

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88103394.8**

51 Int. Cl. 4: **C23C 18/12**

22 Anmeldetag: **04.03.88**

30 Priorität: **06.03.87 DE 3707224**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

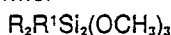
64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

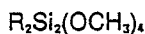
72 Erfinder: **Frey, Volker, Dr. Dipl.-Chem.**
Jahnweg 5
D-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Pachaly, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.**
Bachstrasse 16
D-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: **Zeller, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.**
Schweitzerstrasse 5
D-8263 Burghausen(DE)

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

57 Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymer, erhalten 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

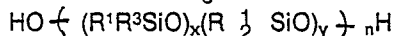


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R² die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel



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.

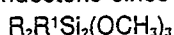
EP 0 281 154 A2

Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid

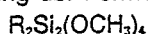
Aus der US Re. 31447 ist bekannt, Schutzüberzüge auf Basis von Siliciumcarbid aus Polysilanen herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung einer thermisch und chemisch beständigen Beschichtung auf metallischen und nichtmetallischen Oberflächen.

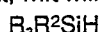
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Copolymer, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



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



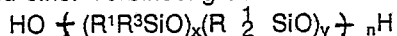
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



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

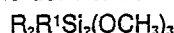
MOR

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

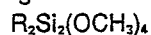


worin R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R³ gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, auf das zu -schützende Substrat aufgebracht wird und unter inerter Atmosphäre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

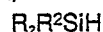
Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Copolymer, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl-oder Arylgruppen und 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

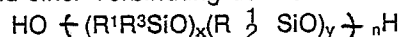


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R² die Methoxygruppe bedeutet oder die

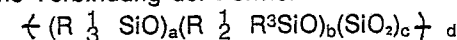
gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

MOR

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, eine Verbindung der Formel



worin R¹ und R³ 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 0,5-10µm, 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, R¹ und R² 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 R² sind der Phenylrest und Xenylreste. Insbesondere wegen der leichten Zugänglichkeit sind als Alkylgruppen R, R¹ und R² Methylgruppen bevorzugt. Das wichtigste Beispiel für eine Alkylgruppen R oder R³ ist die Vinylgruppe.

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

MOR

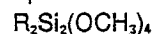
sei der tert.-Butylrest genannt.

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

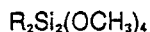


ist 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetramethoxydisilan.

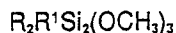
Die Herstellung derartiger Silane ist bekannt, z.B. durch E. Hengge et al. in "Monatshefte für Chemie" Band 105, (1974), Seite 671 bis 683, W.H. Atwell et al. in "Journal of Organometallic Chemistry", Band 7, (1967), Seite 71 bis 78, E.

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

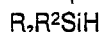


mitverwendet, werden sie vorzugsweise in Mengen von 0,5 Mol bis 1,5 Mol je Mol Disilan der Formel



eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen der Formel



die bevorzugt eingesetzt werden, sind Dimethylmethoxysilan und Diphenylmethylsilan.

Vorzugsweise wird Verbindung der Formel



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

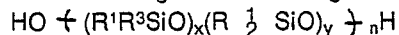
sind Natriummethylat und Kaliumtert.-butylat.

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.

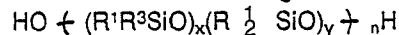
Bei bevorzugten Verbindungen der Formel



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.

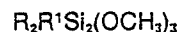
Die Herstellung derartiger Verbindungen ist bekannt, z.B. aus W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., London 1968.

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

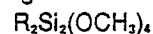


bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Disilane, zugegeben.

Die 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

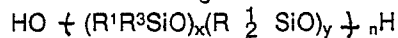


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die

gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

MOR

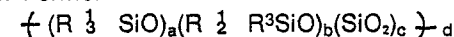
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



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.

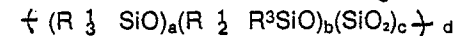
Bei Beispielen für bevorzugte Verbindungen der Formel



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.

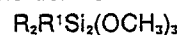
Vorzugsweise werden 0,1-10 Gew.-%, insbesondere 3-5 Gew.-% der Verbindung der Formel



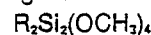
bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Disilane, zugesetzt.

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

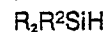
Die Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid aus einem Copolymeren, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



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



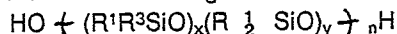
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, mit mindestens einer Verbindung der Formel



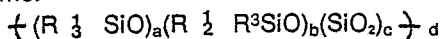
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R^2 die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel

MOR

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



worin 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, gegebenenfalls unter Zusatz einer Verbindung der Formel



worin R¹ und R³ 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 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 10-100°C an der Luft getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 700-1400°C, vorzugsweise 900-1100°C unter inerter Atmosphäre, beispielsweise erzeugt durch Spülen mit Inertgasen wie Argon oder Stickstoff, oder im Vakuum umgesetzt.

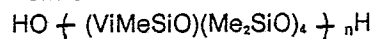
Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Schutzüberzüge eine Dicke von 5-2000 µm, insbesondere 10-50 µm.

Die erfindungsgemäßen Schutzüberzüge finden insbesondere Verwendung zur Erzeugung thermisch und chemisch beständiger Oberflächenbeschichtungen auf Metallen, Keramik, Glas-Keramik, 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 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.

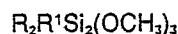
Beispiel 2

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 100×10×5mm 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.

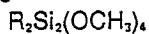
Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges auf Basis von Siliciumcarbid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymer, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel

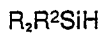


worin R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-, Alkenyl-oder Alkylgruppen und R¹ gleiche

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

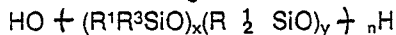


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R² die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel



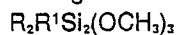
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet,

und einer Verbindung der Formel

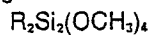


worin R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R³ gleiche oder verschiedene Alkenylgruppen bedeutet, x innerhalb des Bereiches von 0,5-1,5, y innerhalb des Bereiches von 3-5 und n innerhalb des Bereiches von 500-2000 liegt, auf das zu schützende Substrat aufgebracht wird und unter inerter Atmosphäre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

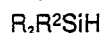
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Copolymer, erhalten durch Umsetzung mindestens eines Disilans der Formel



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

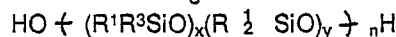


worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und R² die Methoxygruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie R hat, in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel



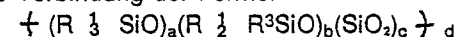
worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall bedeutet,

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,

eine Verbindung der Formel



worin R¹ und R³ 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 Silicium-

carbid mit einer mittleren Korngrößenverteilung von 0,5-10µm 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 wird.