



(10) **DE 10 2014 007 768 B4** 2025.07.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 007 768.3**
(22) Anmeldetag: **21.05.2014**
(43) Offenlegungstag: **26.11.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.07.2025**

(51) Int Cl.: **C01B 33/107** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Holl, Sven, Dr., 65558 Gückingen, DE

(74) Vertreter:
**Dinter Kreißig und Partner Rechts- und
Patentanwaltskanzlei mbB, 04109 Leipzig, DE**

(72) Erfinder:
Erfinder gleich Patentinhaber

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2011 004 058	A1
GB	712 279	A
US	2011 / 0 284 796	A1
WO	2011/ 067 415	A1

**Derwent-abstract zu JP 2010-111 544 A;
AN_WPI: 2010F40684 und englischsprachige
Maschinen-Übersetzung**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Mischungen chlorierter Silane mit erhöhten Anteilen von Si₄Cl₁₀ und/oder Si₅Cl₁₂**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Mischung von chlorierten Polysilanen mit einem erhöhten Anteil von Si₄Cl₁₀ und/oder Si₅Cl₁₂ aus Gemischen mit einer höheren Masse langkettiger chlorierter Polysilane, bei dem

a) zu einer Mischung mit mehr als 40% langkettiger chlorierter Polysilane, die mehr als sechs direkt oder indirekt miteinander verknüpfte Siliziumatome aufweisen,

b) in genau einem Chlorierungsschritt, elementares Chlor in einer Menge zugegeben wird, dass eine Gesamtzusammensetzung des ursprünglichen langkettigen Anteils erreicht wird, die 2,3 bis 2,7 Chloratomen pro Siliziumatom entspricht, und

c) eine Chlorierung bei einer Temperatur größer als 0°C und kleiner als 160°C und einem Druck größer als 200 hPa und kleiner als 2000 hPa erfolgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen chlorierter Silane mit erhöhten Anteilen von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ durch Zugabe von definierten Mengen an elementarem Chlor zu langkettigen chlorierten Polysilanen oder deren Mischungen unter geeigneten Bedingungen.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist beispielsweise nach R. Schwarz, U. Gregor, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1939, 241, 395-415 oder M. Schmeisser, P. Voss, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1964, 334, 50-56 bekannt, dass die thermische Zersetzung von langkettigen chlorierten Polysilanen unter geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen ein Gemisch aus kurzkettigen chlorierten Silanen liefert, das auch Decachlortetrasilan $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und Dodecachlorpentasilan $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ enthält. Diese Verbindungen lassen sich anschließend durch fraktionierende Destillation aus dem Gemisch abtrennen. Es werden Ausbeuten von 8,06% $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und 10,33% $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials erhalten.

[0003] Beispielsweise aus M. Schmeisser, P. Voss, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1964, 334, 50-56 ist weiterhin bekannt, dass nach Überleiten eines Gemisches von Chlorgas und Stickstoff im Verhältnis 1 : 1 für drei Tage bei Temperaturen von bis zu 60°C über ein Material der Zusammensetzung $[\text{SiCl}_2]_x$ ein Gemisch von Chlorsilanen destillativ abgetrennt werden kann, dass 8,17% $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und 4,30% $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials enthält.

[0004] Beispielsweise WO 2011/067415 A1 offenbart, dass durch die Chlorspaltung von langkettigen chlorierten Polysilanen Mischungen kinetisch stabiler kurzkettiger Chlorsilane erhalten werden können, die auch iso- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und neo- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ enthalten. Die Ausbeuten des Tetrasilans und des Pentasilans bezogen auf die eingesetzte Menge an langkettigen chlorierten Polychlorsilanen sind jedoch gering, da die weiteren Isomere der beiden Homologen kinetisch nicht hinreichend stabil sind. Daher sind sie, je nach Chlorierungsbedingungen und eingesetzter Mischung von chlorierten Polysilanen, in der erhaltenen Substanzmischung nicht mehr durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Es wird allerdings beobachtet, dass insbesondere auch Signale der Isomere n- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, n- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und iso- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ in der Reaktionsmischung nachweisbar sind, bevor die Mischung kinetisch stabiler kurzkettiger Chlorsilane erreicht ist. Diese Isomere scheinen gegen Spaltung mit Chlor etwas stabiler zu sein als ihre langkettigeren Homologen mit mehr als fünf Si-Atomen.

[0005] Das erfindungsgemäße Verfahren erfüllt die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen chlorierter Silane mit erhöhten Anteilen von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ im Vergleich zum Stand der Technik zur Verfügung zu stellen.

[0006] Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass aus langkettigen chlorierten Polysilanen oder deren Mischungen durch Zugabe von elementarem Chlor in geeigneter Menge in Bezug auf die Masse der eingesetzten langkettigen chlorierten Polysilane und unter geeigneten Reaktionsbedingungen eine Mischung von chlorierten Silanen erzeugt wird, in der $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ -Isomere und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ -Isomere in erhöhten Anteilen in Bezug auf die eingesetzte Masse an langkettigen chlorierten Polysilanen enthalten sind.

[0007] Die Menge an elementarem Chlor wird dabei so gewählt, dass einerseits durch die Spaltung von langkettigen chlorierten Polysilanen zwar bereits größere Mengen von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ - und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ -Isomeren erzeugt werden, andererseits jedoch die Spaltung der weniger gegen Chlor stabilen Isomere auf dem Weg zur Mischung kinetisch stabiler Chlorsilane noch nicht weit fortgeschritten ist.

[0008] Chlorierte Silane im Sinne der Erfindung sind Verbindungen der Zusammensetzung SiCl_oH_p (0 kleiner o kleiner oder gleich 4, 0 kleiner oder gleich p kleiner 4, 0,2 kleiner oder gleich o+p kleiner oder gleich 4). Dies umfasst sowohl eher molekulare Verbindungen mit 1 kleiner o+p kleiner oder gleich 4 als auch ausgedehnte und stark vernetzte Festkörperstrukturen mit 0,2 kleiner oder gleich o+p kleiner oder gleich 1.

[0009] Chlorierte Polysilane im Sinne der Erfindung sind chlorierte Silane mit mindestens zwei direkt miteinander verbundenen Si-Atomen im molekularen Aufbau.

[0010] Chlorsilane im Sinne der Erfindung sind Verbindungen des Typs $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}$ oder $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ (n größer oder gleich 1).

[0011] Mischungen chlorierter Polysilane im Sinne der Erfindung können auch Verbindungen des Typs $\text{SiCl}_x\text{H}_{4-x}$ (x = 1 - 4) enthalten.

[0012] Als langkettig im Sinne der Erfindung werden solche chlorierten Silane bezeichnet, die mehr als sechs direkt oder indirekt miteinander verknüpfte Siliciumatome aufweisen, ohne dass dabei ein anderes chemisches Element an der Verknüpfung beteiligt ist.

[0013] Als kurzkettig im Sinne der Erfindung werden solche chlorierten Silane bezeichnet, die zwei bis sechs direkt miteinander verknüpfte Siliciumatome aufweisen, ohne dass dabei ein anderes chemisches

Element an der Verknüpfung beteiligt ist oder die nur ein einziges Siliciumatom enthalten.

[0014] In einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu langkettigen chlorierten Polysilanen oder deren Mischungen so viel elementares Chlor zugegeben, dass eine Gesamtzusammensetzung des ursprünglich langkettigen Anteils erreicht wird, die 2,3 bis 2,7 Chlortomen pro Siliciumatom, bevorzugt 2,4 bis 2,6 Chlortomen pro Siliciumatom entspricht. Beispielsweise ausgehend von einer Mischung langkettiger chlorierter Polysilane mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{0,2}$ bedeutet dies eine Zugabe von 211,6% bis 252,0% an elementarem Chlor in Bezug auf die Ausgangsmasse an langkettigen chlorierten Polysilanen, bevorzugt 221,7% bis 241,9%. Beispielsweise ausgehend von einer Mischung langkettiger chlorierter Polysilane mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{1,0}$ bedeutet dies eine Zugabe von 72,5% bis 94,9% an elementarem Chlor in Bezug auf die Ausgangsmasse an langkettigen chlorierten Polysilanen, bevorzugt 78,1% bis 89,3%. Beispielsweise ausgehend von einer Mischung langkettiger chlorierter Polysilane mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,0}$ bedeutet dies eine Zugabe von 11,1% bis 25,1% an elementarem Chlor in Bezug auf die Ausgangsmasse an langkettigen chlorierten Polysilanen, bevorzugt 14,3% bis 21,5%. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält genau einen Chlorierungsschritt.

[0015] In einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mehrzahl von Chlorierungsschritten ausgeführt und nach jedem Chlorierungsschritt eine fraktionierende Destillation durchgeführt, in der $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ oder $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ teilweise oder vollständig aus dem jeweiligen Produktgemisch abgetrennt wird. Der jeweilige Destillationsrückstand wird einem weiteren Chlorierungsschritt unterzogen. Vorteil dieses Vorgehens ist es, dass die Konzentration von vergleichsweise leicht durch Chlor zu spaltenden Isomeren in den jeweiligen Reaktionsmischungen geringer bleibt als gegen Ende des Reaktionszeitraumes in einer Reaktionsmischung gemäß der ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Daher wird eine geringere Gesamtmenge dieser Isomere weiter abgebaut.

[0016] Die Reaktionsbedingungen aufeinanderfolgender Chlorierungsschritte können gleich sein. Die Reaktionsbedingungen aufeinanderfolgender Chlorierungsschritte können sich andererseits voneinander unterscheiden. Beispielsweise kann die Reaktionstemperatur eines Chlorierungsschrittes höher sein als für den vorangegangenen Chlorierungsschritt.

[0017] In der zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Masse an zugesetztem elementarem Chlor für den ersten Chlorierungsschritt zwischen 5% und 25% bezogen auf die eingesetzte Masse an langkettigen chlorierten Polysilanen, bevorzugt zwischen 8% und 18%, besonders bevorzugt zwischen 10% und 17%. Die Masse an zugesetztem elementarem Chlor beträgt für jeden weiteren Chlorierungsschritt zwischen 0,5% und 10% bezogen auf die im ersten Chlorierungsschritt eingesetzte Masse an langkettigen chlorierten Polysilanen, bevorzugt zwischen 1% und 5%.

[0018] Die Reihe der aufeinanderfolgenden Chlorierungsschritte wird beendet, wenn kein $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ oder $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus der abschließenden fraktionierenden Destillation mehr gewonnen werden kann oder wenn die zuletzt isolierte Menge der beiden Chlorsilane einen vorher definierten Grenzwert unterschreitet.

[0019] In jeder der beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das eingesetzte Material vor jedem Chlorierungsschritt mit geeigneten Substanzen verdünnt werden, die beispielsweise die Viskosität der zu chlorierenden Mischung herabsetzen. Beispiele für geeignete Verdünnungsmittel sind kurzkettige chlorierte Silane, insbesondere SiCl_4 oder Si_2Cl_6 , oder inerte organische Lösungsmittel oder Mischungen aus kurzkettigen chlorierten Silanen und/oder inerten organischen Lösungsmitteln. Weiterhin sind solche inerten organischen Lösungsmittel bevorzugt, die sich gut von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ trennen lassen, insbesondere durch fraktionierende Destillation.

[0020] Als inert werden solche Verbindungen bezeichnet, die unter den Reaktionsbedingungen nicht mit elementarem Chlor und/oder solchen chlorierten Silanen reagieren, die in der Reaktionsmischung enthalten sind.

[0021] Die destillative Aufarbeitung der aus einer Chlorierung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Mischung von chlorierten Silanen erfolgt bevorzugt bei Sumpftemperaturen von kleiner als 220°C, bevorzugter kleiner als 180°C, besonders bevorzugt kleiner als 165°C und bei Enddrücken von kleiner als 20 hPa, bevorzugt kleiner als 10 hPa, besonders bevorzugt kleiner als 5 hPa. Die Destillation kann dabei mit stufenweise oder kontinuierlich ansteigender Sumpftemperatur und/oder stufenweise oder kontinuierlich absinkendem Druckprofil durchgeführt werden. Die Destillation kann ebenso bei konstanter Sumpftemperatur und/oder konstantem Destillationsdruck durchgeführt werden.

[0022] Die Chlorierung einer Mischung von chlorierten Polysilanen oder einer Mischung von chlorierten

Silanen erfolgt bei einer Temperatur der Reaktionsmischung von größer als 0°C, bevorzugt größer als 15°C und kleiner als 160°C, bevorzugt kleiner als 130°C, besonders bevorzugt kleiner als 100°C und bei einem Druck von 200 hPa bis 2000 hPa, bevorzugt 700 hPa bis 1500 hPa, besonders bevorzugt 900 hPa bis 1300 hPa. Die Chlorierung kann dabei mit stufenweise oder kontinuierlich ansteigender Temperatur der Reaktionsmischung durchgeführt werden. Die Chlorierung kann ebenso bei konstanter Temperatur der Reaktionsmischung durchgeführt werden.

[0023] Für das erfindungsgemäße Verfahren sind makroskopisch flüssige langkettige chlorierte Polysilane oder deren Mischungen oder makroskopisch flüssige Mischungen von langkettigen chlorierten Polysilanen und Verdünnungsmitteln bevorzugt. Als makroskopisch flüssig im Sinne der Erfindung gelten solche Mischungen von Komponenten, für die eine nicht bewegte Mischung von Komponenten eine glatte, ununterbrochene und flüssig erscheinende Phasengrenze zum Gasraum zeigt.

[0024] Die makroskopisch flüssige Reaktionsmischung kann zur verbesserten Temperaturregelung und homogenen Reaktionsführung während der Chlorierung geführt oder in anderer Weise durchmischt werden.

[0025] Elementares Chlor kann der Reaktionsapparatur als flüssige Mischung zugeführt werden, die aus in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel gelöstem elementarem Chlor besteht. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind kurzkettige chlorierte Silane, insbesondere SiCl_4 oder Si_2Cl_6 , oder inerte organische Lösungsmittel oder Mischungen aus kurzkettigen chlorierten Silanen und/oder inerten organischen Lösungsmitteln. Weiterhin sind solche inerten organischen Lösungsmittel bevorzugt, die sich gut von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ trennen lassen, insbesondere durch fraktionierende Destillation.

[0026] Für die Zugabe von Chlor-Lösungen erfolgt die Bestimmung der Masse an jeweils zugegebenem elementarem Chlor über die Menge an zugegebener Chlor-Lösung unter Berücksichtigung der Chlorkonzentration in Masse Chlor pro Masse Chlor-Lösung oder in Masse Chlor pro Volumen Chlor-Lösung.

[0027] Elementares Chlor kann der Reaktionsapparatur während der Chlorierung in reiner Form oder verdünnt mit einem Inertgas zugeführt werden. Beispiele für ein Inertgas sind N_2 , Ar oder He oder deren Mischungen. Das Reaktionsgas kann direkt in die flüssige Reaktionsmischung eingeleitet werden, beispielsweise durch ein oder mehrere Gaseinleitrohre. Diese können mit Frittenkonstruktionen oder anderen Bauteilen mit einer Mehrzahl kleinerer Öffnungen versehen sein, um eine bessere Verteilung und

geringere Blasengröße des eingeleiteten Gases zu erreichen. Das Reaktionsgas kann auch durch eine oder mehrere Einleitöffnungen in den Gasraum geleitet werden, der an die flüssige Reaktionsmischung angrenzt.

[0028] Die Chlorierung kann ebenso in einer abwärts gerichteten Reaktionskolonne erfolgen, durch die eine Mischung von chlorierten Polysilanen nach unten fließt, während sie mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht wird. Die Reaktionskolonne kann zur Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche Füllkörper enthalten. Die Mischung von chlorierten Silanen kann auf der inneren Oberfläche der Reaktionskolonne durch bewegliche Bauteile verteilt und/oder durchmischt werden. Dabei können die beweglichen Bauteile in die Reaktionskolonne eingesetzt und/oder die Reaktionskolonne selbst in Rotation um ihre Längsachse versetzt sein. Diese Verfahrensweise kann bevorzugt für Mischungen chlorierter Polysilane eingesetzt werden, die unter Reaktionsbedingungen keine oder nur geringe Anteile an festen Bestandteilen enthalten, vorzugsweise weniger als 5% bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Mischung chlorierter Polysilane.

[0029] Die Chlorierung kann so durchgeführt werden, dass Reste von Reaktionsgas den Chlorierungsreaktor während der Chlorierung verlassen. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn das Reaktionsgas Anteile von Inertgas enthält.

[0030] Ein besserer Umsatz des verwendeten Chlorgases kann dadurch erreicht werden, dass unverdünntes Chlorgas in einer solchen Menge in eine abgasseitig geschlossene Reaktionsapparatur eingeleitet wird, dass der Druck in der Apparatur nicht oder nur langsam steigt. Eine Druckentlastung erfolgt dann nur, falls der Druck in der Apparatur einen vorher festgelegten Wert erreicht. Ein weiterer Vorteil der geschlossenen Apparatur ist die verbesserte Kontrolle der in die Reaktionsmischung eingebrachten Chlorgasmenge, da die Mengenbestimmung nicht durch ausgetragenes Chlorgas verfälscht wird.

[0031] Die Massebestimmung des eingeleiteten Chlorgases kann beispielsweise durch wiederholte Wägung einer Chlorgasflasche oder durch Aufsummieren eines Chlorgasdurchflusses durch einen Durchflussmesser oder Mass Flow Controller über die Durchflusszeit erfolgen.

[0032] Für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können unterschiedliche Mischungen von chlorierten Silanen. Bevorzugt sind dabei Mischungen, die zu mehr als 40% aus langkettigen Komponenten mit mehr als sechs direkt oder indirekt miteinander verbundenen Si-Atomen im molekularen Aufbau bestehen. Die Einzelkomponenten können fest oder flüssig oder ineinander löslich sein.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachfolgend anhand von nicht einschränkenden Vergleichs- und Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

[0034] Vergleichsbeispiel 1:

546,7 g einer durch plasmachemische Umsetzung von SiCl_4 mit H_2 gewonnenen Mischung von chlorierten Polysilanen mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,1}$ werden mit 297,4 g Si_2Cl_6 verdünnt und in einer abgasseitig geschlossenen Reaktionsapparatur innerhalb von 41 h bei Reaktionstemperaturen von 70-80°C und einem Druck zwischen 1000 hPa und 1300 hPa mit 180 g Cl_2 reagieren lassen (32,9% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen). 829,8 g Produktgemisch werden zunächst durch Kurzwegdestillation bis 140°C Badtemperatur bei 10^{-2} hPa grob aufgetrennt und die 727,5 g isolierte flüchtigen Bestandteile dann fraktionierend destilliert. Es werden insgesamt 716,1 g SiCl_4 , Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 abgetrennt. Es bleiben danach nur 11,4 g höher siedendes Material zurück (entsprechend einer Ausbeute von 2,58% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen), das nicht weiter aufgearbeitet wird.

[0035] Vergleichsbeispiel 2:

13,446 kg einer durch plasmachemische Umsetzung von SiCl_4 mit H_2 gewonnenen Mischung von chlorierten Polysilanen mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,1}$ werden mit 10,246 kg einer Mischung von Si_3Cl_8 und Si_2Cl_6 verdünnt und in einer abgasseitig geschlossenen Reaktionsapparatur bei 60°C bis 120°C und einem Druck zwischen 950 hPa und 1350 hPa mit insgesamt 3,3 kg Cl_2 (24,5% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen) reagieren lassen. Die Gesamtreaktionszeit beträgt 10 h. Durch fraktionierende Destillation werden 682,9 g hauptsächlich $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ enthaltende Fraktion mit geringen Resten von Si_3Cl_8 isoliert. Die $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ -Ausbeute liegt damit bei etwa 5,1% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen.

[0036] Ausführungsbeispiel 1:

558,4 g einer durch plasmachemische Umsetzung von SiCl_4 mit H_2 gewonnenen Mischung von chlorierten Polysilanen mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,1}$ werden mit 303,8 g Si_2Cl_6 verdünnt und in einer abgasseitig geschlossenen Reaktionsapparatur innerhalb von 19 h bei Reaktionstemperaturen von 40-50°C und einem Druck zwischen 1000 hPa und 1300 hPa mit 110 g Cl_2 reagieren

lassen (19,7% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen). 932,5 g Produktgemisch werden zunächst durch Kurzwegdestillation bis 160°C Badtemperatur und 10^{-2} hPa Druck aufgetrennt und die flüchtigen Bestandteile dann fraktionierend destilliert. Es werden 71,6 g einer hauptsächlich aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ bestehende Fraktion mit geringen Resten von Si_3Cl_8 erhalten. Dies entspricht etwa 12,8% Ausbeute bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen.

[0037] Ausführungsbeispiel 2:

Insgesamt 81,422 kg einer durch plasmachemische Umsetzung von SiCl_4 mit H_2 gewonnenen Mischung von chlorierten Polysilanen mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,1}$ werden mit insgesamt 38,330 kg Si_2Cl_6 verdünnt und in mehreren Portionen bei Reaktionstemperaturen von 40-65°C und Drücken von 950-1350 hPa in abgasseitig geschlossenen Apparaturen mit insgesamt 16,3 kg Chlorgas (20,02% bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen) reagieren lassen. Die fraktionierende Destillation der Produktmischungen ergibt 6,275 kg hauptsächlich aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ bestehende Fraktion mit geringen Resten von Si_3Cl_8 (7,71 % bezogen auf eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen).

[0038] Die gesammelten 37,671 kg Fraktionierungsrückstände werden mit 10,814 kg Si_2Cl_6 verdünnt und bei Reaktionstemperaturen von 55-65°C und Drücken von 1000-1350 hPa in einer abgasseitig geschlossenen Apparatur mit insgesamt 4,1 kg Chlorgas (5,04% bezogen auf ursprünglich eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen) reagieren lassen. Die fraktionierende Destillation der Produktmischungen ergibt 3,014 kg hauptsächlich aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ bestehende Fraktion mit geringen Resten von Si_3Cl_8 (3,70% bezogen auf ursprünglich eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen). Insgesamt werden durch die Kombination von zwei Chlorierungsschritten mit jeweils anschließender fraktionierender Destillation 11,41 % Ausbeute an $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ bezogen auf ursprünglich eingesetzte Mischung von chlorierten Polysilanen erhalten.

[0039] Dieses Ausführungsbeispiel belegt im Vergleich mit Vergleichsbeispiel 2, dass mit ähnlichen Einsatzmengen von elementarem Chlor bezogen auf die Ausgangsmasse von chlorierten Polysilanen durch zwischengeschaltete Destillationsschritte in mehrstufigen Chlorierungsprozessen deutlich erhöhte Ausbeuten an $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ erreichbar sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Mischung von chlorierten Polysilanen mit einem erhöhten Anteil

von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus Gemischen mit einer höheren Masse langkettiger chlorierter Polysilane, bei dem

- a) zu einer Mischung mit mehr als 40% langkettiger chlorierter Polysilane, die mehr als sechs direkt oder indirekt miteinander verknüpfte Siliziumatome aufweisen,
- b) in genau einem Chlorierungsschritt, elementares Chlor in einer Menge zugegeben wird, dass eine Gesamtzusammensetzung des ursprünglichen langkettigen Anteils erreicht wird, die 2,3 bis 2,7 Chlora-tomen pro Siliziumatom entspricht, und
- c) eine Chlorierung bei einer Temperatur größer als 0°C und kleiner als 160°C und einem Druck größer als 200 hPa und kleiner als 2000 hPa erfolgt.

2. Verfahren zum Herstellen einer Mischung von chlorierten Polysilanen mit einem erhöhten Anteil von $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus Gemischen mit einer höheren Masse langkettiger chlorierter Polysilane, bei dem

- a) zu einer Mischung mit mehr als 40% langkettiger chlorierter Polysilane, die mehr als sechs direkt oder indirekt miteinander verknüpfte Siliziumatome aufweisen,
- b) in mehreren Chlorierungsschritten, eine Masse elementares Chlor für einen ersten Chlorierungsschritt zwischen 5% und 25% bezogen auf die eingesetzte Masse an langkettigen chlorierten Polysilanen und für jeden weiteren Schritt eine Masse elementares Chlor zwischen 0,5 % und 10 % bezogen auf die im ersten Chlorierungsschritt eingesetzte Masse an langkettigen chlorierten Polysilanen zugesetzt wird, wobei nach jedem Chlorierungsschritt eine fraktionierende Destillation durchgeführt wird, in der $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und/oder $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ abgetrennt und der Destillationsrückstand einem weiteren Chlorierungsschritt unterzogen wird, und
- c) eine Chlorierung bei einer Temperatur größer als 0°C und kleiner als 160°C und einem Druck größer als 200 hPa und kleiner als 2000 hPa erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung langkettiger chlorierter Polysilane vor einem Chlorierungsschritt mit SiCl_4 und/oder Si_2Cl_6 und/oder mindestens einem inerten organischen Lösungsmittel verdünnt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3 oder 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Chlorierung bei einer Temperatur größer als 15°C und kleiner als 130°C und einem Druck größer als 700 hPa und kleiner als 1500 hPa erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 3 bis 4 oder 2 und 3 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass elementares Chlor als Chlorgas in reiner Form oder verdünnt mit inerten Gasen zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 3 bis 5 oder 2 und 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die destillative Aufbereitung bei Sumpftemperaturen kleiner als 220°C und bei Enddrücken kleiner als 20 hPa erfolgt.

Es folgen keine Zeichnungen