

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 281 154 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.09.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 18/12, C04B 41/50**

(21) Anmeldenummer: **88103394.8**

(22) Anmeldetag: **04.03.88**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid.**

(30) Priorität: **06.03.87 DE 3707224**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 446 169

(73) Patentinhaber: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
W-8000 München 83(DE)

(72) Erfinder: **Frey, Volker, Dr. Dipl.-Chem.**
Jahnweg 5
W-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Pachaly, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.**
Bachstrasse 16
W-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Zeller, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.**
Schweitzerstrasse 5
W-8263 Burghausen(DE)

EP 0 281 154 B1

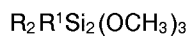
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

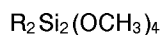
Aus der US Re. 31447 und US 4,446,169 ist bekannt, Schutzüberzüge auf Basis von Siliciumcarbid aus Polysilanen herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung einer thermisch und chemisch beständigen Beschichtung mit einer Dicke von 5-2000 μm auf metallischen und nichtmetallischen Oberflächen.

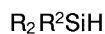
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid mit einer Dicke von 5-2000 μm , das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Copolymer, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen und R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel



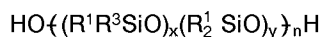
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

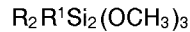
MOR

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, und einer Verbindung der Formel

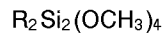


worin R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R^3 gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, auf das zu schützende Substrat aufgebracht wird und unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum bei Temperaturen im Bereich von 700-1400 °C umgesetzt wird.

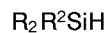
Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Copolymer, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen und R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel



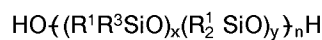
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



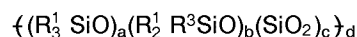
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

MOR

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, und einer Verbindung der Formel



worin R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R^3 gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, eine Verbindung der Formel



worin R^1 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben, a innerhalb des Bereiches von 0,3-0,4, b innerhalb des Bereiches von 0,01-0,1, c innerhalb des Bereiches von 0,5-0,7 und d innerhalb des Bereiches von 10-100 liegt, und Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrößenverteilung von 0,5-10 μm , zugesetzt, dieses Gemisch auf das zu schützende Substrat aufgebracht und unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum bei Temperaturen im Bereich von 700-1400 °C umgesetzt.

Vorzugsweise enthalten Alkylgruppen R, R^1 und R^2 jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatome je Rest, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl und 2-Ethylhexylrest, sowie Dodecylreste. Beispiele für Arylreste R und R^2 sind der Phenylrest und Xenylreste. Insbesondere wegen der leichten Zugänglichkeit sind als Alkylgruppen R, R^1 und R^2 Methylgruppen bevorzugt. Das wichtigste Beispiel für eine Alkenylgruppe R oder R^3 ist die Vinylgruppe.

Als weiteres Beispiel für einen Rest R in der Verbindung der Formel

MOR

sei der tert.-Butylrest genannt.

Das Alkalimetall kann Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium sein. Bevorzugt als Alkalimetall in der Verbindung der Formel

MOR

sind Natrium und Kalium.

Beispiele für bevorzugte Disilane sind 1,1,2-Trimethyl-1,2,2-trimethoxydisilan, 1-Phenyl-1,2-dimethyl-1,2,2-trimethoxydisilan und 1-Vinyl-1,2-dimethyl-1,2,2-trimethoxydisilan. Das wichtigste Beispiel für eine Verbindung der Formel

$R_2Si_2(OCH_3)_4$

ist 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetramethoxydisilan.

Die Herstellung derartiger Silane ist bekannt, z.B. durch E. Hengge et al. in "Monatshefte für Chemie" Band 105, (1974), Seite 671 bis 683, W.H. Atwell et al. in "Journal of Organometallic Chemistry", Band 7, (1967), Seite 71 bis 78, E. Hengge et al. in "Monatshefte für Chemie", Band 99, (1968), Seite 340 bis 346, und H. Watanabe et al. in "Journal of Organometallic Chemistry", Band 128 (1977), Seite 173 bis 175.

Werden Disilane der Formel

$R_2Si_2(OCH_3)_4$

mitverwendet, werden sie vorzugsweise in Mengen von 0,5Mol bis 1,5Mol je Mol Disilan der Formel

$R_2R^1Si_2(OCH_3)_3$

eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen der Formel

R_2R^2SiH

die bevorzugt eingesetzt werden, sind Dimethylmethoxysilan und Diphenylmethylsilan.

Vorzugsweise wird Verbindung der Formel

R_2R^2SiH

in Mengen von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 4 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht der jeweils eingesetzten Menge an Disilan, verwendet.

Wichtige Beispiele für Verbindungen der Formel

MOR

sind Natriummethylat und Kaliumtert.-butylat.

Die Verbindung der Formel

MOR

dient als Katalysator. Vorzugsweise wird sie in Mengen von 0,2 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der jeweils eingesetzten Menge an Disilan, verwendet.

Bei bevorzugten Verbindungen der Formel

$HO\{(R^1R^3SiO)_x(R^2SiO)_y\}_nH$

ist R^1 ein Methylrest, R^3 ein Vinylrest, x im Bereich von 0,5-1,5, y im Bereich von 3-5 und n im Bereich von 500-2000.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist bekannt, z.B. aus W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., London 1968.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren 0,1-10 Gew.-%, insbesondere 1-5 Gew.-% der Verbindung der Formel

$HO\{(R^1R^3SiO)_x(R^2SiO)_y\}_nH$

bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Disilane, zugegeben.

Die Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel

$R_2R^1Si_2(OCH_3)_3$

worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl-oder Arylgruppen und R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel

$R_2Si_2(OCH_3)_4$

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

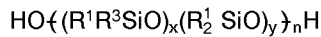
mit mindestens einer Verbindung der Formel

R_2R^2SiH

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

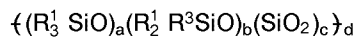
MOR

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



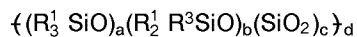
worin R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R^3 gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, erfolgt nach Vermischen der Reaktionsteilnehmer und Katalysator bei Temperaturen von vorzugsweise 25°C bis 220°C und ist beendet, wenn kein monomeres Organomethoxysilan mehr abdestilliert. Vorzugsweise wird diese Umsetzung beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 1020 hPa (abs.) oder etwa 1020 hPa (abs.) durchgeführt.

Bei Beispielen für bevorzugte Verbindungen der Formel



ist R^1 ein Methylrest, R^3 ein Vinylrest, a im Bereich von 0,3-0,4, b im Bereich von 0,01-0,1, c im Bereich von 0,5-0,7 und d im Bereich von 10-100. Die Herstellung derartiger Verbindungen ist bekannt, z.B. aus W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., London 1968.

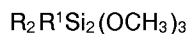
Vorzugsweise werden 0,1-10 Gew.-%, insbesondere 3-5 Gew.-% der Verbindung der Formel



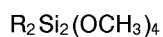
bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Disilane, zugesetzt.

Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrößenverteilung im Bereich von $0,5\text{-}10\mu\text{m}$, vorzugsweise $0,8\text{-}2\mu\text{m}$ ist kommerziell erhältlich. Es werden vorzugsweise 10-30 Gew.-%, insbesondere 15-20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Disilane, Siliciumcarbid zugesetzt.

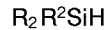
Die Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid mit einer Dicke von 5-2000 μm , erhältlich aus einem Copolymeren, durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyloder Arylgruppen und R^1 gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel



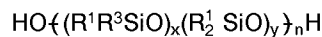
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



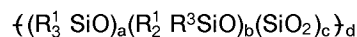
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, und einer Verbindung der Formel



worin R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R^3 gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, gegebenenfalls unter Zusatz einer Verbindung der Formel



worin R^1 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben, a innerhalb des Bereiches von 0,3-0,4, b innerhalb des Bereiches von 0,01-0,1, c innerhalb des Bereiches von 0,5-0,7 und d innerhalb des Bereiches von 10-100 liegt, und Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrößenverteilung von $0,5\text{-}10\mu\text{m}$ erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

Bevorzugte Beispiele für derartige Lösungsmittel sind organische aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Insbesondere werden Toluol, Petrolether verschiedener Siedefractionen oder Butylacetat eingesetzt.

Die Auftragung der erfindungsgemäßen Beschichtung kann in beliebiger für das Auftragen von flüssigen oder pastösen Stoffen auf Substrate geeigneter Weise z.B. durch Tauchen, Sprühen, Streichen, Gießen oder Walzen erfolgen. Nach dem Auftragen wird die Beschichtung vorzugsweise 15-60 Minuten bei Temperaturen von $10\text{-}100^\circ\text{C}$ an der Luft getrocknet und anschließend bei Temperaturen von $700\text{-}1400^\circ\text{C}$, vorzugsweise $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ unter inerter Atmosphäre, beispielsweise erzeugt durch Spülen mit Inertgasen wie Argon oder Stickstoff, oder im Vakuum umgesetzt.

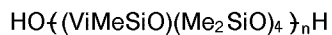
Die erfindungsgemäßen Schutzüberzüge finden insbesondere Verwendung zur Erzeugung thermisch und chemisch beständiger Oberflächenbeschichtungen auf Metallen, Keramik, GlasKeramik, Faserwerkstoffen und Kohlenstoff. Besonders wichtig ist der Oxidationsschutz von CFC (Carbon Fiber Reinforced Carbon), die Oberflächenversiegelung

von poröser Keramik oder Faserwerkstoffen und der Korrosionsschutz von Metallen.

Beispiel 1

Herstellung des Copolymeren

Ein Gemisch aus 120g (0,57 mol) 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetramethoxydisilan, 180g (0,98 mol) 1,1,2-Trimethyl-1,2,2-trimethoxydisilan, 8,1g (2,7 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Disilane) Dimethylmethoxysilan und 12g Vinylsiloxan der Formel



mit einem mittleren Molekulargewicht von 125000 g/mol erwärmte sich nach Zugabe von 1,2g (0,4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Disilane) Natriummethylat rasch von 25 °C auf 90 °C. Dann wurde das Gemisch auf 200 °C erwärmt, wobei 223g eines Gemisches aus Dimethyldimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan abdestillierten. Es wurden 98g Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde in 86g Toluol gelöst und die so erhaltene Lösung bei 250 °C und 5 hPa (5 mbar) zur Entfernung des Lösungsmittels und der Oligomeren durch einen Dünnschichtverdampfer gegeben. Es wurden 72g eines Copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 1800g/mol erhalten.

Beispiel 2

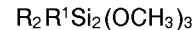
Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid auf CFC (Carbon Fiber Reinforced Carbon)

14,9g einer 50-%igen Lösung des Copolymeren aus Beispiel 1 in Toluol, 2,7g 52-%iger Vinylwasserglasharzlösung in Toluol, 4,0g Toluol und 17,1g Siliciumcarbidpulver wurden intensiv gerührt. Dieses Gemisch eignet sich zum Pinselauftrag. Ein Teststäbchen aus CFC mit den Maßen 100x10x5mm wurde mit dieser Zusammensetzung bestrichen. Nach 30min wurde die Beschichtung klebfrei. Das Stäbchen wurde im Röhrenofen unter Argonspülung auf 1000 °C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung hatte sich auf dem Stäbchen eine gleichmäßige, rißfreie Siliciumcarbidschicht gebildet. Das Teststäbchen zeigte nach 4 Stunden bei 1000 °C an Luft keinen Gewichtsverlust.

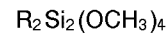
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid mit einer Dicke von 5-2000 µm, dadurch gekennzeichnet,

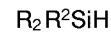
daß ein Copolymer, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen und R¹ gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel



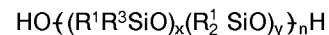
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R² die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

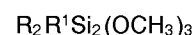


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, und einer Verbindung der Formel

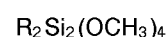


worin R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R³ gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, auf das zu schützende Substrat aufgebracht wird und unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum bei Temperaturen im Bereich von 700-1400 °C umgesetzt wird.

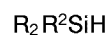
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Copolymer, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen und R¹ gleiche oder verschiedene, einwertige Alkylgruppen bedeutet, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Verbindung der Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
mit mindestens einer Verbindung der Formel



5

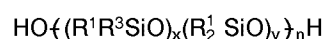
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

10

MOR

worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, und einer Verbindung der Formel

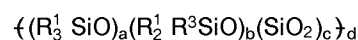
15



20

worin R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R^3 gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt,
eine Verbindung der Formel

25



30

worin R^1 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben, a innerhalb des Bereiches von 0,3-0,4, b innerhalb des Bereiches von 0,01-0,1, c innerhalb des Bereiches von 0,5-0,7 und d innerhalb des Bereiches von 10-100 liegt, und Siliciumcarbid mit einer mittleren Korngrößenverteilung von 0,5-10 μm zuge-
setzt, dieses Gemisch auf das zu schützende Substrat aufgebracht und unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum bei Temperaturen im Bereich von 700-1400 °C umgesetzt wird.

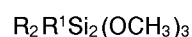
35

40

Claims

1. Process for the production of a 5-2000 μm thick protective coating based on silicon carbide characterised in that a copolymer obtainable by reacting at least one disilane of the formula

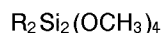
45



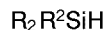
50

in which R denotes identical or different monovalent alkyl, alkenyl or aryl groups and R^1 denotes identical or different monovalent alkyl groups, if appropriate mixed with a compound of the formula

55



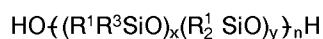
in which R has the meaning given above for this radical, with at least one compound of the formula



in which R has the meaning given above for this radical and R^2 denotes the methoxy group or has the same meaning as R, in the presence of at least one compound of the formula

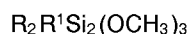
MOR

in which R has the meaning given above for this radical and M denotes an alkali metal, and a compound of the formula

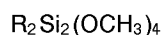


in which R^1 has the meaning given above for this radical, R^3 denotes identical or different alkenyl groups, x lies within the range from 0.5 to 1.5, y lies within the range from 3 to 5 and n lies within the range from 500 to 2,000 is applied to the substrate to be protected and reacted under an inert atmosphere or in vacuo at temperatures in the range from 700 to 1,400 °C.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the copolymer obtainable by reacting at least one disilane of the formula



in which R denotes identical or different monovalent alkyl, alkenyl or aryl groups and R^1 denotes identical or different monovalent alkyl groups, if appropriate mixed with a compound of the formula



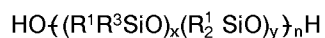
in which R has the meaning given above for this radical, with at least one compound of the formula



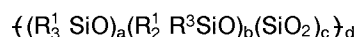
in which R has the meaning given above for this radical and R^2 denotes the methoxy group or has the same meaning as R, in the presence of at least one compound of the formula

MOR

in which R has the meaning given above for this radical and M denotes an alkali metal, and a compound of the formula



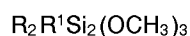
in which R¹ has the meaning given above for this radical, R³ denotes identical or different alkenyl groups, x lies within the range from 0.5 to 1.5, y lies within the range from 3 to 5 and n lies within the range from 500 to 2,000, a compound of the formula



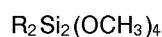
in which R¹ and R³ have the meaning given above for this radical, a lies within the range from 0.3 to 0.4, b lies within the range from 0.01 to 0.1, c lies within the range from 0.5 to 0.7, and d lies within the range from 10 to 100, and silicon carbide having a mean particle size distribution of 0.5-10 μm, is added, this mixture is applied to the substrate to be protected and reacted under an inert atmosphere or in vacuo at temperatures in the range from 700 to 1,400 °C.

Revendications

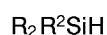
1. Procédé de formation d'un revêtement protecteur à base de carbure de silicium, d'une épaisseur de 5 à 2000 μm, procédé caractérisé en ce que l'on applique sur le substrat à protéger un copolymère pouvant être obtenu par réaction d'un ou de plusieurs disilanes de formule



R représentant des alkyles, alcényles ou aryales monovalents identiques ou différents et R¹ des alkyles monovalents identiques ou différents, éventuellement mélangés avec un composé de formule



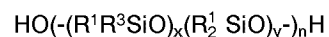
R ayant la même signification que ci-dessus, avec un ou plusieurs composés de formule



R ayant également la même signification que ci-dessus et R² étant un groupe méthoxy ou ayant la même signification que R, en présence d'un ou de plusieurs composés de formule

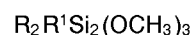
MOR

R ayant également la signification précédente et M désignant un métal alcalin, et d'un composé de formule

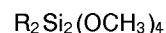


R¹ ayant la signification indiquée ci-dessus, R³ représentant des alcényles identiques ou différents, x étant un nombre de 0,5 à 1,5, y un nombre de 3 à 5 et n un nombre de 500 à 2000, puis on fait réagir à des températures de 700 à 1400 °C dans une atmosphère inerte ou sous vide.

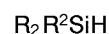
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute au copolymère obtenu par réaction d'un ou de plusieurs disilanes de formule



R représentant des alkyles, alcényles ou aryales monovalents identiques ou différents et R¹ des alkyles monovalents identiques ou différents, éventuellement mélangés avec un composé de formule



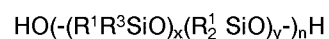
R ayant la même signification que ci-dessus, avec un ou plusieurs composés de formule



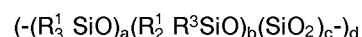
R ayant également la même signification que ci-dessus et R² étant un groupe méthoxy ou étant identique à R, en présence d'un ou de plusieurs composés de formule

MOR

R ayant également la signification précédente et M désignant un métal alcalin, et d'un composé de formule



R¹ ayant la même signification que ci-dessus, R³ représentant des alcényles identiques ou différents, x étant un nombre de 0,5 à 1,5, y un nombre de 3 à 5 et n un nombre de 500 à 2000, un composé de formule



dans laquelle R¹ et R³ ont les significations

précédemment indiquées, a est un nombre de 0,3 à 0,4, b un nombre de 0,01 à 0,1, c un nombre de 0,5 à 0,7 et d un nombre de 10 à 100, ainsi que du carbure de silicium en grains d'une dimension moyenne de 0,5 à 10 μm , on applique ce mélange sur le substrat à protéger et on fait réagir à des températures de 700 à 1400 °C dans une atmosphère inerte ou sous vide.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55