



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 323 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 F 7/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 4790/81

㉔ Anmeldungsdatum: 22.07.1981

㉓ Priorität(en): 23.07.1980 US 171551

㉒ Patent erteilt: 15.03.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1985

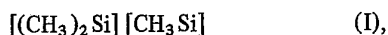
㉑ Inhaber:
Dow Corning Corporation, Midland/MI (US)

㉒ Erfinder:
Baney, Ronald Howard, Midland/MI (US)

㉒ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

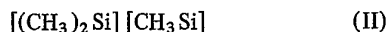
⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Polysilanes.

⑤⑦ Ein Polysilan mit der durchschnittlichen Formel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(CH_3)_2 Si$ =Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $CH_3 Si$ =Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(CH_3)_3 SiO$ - gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(CH_3)_3 SiO$ - vorhanden sind, wird erhalten, indem die folgenden Reaktionsschritte ausgeführt werden:

(A) Umsetzen eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Einheitsformel II



worin von 0 bis 60 Mol-% $(CH_3)_2 Si$ =Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $CH_3 Si$ =Einheiten vorhanden sind, und worin die übrigen Bindungen der Siliziumatome entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, so dass das Polysilan von 10-43 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Chlor oder von 21-62 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Brom enthält,

mit

(i) $(CH_3)_3 SiOSi(CH_3)_3$,

(ii) einer starken Säure und

(iii) wenigstens einer stöchiometrischen Menge

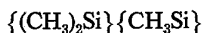
an Wasser, basierend auf der Menge an Halogen im Polysilan der Formel II,

bei einer Temperatur von 25-125°C während einer Zeitspanne von 1/2 bis 24 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

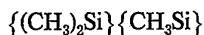
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Formel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si} =$ Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si} \equiv$ Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ vorhanden sind, dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Reaktionsschritte ausgeführt werden:

(A) Umsetzen eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Einheitsformel II



worin von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si} =$ Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si} \equiv$ Einheiten vorhanden sind, und worin die übrigen Bindungen der Siliziumatome entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, so dass das Polysilan von 10-43 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Chlor oder von 21-62 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Brom enthält, mit

(i) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$,

(ii) einer starken Säure und

(iii) wenigstens einer stöchiometrischen Menge an Wasser, basierend auf der Menge an Halogen im Polysilan der Formel II,

bei einer Temperatur von 25-125°C während einer Zeitspanne von $\frac{1}{2}$ bis 24 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, einer starken Säure und eine stöchiometrische Menge von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ vorhanden sind, basierend auf der Menge an Halogen im Polysilan der Formel II.

Das Konzept der Herstellung von Silizium-Carbid-keramischen Materialien oder Silizium-Carbid-enthaltenden Keramikgegenständen aus Silizium-Carbid-keramischen Materialien ist nicht neu. Für die Anwendung bei der Herstellung von Silizium-Carbid-enthaltenden Keramikgegenständen durch den Abbau von Polymeren ist eine Vielzahl von publizierten Artikeln oder erteilten Patenten erschienen.

Yajima hat in der US-PS 4 052 430, erteilt am 4. Oktober 1977, die Herstellung von Polycarbosilanen beschrieben, hergestellt durch Pyrolysieren der Polysilane, erzeugt mittels der Reaktion von Natrium- oder Lithium-Metall mit Dimethyldichlorsilan. Diese Polycarbosilane können erwärmt werden, um beta-Silizium-Carbid zu ergeben.

West und Maszdzianz berichten im 22. AFOSR Chemistry Program Review FY77, R.W. Heffner ed. March (1978), dass ein Polymer, hergestellt mittels der Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Methylphenyldichlorsilan und einem Alkalimetall, auf hohe Temperaturen erhitzt werden kann, um Nadeln bzw. Stengelkristalle von beta-Silizium-Carbid zu ergeben.

Verbeek hat in der US-PS Nr. 3 853 567 die Herstellung eines gemischten Keramikgegenstandes aus Silizium-Carbid und Silizium-Nitrid mittels der Pyrolyse eines Polysilazanes

gezeigt. Ferner hat Verbeek ein Polycarbosilan hergestellt, welches geeignet ist für die Formgebung mittels Erwärmen von Organosilazumpolymeren, gegebenenfalls vermischt mit Siliziumdioxid oder mit organischen Polymeren, auf eine Temperatur zwischen 400°C und 1200°C.

Rice et al. hat in der US-PS Nr. 4 097 794, erteilt am 27. Juni 1978, vorgeschlagen, dass beinahe alles, was Silizium enthält, pyrolysiert werden kann, um ein keramisches Material zu ergeben.

Baney hat in der US-Patentanmeldung Serie-Nummer 910 247, eingereicht am 30. Mai 1978, jetzt fallengelassen, und fortgeführt als eine continuation-in-part-Anmeldung, Serie-Nummer 024,137, eingereicht am 26. März 1979, jetzt fallengelassen, und fortgeführt als eine continuation-in-part-Anmeldung, Serie-Nummer 135,567, eingereicht am 31. März 1980, ein Methylhalopolysilan beschrieben, welches auf eine Temperatur von 1200°C oder höher erhitzt werden kann, um feinkörniges beta-Silizium-Carbid zu ergeben. Die Ausbeute- und Handhabungs-Charakteristiken dieser letzteren Polysilane sind gegenüber den zum Stand der Technik gehörenden Materialien besser.

Erwähnt werden sollten die kürzlichen japanischen Patentpublikationen 80500/78 und 101099/78, lautend auf den Namen von Takamizawa et al. Diese Publikationen handeln von Polymeren, welche hergestellt sind aus Methylchlordisilanen, aber es wird kein Hinweis auf die Ausbeuten an keramischen Materialien gemacht, welche hergestellt worden sind mittels der Zersetzung der Disilane. In den kürzlich erschienenen Publikationen von Nakamura (Japanische Kokais 79/114600 und 79/83098) wird vorgeschlagen, dass die Herstellung von Silizium-Carbid-Vorläuferpolymeren, welche einen Silizium-Kohlenstoff (-Si-C-Si-) Grundaufbau haben, hergestellt werden können mittels Erwärmen von Organosilazium-Verbindungen [einschliesslich $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$] in der Gegenwart von B, Al, Si, Ge, Sn und Pb Verbindungen oder HI und dessen Salze bei hohen Temperaturen.

Es ist jetzt gefunden worden, dass hohe Ausbeuten an Silizium-Carbid-keramischen Materialien und Silizium-Carbid-enthaltenden Keramikgegenständen erhalten werden können mittels den hierin erwähnten Verfahren und den neuen Materialien, hergestellt gemäss der vorliegenden Erfindung.

Diese Erfindung handelt von einem Verfahren zur Herstellung von neuen und neuartigen Polysilanen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Formel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si} =$ Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si} \equiv$ Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ vorhanden sind, ist dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Reaktionsschritte ausgeführt werden:

(A) Umsetzen eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Einheitsformel II



worin von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si} =$ Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si} \equiv$ Einheiten vorhanden sind, und worin die übrigen Bindungen der Siliziumatome entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, so dass das Polysilan von 10-43 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Chlor oder von 21-62 Gew.-%, basie-

rend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Brom enthält, mit

(i) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$,

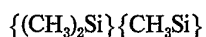
(ii) einer starken Säure und

(iii) wenigstens einer stöchiometrischen Menge an Wasser, basierend auf der Menge an Halogen im Polysilan der Formel II,

bei einer Temperatur von 25-125°C während einer Zeitspanne von $\frac{1}{2}$ bis 24 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

Eine mögliche Zusammensetzung kann dadurch gekennzeichnet sein, dass sie aus einem Polysilan mit der durchschnittlichen Formel I



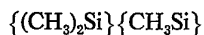
besteht,

wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - vorhanden sind.

Geformte Gegenstände, können aus den erfindungsgemäss hergestellten Polysilanen mit oder ohne Füllmaterialien hergestellt werden. Ein Verfahren, mittels welchem die geformten Gegenstände erhalten werden können, wird ebenfalls beschrieben.

Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Silizium-Carbid-keramischen Materialien erwähnt.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung eines Silizium-Carbid-keramischen Materials kann dadurch gekennzeichnet sein, dass man ein Polysilan mit der durchschnittlichen Einheitsformel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - vorhanden sind,

in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum auf eine erhöhte Temperatur im Bereich von 1150-1600°C erhitzt, bis das Polysilan in ein Silizium-Carbid-keramisches Material übergeführt ist.

Die hierin beschriebene Erfindung stellt eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar. Es werden beispielsweise höhere Ausbeuten an Silizium-Carbid-keramischen Materialien bei der Pyrolyse der erfindungsgemäss hergestellten Polysilane erhalten. Die hierin beschriebenen Polysilane sind viel leichter und sicherer handzuhaben, weil die Ersetzung der Halogensubstituenten mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Resten die Hydrolyse begrenzt, und so wird die Quantität an korrodierendem, freigesetztem HCl- oder HBr-Gas reduziert.

Diese Erfindung beinhaltet den Ersatz der Halogenatome in den weiter oben beschriebenen Polyhalogensilanen durch $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Reste, und das resultierende Produkt ergibt bei der Pyrolyse Silizium-Carbid-keramische Materialien.

Die Polyhalogensilan-Ausgangsmaterialien sind jene, welche von Baney in der Patentanmeldung Serie-Nr. 910 247, eingereicht am 30. Mai 1978, jetzt fallengelassen, und fortgeführt als eine continuation-in-part-Anmeldung, Serie-Nummer 024,137, eingereicht am 26. März 1979, jetzt fallengelassen, und fortgeführt als eine continuation-in-part-Anmeldung mit der Serie-Nr. 135 567, eingereicht am 31. März 1980, dargelegt und beschrieben werden, und welche hiermit durch dieses Zitat ebenfalls inkorporiert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind jene, welche in der Anmeldung von Baney beschrieben werden, und welche aus 10-43 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Chlor oder aus 21-62 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an hydrolysierbarem Brom bestehen.

Diese Polyhalogensilan-Ausgangsmaterialien können hergestellt werden mittels der Behandlung von Methylhalogendisilanen mit Katalysatoren, wie etwa $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$, oder sie können hergestellt werden mittels der Behandlung des Halogensilanrückstandes, welcher von der direkten Synthese der Halogensilane stammt. Das oben erwähnte Disilan wird in grossen Mengen im Rückstand gefunden (siehe Eaborn, «Organosilicon Compounds», Butterworths Scientific Publications, 1960, Seite 1).

(I) Die Polyhalogensilan-Ausgangsmaterialien werden anschliessend einer Behandlung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ausgesetzt, um das Polysilan der Formel I zu ergeben.

Eine geeignete Variante des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass eine Toluol-Lösung des Ausgangspolyhalogensilanes in ein geeignet ausgerüstetes Reaktionsgefäss gegeben wird, und anschliessend werden die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und die starke Säure direkt in das Reaktionsgefäss als eine Flüssigkeit gegeben, und anschliessend wird Wasser in einer genügenden Menge hinzugegeben, um die Chloratome zu hydrolisieren. Nachdem die anfängliche Reaktion stattgefunden hat, wird das Reaktionsgut gerührt und manchmal erwärmt, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch gekühlt, neutralisiert und filtriert. Die resultierenden Produkte sind entweder Festkörper oder Flüssigkeiten, abhängig von den Ausgangsmaterialien.

(I) Diese Materialien können anschliessend geformt (falls gewünscht), mit keramkartigen Füllmaterialien versetzt (falls gewünscht) und auf Temperaturen von 1150°C oder höher im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre erhitzt werden, um Silizium-Carbid-keramische Materialien oder Silizium-Carbid-keramisches Material enthaltende keramische Gegenstände zu ergeben.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung eines gefüllten keramischen Gegenstandes kann dadurch gekennzeichnet sein, dass man

(A) ein Polysilan mit wenigstens einem herkömmlichen keramischen Füllmaterial vermischt, wobei das Polysilan die durchschnittliche Formel I



aufweist,

wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ - vorhanden sind,

(B) einen Gegenstand mit der gewünschten Form aus dem Gemisch des Polysilanes und den Füllmaterialien formt, und

(C) den in (B) geformten Gegenstand in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 1150-1600°C erwärmt, bis das Polysilan in ein Silizium-Carbid-enthaltendes Keramikmaterial übergeführt ist.

Es können auch Gegenstände hergestellt werden, welche mit den Silizium-Carbid-keramischen Materialien überzogen sind, welche anschliessend pyrolysiert werden, um Gegenstände zu ergeben, welche mit Silizium-Carbid-enthaltenden Keramikmaterialien überzogen sind.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung eines mit Keramikmaterial überzogenen Gegenstandes kann dadurch gekennzeichnet sein, dass man

(A) ein Polysilan mit wenigstens einem herkömmlichen keramischen Füllmaterial vermischt, wobei das Polysilan die durchschnittliche Einheitsformel I



aufweist,

wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ =Einheiten und von 40 bis 100 Mol-% CH_3Si =Einheiten vorhanden sind, und wobei an die Siliziumatome weitere Siliziumatome und der Rest $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -gebunden sind, wobei im Polysilan von 23-61 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, des Restes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -vorhanden sind,

(B) ein Substrat mit dem Gemisch aus dem Polysilan und den Füllmaterialien überzieht, und

(C) das überzogene Substrat in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 1150-1600°C erhitzt, bis der Überzug in ein Silizium-Carbid-Keramikmaterial übergeführt ist, wobei ein Silizium-Carbid-enthaltender keramisch überzogener Gegenstand erhalten wird.

Die Säuren, welche hierin geeignet verwendet werden, sind jene Säuren, welche dem Fachmann bekannt sind für die Umlagerung von Siloxanbindungen, z.B. $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ und Schwefelsäure. Die Säure $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ ist für diese Erfindung bevorzugt.

Im allgemeinen wird die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ in einem stöchiometrischen Überschuss verwendet, um sicherzustellen, dass die Reaktion begünstigt ist. Überschüssiges $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, wie auch jene Lösungsmittel, Wasser und Nebenprodukte können am Ende der Reaktion abgedampft oder abdestilliert werden.

Lösungsmittel für die Ausgangspolyhalogensilane können irgendwelche organische Lösungsmittel sein, in welchen das Material löslich ist, und welche nicht mit dem Material reagieren, ausgenommen in der gewünschten Art und Weise. Beispiele von nützlichen Lösungsmitteln umfassen Toluol, Xylol, Benzol, Tetrahydrofuran und verschiedene Ether. Speziell bevorzugt ist Toluol.

Im allgemeinen ist die Reihenfolge der Hinzugabe der Komponenten nicht kritisch, doch ist es vorteilhaft, die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und die Säure zum Polyhalogensilan in einem Lösungsmittel, wie etwa Toluol, hinzuzugeben. Anschliessend wird Wasser hinzugegeben. Die Hinzugabe und die Reaktion werden gewöhnlich ausgeführt, währenddem die Materialien gerührt oder sonstwie bewegt werden.

Die Reaktion wird bei Temperaturen von 25°C bis 125°C durchgeführt, doch vorzugsweise wird die Reaktion bei Raumtemperatur oder leicht oberhalb Raumtemperatur durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern oder zu vermindern. Nach der beendeten Hinzugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, Säure und Wasser wird das Reaktionsgemisch eine zeitlang mit oder ohne Erwärmen gerührt, um sicherzustellen, dass die Reaktion vollständig abläuft.

Das Reaktionsgemisch wird anschliessend normalerweise auf Raumtemperatur abgekühlt, falls notwendig, und anschliessend mittels herkömmlichen Mitteln filtriert, und die Lösungsmittel und die weiteren flüchtigen Materialien werden anschliessend entfernt mittels Abdampfen unter Vakuum, mit der Hinzugabe von Wärme, falls dies notwendig ist. Die resultierenden Polysilane sind Flüssigkeiten oder Festkörper, abhängig vom Polyhalogensilan-Ausgangsmaterial und den verwendeten Reaktionsbedingungen.

Die resultierenden Materialien werden anschliessend vorzugsweise in Formen geformt, wie etwa mittels Schmelzspin-

nen, und auf erhöhte Temperaturen erhitzt, um Silizium-Carbid-keramische Materialien zu ergeben.

Gefüllte Silizium-Carbid-keramische Materialien können hergestellt werden mittels der Hinzugabe von Füllstoffen und Hilfsstoffen zum Polysilan vorgängig der Erwärmung.

Zum Beispiel können feines Silizium-Carbid, Siliziumnitride, Oxide, Kieselerde, Glas, Aluminium und Silicate verwendet werden als Füllmaterialien in den erfindungsgemäss hergestellten Polysilanen, und wenn das Gemisch erhitzt wird, resultieren hochfeste keramische Gegenstände. Bevorzugt werden pulverisiertes Siliziumcarbid und Siliziumnitride.

Füllmaterialien und Hilfsstoffe können gemahlt werden auf drei-Rollenmühlen mittels einfachem Mischen der Polysilane mit den Füllstoffen und unter Durchführung von verschiedenen Durchgängen durch die Mühle. Das Gemisch wird anschliessend gewöhnlich in die gewünschte Form geformt und anschliessend erhitzt, um den Silizium-Carbid-keramischen Gegenstand herzustellen.

Gewöhnlich werden die erfindungsgemäss hergestellten Materialien, gefüllt oder ungefüllt, auf Temperaturen von 1150°C und mehr erhitzt, um diese zu keramifizieren. Im allgemeinen ist eine Temperatur von 1600°C die höchste erforderliche Temperatur, um die Polysilane in Silizium-Carbid überzuführen. Demgemäss genügt eine Erwärmung der Polysilane auf Temperaturen von 1150-1600°C, um optimale physikalische Eigenschaften im schlussendlichen keramischen Produkt zu ergeben.

Die folgenden Beispiele sind für die Zwecke der Illustration angeführt und beschränken den Bereich dieser Erfindung in keiner Art und Weise.

Die Titration von Chlorid-Ionen in diesen Beispielen wurde ausgeführt in einer Lösung von Toluol und Isopropanol (im wesentlichen nicht-wässrig) unter Verwendung einer 0,1%-igen Lösung von Tetrabromphenolphthalein-ethylester in Methanol/Toluol. Die Titration wurde ausgeführt unter Verwendung von 0,5 N KOH in Ethanol.

Beispiel 1

Herstellung des Polychlorsilanes

481,1 g Tetramethyldichlordisilan wurden mit 1,4 g (0,3 Gewichtsprozent) Tetrabutyl-phosphonium-chlorid in einem 500 ml 3-Hals-Rundkolben aus Glas unter einer Argon-Schutzschicht behandelt. Die anfängliche Hinzugabe verursachte, dass das Reaktionsgemisch für einen Augenblick klar wurde, und bei einer Temperatur von etwa 53°C wurde das Reaktionsgut wolzig weiss. Bei einer Temperatur von 84°C veränderte sich die Farbe von weiss nach gelb. Die Destillation der nebenbei hergestellten Chlorsilan Monomeren begann bei einer Temperatur von 117,5°C, und das Reaktionsgemisch wurde klar. Der Kolben wurde auf eine Temperatur von 145°C erwärmt und während einer kurzen Zeitspanne so gehalten und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt, wobei die Argon-Schutzschicht aufrechterhalten wurde. Am Morgen wurde die Temperatur auf 250°C erhöht und während einer Stunde beibehalten, und anschliessend wurde abgekühlt, um einen gelblich/weissen Festkörper zu erhalten. Eine Probe des gelblich/weissen Festkörpers enthielt 18,25 Gewichtsprozent an hydrolysierbarem Chlor.

Beispiel 2

Herstellung des Polysilanes

50 g des in Beispiel 1 hergestellten Polychlorsilanes wurden mit 150 g Hexamethyldisiloxan und 100 g Toluol vermischt, um eine klare gelbe Lösung zu bilden. Ungefähr 1 ml

an F_3CSO_3H wurde anschliessend hinzugegeben. Die zweifache stöchiometrische Menge an Wasser, um das Chlor (9 g) zu hydrolysieren, wurden anschliessend hinzugegeben, und eine Phasentrennung erschien. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 5 Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend unter Vakuum während 2 Stunden gesetzt, und anschliessend wurde während 3 Stunden unter Argon rückflusiert. Die gelbliche organische Schicht wurde von der Wasserschicht dekantiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde $NaHCO_3$ (10 g) hinzugegeben, und die Aufschlammung wurde über Nacht stehengelassen. Die Aufschlammung wurde 10 filtriert, und das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit, um ein gelbes schaumiges Material zu ergeben. Der Chlorgehalt im Rückstand betrug 1,1 Gewichtsprozent.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) einer Probe des gelben schaumigen Materials zeigte einen 24%igen Gewichtsverlust bei einem Temperaturbereich von $155^\circ C$ - $850^\circ C$ und einen weiteren 8,4%igen Gewichtsverlust in einem Temperaturbereich von $850^\circ C$ - $1555^\circ C$. Das resultierende feinkörnige Material wurde mittels Röntgenstrahlen identifiziert,

und es bestand zur Hauptsache aus beta-Silizium-Carbid mit einer durchschnittlichen Korngrösse von $30 \text{ \AA} \pm 10 \text{ \AA}$.

Eine zweite programmierte TGA ergab die folgenden Resultate:

Temperatur	% Ausbeute
Raumtemperatur	100,0
1200°C	40,1
1600°C	31,6

15 Das Material, wenn es auf eine Temperatur von $200^\circ C$ erhitzt wurde, hatte eine leicht grüne Farbe und war feinkörnig.

Von einem polymeren Polycarbosilan-Material, hergestellt von Yajima et al., wurde berichtet, dass es etwa 24 % 20 an Silizium-Carbid bei einer Temperatur von $1330^\circ C$ ergab. [Nature, Vol. 261, No. 5562, Seiten 683-685 (1976)].