Amin,
- (iii) eine Vernetzungsreaktion der Oligosilane unter Einsatz eines Kettenbildners zu Polysilanen.

Diese Lösung führt zu einem nahezu chlorfreien Polysilan (weniger als 1 % Chloranteil, vorzugsweise weniger als 0,3 % Chloranteil) in einer sehr hohen Ausbeute. Ferner ist das Verfahren kostengünstig und schnell und kann bei geringen Reaktionstemperaturen durchgeführt werden. Während der Reaktion bilden sich keine Kondensate, die abgeführt werden müssen, so dass diese Herstellungsprozedur von Polysilan auch bei großen Produktionsmengen an Polysilan sicherheitsrelevant unkritisch ist. Die Polysilane sind ausgezeichnet zu Grünfasern verarbeitbar und bei den Verarbeitungstemperaturen unschmelzbar. Die Polysilane sind gut löslich, so dass auch für die Weiterverarbeitung zu Grünfasern eine hohe Ausbeute erzielt werden kann.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Methylchlordisilangemisch um ein Gemisch aus 1,1,2,2-Tetrachlor-dimethyldisilan und 1,1,2-Trichlor-trimethyldisilan mit vorzugsweise weniger als 10 mol% anderen Bestandteilen, das ein Nebenprodukt der industriell eingesetzten Rochow und Müller-Synthese ist, was das Ausgangsgemisch der vorliegenden Reaktion zu einem kostengünstigen

Ausgangsmaterial macht. Generell sind die eingesetzten Methylchlordisilane dadurch charakterisiert, dass sie vorzugsweise eine Zusammensetzung von  $\text{Si}_2\text{Me}_n\text{Cl}_{6-n}$  aufweisen, wobei n die Werte 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann.

Es ist bevorzugt, dass die genannten Methylchlordisilan-Gemische unter homogener Katalyse mit einer stickstoffhaltigen Lewis-Base und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur disproportioniert werden, wobei die während der Reaktion als Spaltprodukte anfallenden Monosilan-Gemische kontinuierlich abdestilliert werden. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 150-300 °C, stärker bevorzugt 200-250 °C. Als Katalysator wird eine organische Stickstoffverbindung mit Lewis-Basizität, jedoch ohne N-H-Funktion, eingesetzt. Bevorzugte Katalysatoren sind stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyridin, Chinolin, N-Methylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylindol oder N-Methylimidazol. Die Menge an eingesetztem Katalysator beträgt bevorzugt 1 bis 2 Masse-%. Die Disproportionierung findet unter den in der Literatur bekannten Bedingungen statt (siehe z.B. WO2010072739). Insbesondere ist es günstig, Feuchtigkeit und Sauerstoff durch die Verwendung von Inertgas wie Stickstoffreinstgas von den Materialien fernzuhalten, da das Produkt sauerstoffempfindlich ist. Als besonders vorteilhaft für die Herstellung des Oligosilans erweist sich der Zusatz eines Vernetzungs-Hilfsmittels. Dieses Vernetzungs-Hilfsmittel kann ein Arylhalogensilan, ein Arylhalogenboran oder ein Gemisch dieser Verbindungen sein. Bevorzugt werden als Vernetzungs-Hilfsmittel Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Phenylchlorboran eingesetzt, besonders bevorzugt Phenyltrichlorsilan. Die Menge an eingesetztem Vernetzungs-Hilfsmittel bei der Disproportionierungsreaktion beträgt bevorzugt 5 bis 20 Masse-%, stärker bevorzugt 10 bis 15 Masse-%.

Die Chlorsubstitution, der Schritt (ii) nach Anspruch 1 im Herstellungsprozess des Polysilans, wird am Produkt der Disproportionierung oder vergleichbaren Umsetzung zu einem Roh-Oligosilan, durchgeführt, um die Menge an Chlor zu reduzieren. Die Chlorreduzierung durch Substitution von Chloratomen erfolgt mit Hilfe von Amin- und/oder Silylaminverbindungen, d.h. Verbindungen, die mindestens eine N-Si-Gruppierung oder, stärker bevorzugt, mindestens eine N-H-Gruppierung aufweisen. In einer ersten Ausgestaltung der Erfindung sind sie vorzugsweise ausgewählt unter Ammoniak und primären oder sekundären Aminen. Geeignet sind insbesondere Amine der Formel  $\text{HNR}^1\text{R}^2$ , worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

ggf. mit weiteren Aminogruppen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl oder  $(R^3)_3Si-[NR^3-Si(R^3)_2]_m$  mit  $m = 0$  bis 6 sind, oder worin  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen Alkylrest mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen oder  $-Si(R^3)_2-[NR^3-Si(R^3)_2]_n-$  mit  $n = 1$  bis 6 darstellen. In einer zweiten Ausführungsform werden Silylamine, insbesondere Silazane der Formel  $Si(R^3)_3-[NR^3-Si(R^3)_2]_n-R^3$  eingesetzt, worin  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann. Jeder Rest  $R^3$  ist in allen Fällen gleich oder verschieden und bedeutet Wasserstoff, Alkyl oder Aryl. In einer dritten, bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei den Verbindungen um sekundäre, cyclische Amine, insbesondere ausgewählt unter Pyrrol, Indol, Carbazol, Pyrazol, Piperidin und Imidazol. In einer vierten Ausführungsform erfolgt die Substitution mit einer Verbindung der Formel  $N(R^4)_3$ , worin  $R^4$  die Bedeutung  $(R^3)_3Si$  hat.

Die Zahl der Aminogruppen in  $R^1$  und  $R^2$  ist nicht beschränkt, beträgt bevorzugt jedoch 0 bis 6 und stärker bevorzugt 0 bis 4. Die Zahl der Kohlenstoffatome in  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  ist ebenfalls nicht beschränkt, beträgt bevorzugt jedoch 1 bis 6 für aliphatische und 5 bis 20 für aromatische und aliphatisch-aromatische Reste.

Stärker bevorzugt werden die Amine ausgewählt unter Ammoniak, Ethylendiamin, Diethylamin, Dimethylamin, Methylamin, Anilin, Ethylamin, Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan und Tris-(trimethylsilyl)amin. Besonders bevorzugt sind solche Amine unter den vorgenannten, die kurzkettige Alkylreste, insbesondere Methyl- und Ethylreste, tragen. Dimethylamin ist besonders günstig. Sekundäre Amine haben den Vorteil, dass die damit erhaltenen Polymere  $-NR^2$ -Gruppen tragen, also frei von NH-Funktionen sind. Der Vorteil liegt darin, dass bei der nachfolgenden Vernetzung solcher derart substituerter Polysilan/Oligosilane eine Polykondensation von Aminogruppen unmöglich ist, die zu schlechter oder gar nicht mehr löslichen Produkten führen könnte, was erfindungsgemäß natürlich nicht gewünscht ist. Dennoch sind Silylamine wie Disilazane anstelle von reinen Aminen ebenfalls geeignet, da der Eintrag von Siliciumatomen bei der Substitution keine nachteiligen Effekte für die späteren Formkörper bzw. Fasern nach sich zieht. Die Substitution mit Silylaminen hat außerdem den Vorteil, dass das Chlor nicht in Form eines Ammoniumsalzes, sondern in Form von Trimethylchlorsilan anfällt, das destillativ abgetrennt und in die Prozesskette zurückgeführt werden kann.

Die Chlorreduzierung/Substitution findet in der Regel folgendermaßen statt:

Das Ausgangsmaterial, d.h. das Kohlenwasserstoffgruppen tragende/enthaltende, durch die oben beschriebene Disproportionierung erhaltene Roh-Polysilan/Oligosilan wird in einem geeigneten inerten und aprotischen Lösungsmittel gelöst. Als Lösemittel kommen vor allem aprotische, unpolare Lösemittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan, Chlorbenzol) oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, o-Xylol, sym-Mesitylen) in Frage, des Weiteren etherhaltige Lösungsmittel (z.B. Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan oder ein höherer oder nichtsymmetrischer Ether). Das Lösemittel ist bevorzugt ein halogenfreier Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein aromatischer Kohlenwasserstoff aus der Gruppe Benzol, Toluol, o-Xylol.

Das Substitutionsmittel (Amin) wird in einem molaren Überschuss zugegeben, der vorzugsweise mindestens 2:1 beträgt, bezogen auf die gebundenen Chloratome im Ausgangsmaterial. Das Substitutionsmittel wird unverdünnt oder in einem inerten und aprotischen Lösungsmittel wie oben angegeben gelöst zugegeben. Das Zugeben kann z.B. durch Zutropfen erfolgen; dabei sollte vorzugsweise eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt desamins bzw. dessen Lösung eingehalten werden. Beim oder nach dem Zutropfen bildet sich ein Salz, das im Lösungsmittel unlöslich ist, oder - im Falle der Substitution mit Silylaminen - Trimethylchlorsilan. Die Suspension wird einige Zeit, häufig mehrere Stunden, stehengelassen oder bis zur Siedehitze des Lösungsmittels unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird sie ggf. auf Raumtemperatur abgekühlt, und sofern sich Salz gebildet hat, wird dieses abfiltriert. Darauf folgend wird das Lösungsmittel sowie ggf. gebildetes Trimethylchlorsilan vollständig entfernt, beispielsweise im Vakuum.

Bei Anwendung einesamins, das während der Zugabe zum Roh-Polysilan/Oligosilan gasförmig vorliegt, z.B. bei Anwendung von Ammoniak, kann dieses als Gas eingeleitet oder aber entweder bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes in ein Reaktionsgefäß einkondensiert oder unter Überdruck als Flüssigkeit in dieses eingefüllt werden, im Falle verflüssigter Amine optional unter Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel wie voranstehend angegeben. Anschließend wird das

Ausgangsmaterial, gelöst wiederum möglichst in demselben Lösungsmittel, zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wird der Ansatz für einen ähnlichen Zeitraum wie den oben beschriebenen stehengelassen oder am Rückfluss gekocht und anschließend wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet.

Der Chlorgehalt des so behandelten Ausgangsmaterials lässt sich durch den erfindungsgemäßen Verfahrensschritt in der Regel auf bis unter 0,2 Masse-% reduzieren.

Die erfindungsgemäße Vernetzungsreaktion Schritt (iii) nach Anspruch 1 führt unter Einsatz eines Kettenbildners zu Polysilanen. Vorzugsweise weist der Kettenbildner mindestens zwei nucleophile Gruppen auf.

Vorzugsweise werden als Kettenbildner eine oder mehrere der Verbindungsklassen Diamine, Triamine, Diole und/oder Triole, sowie Polyamine, Polyole und/oder Polythiole eingesetzt. Der Einsatz dieser Kettenbildner führt zu einer effektiven Vernetzung der Oligosilane, großen Ausbeuten bei einer niedrigen Reaktionstemperatur und kurzer Reaktionsdauer und zu einem qualitativ hochwertigen Polysilan. Bevorzugt sind hierbei als nucleophile Gruppen die Aminogruppen. Vorzugsweise werden Diamine und/oder Triamine eingesetzt.

Noch bevorzugter werden als Kettenbildner eine oder mehrere der Verbindungen: 1,6-Diaminohexan, 1,4-Diaminobutan, 1,2-Ethylendiamin, Melamin, Triethylendiamin, Glycerin und/oder Triethanolamin eingesetzt. Insbesondere 1,6-Diaminohexan führte dabei zu hohen Ausbeuten bei geringer Reaktionstemperatur und kurzen Reaktionszeiten.

Der Kettenbildner wird vorzugsweise in einer Konzentration von 1 bis 40 Masse-%, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Masse-% und am meisten bevorzugt von 1 bis 10 Masse-% im Vergleich zum Oligosilan eingesetzt. Eine solche Konzentration führt zu einer optimalen Vernetzung mit dem gewünschten Molekulargewicht und Viskosität des Polysilanproduktes.

Insbesondere ist es überraschender Weise möglich im Vergleich zur thermischen Nachvernetzung die Vernetzungsreaktion bei einer moderaten Temperatur in einem Bereich von vorzugsweise 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 65 bis 120°C und noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 112°C

durchzuführen. Auch kann die benötigte Zeit für die Nachvernetzung verringert werden. Bevorzugt beträgt diese 1 bis 3 h.

Auf Grund des besonders bevorzugten Temperaturbereichs ist es bevorzugt Toluol als Lösungsmittel für die Vernetzungsreaktion einzusetzen, zumal der Einsatz von Toluol zu sehr hohen Ausbeuten von fast 100 % führt, da die in der Vernetzungsreaktion erhaltenen Polysilane gut in Toluol löslich ist. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Xylol sowie andere nicht protische organische Lösungsmittel.

Ferner umfasst die Erfindung ein Polysilan, das nach der vorliegenden Erfindung hergestellt worden ist, sowie ein Verfahren zu Herstellung von Siliciumcarbid-Fasern.

Vorzugsweise weist das Polysilan eine molekulare Masse (Mw) größer oder gleich 2000 g/mol auf. Weiterhin bevorzugt weist das Polysilan ein Molekulargewicht Mw von 1000 bis 10000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 4000 g/mol, am meisten bevorzugt von 2500 bis 3500 g/mol und eine bimodale Molekulargewichtsverteilung.

Das Molekulargewicht (Mw) wird bevorzugt mittels einer Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Weiterhin beträgt bei dem erfindungsgemäßen Polysilane die Polydispersität 1 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 4, am meisten bevorzugt 2,5 bis 3,5, welches durch eine gezielt bimodale Molekulargewichtsverteilung erreicht wird. Die Bimodalität kann dadurch erreicht werden, dass nicht sämtliche Oligosilan-Moleküle im Polymer eingebaut werden. Je mehr Kettenbildner eingesetzt wird, desto mehr Oligosilan wird umgesetzt, dadurch wird ein höheres Molekulargewicht des Polymers erzeugt und gleichzeitig die Polydispersität erhöht. Dies gilt für die hierin beschriebene Menge an eingesetztem Kettenbildner.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid-Fasern ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäß hergestellten Polysilane zu Polysilanfasern versponnen werden und die Polysilanfasern durch Pyrolyse und gegebenenfalls vorzugsweise durch Sinterung in Siliciumcarbid-Fasern umgewandelt werden. Die Pyrolyse und die Sinterung können dabei nach allen dem Fachmann bekannten Protokollen erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Polysilan im Trockenspinnverfahren zu Fasern verarbeitet. Das erfindungsgemäße Polysilan kann aber auch im Nassspinnverfahren verarbeitet werden.

Grundsätzlich kann der Prozess des Trockenspinnens auf alle dem Fachmann bekannten Weisen durchgeführt werden. Als Lösemittel für das Polysilan kommen vor allem organische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, o-Xylol, sym-Mesitylen), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan, Chlorbenzol) oder Ether (z.B. Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan oder ein höherer oder nicht-symmetrischer Ether) in Frage. Das Lösemittel ist bevorzugt ein halogenerter oder halogenfreier Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt ein halogenfreier aromatischer Kohlenwasserstoff aus der Gruppe Benzol, Toluol, o-Xylol.

Auf Grund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit ist ein sauberes Spinnen im Trockenspinnprozess möglich. Dadurch lassen sich dünnere Faserdurchmesser erhalten und es kommt zu weniger Faserabrissen im Spinnprozess. Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Polysilane eine gute Elastizität, die sie hervorragend geeignet für den Spinnprozess macht.

Auf Grund der hohen Qualität des Polysilans lässt es sich besonders gut zu Fasern verspinnen.

Insbesondere weist das erfindungsgemäße Polysilan auch bei hohen Konzentrationen von 70 bis 90 Gewichtsprozent im Lösungsmittel eine sehr gute Löslichkeit auf. Da es gleichzeitig bei Konzentrationen von 70 bis 90 Gewichtsprozent in Toluol oder Dioxan bei 30 °C eine geringe Viskosität von 50 bis 150 Pas bei der Verarbeitungstemperatur aufweist, kann das erfindungsgemäße Polysilan damit in hoher Konzentration verarbeitet werden.

Vorzugsweise weist das Polysilan eine Viskosität bei 25°C in einer 50 gew% Lösung in Toluol von 5 bis 50mPas aufweist, bevorzugt 15 bis 30 mPas auf. Solch niedrige Viskositätswerte sind vorteilhaft für den Trockenspinnprozess, da das Polysilan sich leichter verarbeiten lässt.

Die daraus erhaltenen hoch qualitativen Fasern können anschließend zu SiC-Keramiken direkt pyrolisiert werden, ohne dass sie gehärtet werden müssen. Es ergibt sich dem Fachmann aber von selbst, dass die erhaltenen Fasern gehärtet werden können. Die erfindungsgemäß hergestellten Fasern zeichnen sich daher dadurch aus, dass sie nicht gehärtet werden müssen, aber alternativ auch gehärtet werden können. Die Messung der Viskosität kann der Fachmann mit den bekannten Methoden aus dem Stand der Technik vornehmen.

Zur weiteren Qualitätskontrolle der Verspinnbarkeit des Polysilans wurde ein Trockenspinnverfahren bei einer Viskosität des Polysilans von 10 bis 160 Pas durchgeführt. Neben der Löslichkeit des Polysilans wurde als weiterer Qualitätsparameter die Faserfilamentbestandsabnahme pro Stunde in Prozent ermittelt. Dieser Wert beschreibt die Geschwindigkeit der Abnahme der Anzahl an Filamenten im Faserbündel während des Trockenspinnens und berechnet sich aus dem Quotienten der Filamentanzahl zum Zeitpunkt  $n$  und der Filamentanzahl zum Zeitpunkt  $n - 1h$  im Faserbündel. Die Filamentanzahl wurde dabei optisch bestimmt und dokumentiert. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Polysilan und auch dessen Herstellungsverfahren dadurch charakterisiert, dass die Faserfilamentbestandsabnahme pro Stunde einen Wert von 0 bis 75 %, vorzugsweise von 0 bis 60 %, besonders bevorzugt von 0 bis 40 %, noch mehr bevorzugt von 0 bis 30 % und noch mehr bevorzugt von 0 bis 20% aufweist. Vergleichsmessungen mit Polysilan aus dem Stand der Technik ergaben Werte für die Faserfilamentbestandsabnahme von 80%. Das erfindungsgemäße Polysilan und dessen Herstellungsverfahren führen demnach zu geringeren Faserfilamentbestandsabnahmen als der Stand der Technik. Vorzugsweise ist es möglich das erfindungsgemäße Polysilan während des Trockenspinnens mit Verstreckungsfaktoren von mindestens 6, vorzugsweise mindestens 7, am meisten bevorzugt von mindestens 8 zu Fasern zu verspinnen. Es ist besonders bevorzugt, dass die Verstreckungsfaktoren eine Größe von 5 bis 10, vorzugsweise von 6 bis 8 aufweisen. Es ist hierbei vorteilhaft hohe Verstreckungsfaktoren zu verwenden, da dadurch bei gleichem Düsendurchmesser dünnere Filamente erzeugt werden können. Der Verstreckungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der Durchtrittsfläche der Düse und der Querschnittsfläche der Faser. Dünnere Filamente sind attraktiv für die spätere Verarbeitung der Fasern, daher ist der Einsatz von höheren

Verstreckungsfaktoren wünschenswert, was durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Polysilans nun möglich ist.

Das Trockenspinnen wird vorzugsweise an einer Spinnapparatur, bestehend aus einem Vorratsgefäß, einer Zahnradpumpe und einem Düsenkopf bei einer Temperatur von 30°C, mit einer Spinndüse mit einem Durchmesser von 75 µm. Die resultierenden Drücke betragen 5-250 bar. Der Spinnchacht enthält eine Stickstoffatmosphäre mit 30°C. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 50-200 m/min können Verstreckungsfaktoren von mindestens 6-8 realisiert werden.

Auf Grund der Unschmelzbarkeit der erfindungsgemäßen Polysilane sind die Polysilan-Fasern unter Verwendung einer Pyrolyse und vorzugsweise einer anschließenden Sinterung zu Siliciumcarbid-Fasern verarbeitbar, ohne dabei zu schmelzen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist demnach eine Siliciumcarbid-Faser, ausgehend von dem erfindungsgemäßen Polysilan, bzw. Fasern daraus, durch Pyrolyse der Polysilan-Fasern und vorzugsweise anschließender Sinterung hergestellt sind. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Polysilan-Faser eine von bekannten Polysilan-Fasern unterschiedliche Oberflächenstruktur aufweist, und darüber hinaus, dass diese Oberflächenstruktur in der Siliciumcarbid-Faser, welche aus der erfindungsgemäßen Polysilan-Faser hergestellt ist, erhalten bleibt. Die erfindungsgemäße Siliciumcarbid-Faser weist eine charakteristische, nicht kreisrunde Querschnittsfläche auf. Diese Oberflächenstruktur bringt den Vorteil mit sich, dass die Infiltration eines aus den Siliciumcarbid-Fasern bestehenden Fasermaterials mit einem flüssigen Matrixmaterial zu einem dichterem Verbund führt, da weniger Gaseinschlüsse zurück bleiben, bzw. beim Infiltrieren entstehen. Dies liegt, ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, daran, dass die Fasern untereinander keine, oder eine im geringeren Maße dichte Kontaktfläche ausbilden.

Eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Siliciumcarbid-Faser besitzt eine Querschnittsfläche (1), wie sie in Figur 1 zu sehen ist. Eine bevorzugte Siliciumcarbid-Faser hat demnach eine Querschnittsfläche (1) mit einer welligen Begrenzungslinie (10). Der Grad der Welligkeit lässt sich folgendermaßen beschreiben. Figur 1 zeigt den welligen Querschnitt (10), einen äußeren einhüllenden Kreis (11) sowie die größtmögliche Kreisfläche (12) innerhalb der

Faserquerschnittsfläche (1). Die äußere Kreisfläche (11) ist mindestens 5%, bevorzugt mindestens 10%. Dabei wechselt die Krümmung der Begrenzungslinie (10) mehrfach das Vorzeichen. Wobei mindestens zwei Krümmungsradien mit unterschiedlichen Vorzeichen einen Betrag von jeweils mindestens 1 µm aufweisen. Ein einfacher ovaler Faserquerschnitt, ist von der erfindungsgemäßen Querschnittsfläche nicht umfasst, wobei eine wellige, aber grundsätzlich ovale Querschnittsfläche wiederum von der erfindungsgemäßen Querschnittsfläche eingeschlossen ist.

Vorzugsweise weist das Polysilan eine keramische Ausbeute bei der Pyrolyse bis 800°C von mindestens 60 % auf. Hierbei ist die keramische Ausbeute als Restmasse nach der Pyrolyse unter Schutzgas bis 800°C bei einer Heizrate von 10 K/min definiert. Daher weist das erfindungsgemäße Polysilan eine sehr gute Ausbeute nach der Pyrolyse auf.

Grundsätzlich kann die Pyrolyse oder die Sinterung auf alle dem Fachmann bekannten Weisen und mit jedem Temperaturprofil durchgeführt werden. Gute Ergebnisse werden dabei jedoch insbesondere erhalten, wenn die Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss, also in einer Intergasatmosphäre, wie Stickstoff, so durchgeführt wird, dass die Maximaltemperatur 400 bis 1200 °C, bevorzugt 600 bis 1000 °C und besonders bevorzugt 800 bis 900 °C beträgt. Bei der Pyrolyse ist die Aufheizrate auf einen Wert zwischen 0,1 und 200 K/Min., bevorzugt zwischen 0,5 und 50 K/Min., besonders bevorzugt zwischen 0,75 und 10 K/Min. und ganz besonders bevorzugt auf einen Wert von etwa 1,0 K/Min. einzustellen. Bei 400 bis 500 °C wird die Umwandlung des Polysilans zu dem Siliciumcarbid abgeschlossen. Die Sinterung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 800 und 2000°C unter einer Inertgasatmosphäre wie vorzugsweise unter Argon, Stickstoff oder einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch, sowie bei Heizraten von 1 bis 150 K/min. Dies hat den Vorteil, dass sich durch die Erhöhung der Temperatur, jedoch unter die Schmelztemperatur, das Polymergefüge ändert und die mechanischen Eigenschaften der Faser verbessert werden. Im Zuge der Sinterung kommt es zu keiner Verbindung der einzelnen Fasern.

Die erfindungsgemäße Siliciumcarbid-Keramik weist eine Elementzusammensetzung von 20 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 40 Gew.-% Kohlenstoff, 5,0 bis 8,0 Gew.-%

Stickstoff, 0,0 bis 4,0 Gew.-% Sauerstoff, 0,0 bis 2,0 Gew.-% Chlor und 48 bis 72 Gew.-% Silicium auf.

Gemäß einer Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Siliciumcarbid-Keramik in Form von Siliciumcarbid-Fasern eine Elementzusammensetzung von 38 bis 40 Gew.-% Kohlenstoff, 7,0 bis 8,0 Gew.-% Stickstoff, 2,0 bis 3,0 Gew.-% Sauerstoff, 1,0 bis 1,5 Gew.-% Chlor und 48 bis 50 Gew.-% Silicium auf.

Ferner umfasst die Erfindung einen Faserverbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er eine erfindungsgemäße Siliciumcarbid-Faser sowie ein Matrixmaterial umfasst.

Ebenfalls können die erfindungsgemäß hergestellten Polysilan-Fasern in einem Faserverbundwerkstoff eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Faserverbundstoff eine erfindungsgemäße Polysilan-Faser sowie ein Matrixmaterial umfasst. Gegebenfalls wird die Polysilanfaser durch eine Behandlung, vorzugsweise eine Pyrolyse, des Verbundwerkstoffes in eine Keramikfaser umgewandelt.

Dabei können die Fasern oder die Matrix aus dem erfindungsgemäßen Siliciumcarbid sowie den Stoffsystemen SiC, SiCN, SiBNC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (sowie Mischungen daraus) zusammengesetzt sein, wobei es bevorzugt ist, dass sowohl die Fasern als auch die Matrix aus dem erfindungsgemäßen Siliciumcarbid zusammengesetzt sind.

Ferner können die Polymer- oder Keramikfasern in Form von Gelegen, Fasermatten, Geweben, Gewirken, Gestriken, Vliesen und/oder Filzen vorliegen, wobei Gelege und/oder Fasermatten bevorzugt sind.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs können wie vorstehend hergestellte Siliciumcarbid-Fasern oder andere Keramikfasern, vorzugsweise SiCN-Fasern, enthaltende Faserstrukturen mit dem erfindungsgemäß beschriebenen Polysilan oder anderen Polymerprecursoren imprägniert und anschließend pyrolysiert werden. Das bedeutet, es können sowohl die Fasern als auch die Matrix des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs aus dem erfindungsgemäßen Siliciumcarbid zusammengesetzt sein. Weitere mögliche andere Stoffsysteme für Fasern oder

Matrix sind SiCN, SiBNC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> sowie Mischungen daraus, wobei es bevorzugt ist, dass sowohl die Fasern als auch die Matrix aus dem erfindungsgemäßen Siliciumcarbid zusammengesetzt sind.

Optional kann zwischen dem Imprägnieren und dem Pyrolysieren eine Härtung durchgeführt werden, wobei das Härten physikalisch oder chemisch, beispielsweise mit UV-Licht und/oder durch Temperaturbehandlung erfolgen kann. Danach kann der so hergestellte Körper ein- oder mehrmals mit Polysilan imprägniert, gehärtet und pyrolysiert werden.

Weiterhin kann das beschriebene Polysilan als Lösung auf beliebige Fasern oder Formkörper aufgetragen werden und stellt nach der Pyrolyse einen Schutz, beispielsweise einen Oxidationsschutz dar. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften, insbesondere seiner hervorragenden Hochtemperaturbeständigkeit und hohen Härte, eignen sich das erfindungsgemäße Polysilan, die erfindungsgemäße Siliciumcarbid-Faser sowie hergestellte Siliciumcarbid-Formkörper und erfindungsgemäße Siliciumcarbid-haltige Faserverbundwerkstoffe erfindungsgemäße Formkörper und/oder Faserverbundwerkstoff insbesondere für Anwendungen, in denen das Material hohen Temperaturen und oxidativen Bedingungen ausgesetzt sind, und zwar beispielsweise im Leichtbau, in der Elektroindustrie, in der Raumfahrt, im Kraftfahrzeugbau und im Flugzeugbau.

### Beispiele

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen im Vergleich zu einem Vergleichsbeispiel, das ohne Vernetzungsreaktion sondern mit einer thermischen Vernetzung hergestellt worden ist, beschrieben, welche die vorliegende Erfindung erläutern, aber nicht beschränken. Das Vergleichsbeispiel und das Ausführungsbeispiel werden in Bezug auf die benötigte Reaktionstemperatur, Zeit und Ausbeute miteinander verglichen. Zusätzlich werden in Tabelle 1 die Konzentration an Polysilan, die für das Trockenspinnen eingesetzt werden kann, also die Konzentration an Polysilan, die sich noch löst, die Viskosität, die Spinnbarkeit und die Pyrolyse-eigenschaft des Polysilans für das erfindungsgemäße Polysilan nach Ausführungsbeispiel 1, für das Vergleichsbeispiel und für das Oligosilan miteinander verglichen.

Die Viskosität des Polysilans oder der Spinnmassen wurden mit einem Rotationsrheometer Physica MCR 301 der Firma Anton Parr bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einer PLatte/Platte geometrie mit ca. 300-500 mg der jeweiligen Probe. Die Viskosität der verdünnten Polymerlösungen wurden an einem Kugelfallviskosimeter der Firma HAAKE bei 25°C in 50 %iger Lösung mit einer 16,25g Stahlkugel gemessen.

Vergleichsbeispiel aus dem Stand der Technik nach WO2010072739:

Die Herstellung des Vergleichsbeispiels erfolgt in drei Schritten, nämlich erstens der Herstellung eines Oligosilans, zweitens der Modifizierung des Oligosilans mit gasförmigem Dimethylamin und drittens der thermischen Vernetzung eines mit Dimethylamin modifizierten Oligosilans.

Schritt 1: Herstellung eines Oligosilans durch Disproportionierung

600 g eines Methylchlorosilan-Gemischs („Disilan-Fraktion“ aus einem Müller-Rochow-Prozeß, bestehend aus je 45 mol-%  $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Cl}$  sowie 10 mol-%  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ ; Kp. 150-155 °C) werden mit 14 g N-Methylimidazol und 69 g Phenyltrichlorsilan versetzt und mit 0,5 K/min auf 180 °C erhitzt. Hierbei werden ca. 450 ml eines Destillats erhalten, das aus  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{ClSiSiMe}_2\text{Cl}$  besteht, sowie 153 g eines dunkelbraunen, bei Raumtemperatur festen, Hydrolyse-empfindlichen Oligosilans mit einem Chlorgehalt von ca. 25 Masse-%. Dieses wird in Toluol oder Xylol zu einer 60 Masse-% Oligosilan enthaltenden Lösung gelöst

Schritt 2: Modifizierung eines Oligosilans mit gasförmigem Dimethylamin

In einem doppelwandigen 2l-Reaktionsgefäß mit Bodenventil, Rückflusskühler, KPG-Rührer, Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr werden 1500 ml einer 60 %igen Lösung eines durch Disproportionierung der „Disilan-Fraktion“ erhaltenen Oligosilans in Toluol oder Xylol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 h ca. 700 g gasförmiges Dimethylamin unterhalb des Flüssigkeitsspiegels eingeleitet. Die Temperatur des Gemischs steigt hierbei auf 30-35 °C und fällt gegen Ende der Reaktion wieder. Das Produkt wird über das Bodenventil unter Überschleierung mit Argon abgelassen und das

ausgeschiedene Dimethylammoniumchlorid über eine Drucknutsche abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das modifizierte Oligosilan enthält noch ca. 1,5-2 Masse-% Chlor

Schritt 3: Thermische Vernetzung eines mit Dimethylamin modifizierten Oligosilans

600 g des modifizierten Oligosilan wird in einer Destillationsapparatur langsam auf eine Endtemperatur von ca. 400 °C erhitzt. Während des Erhitzens werden ca. 200 ml eines gelblichen Destillats erhalten; der Endpunkt der Vernetzung ist an der Verfestigung der Masse zu erkennen. Nach Abkühlen wird das erhaltene Copolymer, dessen Chlorgehalt jetzt nur noch ca. 0,5 Masse-% beträgt, in Toluol gelöst und kann in einem Trockenspinnprozess für die Herstellung von Grünfasern verwendet werden.

Die Ausbeute an Polysilan liegt bei gerundet 60 %. Bei der thermischen Vernetzung sind Temperaturen von über 300°C nötig, die Reaktionsdauer beträgt 4-6h. Die Viskosität des Polysilans beträgt bei 30°C 100 Pas. Die Konzentration an Polysilan, die für das Trockenspinnen eingesetzt werden kann beträgt 70 %. Das Polysilan spinnbar und sofort pyrolysierbar.

Ausführungsbeispiel:

Für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Polysilans können der erste und der zweite Schritt der Polysilanherstellung, nämlich die Disproportionierung und die Modifizierung mit gasförmigem Dimethylamin nach WO2010072739 (siehe Vergleichsbeispiel) durchgeführt werden. Der dritte Schritt des Herstellungsprozess, thermische Vernetzung nach WO2010072739, wird erfindungsgemäß nicht durchgeführt. Stattdessen erfolgt die Polymerisierung durch Vernetzung mit einem Kettenbildner. Erfindungsgemäß kann diese Vernetzungsreaktion nach folgendem Protokoll ablaufen:

In einem 2L Planflanschgefäß, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Argonanschluss und Ankerrührer, werden 1400g Oligosilanlösung (chlorfrei, 57%) vorgelegt. Der Reaktor wurde vorher durch Anlegen von Vakuum für 30min inertisiert und mit Argon geflutet. Als Kettenbildner werden 70g 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin, HMDA) in 233,3g Toluol unter Erwärmen (40°C) gelöst.

Diese Lösung wird bei Raumtemperatur im Argongegenstrom unter Rühren (108Upm) zum Oligosilan über einen Zeitraum von 2min zugegeben. Um das entstehende Dimethylamin (DMA) auszutreiben wird ein leichter Argonstrom (5cm<sup>3</sup>/min) in das Gefäß und durch den Kühler geleitet.

Die Reaktion wird gestartet, indem die Lösung innerhalb von 20-30 min zum Rückfluss erhitzt wird. Nach Erreichen der Refluxtemperatur (ca. 111°C) wird weitere 2h gerührt (108Upm).

Nach Ende der Reaktionszeit wird die Lösung abgekühlt und bei 30°C für 10min bei 100 mbar entgast. Die Lösung wird im Anschluss über einen 1 µm-Tiefenfilter mit 3 bar Stickstoff-Vordruck filtriert.

Das erfindungsgemäße Polysilan wird in einer Ausbeute von 95 % erhalten. Die maximale Reaktionstemperatur im Vernetzungsschritt beträgt in diesem Beispiel 111°C. Die Reaktionsdauer beträgt 2h. Im Vergleich zum Stand der Technik ist die Ausbeute deutlich höher, die Reaktionsdauer kürzer und die Reaktionstemperatur im letzten Schritt erniedrigt, daher ist das Verfahren kostengünstiger und schneller. Die Viskosität beträgt bei 30°C 100 Pas. Die Konzentration an Polysilan, die für das Trockenspinnen eingesetzt werden kann beträgt 85 % und ist damit höher als im Vergleichsbeispiel. Ferner ist das Polysilan spinnbar und sofort pyrolysierbar. Das Oligosilan hingegen ist weder spinnbar noch pyrolysierbar.

Tabelle 1

	Oligosilan nach Schritt 2 des Vergleichsbeispiels	Vergleichsbeispiel	Ausführungsbeispiel
Konzentration (Gewichtsprozent) an Polysilan, die für das Trockenspinnen eingesetzt werden kann	70 %	70 %	85 %
Viskosität bei 30°C	<1 Pas	100 Pas	100 Pas
Spinnbar	Nein	Ja	Ja
Sofort pyrolysierbar	Nein	Ja	Ja

**Ausführungsbeispiel 2:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 2 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle des HMDA wird 1,2-Ethylendiamin als Kettenbildner eingesetzt.

**Ausführungsbeispiel 3:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 3 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle des HMDA wird Melamin als Kettenbildner eingesetzt.

**Ausführungsbeispiel 4:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 4 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle des HMDA wurde Triethylendiamin (TREN) als Kettenbildner eingesetzt.

**Ausführungsbeispiel 5:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 5 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle des HMDA wurde Glycerin als Kettenbildner eingesetzt.

**Ausführungsbeispiel 6:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 6 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle des HMDA wurde Triethanolamin als Kettenbildner eingesetzt.

**Ausführungsbeispiel 7:**

Die Reaktionsführung des Ausführungsbeispiels 7 erfolgt analog zur Durchführung in Ausführungsbeispiel 1. Anstelle der angegebenen Konzentration an HMDA können auch 1-20 mol% HMDA eingesetzt werden.

**Ausführungsbeispiel 8: Verarbeitung im Trockenspinnprozess**

Das erfindungsgemäß hergestellte Polysilan wird mittels Trockenspinnverfahren zu Grünfasern verarbeitet. Dazu wird das Polysilan in Toluol THF oder Dioxan gelöst und mittels einer Pumpe bei 30°C durch die Spinndüse mit einem Durchmesser von 75 µm gefördert. Die resultierenden Drücke betragen 5-250 bar. Der Spinnchacht enthält eine Stickstoffatmosphäre mit 30°C. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 50-200 m/min können Verstreckungsfaktoren von mindestens 6-8 realisiert werden. Es können geeignete Grünfasern für die Folgeschritte erhalten werden.

#### Ausführungsbeispiel 9: Pyrolyse

Die gehärteten Fasern werden unter Schutzgasatmosphäre bis 1200°C pyrolysiert. Die Aufheizrate beträgt 10 K/min. Bei 400 bis 500 °C wird die Umwandlung des Polysilans zu dem Siliciumcarbid abgeschlossen. Es entstehen keramische SiCN-Fasern von beispielsweise einem Durchmesser von 19 bis 25 µm, die eine Zusammensetzung von 50 Gewichtsprozent an Silicium, 39 % Gewichtsprozent an Kohlenstoff, 7 Gewichtsprozent an Stickstoff, 3 Gewichtsprozent an Sauerstoff und 1 Gewichtsprozent an Chlor mittels Elementaranalyse aufweist.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polysilans umfassend die folgenden Schritte:

(i) eine Disproportionierungsreaktion von einem Methylchlordisilan-Gemisch zu einem Chlor-haltigen Oligosilan,

(ii) eine Substitutionsreaktion der im Oligosilan enthaltenen Chloratome durch Umsetzung mit einem primären Amin,

(iii) eine Vernetzungsreaktion der Oligosilane unter Einsatz eines Kettenbildners zu Polysilanen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kettenbildner mindestens zwei nucleophile Gruppen aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Kettenbildner Diamine, Triamine, Diole und/oder Triole, besonders bevorzugt 1,6-Diaminohexan, 1,2-Ethylendiamin, Melamin, Triethylendiamin, Glycerin und/ oder Triethanolamin verwendet werden.

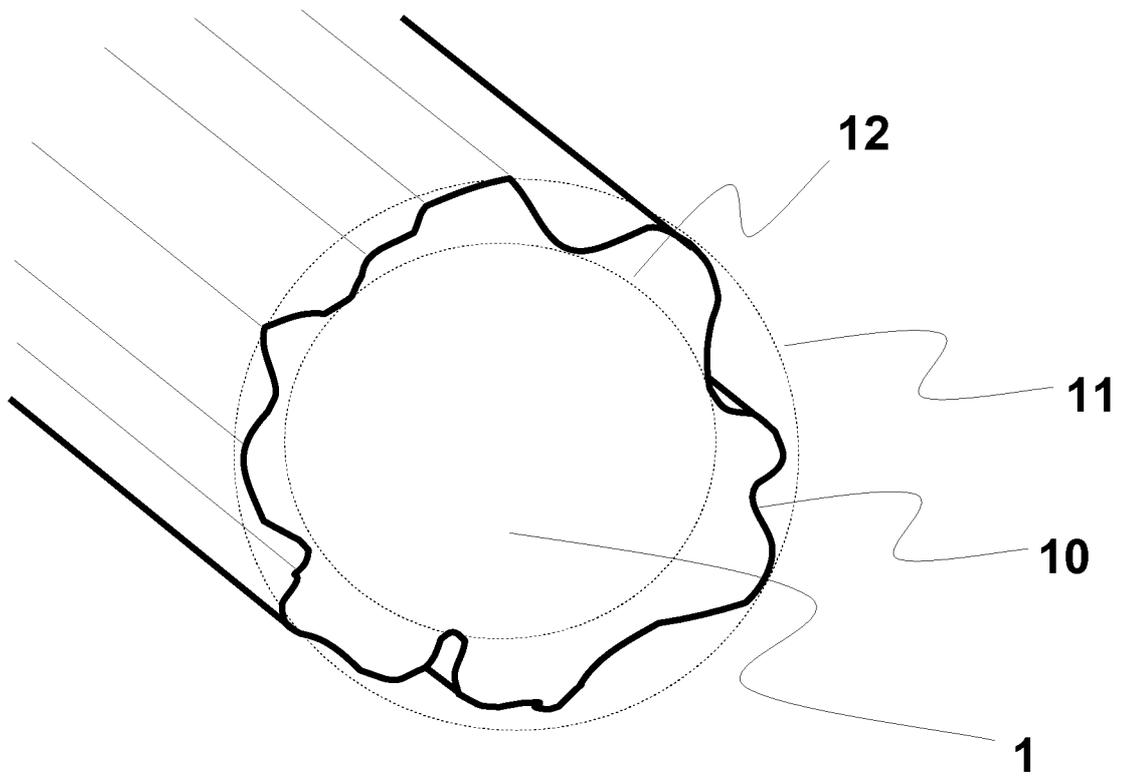
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kettenbildner vorzugsweise in einer Konzentration von 1 bis 40 Masse-%, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Masse-% und am meisten bevorzugt von 1 bis 10 Masse-% im Vergleich zum Oligosilan eingesetzt wird.

5. Ein Polysilan, das nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4 hergestellt worden ist.

6. Ein Polysilan nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysilan ein Molekulargewicht  $M_w$  von 1000 bis 10000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 4000 g/mol, am meisten bevorzugt von 2500 bis 3500 g/mol und eine bimodale Molekulargewichtsverteilung und/ oder eine Polydispersität 1 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 4, am meisten bevorzugt 2,5 bis 3,5 aufweist.

7. Polysilan nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysilan eine Viskosität bei 25°C in einer 50 gew% Lösung in Toluol von 5 bis 50 mPas aufweist, bevorzugt von 15 bis 30 mPas aufweist.

8. Polysilan nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es während des Trockenspinnens mit Verstreckungsfaktoren von 5 bis 10, vorzugsweise von 6 bis 8 versponnen werden kann.
9. Ein Polysilan nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserfilamentbestandsabnahme pro Stunde einen Wert von 0 bis 75 %, vorzugsweise von 0 bis 60 %, besonders bevorzugt von 0 bis 40 %, noch mehr bevorzugt von 0 bis 30 % und noch mehr bevorzugt von 0 bis 20% aufweist.
10. Polysilan nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysilan bei einer Konzentration von 70 bis 90 Gewichtsprozent in Toluol und/oder Dioxan löslich ist und/oder eine keramische Ausbeute bei der Pyrolyse bis 800°C von mindestens 60 % aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid-Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysilane nach Anspruch 5 bis 10 zu Polysilan-Fasern versponnen werden und die Polysilan-Fasern durch Pyrolyse und vorzugsweise einer Sinterung in Siliciumcarbid-Fasern umgewandelt werden.
12. Siliciumcarbid-Fasern, die nach dem Verfahren nach Anspruch 11 hergestellt worden sind.
13. Siliciumcarbid-Faser, dadurch gekennzeichnet, dass die Querschnittsfläche der Faser eine wellige Begrenzungslinie aufweist.
14. Faserverbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Polysilan-Faser, hergestellt aus einem Polysilan nach Anspruch 5 bis 10 sowie ein Matrixmaterial umfasst und/oder vorzugsweise durch Pyrolyse in einen keramischen Faserverbundwerkstoff umgewandelt wird.
15. Verwendung eines Polysilans, eines Faserverbundwerkstoffs oder von Siliciumcarbid-Fasern nach den Ansprüchen 5 bis 10, beziehungsweise 14, beziehungsweise 12 und 13 zur Herstellung eines Siliciumcarbid-haltigen Formkörpers oder Faserverbundstoffes für den Leichtbau, die Elektroindustrie, die Raumfahrt, den Kraftfahrzeugbau und den Flugzeugbau.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/076349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G77/60 C08G77/50 C04B35/622  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Anonymous: "RÖMPP - Polysilane - Georg Thieme Verlag KG", 1 April 2009 (2009-04-01), XP055098817, Retrieved from the Internet: URL:https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/ data/RD-16-03571 [retrieved on 2014-01-28] the whole document ----- -/--	1-12,14, 15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  29 January 2014	Date of mailing of the international search report  04/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dalet, Pierre

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/076349

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Anonymous: "RÖMPP - Polycarbosilane - Georg Thieme Verlag KG", 1 April 2009 (2009-04-01), XP055098818, Retrieved from the Internet: URL:https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/ data/RD-16-03135 [retrieved on 2014-01-28] the whole document	1-12,14, 15
Y	WO 2011/064174 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; CLADE JUERGEN [DE]; RUEDINGER ARNE [DE]) 3 June 2011 (2011-06-03) pages 7-8; examples 2,5,7,9	1-12,14, 15
Y	US 4 537 942 A (BROWN-WENSLEY KATHERINE A [US] ET AL) 27 August 1985 (1985-08-27) columns 10-11; examples 12-17	1-12,14, 15
Y	US 4 737 552 A (BANEY RONALD H [US] ET AL) 12 April 1988 (1988-04-12) abstract columns 4-6	1-12,14, 15
Y	WO 2010/072739 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; RUEDINGER ARNE [DE]; CLADE JUERGEN [DE]) 1 July 2010 (2010-07-01) claims 1-19; examples 1-7	1-12,14, 15
X	US 6 020 447 A (SEYFERTH DIETMAR [US] ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) column 9; figure 10 abstract	13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2011064174	A1	03-06-2011	DE 102009056371 A1	14-07-2011
			EP 2507295 A1	10-10-2012
			WO 2011064174 A1	03-06-2011
-----				
US 4537942	A	27-08-1985	CA 1239526 A1	26-07-1988
			DE 3474675 D1	24-11-1988
			EP 0152704 A2	28-08-1985
			US 4537942 A	27-08-1985
-----				
US 4737552	A	12-04-1988	CA 1280534 C	19-02-1991
			DE 3777700 D1	30-04-1992
			EP 0251678 A2	07-01-1988
			JP H0585647 B2	08-12-1993
			JP S6312719 A	20-01-1988
			US 4737552 A	12-04-1988
-----				
WO 2010072739	A2	01-07-2010	DE 102008064372 A1	24-06-2010
			EP 2361275 A2	31-08-2011
			US 2011263780 A1	27-10-2011
			WO 2010072739 A2	01-07-2010
-----				
US 6020447	A	01-02-2000	NONE	
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G77/60 C08G77/50 C04B35/622  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>Anonymous: "RÖMPP - Polysilane - Georg Thieme Verlag KG",            1. April 2009 (2009-04-01), XP055098817,            Gefunden im Internet:            URL:https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/            data/RD-16-03571            [gefunden am 2014-01-28]            das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-12,14, 15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dalet, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>Anonymous: "RÖMPP - Polycarbosilane - Georg Thieme Verlag KG",  1. April 2009 (2009-04-01), XP055098818,  Gefunden im Internet:  URL:https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03135  [gefunden am 2014-01-28]  das ganze Dokument</p>	1-12,14, 15
Y	<p>WO 2011/064174 A1 (FRAUNHOFER GES  FORSCHUNG [DE]; CLADE JUERGEN [DE];  RUEDINGER ARNE [DE])  3. Juni 2011 (2011-06-03)  Seiten 7-8; Beispiele 2,5,7,9</p>	1-12,14, 15
Y	<p>US 4 537 942 A (BROWN-WENSLEY KATHERINE A  [US] ET AL) 27. August 1985 (1985-08-27)  Spalten 10-11; Beispiele 12-17</p>	1-12,14, 15
Y	<p>US 4 737 552 A (BANEY RONALD H [US] ET AL)  12. April 1988 (1988-04-12)  Zusammenfassung  Spalten 4-6</p>	1-12,14, 15
Y	<p>WO 2010/072739 A2 (FRAUNHOFER GES  FORSCHUNG [DE]; RUEDINGER ARNE [DE]; CLADE  JUERGEN [DE]) 1. Juli 2010 (2010-07-01)  Ansprüche 1-19; Beispiele 1-7</p>	1-12,14, 15
X	<p>US 6 020 447 A (SEYFERTH DIETMAR [US] ET  AL) 1. Februar 2000 (2000-02-01)  Spalte 9; Abbildung 10  Zusammenfassung</p>	13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076349

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011064174 A1	03-06-2011	DE 102009056371 A1	14-07-2011
		EP 2507295 A1	10-10-2012
		WO 2011064174 A1	03-06-2011
-----			
US 4537942 A	27-08-1985	CA 1239526 A1	26-07-1988
		DE 3474675 D1	24-11-1988
		EP 0152704 A2	28-08-1985
		US 4537942 A	27-08-1985
-----			
US 4737552 A	12-04-1988	CA 1280534 C	19-02-1991
		DE 3777700 D1	30-04-1992
		EP 0251678 A2	07-01-1988
		JP H0585647 B2	08-12-1993
		JP S6312719 A	20-01-1988
		US 4737552 A	12-04-1988
-----			
WO 2010072739 A2	01-07-2010	DE 102008064372 A1	24-06-2010
		EP 2361275 A2	31-08-2011
		US 2011263780 A1	27-10-2011
		WO 2010072739 A2	01-07-2010
-----			
US 6020447 A	01-02-2000	KEINE	
-----			