



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 857 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 G 77/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

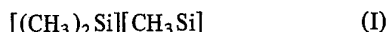
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	4792/81	㉚ Inhaber:	Dow Corning Corporation, Midland/MI (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	22.07.1981		
㉓ Priorität(en):	23.07.1980 US 171552	㉛ Erfinder:	Baney, Ronald Howard, Midland/MI (US)
㉔ Patent erteilt:	15.04.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1985	㉜ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

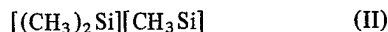
⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Polysilanes.**

⑤⑦ Ein Polysilan mit der durchschnittlichen Formel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{Einheiten}$ und 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si}\equiv\text{Einheiten}$ vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, so dass das Polysilan von 0,3-2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält, wird erhalten, indem die folgenden Reaktions-schritte ausgeführt werden:

(A) Reduzieren eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Formel II



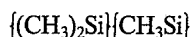
worin von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{Einheiten}$ und 40 bis 100 Mol-% $\text{CH}_3\text{Si}\equiv\text{Einheiten}$ vorhanden sind, und worin die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, so dass 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 wenigstens einer stöchiometrischen Menge, basierend auf der Menge an vorhandenem Halogen, eines Reduktionsmittels unter wasserfreien Bedingungen bei einer Temperatur von 0-120°C während einer Zeitspanne von 4 bis 66 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

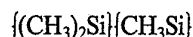
PATENTANSPRUCH

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 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Reaktionsschritte ausgeführt werden:

(A) Reduzieren eines Polysilanes mit der durchschnittlichen Formel II



worin von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und worin die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, sodass 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 wenigstens einer stöchiometrischen Menge, basierend auf der Menge an vorhandenem Halogen, eines Reduktionsmittels unter wasserfreien Bedingungen bei einer Temperatur von 0–120 °C während einer Zeitspanne von 4 bis 66 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

Das Konzept der Herstellung von Silizium-Carbidkeramischen Materialien oder gefüllten 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

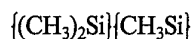
enthält, pyrolysiert werden kann, um ein keramisches Material zu ergeben.

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 auf Methylchlorosilanen, aber es wird kein Hinweis auf die Ausbeuten an keramischem Material gemacht, welches hergestellt worden ist mittels der Zersetzung des Disilanes. 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.

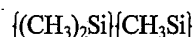
Es ist jetzt gefunden worden, dass hohe Ausbeuten an Silizium-Carbid-keramischen Materialien und gefüllten Keramikgegenständen erhalten werden können mittels den hierin erwähnten Verfahren und den neuen Materialien, hergestellt gemäss der vorliegenden Erfindung.

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 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält, ist dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Reaktionsschritte ausgeführt werden:

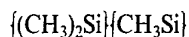
(A) Reduzieren eines Polyhalogensilanes mit der durchschnittlichen Formel II



worin von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und worin die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder an ein anderes Siliziumatom, an ein Chloratom oder an ein Bromatom gebunden sind, sodass 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 wenigstens einer stöchiometrischen Menge, basierend auf der Menge an vorhandenem Halogen, eines Reduktionsmittels unter wasserfreien Bedingungen bei einer Temperatur von 0–120 °C während einer Zeitspanne von 4 bis 66 Stunden in einem Lösungsmittel, und

(B) anschliessendes Gewinnen des Polysilanes der Formel I.

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



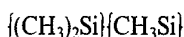
besteht, wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält.

Bevorzugt werden Polysilane, welche 70 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten haben. Ebenso bevorzugt sind Polysilane, welche von 0,35 bis 0,45 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht des Silizium-Wasserstoff enthaltenden Silanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthalten.

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 beschrieben.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung von Silizium-Carbid-keramischen Materialien 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 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält, in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum auf eine erhöhte Temperatur im Bereich von 700–1600 °C erhitzt, bis das Polysilan in Silizium-Carbid übergeführt ist.

Die hierin beschriebene Erfindung stellt eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar. So 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 –H-Resten die Hydrolyse bis zu einem gewissen Ausmass 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 Wasserstoff, und das resultierende Produkt ergibt bei der Pyrolyse Silizium-Carbid-keramische Materialien.

Die Methylpolysilan-Ausgangsmaterialien der Formel (II) 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 Polysilans, an hydrolysierbarem Brom bestehen. Diese Materialien werden beispielsweise erhalten mittels der Behandlung der Halogensilanmonomeren oder durch die Behandlung des direkten Verfahrensrückstandes von der direkten Synthese der Organochlorsilane. Die direkte Synthese der Organochlorsilane umfasst das Passieren des Dampfes eines organischen Chlorides über erwärmtes Silizium und einen Katalysator. Das oben erwähnte Disilan wird in grossen Mengen im Rückstand gefunden (siehe Eaborn, «Organosilicon Compounds», Butterworths Scientific Publications, 1960, Seite 1).

Die Ausgangsmaterialien werden anschliessend einer Behandlung mit einem Reduktionsmittel, wie etwa Lithium-aluminium-hydrid, unter wasserfreien Bedingungen ausgesetzt, um das Polysilan der Formel I zu erhalten.

Eine geeignete Variante des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass das Reduktionsmittel (als eine Aufschlämmung in einem trockenen Lösungsmittel) in einem Reaktionsgefäss vorgelegt wird, welches mit einem inerten Gas gespült wird. Das Methylhalogenpolysilan in einem Lösungsmittel wird anschliessend als Lösung zum aufgeschlämmten Reduktionsmittel während einer Zeitspanne hinzugegotropft, so dass jegliche exotherme Reaktion kontrolliert werden kann. Nach der Hinzugabe kann das Gemisch rückflussiert werden, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, oder das Gemisch kann bei Raumtemperatur während mehreren Stunden gerührt werden. Jeglicher Überschuss an Reduktionsmittel kann durch die Hinzugabe von Wasser und wässriger NaOH zerstört werden. Das Gemisch kann filtriert werden, falls dies notwendig ist, und es wird vorzugsweise unter Verwendung von festem MgSO_4 getrocknet und anschliessend filtriert. Die resultierenden Polymere sind gelbliche Flüssigkeiten oder cremefarbige Festkörper, abhängig vom Ausgangspolymer der Formel (II).

Diese Materialien können anschliessend geformt (falls gewünscht), mit keramikartigen Füllmaterialien versetzt (falls gewünscht) und auf Temperaturen von 700 °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 Vorteil dieses Polymers besteht aus seiner Fähigkeit, vor der Pyrolyse geformt und verformt zu werden, so dass man z. B. Fäden aus dem Polymer ziehen kann und die Fäden können pyrolysiert werden und ergeben so Silizium-Carbid-Fäden. Ein zweiter Vorteil besteht in der Leichtigkeit der Handhabung, bedingt durch die Abwesenheit von korrodierenden Hydrohalogeniden.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung eines Silizium-Carbid-enthaltenden keramischen Gegenstandes kann dadurch gekennzeichnet sein, dass man

(A) einen Gegenstand mit der gewünschten Form aus einem Polysilan mit der durchschnittlichen Formel I



wobei in diesem Polysilan von 0 bis 60 Mol-% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ = Einheiten und 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält, formt, und

(B) den gemäss (A) geformten Gegenstand in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 700–1600 °C erhitzt, bis das Polysilan

in einen Silizium-Carbid-enthaltenden keramischen Gegenstand übergeführt ist.

So können Silizium-Carbid-enthaltende keramische Gegenständen, welche aus dem erfindungsgemäss hergestellten Polysilan und keramischen Füllmaterialien geformt werden erhalten werden. Die keramischen Gegenständen können irgend eine körperliche Form haben, z.B. Schäume, Fasern, Fäden, feste Blöcke und ähnliches. Diese Keramikgegenstände können als Überzüge über weitere Materialien verwendet werden, wie etwa Metallglas, Legierungen und andere Keramikgegenstände, dank der Tatsache, dass die erfindungsgemäss hergestellten Polysilane, welche keramische Füllmaterialien enthalten, eine niedrige Viskosität aufweisen und daher leicht auf verschiedene Oberflächen angewendet werden können.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung eines gefüllten Silizium-Carbid-enthaltenden 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 40 bis 100 Mol-% CH_2Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält;

(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 700–1600 °C erwärmt, bis das Polysilan in einen Silizium-Carbid-enthaltenden keramischen Gegenstand übergeführt ist.

So können Gegenstände hergestellt werden, welche mit den Silizium-Carbid-keramischen Materialien überzogen sind, welche anschliessend pyrolysiert werden können, 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 40 bis 100 Mol-% CH_3Si = Einheiten vorhanden sind, und wobei die übrigbleibenden Bindungen am Silizium entweder mit einem anderen Siliziumatom oder einem Wasserstoffatom verbunden sind, sodass das Polysilan von 0,3–2,1 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Polysilanes, an zum Silizium gebundenem Wasserstoff enthält,

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

(C) das Substrat in einer inerten Atmosphäre oder in einem Vakuum bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 700–1600 °C erhitzt, bis der Überzug in ein Silizium-Carbid-enthaltendes Keramikmaterial übergeführt ist, wobei ein Silizium-Carbid-enthaltender keramisch überzogener Gegenstand erhalten wird.

zium-Carbid-enthaltender keramisch überzogener Gegenstand erhalten wird.

Irgend ein Reduktionsmittel, welches ein Hydrid enthält, kann in dieser Erfindung verwendet werden, solange es wirksam ist bei der Entfernung von im wesentlichen allen hydrolysierbaren Halogeniden aus dem Ausgangsmaterial der Formel II. Um sicherzustellen, dass alles Halogenid entfernt wird, wird im allgemeinen ein Überschuss des Reduktionsmittels verwendet. Bevorzugte Reduktionsmittel sind Lithiumaluminiumhydrid, NaH oder NaBH_4 . Speziell bevorzugt ist Lithium-aluminiumhydrid. Das Reduktionsmittel wird im allgemeinen als eine Lösungsmittel-Aufschlämmung verwendet. Jedes Lösungsmittel, welches die Bildung einer Aufschlämmung ermöglicht und keinen Niederschlag aus dem Lösungsmittel bei der Hinzugabe des Polymeren verursacht, wird genügen, um das Reduktionsmittel aufzuschlämmen. Solche verwendbaren Lösungsmittel sind jene, welche weiter unten angegeben werden. Bevorzugt ist ein Ether, wie etwa trockener Diethylether.

Lösungsmittel für die Methylpolysilan-Ausgangsmaterialien können irgendwelche Lösungsmittel sein, in welchen das Polysilan und das Reduktionsmittel löslich sind. Solche Lösungsmittel können daher jene Lösungsmittel sein, welche nicht reaktiv sind sowohl mit dem Polysilan als auch mit dem Reduktionsmittel, und welche leicht zu entfernen sind. Solche Lösungsmittel sind Xylol, Toluol, Benzol, Tetrahydrofuran, Ether, wie etwa Diethylether, und ähnliches, und sind daher hierin verwendbar. Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol und Diethylether. Im allgemeinen ist die Reihenfolge der Hinzugabe der Materialien nicht wesentlich, doch ist gefunden worden, dass die Hinzugabe des Methylchloropolysilans als Lösung in einem Lösungsmittel zum Reduktionsmittel in einer Lösungsmittel-Aufschlämmung unter Rühren und in einer inerten Atmosphäre die beste Art der Hinzugabe ist.

Die Reaktion wird bei Temperaturen von 0 °C bis 120 °C durchgeführt, doch wird die Reaktion vorzugsweise bei einer Temperatur von 25 °C ± 10 °C durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Nach der beendeten Hinzugabe des Methylhalogenpolysilan-Ausgangsmaterials kann das Reaktionsgemisch während einer Zeitspanne auf erhöhte Temperaturen bis zu 120 °C erwärmt werden, um sicherzustellen, dass im wesentlichen alles Polysilan reduziert wird. Es genügen 4–66 Stunden, um die Reaktion zu vervollständigen, 10–35 Stunden sind bevorzugt.

Überschüssiges Reduktionsmittel muss zerstört werden, bevor das weitere Aufarbeiten des neuen Polymeren der Formel I ausgeführt wird. Dies kann bewerkstelligt werden mittels herkömmlichen und gut bekannten Mitteln, wie etwa mit der Verwendung von wässriger NaOH im Falle von Lithiumaluminiumhydrid.

Das Reaktionsgemisch wird gewöhnlich anschliessend mittels herkömmlichen Mitteln filtriert.

Die resultierenden Filtrate sind farblose Flüssigkeiten, und wenn die Lösungsmittel entfernt sind, sind sie im allgemeinen gelbliche Flüssigkeiten oder cremefarbige Festkörper, abhängig vom Molekulargewicht des Ausgangspolymeren.

In einigen Fällen sind die getrockneten Materialien von pyrophorer Natur.

Die resultierenden Materialien werden anschliessend meist in Formen geformt, wie etwa mittels Schmelzspinnen, 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, Siliziumnitrid, Oxide, Kieselerde, Glas, Aluminium und Silicate verwendet werden als Füllmaterialien in den erfindungsgemäss-

sen 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.

«In Formen formen» bedeutet hier irgendeine Art, mit welcher eine Form geformt und gehalten werden kann, wie etwa Verformen, Spinnen, Überziehen und Ziehen.

Gewöhnlich werden die erfindungsgemäss hergestellten Materialien, gefüllt oder ungefüllt, auf Temperaturen von 700 °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-keramische Materialien überzuführen. Demgemäss genügt normalerweise eine Erwärmung der Polysilane auf Temperaturen von 700–1600 °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

750 g Methylchloridsilan mit einem Siedepunkt von 150 °C–154 °C wurden mit 8,5 g $(C_4H_9)_4PCl$ in einem Reaktionsgefäss unter Argon und unter Rühren behandelt. Unter Verwendung eines Heizmantels wurde das Reaktionsgefäss auf eine Temperatur von 100 °C erwärmt, wobei eine Destillation einsetzte. Die Temperatur wurde allmählich während mehreren Stunden auf 150 °C angehoben und anschliessend auf 285 °C während einer Zeitspanne von 1–1½ Stunden, wobei der Temperaturzuwachs jeweils 25 °C betrug. Das resultierende Polymer, welches 91 Mol-% CH_3Si Einheiten und 9 Mol-% $(CH_3)_2Si$ Einheiten und einen etwa 15 Gew.-%igen Chlorgehalt hatte, war ein hell-gelbes glasiges Material mit einer geringen Menge an flüssigem Polymer, welche seine Oberfläche benetzte. 638,6 g an Destillat wurden gewonnen, unter Zurücklassung von 111,5 g an Polymer.

Dieses Polymer wurde in 300 ml trockenem Toluol gelöst und anschliessend tropfenweise zu einer Aufschlammung von 20 g $LiAlH_4$ in 400 ml absolutem Ether während etwa 15 Minuten hinzugegeben (0,47 Mol von Cl und 0,53 Mol von $LiAlH_4$). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ethylacetat (186 g) wurde vorsichtig zur gerührten Aufschlammung hinzugegeben, um das übriggebliebene Lithium-aluminium-hydrid zu zerstören. Die Aufschlammung wurde anschliessend während ½ Stunde gerührt. Das Material wurde unter Vakuum filtriert. Das Filtrat wurde unter Rühren und unter leichter Erwärmung eingeengt, um einen cremiggefärbten Festkörper zu ergeben, welcher sich entzündete, wenn er der Luft ausgesetzt wurde. Das Material wurde erneut mit trockenem Toluol verdünnt, um eine Lösung mit 50 Gew.-% an Festkörpern zu ergeben, und unter trockenem Stickstoff gelagert. Das Polymer enthielt 0,4 Gew.-% an Wasserstoff als SiH und hatte 91 Mol-% CH_3Si Einheiten und 9 Mol-% $(CH_3)_2Si$ Einheiten.

Beispiel 2

Ein 500 ml Rundkolben wurde mit einem mechanischen Rührwerk, einem Heizmantel und Hinzugabetrichter ausgerüstet, und nach dem Spülen mit Argon wurden 5,13 g Lithium-aluminium-hydrid in 150 ml trockenem Ether hineingegeben. 20 g Polymer, hergestellt wie in obigem Beispiel 1 beschrieben, mit der Ausnahme, dass die Destillation nach der Hinzugabe des $(C_4H_9)_4PCl$ Katalysators bei einer Temperatur von 150 °C beendet wurde, enthaltend 38,44 Gew.-% an hydrolysierbarem Chlor, wurden in 125 ml trockenem Ether gelöst und in den Hinzugabetrichter gegeben. Die Polymerlösung wurde in die Aufschlammung des im Überschuss vorhandenen Lithiumaluminium-hydrides während mehreren Stunden hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 Tagen gerührt. Langsam wurden 5 ml Wasser, gefolgt von 5 ml 15%-iger wässriger NaOH und gefolgt von weiteren 15–20 ml Wasser hineingetropt. Das Gemisch wurde während mehreren Stunden gerührt, filtriert, unter Verwendung von Na_2SO_4 getrocknet und erneut filtriert, um eine klare farblose Etherlösung zu ergeben. Der prozentuale Gehalt an rückständigem Chlor betrug 1,6%. Das IR zeigte SiH , $SiCH_3$ und eine geringe Menge an $Si-O-Si$.

Beispiel 3

Ein anderes Material wurde hergestellt, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, mit der Ausnahme, dass die Destillation nach der Hinzugabe des $(C_4H_9)_4PCl$ Katalysators bei einer Temperatur von 250 °C beendet wurde. Unter Verwendung einer ähnlichen Apparatur wie in den obigen Beispielen wurden 31 g dieses Polymeren mit Lithium-aluminium-hydrid (5 g) während einer Zeitspanne von 30 Minuten reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend über Nacht (ungefähr 16 Stunden) bei Raumtemperatur gerührt. Der Überschuss an $LiAlH_4$ wurde mit Wasser und NaOH zerstört, und das Material wurde filtriert, unter Verwendung von Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt, um ein sehr schwach-gelbes Öl zu ergeben. Der prozentuale Cl-Gehalt betrug 0,68%.

Beispiel 4

5 g $LiAlH_4$ wurden in einen 500 ml Rundkolben gegeben, welcher wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben ausgerüstet war. Das System wurde mit N_2 geflutet und 20 g Chlor-enthaltendes Polymer, ähnlich jenem von Beispiel 3, wurden in 100 ml trockenem Toluol gelöst. Geringe Mengen an unlöslichen Hydrolyseprodukten wurden abgetrennt. Die Lösung wurde in einem Hinzugabetrichter dekandiert und anschliessend zum $LiAlH_4$ während einer Zeitspanne von 20 Minuten hinzugegeben. Die Aufschlammung wurde über Nacht gerührt und wurde anschliessend mit Wasser und NaOH behandelt, um das $LiAlH_4$ zu zerstören. Die Reaktionsmasse wurde 1–2 Stunden gerührt, filtriert und unter Verwendung von Na_2SO_4 getrocknet, erneut filtriert und zur Trockne eingeengt, um einen weisslich schwach-gelben Festkörper zu ergeben. % Kohlenstoff = $24,75 \pm 0,23$ und %H = $6,02 \pm 0,1$. 0,379% Cl (Rückstand). 0,9889 g dieses Materials wurden unter Argon in einem Graphitschmelztiegel auf eine Temperatur von 1200 °C erhitzt, um 0,6267 g eines festen Materials zu ergeben, welches im wesentlichen beta-Silizium-Carbid war.

Beispiel 5

Ein weiteres Material wurde hergestellt, wie es im Beispiel 1 beschrieben ist, mit der Ausnahme, dass die Destillation nach der Hinzugabe des $(C_4H_9)_4PCl$ Katalysators bei einer Temperatur von 275 °C beendet wurde. 199 g dieses Polymeren wurden in trockenem Toluol gelöst, um eine Lösung zu ergeben, welche 50% an Festkörpern hatte. 10 g $LiAlH_4$ wurden unter Verwendung von 100 ml Diethylether hinzugege-

ben. Die Auschlammung erwärmte sich leicht, und sie wurde während etwa 35 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und das Reaktionsmittel wurde unter Verwendung von Wasser und wässriger 15%-iger NaOH zerstört, und das Material wurde filtriert und zur Trockne eingeengt, um 135,0 g eines weisslichen löslichen Polymeren zu ergeben (78% Ausbeute). Dieses Polymer enthielt 0,45 Gew.-% Wasserstoff als SiH.

Beispiel 6

Dieses Material wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Destillation nach der Hinzugabe von $(C_4H_9)_4PCl$ bei einer Temperatur von 250 °C beendet wurde.

67,4 g des obigen Polymeren wurden in trockenem Toluol gelöst, um eine Lösung mit 50% Festkörper zu ergeben, und wurden zu 11 g $LiAlH_4$ in trockenem Ether (250 ml) unter einer Argonschutzschicht hinzugegeben. Die Hinzugabe nahm 1 Stunde in Anspruch und ein leichtes Rückfließen wurde beobachtet. Die Reaktionsmasse wurde anschliessend über Nacht (etwa 16 Stunden) bei Raumtemperatur gerührt. Das $LiAlH_4$ wurde unter Verwendung von Wasser und wässriger NaOH zerstört. Nach der Hinzugabe von 250 ml Diethylether zum neuen viskosen gräulich gefärbten Material wurde über Nacht (etwa 16 Stunden) gerührt. Das Material wurde filtriert und wie weiter oben beschrieben getrocknet, nur dass $MgSO_4$ verwendet wurde, und erneut filtriert und anschliessend zur Trockne eingeengt. Der Chlorgehalt betrug null. %SiH = 0,45 Gew.-%.

Beispiel 7

Das Material aus Beispiel 6 wurde einem kontrollierten Heizzyklus während der Pyrolyse ausgesetzt, um die verbesserten Ausbeuten an Silizium-Carbid gemäss der vorliegenden Erfindung zu zeigen.

Die thermogravimetrische Analyse wurde auf einem Netzsch STA 429 thermogravimetrischen Analysator (Netzsch Instruments, Selb, West Deutschland) durchgeführt. Die Analyse wurde mit einer 49,3 mg schweren Probe mit einer Argonflussgeschwindigkeit von 0,2 und einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5 °C/Min. durchgeführt. Es wurde eine 78,6%-ige Ausbeute bis zu einer Temperatur von 1555 °C erhalten.

Im Vergleich dazu berichten Yajima et al. von einer Ausbeute von etwa 60% an Silizium-Carbid aus ihren Polycarbosilan Polymeren bei Temperaturen bis zu 1300 °C (Nature, vol. 261, No. 5562, Seiten 683–685 (1976)).

Beispiel 8

Das Material aus Beispiel 4 wurde auch einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) auf einem Netzsch thermogravi-

6

metrischen Analysator ausgesetzt, um die prozentuale Ausbeute an Silizium-Carbid zu bestimmen. Das Trägergas war Argon, die Heizgeschwindigkeit betrug 2 °C/Min. und die Probe hatte ein Gewicht von 45,4 mg.

Temperatur °C.	Gewichtsverlust %
25–250	2,2
250–358	0,7
358–442	1,3
442–767	4,3
767–1086	1,5
1086–1558	0,4

Der totale Gewichtsverlust betrug 10,4% bis zu einer Temperatur von 1558 °C. Dies entspricht einer Ausbeute von 89,6% an Silizium-Carbid. Die Röntgenstrahlanalyse zeigte, dass das Material eine durchschnittliche Teilchengrösse von 60 Å hatte mit einigen kleineren Mengen an Silizium-Carbid im 160 Å-Bereich.

Beispiel 9

Ein Material wurde hergestellt, wie es im wesentlichen im Beispiel 1 beschrieben ist, unter Verwendung von 559,5 g an direktem Verfahrensrückstand und 5,6 g an Tetrabutylphosphonium-chlorid. Die Materialien wurden auf eine Temperatur von 100 °C während 1/2 Stunde und anschliessend auf eine Temperatur von 250 °C während 1 Stunde erwärmt. 470,3 g an Destillat wurden gewonnen. Der Chlorgehalt betrug 12,22%. Der typische direkte Verfahrensrückstand hatte etwa 52 Gew.-% Chlor in sich. Dieses Material wurde in 159 g trockenem Toluol gelöst, um eine Lösung mit 35,9% Festkörpern zu ergeben. Dieses Material wurde anschliessend zu Lithium-aluminium-hydrid (10,0 g) in 200 ml Diethylether unter einer Argonschutzschicht hinzugegeben und über Nacht gerührt. Danach wurden 10 g Wasser und 0,1 g 15%-ige NaOH und 0,3 g Wasser hinzugegeben. Das organische Material wurde dekantiert und mit $MgSO_4$ getrocknet, und das Material wurde unter Zuhilfenahme der Schwerkraft filtriert. Anschliessend wurde eingeengt, um ein Polysilan zu ergeben, welches 0,40 Gew.-% Wasserstoff als SiH enthielt. Dieses Material (24,96 g) wurde mit 100,09 g 1–5 Micron Alpha-Silizium-Carbid gefüllt durch Mischen unter Argon in einem Baker-Perkins Mixer, unter Verwendung einer geringen Menge an Toluol. Nach 1 1/2 Stunden wurde die Mischung entfernt und bei einer Temperatur von 50 °C–60 °C zur Trockne eingeengt. Dieser trockene Festkörper wurde auf eine Temperatur von 1200 °C erhitzt, und zwar mittels einer programmierten TGA, wie es im Beispiel 8 beschrieben ist, wonach ein Keramikmaterial in einer Ausbeute von 84,2% gebildet wurde.