



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 543**

51 Int. Cl.:
C08G 77/62 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
C04B 35/589 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00991937 .4**
96 Fecha de presentación : **02.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1232162**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.08.2002**

54 Título: **Métodos para la preparación de compuestos de silazano y/o polisilazano.**

30 Prioridad: **12.11.1999 US 439871**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2011

73 Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Abel, Albert, E.;**
Kruger, Tracy, A.;
Mouk, Robert, W. y
Knasiak, Gary, J.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 543 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Métodos para la preparación de compuestos de silazano y/o polisilazano.

CAMPO TÉCNICO

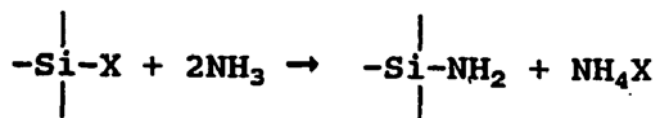
Esta invención se refiere generalmente a la preparación de productos de la amonólisis y, más particularmente, a la síntesis de nuevos compuestos de silazano y/o polisilazano, incluidos monómeros, oligómeros y polímeros que contienen la estructura Si-N en la molécula.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

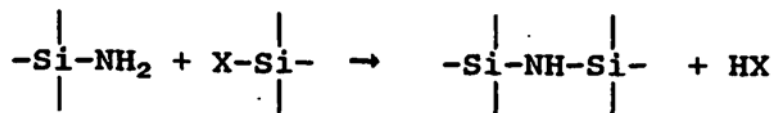
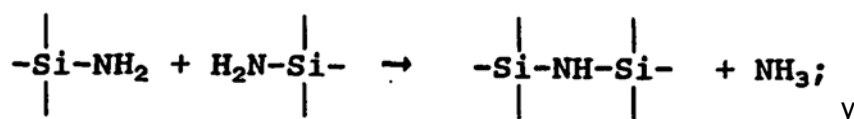
Silazanos, que tienen una configuración de enlace Si-N-Si, son crecientemente importantes debido a que se pueden pirolizar para proporcionar materiales cerámicos tales como carburo de silicio y nitruro de silicio.

Los silazanos se sintetizan habitualmente mediante un proceso de amonólisis, en el que amoníaco o una amina primaria se hace reaccionar con un silano sustituido con haluro. La amonólisis de organohalosilanos es un proceso complejo que consiste en varias reacciones concurrentes tal como se muestra más abajo. Estas fórmulas no llevan implicación estructural alguna y son meramente formulaciones medias para ilustrar las reacciones como tales:

Sustitución:



y condensación homo- y hetero-funcional.



La preparación de silazanos mediante amonólisis ha sido descrita en varias patentes de EE.UU. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.395.460, expedida a Gaul, describe un procedimiento para la preparación de polisilazanos en el que amoníaco gaseoso se introduce en una disolución de clorodisilanos que han sido disueltos en un

disolvente inerte. Sin embargo, durante la reacción precipita NH_4Cl de forma simultánea con la formación de los productos de la amonólisis. El NH_4Cl precipitado aumenta grandemente la viscosidad de la mezcla de reacción e interfiere con el progreso de la misma. Para superar este problema, se ha de añadir un disolvente inerte adicional a la mezcla de reacción para facilitar la agitación de la mezcla. Además, para recuperar un producto de la amonólisis purificado, se han de separar varios constituyentes de la mezcla de productos de reacción. El NH_4Cl precipitado, formado durante la reacción e intermezclado con los productos de la amonólisis, ha de ser separado por filtración, y la torta de filtración se lava con disolvente adicional para la recuperación completa del producto. Subsiguientemente, el disolvente inerte que se utiliza para disolver los clorodisilanos, para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción y para lavar los cristales filtrados debe separarse de los productos preferidos.

La patente de EE.UU. nº 4.954.596, expedida a Takeda et al, describe la preparación de organosilazanos al introducir amoníaco gaseoso en una mezcla de reacción que comprende organoclorosilanos disueltos en un disolvente orgánico. Sin embargo, el disolvente orgánico añadido ha de ser separado por destilación para aislar los productos de silazano. De igual manera, en la patente de EE.UU. nº 2.564.674 se disuelven organoclorosilanos en éter antes del proceso de amonólisis, y se añade éter adicional durante el proceso para disolver los compuestos de silicio y evitar su gelificación. De nuevo, la purificación del producto final requiere varias etapas.

La patente de EE.UU. 4.255.549, expedida a Christophliemk et al., describe hacer reaccionar organohalosilanos disueltos en un disolvente inerte, con amoníaco líquido para formar productos de la amonólisis. Para mantener el curso de la reacción y evitar un sobrecalentamiento debido a un alto calor de la reacción y/o el calor de la cristalización de la sal haluro de amonio precipitante, se añade al recipiente de reacción un disolvente inerte. Como resultado de esta adición, el disolvente ha de ser evaporado bajo condiciones controladas para producir las películas polímeras.

Como resulta evidente de la descripción que antecede, la preparación de productos de silazano por métodos de amonólisis conocidos conduce a co-productos indeseados tales como precipitados de NH_4Cl que motiva la necesidad de adiciones incrementadas de disolvente inerte a la mezcla de reacción. Se requiere la adición del disolvente para disminuir la viscosidad y mejorar la agitación de la suspensión de reacción. Además, se necesita un disolvente inerte para reducir el calor de la reacción

y/o el calor de cristalización debido a las sales de haluro de amonio precipitantes. Sin embargo, los precipitados de NH_4Cl deben filtrarse de la suspensión de reacción y el disolvente inerte debe separarse del producto de amonólisis final.

Otro problema con el que se topa durante la producción de silazanos es la formación de una elevada proporción de especies de bajo peso molecular. Estos silazanos de bajo peso molecular pueden evaporarse durante la pirólisis, dando como resultado un rendimiento en peso reducido del producto cerámico con relación al material de silazano de partida. La patente británica 737.229, expedida a Midland Silicones Limited, describe un método para producir silazanos, en el que organohalosilanos, sustituidos por completo con grupos orgánicos y/o átomos de halógeno y disueltos en un disolvente inerte, se añaden simultáneamente a amoníaco bajo presión. Sin embargo, la mayoría de los organociclosilazanos preparados están limitados por los compuestos de partida a únicamente 3-4 unidades de enlace Si-N y a un bajo rendimiento de polisilazanos. Como tales, los silazanos preparados son volátiles y difíciles de pirolizar para producir material cerámico.

Por consiguiente, existe la necesidad de nuevos silazanos y/o polisilazanos que tengan un número incrementado de unidades Si-N y de métodos mejorados para preparar silazanos y/o polisilazanos que proporcionen medios para separar fácilmente los productos deseados de cualesquiera co-productos indeseados generados en la reacción, que no requieren introducir en la mezcla de reacción grandes cantidades de disolvente inerte, que moderen la exotermia de la reacción para una amonólisis rápida y eficaz y que proporcionen polisilazanos que tengan un número incrementado de enlaces Si-N.

SUMARIO DE LA INVENCION

Para los fines de esta invención, los términos y expresiones que aparecen en la memoria descriptiva y reivindicaciones pretenden tener los siguientes significados:

“Silazano” tal como se utiliza en esta memoria, significa monómeros, oligómeros, polímeros cíclicos y lineales con una a cuatro unidades Si-N repetitivas en el compuesto.

“Polisilazano” tal como se utiliza en esta memoria, significa oligómeros, polímeros cíclicos, policíclicos, lineales o polímeros lineales o polímeros resinosos que tienen al menos cinco unidades Si-N repetitivas en el compuesto.

“Productos de la amonólisis” tal como se utiliza en esta memoria, es al

menos un miembro seleccionado del grupo que incluye silazanos, polisilazanos, aminosilanos, organosilazanos, organopolisilazanos y mezclas de los mismos.

5 “**Compuestos de partida de Si-H**” tal como se utiliza en esta memoria, es al menos un miembro seleccionado del grupo que incluye halosilanos, organohalosilanos, silazanos y/o polisilazanos, todos los cuales tienen al menos un enlace Si-H.

 “**Amoníaco líquido anhidro**” tal como se utiliza en esta memoria, significa amoníaco anhidro que contiene menos agua que una cantidad que provocará la hidrólisis indeseada del producto.

10 Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos compuestos que contengan al menos una unidad Si-N.

 Es otro objeto de la presente invención proporcionar métodos mejorados para preparar tanto compuestos conocidos como nuevos que contengan al menos una unidad Si-N a partir de compuestos de partida que contengan al menos un enlace Si-
15 H.

 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos líquidos y sólidos que contengan la unidad Si-N con la viscosidad modificable.

 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado para
20 preparar silazanos y/o polisilazanos conocidos y/o nuevos, en el que los productos de la amonólisis preparados se separan fácilmente a partir de la mezcla de reacción y no requieren una purificación extensa para la separación de sub-productos indeseados.

 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para
25 preparar silazanos y/o polisilazanos conocidos y/o nuevos sin requerir la adición de disolventes inertes para disolver los reaccionantes, para reducir la viscosidad creciente de la mezcla de reacción durante la amonólisis o para moderar el calor de la reacción y/o calor de cristalización de las sales de amonio formadas.

 Los nuevos silazanos o polisilazanos preparados por la presente invención se
30 caracterizan por unidades repetitivas de silicio-nitrógeno que comprenden una cantidad reducida de enlaces Si-H con respecto a la cantidad de enlaces Si-H que están incorporados en el silazano o polisilazano a partir de compuestos de partida que contienen un enlace Si-H. Los nuevos silazanos y/o polisilazanos están esencialmente exentos de impurezas de metales.

Los nuevos compuestos de silazano y/o polisilazano de la presente invención se pueden preparar por amonolisis, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- 5 a) introducir al menos un halosilano que tenga al menos un enlace Si-H en amoníaco anhidro líquido, en donde el halosilano se introduce en el amoníaco anhidro líquido en ausencia de un disolvente inerte, siendo la cantidad de amoníaco anhidro líquido al menos el doble de la cantidad estequiométrica de enlaces silicio-haluro en el halosilano, reaccionando el halosilano con el amoníaco anhidro líquido para formar un producto precursor de la amonolisis y una sal haluro de amonio o ácido del mismo, siendo la sal de haluro de amonio o ácido del mismo solubilizado e ionizado en el amoníaco anhidro líquido, proporcionando con ello un entorno de carácter ácido; y
- 10 b) mantener al producto precursor de la amonolisis en el entorno de carácter ácido durante un tiempo suficiente para reducir el número de enlaces Si-H con respecto a la cantidad de enlaces Si-H que se incorporan en el nuevo silazano y/o polisilazano procedente del halosilano de la etapa (a).

15 El amoníaco anhidro líquido se mantiene a una temperatura y/o presión suficientes para permanecer en un estado licuado y, preferiblemente, entre aproximadamente -33°C y a aproximadamente 130°C . Como resultado, el amoníaco anhidro en un estado licuado actúa como un disolvente reactivo que no sólo participa como un nucleófilo en el ataque nucleofílico del halosilano, sino que también solubiliza y retiene una cantidad sustancial de sal haluro de amonio producida durante la amonolisis.

20

Aun cuando no se desea estar ligado por ninguna teoría particular operativa, se piensa que al retener al haluro de amonio solubilizado e ionizado en la disolución de amoníaco líquido, la sal ionizada actúa como un catalizador eficaz en el procedimiento de polimerización, diferente y nuevo, de la presente invención.

25

Se ha observado que inicialmente la reacción prosigue en una fase homogénea en la que la sal haluro de amonio generada se solubiliza e ioniza en el amoníaco líquido anhidro, reduciendo con ello la precipitación de sal haluro de amonio. Como tal, la solubilización de cloruro de amonio evita la contaminación de los productos de la amonolisis con sales precipitantes y elimina la necesidad de introducir un disolvente inerte para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. Adicionalmente, la solubilización de la sal haluro de amonio mejora el calor de cristalización de la sal que es un problema encontrado en la técnica anterior.

30

No existe requisito alguno para disolver los compuestos de partida en un disolvente inerte antes de la inyección tal como en los métodos descritos en la técnica anterior, y los compuestos de partida que contienen un enlace Si-H se pueden inyectar directamente en el amoníaco líquido anhidro.

5 Se ha observado que durante y después de completarse el proceso de amonolisis, que depende en el tiempo de la viscosidad preferida y del grado de polimerización de los productos de la amonolisis, la mezcla de reacción forma un sistema bifásico en el que los productos de la amonolisis preparados se recogen en una capa de fase líquida distinta separada de la disolución de amoníaco líquido
10 anhidro que contiene la sal haluro de amonio solubilizada.

 El sistema bifásico proporciona una separación fácil de los productos de la amonolisis a partir de la capa de amoníaco líquido, drenando o decantando los silazanos y/o polisilazanos. Alternativamente, el amoníaco líquido que contiene la sal cloruro de amonio solubilizada se puede drenar o decantar a partir del sistema.
15 Durante el procedimiento, el amoníaco líquido se puede separar de forma continua, en tanto que sea reemplazado por amoníaco líquido anhidro adicional. El drenaje o la decantación continua de amoníaco durante el procedimiento evita una saturación del amoníaco líquido con sal de haluro de amonio ionizada y permite que la reacción prosiga sin precipitación de sales de haluro de amonio.

20 Los compuestos de partida con al menos un enlace Si-H pueden incluir al menos un halosilano y, más preferiblemente, el halosilano se puede seleccionar del grupo que consiste en RSiX_3 , R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas de los mismos, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro y se selecciona del siguiente grupo que incluye un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo
25 cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, y un grupo arilo sustituido o no sustituido, con la condición de que al menos un R sea un átomo de hidrógeno; y X es un halógeno seleccionado del grupo de flúor, yodo, cloro y bromo. Adicionalmente, pueden estar presentes disilanos sustituidos con halógeno.

 Debe señalarse que la presente invención puede comprender, además, una
30 mezcla de halosilanos en donde un porcentaje de los halosilanos tenga un enlace Si-H y el porcentaje restante de halosilanos carezca de un enlace Si-H.

 En otra realización de la presente invención, productos conocidos de la amonolisis se pueden preparar a partir de cualquier silano sustituido con halógeno,

incluidos silazanos conocidos tales como hexametildisilazano y tetrametildisilazano y polisilazanos conocidos tal como se enseña en la técnica anterior. El método de preparación comprende introducir al menos un silano sustituido con un halógeno en amoníaco líquido anhidro, siendo la cantidad de amoníaco líquido anhidro al menos el
5 doble que la cantidad estequiométrica de enlaces silicio-haluro en el silano sustituido con halógeno, reaccionando el silano sustituido con halógeno con el amoníaco líquido anhidro para formar un producto de la amonolisis y un subproducto iónico solubilizado en el amoníaco líquido anhidro.

El amoníaco líquido anhidro se mantiene a una temperatura y/o presión
10 suficientes para permanecer en un estado licuado.

Una sal ionizable se puede introducir en el amoníaco líquido anhidro antes de que el silano sustituido con halógeno sea inyectado en la disolución de amoníaco líquido para proporcionar un entorno iónico. La sal ionizable puede ser cualquier compuesto que se solubilice y/o ionice en amoníaco líquido anhidro que incluye, pero
15 no se limita a sales inorgánicas tales como una sal de amonio, incluidos haluro de amonio y nitrato de amonio; y sales orgánicas tales como acetato de amonio.

Los productos preparados de la amonolisis se pueden separar fácilmente de la disolución de amoníaco líquido anhidro, debido a que se acumulan en una capa líquida distinta fuera de la capa de amoníaco líquido anhidro que contiene el
20 subproducto iónico solubilizado.

En este método se puede utilizar cualquier silano sustituido con halógeno que sufra una amonolisis. Preferiblemente, un halosilano se selecciona del grupo que consiste en RSiX_3 , R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas de los mismos, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro y se selecciona del siguiente grupo que incluye un
25 átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos, y X es un halógeno. Adicionalmente, pueden estar presentes silanos tetrafuncionales SiX_4 , así como disilanos sustituidos con halógeno.

Ventajosamente, el presente procedimiento no requiere que el silano sustituido con halógeno sea disuelto en un disolvente inerte antes de introducirlo en el amoníaco líquido anhidro, lo cual elimina la necesidad de evaporar cualquier disolvente del
30 producto final.

Los productos de la amonolisis sintetizados al utilizar los métodos de la presente invención están esencialmente no contaminados con sales haluro de amonio. Sin embargo, en algunos casos, puede permanecer en el producto final una sal haluro de amonio. Como tal, sería beneficioso separar fácilmente la sal haluro de amonio del producto preparado.

Los silazanos y polisilazanos se pueden purificar separando esencialmente todas las sales haluro de amonio. Los silazanos y/o polisilazanos se pueden preparar por los métodos de la presente invención o por métodos de la técnica anterior y se pueden purificar adicionalmente por las etapas que comprenden:

a) mezclar un producto de la amonolisis que contiene una sal haluro de amonio con una cantidad suficiente de amoníaco líquido anhidro para solubilizar la sal haluro de amonio en el amoníaco líquido anhidro; y

b) separar un producto purificado de la amonolisis del amoníaco líquido anhidro.

La separación del producto purificado de la amonolisis se consigue fácilmente debido a que el producto de la amonolisis queda retenido en una capa líquida separada, distinta del amoníaco líquido anhidro que contiene la sal haluro de amonio solubilizada.

Alternativamente, el método de purificación puede comprender

a) mezclar un producto de la amonolisis que contiene una sal haluro de amonio con una cantidad suficiente de amoníaco líquido anhidro para solubilizar la sal haluro de amonio en el amoníaco líquido anhidro; y

b) añadir un metal alcalino o un metal alcalinotérreo al amoníaco líquido anhidro en una cantidad suficiente para reaccionar con la sal haluro de amonio para producir una sal haluro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

La sal haluro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo es esencialmente neutra y, como tal, no afectará a los productos de la amonolisis. La separación del producto purificado de la amonolisis se puede conseguir por métodos de separación bien conocidos por los expertos en la técnica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG.1 representa gráficamente el espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR – siglas en inglés) de la polimerización preparada y adicional de tetrametildisilazano a lo largo de un período de tiempo de 47 horas.

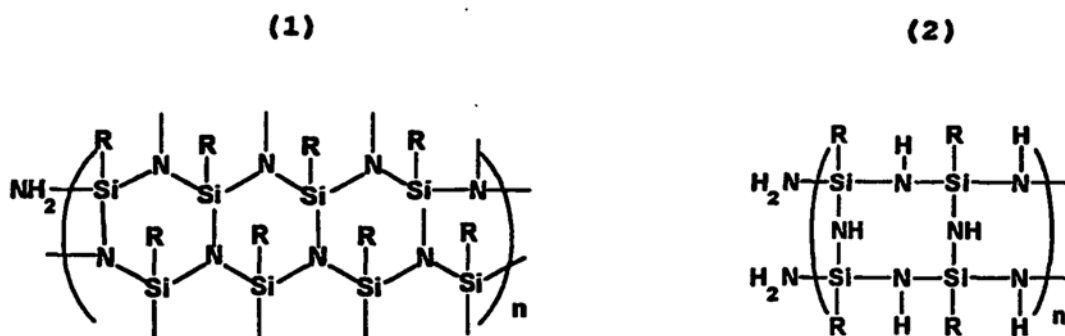
La FIG.2 representa gráficamente el espectro de FTIR de metilhidridometilvinilpolisilazano preparado de acuerdo con los métodos de la presente invención, que muestra una reducción de la funcionalidad de Si-H a lo largo del tiempo de la reacción.

- 5 La FIG.3 representa gráficamente el espectro FTIR del silazano de la Figura 2 que muestra el cambio global en el carácter amina del polímero durante el procedimiento. La FIG.4 representa gráficamente el espectro FTIR del silazano de la Figura 2, que muestra la evolución progresiva desde una estructura lineal a estructuras condensadas.
- 10 Las FIGS. 5 y 6 representan gráficamente los espectros FTIR del producto inicial de metilhidridometilvinilpolisilazano preparado de acuerdo con los métodos de la presente invención (Producto 1) y los métodos de la técnica anterior (Producto 2) Las FIGS. 7 y 8 representan gráficamente los espectros FTIR del producto 1 a $t = 2,5$ y $t = 130$ horas en el proceso de polimerización.
- 15 Las FIGS. 9 y 10 representan gráficamente los espectros FTIR del producto 2 a $t = 0$ y $t = 130$ horas en el proceso de polimerización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

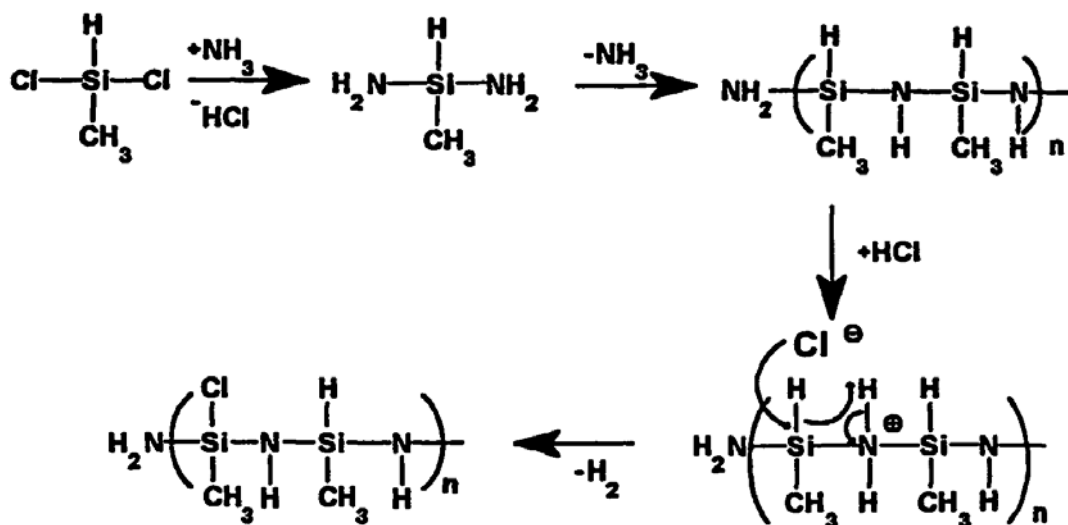
- Los nuevos silazanos y/o polisilazanos de la presente invención se caracterizan por tener un número disminuido de enlaces silicio-hidrógeno con respecto
- 20 a la cantidad de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. Por ejemplo, si diez moléculas de halosilano, cada una de ellas con un enlace Si-H, se incorporan en y forman un nuevo polisilazano que tenga al menos diez enlaces Si-N, entonces este nuevo polisilazano tendrá menos de diez enlaces Si-H. La reducción en los enlaces Si-H puede oscilar entre aproximadamente 10% y aproximadamente 90% con
- 25 respecto al número de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. La viscosidad de los nuevos silazanos y/o polisilazanos será proporcional a la reducción de los enlaces Si-H con respecto a la cantidad de enlaces Si-H contenidos en los compuestos de partida. Adicionalmente, puede haber un incremento proporcional en los enlaces Si-N con respecto a la reducción de los enlaces Si-H. Se piensa que estos
- 30 nuevos silazanos y/o polisilazanos comprenden varias estructuras diferentes que incluyen estructuras lineales y anillos condensados que tienen al menos cuatro miembros. Ejemplos representativos de anillos condensados de seis y ocho miembros se muestran en las estructuras (1) y (2) y una estructura lineal se muestra en el

- Esquema (III). Todas estas estructuras representan los nuevos silazanos y/o polisilazanos formados por el procedimiento de la presente invención, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro, y se selecciona del grupo que incluye un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido y n es 1 o mayor.



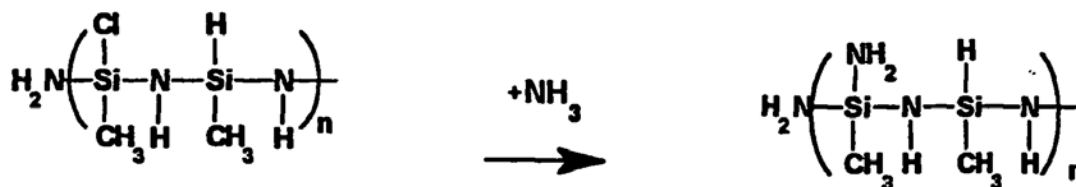
- 10 Aun cuando no se desea estar ligado por la teoría, se piensa que la reacción inicial que conduce a la formación de estos nuevos productos de la amonólisis se puede representar generalmente por el siguiente Esquema I que cubre una posible vía mecánica utilizando un compuesto de partida que contiene un enlace Si-H tal como metildiclorosilano:

Esquema (I)



5 Durante la amonolisis inicial, los enlaces silicio-cloro sufren una amonolisis que genera un diaminosilano, el cual se convierte adicionalmente en una molécula lineal que contiene varias unidades estructurales de Si-N. La estructura lineal se estabiliza en el amoníaco líquido anhidro que contiene una sal haluro de amonio ionizada disuelta en el mismo. Esta sal haluro de amonio ionizada disuelta actúa como un catalizador ácido que cataliza una pérdida de un enlace Si-H para generar un nuevo enlace silicio-cloro en la cadena lineal del polímero. El enlace clorosilano recién
 10 generado puede sufrir una amonolisis adicional. Esta reacción proseguirá hasta que virtualmente todos los enlaces de clorosilicio estén amonolizados, tal como se muestra más abajo en el Esquema II.

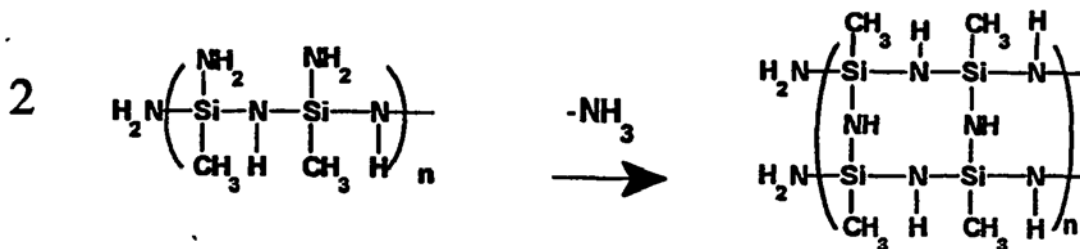
Esquema (II)



15

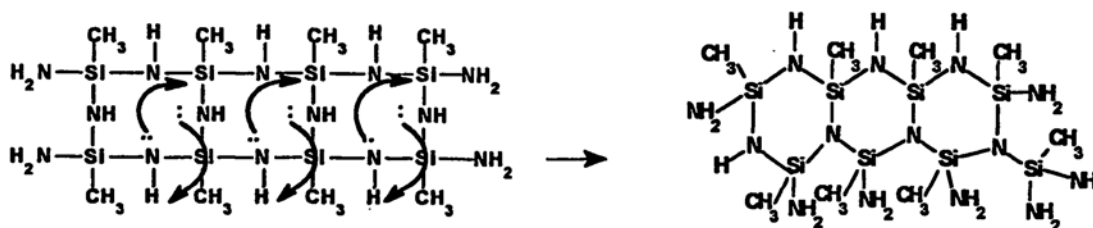
Se especula que dos estructuras lineales se pueden condensar para formar una estructura de escalera plana de ocho miembros con una pérdida de amoníaco, tal como se muestra más abajo en el Esquema III.

Esquema (III)



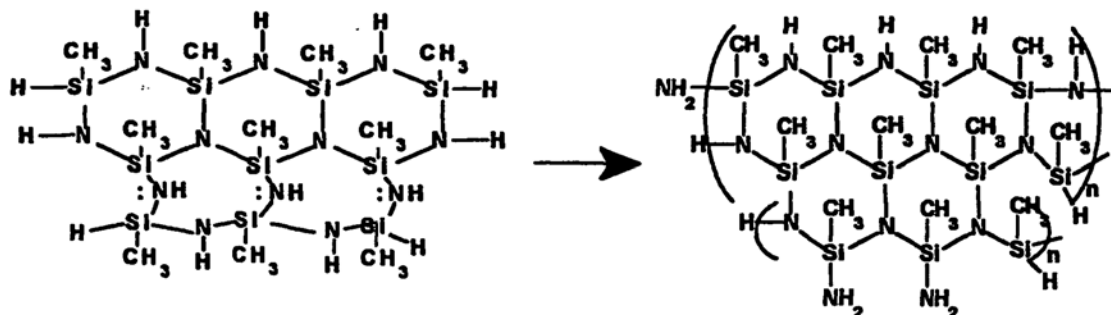
Esta estructura de escalera puede sufrir una condensación adicional, con lo que un átomo de nitrógeno ataca a un átomo de silicio alejado que desplaza un enlace N-H y luego se protoniza para generar un anillo de seis miembros en el que un grupo NH₂ recién generado cuelga de un átomo de silicio tal como se muestra en el Esquema (IV).

Esquema (IV)



Esta estructura cíclica puede dimerizar o añadir un grupo lineal para generar una estructura aproximadamente plana con un anillo de ocho miembros colgante que puede condensarse adicionalmente para formar un anillo de seis miembros condensado, tal como se muestra en el Esquema V.

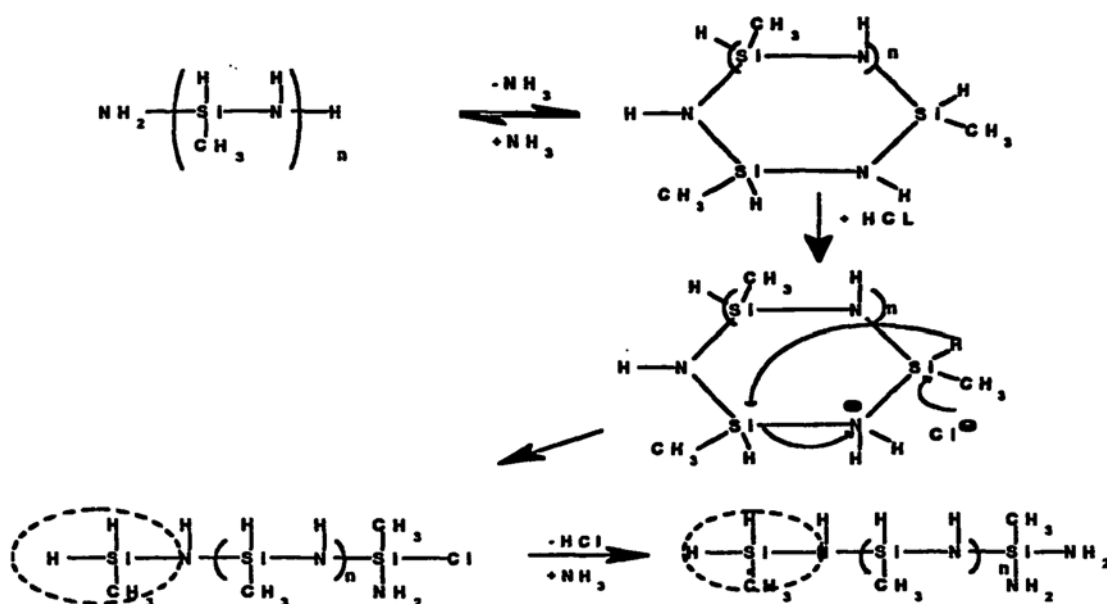
Esquema (V)



15 Se especula que la estructura lineal del Esquema (I) también se puede ciclar formando un pequeño anillo en contacto con la disolución de amoníaco líquido anhidro tal como se muestra más abajo en el Esquema (VI). Cuando se forma la estructura cíclica, ésta puede entonces reaccionar con la sal haluro de amonio ionizada en el

amoníaco líquido para atacar a un enlace Si-N para volver a abrir la estructura cíclica. La reacción se puede producir mediante protonación del átomo de nitrógeno para generar una especie catiónica. Después, el ion conjugado cloruro puede atacar a un átomo de silicio, y un ion hidruro migra al siguiente silicio en el anillo, abriendo con ello la estructura del anillo. Esto resulta en un polímero lineal con un cloro en un extremo de la cadena y un átomo de silicio en el otro extremo que está sustituido con dos átomos de hidrógeno (rodeado por un círculo). Esto es importante, debido a que este extremo del silicio puede actuar como un terminador de la cadena que previene de la condensación ulterior para formar una estructura cíclica condensada en este extremo de la cadena. El tener un extremo terminador en el polímero limita su peso molecular, inhibiendo con ello la formación de polímeros policíclicos condensados de muy elevado peso molecular que pueden formar composiciones intratables.

Esquema (VI)



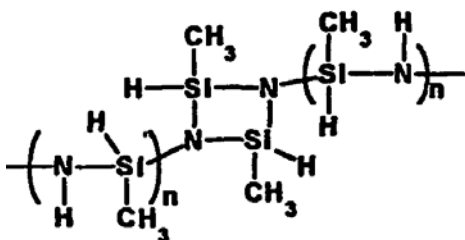
15

Adicionalmente, la dimerización de dos polímeros lineales con casquetes en los extremos puede formar un anillo heterocíclico de cuatro miembros distinto que enlaza entre sí islotes de estructuras similares a escaleras en la cadena polímera final, tal como se muestra en la Estructura 3. Esta es una estructura distinta y nueva, debido a que las cadenas polímeras pueden extenderse solamente desde los átomos de nitrógeno, mientras que los átomos de silicio permanecen sustituidos solamente con el

20

grupo orgánico original o átomos de hidrógeno. Es bien conocido en la técnica que compuestos de silazano que contienen enlaces N-H y que contienen 2 enlaces Si-H en el mismo átomo de silicio son extremadamente reactivos para una auto-condensación con el desprendimiento de subproductos de gas hidrógeno.

(3)



5

Los nuevos silazanos y/o polisilazanos de la presente invención se pueden preparar por los métodos descritos en esta memoria. Específicamente, al menos un halosilano, preferiblemente con al menos un enlace Si-H, se introduce en al menos la cantidad doble estequiométrica de amoníaco líquido anhidro con respecto a los enlaces silicio-haluro y, preferiblemente, al menos de aproximadamente cinco a aproximadamente diez veces. El amoníaco anhidro se mantiene a una temperatura y/o presión suficiente para permanecer licuado durante el proceso. Durante el proceso de amonolisis, la sal haluro de amonio creada como un co-producto durante la amonolisis queda retenida en la disolución de amoníaco líquido anhidro. La sal haluro de amonio se ioniza sustancialmente y se solubiliza en el amoníaco líquido anhidro y, como tal, proporciona un entorno ácido para preparar catalíticamente los nuevos compuestos de silazano y polisilazano de la presente invención.

10

15

Como se ha descrito anteriormente, inicialmente los nuevos compuestos de la presente invención se pueden conformar como estructuras de polisilazano lineales que se estabilizan frente a la ciclación en el amoníaco líquido, permitiendo con ello que se produzcan reacciones de amonolisis adicionales en la estructura. Se especula que un enlace Si-H en contacto con la sal haluro de amonio solubilizada e ionizada, que actúa como un catalizador ácido no metálico, se escinde catalíticamente por parte de la sal haluro de amonio activa, generando con ello un nuevo enlace silicio-halógeno en la cadena lineal del polímero. El enlace silicio-halógeno recientemente generado proporciona un sitio activo para la amonolisis adicional. La amonolisis puede continuar hasta que se hayan escindido todos los enlaces Si-H y se amonolizen enlaces silicio-halógeno recién formados. La polimerización ulterior puede incluir dimerización de

20

25

polímeros lineales para formar una mezcla de estructuras cíclicas condensadas de cuatro, seis, ocho o más miembros.

La viscosidad de los nuevos compuestos líquidos de silazano y/o polisilazano aumenta a medida que prosigue la polimerización. Viscosidades de los nuevos
5 productos se pueden adaptar para el uso final preferido y pueden oscilar entre aproximadamente 15 centipoises y un material sólido. La viscosidad creciente del material polímero depende del período de tiempo durante el cual los productos de la amonolisis quedan retenidos en el amoníaco líquido anhidro y del tipo y cantidad
10 iniciales de compuestos de partida con contenido en enlaces Si-H. Tras completarse el proceso para preparar los nuevos silazanos y/o polisilazanos, los productos se separan fácilmente de la disolución de amoníaco líquido anhidro. Los nuevos productos quedan retenidos en una capa en fase líquida distinta, separada de las sales de haluro de amonio y solubilizada en el amoníaco líquido anhidro. Además, los nuevos productos requieren solamente una cantidad limitada de purificación, debido a
15 que la sal haluro de amonio permanece solubilizada en el amoníaco líquido, reduciendo con ello la precipitación de la sal en el producto preparado.

En métodos de la técnica anterior, debe añadirse un disolvente inerte a la mezcla de reacción para superar los problemas asociados con la precipitación de sales haluro de amonio que pueden impedir la agitación de la mezcla de reacción.
20 Además, la adición del disolvente inerte ayuda a disipar el calor de cristalización generado por la sal haluro de amonio precipitante.

En los métodos de la presente invención, no se requiere la adición de un disolvente inerte, debido a que la sal haluro de amonio se solubiliza en un exceso de amoníaco líquido en lugar de precipitar en los nuevos productos de la amonolisis.
25 Adicionalmente, los compuestos de partida con contenido en enlaces Si-H no necesitan disolverse en un disolvente inerte antes de la introducción en el amoníaco líquido anhidro, eliminando con ello la necesidad de separar el disolvente de los productos de la amonolisis.

A pesar de ser meramente una teoría, se piensa que la ausencia de un disolvente inerte en la mezcla de reacción permite que silazanos y/o polisilazanos, que
30 todavía pueden contener un enlace Si-H, queden retenidos en el entorno iónico y ácido durante un tiempo suficiente para estabilizarse para formar una estructura lineal para la amonolisis y/o polimerización ulteriores. Si un disolvente inerte orgánico se

encuentra en el sistema de reacción, tal como en los métodos de la técnica anterior, el disolvente no polar fomenta la auto-condensación para formar estructuras cíclicas, reduciendo con ello la formación de estructuras lineales.

5 En algunas situaciones, dependiendo de los compuestos de partida con contenido en enlaces Si-H, se puede utilizar un disolvente inerte en los métodos de la presente invención y, si es así, se puede añadir cualquier disolvente orgánico que no reaccione con los silanos, silazanos y polisilazanos ni interfiera y/o participe en el proceso de amonolisis, incluido, pero no limitado a benceno, tolueno, xileno, pentano, tetrahidrofurano y similares.

10 Para preparar los nuevos compuestos de silazano y/o polisilazano de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar cualquier silano mono-, di- o tri-halogenado. El halosilano utilizado como un compuesto de partida con contenido en enlaces Si-H en los presentes métodos se puede seleccionar del grupo que consiste en $RSiX_3$, R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas de los mismos, en que R puede ser igual o
15 diferente, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior 1 o más átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3 o más átomos de carbono, sustituido o no sustituido, un grupo alqueno con 2 o más átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo inferior con 6 o más átomos de carbono, sustituido o no sustituido, con la condición de que al menos un R sea un átomo de hidrógeno, y X sea
20 un halógeno. Específicamente, ejemplos de organohalosilanos adecuados incluyen diclorosilano, metil-diclorosilano, dimetil-clorosilano, dietil-clorosilano, etil-diclorosilano, etil-dibromosilano, etil-diyodosilano, etil-difluorosilano, dicloro-monofluorosilano, propil-dibromosilano, iso-propil-diclorosilano, butil-diyodosilano, n-propil-diclorosilano, dipropil-clorosilano, triclorosilano, n-butil-diclorosilano, iso-butil-diclorosilano, iso-amil-diclorosilano, bencil-diclorosilano, naftil-diclorosilano, propenil-diclorosilano, fenil-diclorosilano, difenil-clorosilano, metil-etil-clorosilano, vinil-metil-clorosilano, fenil-metil-clorosilano, dibencil-clorosilano, dicloruro de p-clorofenil-silicio, n-hexil-diclorosilano, ciclohexil-diclorosilano, dicitclohexil-clorosilano, di-isobutil-clorosilano, para-tolil-clorosilano, di-para-toli-clorosilano, para-estiril-diclorosilano, etinil-diclorosilano y
30 mezclas de los mismos.

El halosilano seleccionado o mezclas de los mismos se introducen directamente o se hacen reaccionar con amoníaco líquido anhidro. Normalmente, durante la amonolisis, sobre una base estrictamente estequiométrica, se necesitan dos

moléculas de amoníaco para cada átomo de halógeno sustituido en un halosilano. Una molécula de amoníaco reemplaza al átomo de halógeno, mientras que la segunda molécula de amoníaco forma una sal haluro de amonio. A este respecto, se ha encontrado que es ventajoso introducir los halosilanos en un recipiente de reacción

5 cerrable que ya está cargado con un exceso de amoníaco líquido anhidro, preferiblemente al menos la cantidad doble de amoníaco que enlaces Si-X estén presentes. Más preferiblemente, al menos cinco veces la cantidad de amoníaco que enlaces Si-X.

El halosilano se puede introducir en el amoníaco líquido anhidro en una

10 corriente controlada, ya sea de forma continua o periódica, para evitar un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción debido a la reacción de amonolisis exotérmica.

La temperatura y/o presión en el recipiente de reacción debería estar dentro de un intervalo que mantenga al amoníaco anhidro en estado licuado. La presión puede

15 oscilar entre aproximadamente $1,05 \text{ kg/cm}^2$ y aproximadamente $14,06 \text{ kg/cm}^2$. El intervalo de presiones dependerá de la temperatura generada por la reacción, la cantidad de ventilación de amoníaco durante la reacción y si el recipiente de reacción está siendo enfriado por una fuente de enfriamiento externa. Por consiguiente, si la reacción se lleva a cabo a presión ambiente, entonces la temperatura debería

20 mantenerse en o por debajo de -33°C . Alternativamente, si la presión dentro del recipiente de reacción aumenta, entonces la temperatura puede oscilar entre por encima de -33°C y aproximadamente 130°C . Preferiblemente, la presión oscila entre aproximadamente $2,46 \text{ kg/cm}^2$ y aproximadamente $24,61 \text{ kg/cm}^2$, con un intervalo de temperaturas entre aproximadamente -15°C y aproximadamente 60°C .

La introducción de los halosilanos en un exceso estequiométrico de amoníaco líquido anhidro con respecto a la cantidad de enlaces Si-X es muy importante, debido a que la sal haluro de amonio formada durante la reacción se solubiliza en la fase de amoníaco líquido, y como tal no precipita con ni con ni en los productos de la amonolisis preparados, sino que permanece en una capa líquida distinta de otra capa

25 líquida que comprende los productos de la amonolisis preparados. Esto se encuentra en contraposición con los procedimientos hasta ahora conocidos para la fabricación de silazanos, en los que el haluro de amonio precipitado debía de ser separado por filtración y el producto debía de ser lavado varias veces para evitar pérdidas.

30

Ventajosamente, el proceso de separación de acuerdo con la presente invención no necesita incluir la separación de la sal haluro de amonio de los productos de la amonólisis preferidos.

Adicionalmente, al conservar la sal haluro de amonio ionizada en la capa de amoníaco líquido anhidro, la viscosidad de la mezcla de reacción no aumenta durante la reacción, lo cual se produce en los métodos de la técnica anterior dado que aumentan los niveles de sal haluro de amonio precipitada. La presente invención elimina sustancialmente la formación de un precipitado y esto supera la necesidad de añadir un disolvente inerte que, hasta ahora, se añadía en la técnica anterior para evitar el atascamiento de la reacción debido a la incapacidad de agitar la mezcla de reacción.

Además, aun cuando no se desea estar ligado por ninguna teoría particular operativa, se piensa que al evitar la precipitación de sales haluro de amonio, el calor de cristalización exotérmico resultante no se introduce en el recipiente de reacción, eliminando con ello esencialmente un sobrecalentamiento local o picos de temperatura y manteniendo un curso más uniforme de la reacción.

De acuerdo con los métodos de la presente invención, los compuestos de partida que contienen un enlace Si-H se pueden introducir desde un recipiente a presión secundario en un recipiente de reacción principal. El recipiente principal está cargado con un exceso de una cantidad estequiométrica de amoníaco líquido anhidro y, preferiblemente, al menos la cantidad estequiométrica doble basada en el número de enlaces silicio-haluro del halosilano. Un gradiente de presión suficiente entre los dos recipientes permite que los compuestos de partida con contenido en enlaces Si-H sean inyectados en el recipiente de reacción principal. Preferiblemente, el gradiente de presión es de aproximadamente $1,41 \text{ kg/cm}^2$ a aproximadamente $7,03 \text{ kg/cm}^2$, en donde la presión en el recipiente secundario es mayor que la del recipiente de reacción principal. Alternativamente, los compuestos de partida se pueden bombear al recipiente.

Durante el curso de la reacción de amonólisis, puede haber un incremento de temperatura en el recipiente de reacción debido a la reacción exotérmica. A medida que aumenta la temperatura en el recipiente de reacción, puede haber una tendencia a que la reacción se sobrecaliente y que se tenga que reducir la tasa de adición. Al reducir la cantidad de compuesto de partida con contenido en enlaces Si-H que se

está introduciendo a lo largo de un período de tiempo, se puede controlar el calor generado dentro del recipiente.

Además de controlar la entrada al recipiente de reacción de compuestos de partida con contenido en enlaces Si-H, la temperatura dentro del recipiente y la mezcla se pueden mantener ventilando lentamente una pequeña cantidad de amoníaco anhidro en forma de un gas. Como consecuencia de ello, el proceso de amonolisis puede proseguir de una manera oportuna sin sobrecalentamiento. Dado que se ha reducido grandemente el período de tiempo para completar el procedimiento, los métodos de la presente invención son un proceso más económico para preparar productos de la amonolisis.

Después de completarse el proceso de amonolisis y/o la polimerización, los productos preferidos de la amonolisis se separan fácilmente retirando del recipiente de reacción la capa en fase líquida que comprende los productos de la amonolisis.

Los métodos de la presente invención se pueden llevar a cabo tanto de un modo discontinuo como continuo. Ya sea en el modo discontinuo o continuo, el amoníaco líquido anhidro puede quedar saturado con sal haluro de amonio ionizada que podría iniciar la precipitación de la sal en la capa de producto de la amonolisis preparada. Para evitar que suceda esto, algo del amoníaco líquido que contiene la sal haluro de amonio solubilizada se puede retirar periódicamente del recipiente. El haluro de amonio solubilizado puede entonces separarse del amoníaco haciéndolo pasar a través de una cámara de vaporización en donde se evapora el amoníaco. El vapor de amoníaco evaporado se puede condensar y recircular en el recipiente de reacción cuando sea necesario.

Durante un proceso continuo, los productos de la amonolisis se pueden retirar de su capa en fase líquida. Esta separación de los productos preparados de la amonolisis puede producirse después de una producción inicial de una cantidad suficiente de producto para facilitar la retirada de los mismos de la capa en fase líquida sin retirar la capa líquida que comprende el amoníaco y la sal haluro de amonio.

Los nuevos silazanos y/o polisilazanos de la presente invención son útiles como fibras, filamentos, escamas, polvo, películas, revestimientos y similares, así como otros productos tales como esterillas, tela tejida, planchas, manguitos, productos compuestos estructurales, etc. Artículos conformados de este tipo debido a su composición química, representan un material que es resistente a la oxidación hasta

temperatura elevada. Sus buenas propiedades físicas y su excelente resistencia mecánica les hacen adecuados para el revestimiento de partes de aparatos a proteger frente a la corrosión y la oxidación a temperaturas elevadas, mientras que espumas de materiales de este tipo se pueden utilizar de manera muy ventajosa en calidad de
5 materiales aislantes resistentes a la temperatura. Diversos artículos conformados de nitruro de silicio tales como tuberías, crisoles, ladrillos o similares son adecuados para uso como materiales a alta temperatura, debido a su buena resistencia química.

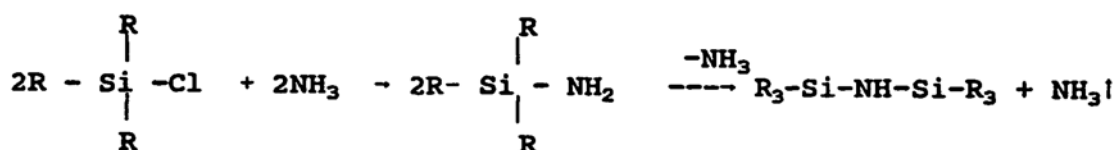
En otra realización de la presente invención, el método antes descrito para preparar nuevos silazanos y/o polisilazanos también se puede emplear cuando el
10 reaccionante es un silano sustituido con halógeno que no tiene un enlace Si-H. Se puede aplicar el proceso general del procedimiento de amonólisis descrito anteriormente, proporcionando con ello un método sencillo y económico para preparar silazanos y/o polisilazanos conocidos. El método para producir productos de la amonólisis conocidos comprende introducir un silano sustituido con halógeno en
15 amoníaco anhidro líquido. La cantidad de amoníaco anhidro líquido es al menos la cantidad estequiométrica doble de los enlaces silicio-haluro encontrados en el silano sustituido con halógeno y, más preferiblemente, un exceso de amoníaco líquido anhidro. Cuando los silanos sustituidos con halógeno se introducen en el amoníaco líquido anhidro, éstos se pueden introducir en ausencia de un disolvente inerte.

20 Para preparar productos de la amonólisis conocidos de acuerdo con los métodos de la presente invención, se puede utilizar cualquier silano sustituido con halógeno. Preferiblemente, un silano mono-, di- o tri-halogenado se selecciona del grupo que incluye RSiX_3 , R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas de los mismos, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro y se seleccionan del siguiente grupo que incluye un
25 átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido, y X es un halógeno seleccionado del grupo de flúor, yodo, cloro y bromo. Pueden estar presentes silanos tetrafuncionales SiX_4 así como disilanos sustituidos con halógeno.

30 Los productos conocidos de la amonólisis formados durante la reacción dependerán del silano sustituido con halógeno de partida, del número de puntos de enlace del halógeno y/o del tipo de grupos orgánicos unidos al silano. Específicamente, los productos de la amonólisis conocidos pueden incluir monómeros,

dímeros especies lineales, polímeros y/o pequeños anillos que contienen al menos tres o cuatro unidades Si-N.

Por ejemplo, triorganohalosilanos forman disilazanos debido a que sólo existe un punto de enlace con halógeno en el átomo de silicio. Entendido de esta forma, cuando se comienza con trimetilclorosilano y se inyecta el mismo en amoníaco líquido anhidro, se formará hexametildisilazano, un dímero, durante la reacción de condensación tal como se muestra más abajo



Se ha encontrado que es ventajoso introducir los halosilanos en un recipiente de reacción cerrable que ya está cargado con amoníaco líquido anhidro en una cantidad al menos doble de la cantidad estequiométrica de enlaces silicio-haluro y, preferiblemente, al menos cinco veces la cantidad de enlaces silicio-haluro. El silano sustituido con halógeno se introduce en una corriente controlada, ya sea continua o periódicamente, para prevenir el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción debido a la reacción de amonólisis exotérmica. Las condiciones de presión y temperatura del sistema de reacción son las mismas que las descritas anteriormente.

La introducción de los halosilanos directamente en un exceso estequiométrico de amoníaco líquido anhidro es muy importante, ya que la sal haluro de amonio formada durante la reacción se solubiliza en la fase de amoníaco líquido y, como tal, no precipita con o en los productos preparados de la amonólisis. En contraposición con los procedimientos hasta ahora conocidos para la fabricación de silazanos, en los que haluro de amonio precipitado debía de ser separado por filtración y el producto debía ser lavado varias veces para evitar pérdidas, la separación de acuerdo con la presente invención no necesita incluir la separación de la sal haluro de amonio de los productos preferidos de la amonólisis.

Como se ha descrito anteriormente, al retener a la sal haluro de amonio ionizada en la capa de amoníaco líquido anhidro, la viscosidad de la mezcla de reacción no aumenta durante la reacción, eliminando con ello la necesidad de disolventes inertes que, hasta ahora, se añadían para prevenir un atascamiento de la agitación de la mezcla de reacción.

Tras completarse el procedimiento, los productos se separan fácilmente de la disolución de amoníaco líquido anhidro. Los productos de la amonolisis quedan retenidos en una capa en fase líquida distinta separada de las sales haluro de amonio solubilizadas en amoníaco líquido anhidro. En teoría, esta separación se puede
5 facilitar por el entorno iónico del amoníaco líquido anhidro debido a las sales haluro de amonio solubilizadas.

Los productos de la amonolisis requieren una cantidad limitada de purificación, debido al hecho de que la sal haluro de amonio se solubiliza en el amoníaco líquido, reduciendo con ello la precipitación de la sal y la contaminación de los productos
10 finales de la amonolisis. Adicionalmente, la solubilización de la sal haluro de amonio mejora el calor de cristalización de la sal, que es un problema con el que se topa la técnica anterior.

La invención se describirá ahora con mayor detalle en los ejemplos siguientes que sirven meramente para explicar la invención y no deberían de modo alguno limitar
15 el alcance de protección de la invención.

EJEMPLO 1

Amonolisis de metildiclorosilano utilizando los métodos de la presente invención

Un reactor a presión de 6 litros se cargó con 2,5 litros de amoníaco líquido anhidro de calidad comercial. El amoníaco se transfirió directamente desde un cilindro
20 masivo sin purificación adicional. El reactor de presión estaba equipado con un termómetro y un manómetro. Para la mezclado, una bomba en torno al bucle retiraba líquido de la parte inferior del reactor y lo inyectaba en la parte superior del reactor por debajo de la superficie del amoníaco líquido.

25 Metildiclorosilano (237,2 g, 0,06 moles) se almacenó en un tubo a presión de vidrio bajo una manta de nitrógeno mantenida a 7,03 kg/cm², una presión mayor que la presión anticipada del reactor.

Se ventiló amoníaco del reactor para refrigerar el sistema hasta -21°C. El metildiclorosilano se añadió en porciones al reactor. Se continuó con la adición hasta
30 que la exotermia de la reacción determinó que la presión en el reactor aumentara hasta un máximo predeterminado (aproximadamente 4,92 kg/cm²). Después, se detuvo la adición de metildiclorosilano y el reactor se enfrió ventilando amoníaco. Cuando el reactor alcanzó aproximadamente -6,6°C, se reanudó la adición de

metildiclorosilano. Continuando esta secuencia de adición de metildiclorosilano y autorrefrigeración, el metildiclorosilano se añadió a lo largo de un periodo de 14 minutos.

5 La reacción de metildiclorosilano y amoníaco era muy rápida; tan pronto como comenzaba la adición de metildiclorosilano, comenzaba a aumentar la temperatura (y, por lo tanto, la presión) en el reactor. Cuando se detuvo el flujo de metildiclorosilano, también se detuvo simultáneamente el aumento de temperatura y presión. Toda sal cloruro de amonio que se generaba se solubilizó en el amoníaco líquido anhidro.

10 Después de completarse la síntesis de silazano y/o polisilazano, el reactor contenía un sistema bifásico. Una capa consistía en amoníaco líquido con la sal cloruro de amonio disuelta en él, y la otra capa contenía los productos de la amonólisis. Las capas se separaron fácilmente.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

15 Como comparación que representa el estado de la técnica anterior, se prepararon silazanos introduciendo gas amoníaco en una caldera que contenía un disolvente inerte con halosilanos disueltos en ellas. El proceso era como sigue:

20 Una caldera de resina de dos litros fue equipada con una agitador, un termómetro y un condensador de hielo seco/alcohol isopropílico. Al reactor se añadieron 416 gramos (608 ml) de heptano. Se añadió metildiclorosilano (55,25 g, 0,48 moles) y luego se prosiguió con la adición de metilvinildiclorosilano (16,86 g, 0,12 moles). La mezcla se agitó y se enfrió mediante un baño de hielo hasta alrededor de 20°C.

25 Se añadió vapor amoníaco al reactor a una baja velocidad para mantener la temperatura en aproximadamente 20°C. Tan pronto como comenzó el flujo de amoníaco, el espacio de vapor en el reactor se llenó con una neblina blanca y el disolvente de heptano contenía una suspensión blanca de sal cloruro de amonio

30 El amoníaco (62,1 g, 3,65 moles) se añadió a lo largo de un período de 3 horas y 55 minutos. El tiempo para introducir el amoníaco en el recipiente de reacción era prolongado, debido a que el amoníaco debe ser añadido a un ritmo lento para permitir la agitación de la mezcla de reacción sin provocar una rápida acumulación de sal haluro de amonio y para mantener la temperatura de funcionamiento en aproximadamente 20°C. La suspensión de sal cloruro de amonio en la disolución de heptano era bastante espesa, pero se mantuvo una agitación eficaz a lo largo de la

adición del amoníaco.

Después de completarse el proceso de amonolisis, la sal cloruro de amonio se separó de la suspensión del disolvente mediante filtración. Los productos de la amonolisis se aislaron mediante destilación del disolvente heptano. El rendimiento de cloruro de amonio era de 56 g (87% del teórico) y el rendimiento de los productos de la amonolisis era de 27,9 g (72% del teórico).

Los resultados del estudio comparativo muestran importantes diferencias en la eficacia del método de la presente invención frente a los métodos de la técnica anterior. Específicamente, los métodos de la técnica anterior que añaden amoníaco gaseoso a una mezcla de halosilano disuelto en un disolvente inerte tardaron casi cuatro horas para el proceso de la amonolisis y solamente reaccionaban 70 gramos de halosilanos y requería una amplia filtración y aislamiento para separar y purificar el producto. En contraposición, los métodos de la presente invención completaron la amonolisis de casi 250 gramos del halosilano en el espacio de 15 minutos. Los productos de la amonolisis sintetizados por la presente invención no requerían purificación adicional para aislar los productos deseados, debido a que la separación fue facilitada por capas líquidas distintas que aislaban a los productos de la amonolisis de cualesquiera subproductos de sal indeseados.

EJEMPLO 3

Preparación y polimerización de tetrametildisilazano utilizando los métodos de la presente invención

Un reactor a presión de 6 litros se cargó con 4,0 litros de amoníaco líquido anhidro enfriado rápidamente (-30°) de calidad comercial. Aproximadamente 1 kg (7,5 moles) de dimetilclorosilano se añadió a un tanque de adición que estaba presurizado hasta aproximadamente 11,25 kg/cm² mediante gas nitrógeno. El dimetilclorosilano se añadió al amoníaco líquido anhidro mediante la diferencia de presión en los dos tanques. Después de haber introducido aproximadamente la mitad del halosilano en el amoníaco líquido anhidro, el tanque del reactor se ventiló para reducir la presión y para enfriar rápidamente de forma adicional al sistema. Se introdujo el resto del halosilano para completar la adición en aproximadamente 30 minutos. El recipiente de reacción se agitó durante aproximadamente 10 minutos y luego se interrumpió la agitación. La mezcla de reacción se separó espontáneamente en dos capas distintas. Se tomó una muestra de la capa superior y se evaporó todo amoníaco disuelto. La

muestra nítida se analizó mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y mostró ser tetrametildisilazano cuando se comparaba con un espectro auténtico. Se reanudó la agitación y se tomaron muestras adicionales tal como se esboza en la siguiente Tabla 1.

5

TABLA 1

Muestra	Tiempo	Presión del reactor kg/cm ²	Temperatura del reactor	Tiempo de reacción
1	10:20 am	8,44	21,7 °C	30 min
2	10:50 am	7,03	19,6 °C	1,0 h
3	11:20 am	7,31	20,6 °C	1,5 h
4	1:20 pm	8,72	25,5 °C	3,5 h
5	2:20 pm	9,07	26,0 °C	4,5 h
6	4:20 pm	9,21	25,4 °C	6,5 h
7	10:20 am	9,77	21,3 °C	24 h
8	2:20 pm	10,83	23,8 °C	28 h
9	4:20 pm	10,90	24,0 °C	30 h
10	9:20 am	10,40	21,4 °C	47 h

Resultados:

Inicialmente, debe reconocerse que durante el proceso de reacción existía un incremento continuo en la presión, lo que indicaba que existía una reacción en curso.

10 Todas las muestras se analizaron mediante FTIR. Después de normalizar todos los espectros, resultaron evidentes cambios en los mismos. La Figura 1 ilustra los cambios en varias zonas de los espectros durante el curso de la reacción desde $t = 0,5$ h (línea de puntos discontinua) a $t = 47$ h (línea continua). Es evidente que el número de enlaces Si-H disminuía durante la reacción tal como se muestra por la intensidad de picos Si-H a $\approx 879 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1(c)) y 2115 cm^{-1} (Fig.1 (a)). Adicionalmente, un pico a 1174 cm^{-1} (Fig. 1 (b)) se refiere a un carácter creciente de Si-N. Estos cambios son concomitantes con el proceso de polimerización en el que se escinden enlaces Si-H, permitiendo una amonólisis adicional con un incremento en la funcionalidad de Si-N. Los resultados indican que se producían enlaces Si-N adicionales en los sitios de
20 enlaces Si-H escindidos, lo que conduce a polímeros con un número incrementado de unidades Si-N.

EJEMPLO 4**Amonolisis de metildiclorosilano y vinilmetildiclorosilano y polimerización ulterior utilizando los métodos de la presente invención**

Utilizando el mismo proceso general de la presente invención que el esbozado en el Ejemplo 1, se preparó un polisilazano utilizando 80% de metildiclorosilano y 20% de vinilmetildiclorosilano. Se tomaron muestras de los productos de la amonolisis durante el proceso para examinar la formación catalítica de polímeros extendidos, tal como se muestra más abajo en la Tabla 2

TABLA 2

Muestra	1	2	3	4	5	6
Tiempo	2,5 h	6,5 h	12 h	72 h	106 h	130 h

10

Las Figuras 2, 3 y 4 proporcionan representaciones gráficas de la conversión en un polímero extendido durante el período de ensayo. Específicamente, la Figura 2 representa el cambio en el número de enlaces Si-H a lo largo del tiempo desde t = 2,5 h (línea discontinua) a t = 130 h a aproximadamente 2120 cm⁻¹, lo que indica una reducción global de enlaces Si-H. La Figura 3 muestra el cambio global en el carácter de amina (NH) del polímero durante el proceso que aumenta grandemente desde t = 2,5 h a t = 130 h, según se indica por el pico mostrado a aproximadamente 1170 cm⁻¹. La Figura 4 representa la evolución progresiva del polímero desde estructuras lineales a estructuras de anillos fusionados condensadas.

Los resultados indican que se producía una polimerización ulterior en los sitios del enlace Si-H escindidos, lo que conducía a enlaces incrementados de Si-NH y a enlaces adicionales entre unidades de Si-N.

20

EJEMPLO 5**Comparación del metilvinilmetilhidropolisilazano producido por los métodos de la presente invención y la técnica anterior**

25

Utilizando el mismo proceso general de la presente invención que el esbozado en el Ejemplo 1, se preparó un nuevo polisilazano utilizando 80% de metildiclorosilano, con un enlace Si-H, y 20% de vinilmetildiclorosilano y definido como Producto 1.

El proceso para preparar nuevos compuestos de la presente invención proporciona un entorno de carácter ácido e iónico, en el que quedan retenidos los productos de la amonolisis. Esto facilita el estrecho contacto de un producto de la

30

amonolisis con un catalizador eficaz para escindir catalíticamente enlaces Si-H y permitir que una amonolisis continua aumente los enlaces Si-N en el producto final.

Utilizando los métodos de la técnica anterior según se esbozan en el Ejemplo 2, se preparó un polisilazano conocido utilizando 80% de metildiclorosilano y 20% de vinilmetildiclorosilano, disuelto en un disolvente orgánico inerte y definido como Producto 2. Durante el proceso de la amonolisis, los compuestos de silazano formados se intermezclan con un precipitado de sal haluro de amonio y, así, no existía un entorno de carácter ácido y/o iónico formado por una sal amonio ionizada en amoníaco líquido. En su lugar, los silazanos formados migraban y/o permanecían en el medio orgánico tras la formación.

Las Figuras 5 y 6 muestran espectros de FTIR de los Productos 1 y 2 en el tiempo cero ($t = 0$), que era cuando todos los materiales se introdujeron en el sistema de reacción. El Producto 1, el nuevo producto de la presente invención, formado por la adición de halosilano en un exceso de amoníaco líquido anhidro se completó en menos de una hora, instante en el que se generó el espectro. El Producto 2, el producto preparado de acuerdo con los métodos de la técnica anterior, tardó aproximadamente una hora y media en añadir el amoníaco gaseoso al sistema de reacción. El tiempo prolongado de suministro del amoníaco gaseoso era debido a las dificultades con las que se topa con la formación de grandes cantidades de cloruro de amonio precipitado, así como la generación de un calor excesivo cuando se añade demasiado rápidamente amoníaco gaseoso. Después de haber reunido todos los reaccionantes, se generó el espectro inicial.

En la Figura 5 se muestra claramente el Producto 1 (línea continua) tiene una cantidad disminuida de funcionalidad Si-H a aproximadamente 2120 cm^{-1} cuando se compara con el Producto 2 (línea discontinua), indicando que los enlaces Si-H reaccionan fácilmente en el entorno ácido utilizado en los métodos de la presente invención. Adicionalmente, el entorno Si-H mostrado a 1170 cm^{-1} en la Figura 7 era mayor en el Producto 1 cuando se comparaba con el del Producto 2. También se encuentra mostrado en la Figura 6 a 900 cm^{-1} el mayor carácter lineal del Producto 1 en comparación con el carácter cíclico del Producto 2 mostrado a aproximadamente 850 cm^{-1} . El Producto 1 tiene una intensidad de señal incrementada a $\approx 900\text{ cm}^{-1}$, así como una señal más estrecha, indicando un sistema polímero más uniforme.

Es evidente que la formación de los nuevos silazanos y polisilazanos se

produce inmediatamente tras la adición de los halosilanos en un exceso de amoníaco líquido anhidro. La funcionalidad Si-NH incrementada a 1170 cm^{-1} indica que está presente un mayor carácter Si-NH en los nuevos compuestos de la presente invención. Se piensa que el carácter incrementado de Si-NH es más probable que esté
5 presente en forma de cadenas polímeras lineales tal como se muestra por el incremento del carácter lineal a $\approx 900\text{ cm}^{-1}$.

Las Figuras 7 y 8 proporcionan una información adicional sobre el Producto 1 después de 130 horas en el sistema de reacción de la presente invención. La Figura 7 muestra que durante el tiempo desde 2,5 h a 130 horas se producía una reducción
10 acusada en los enlaces Si-H en el Producto 1, tal como se muestra en la disminución del pico en $\approx 2120\text{ cm}^{-1}$.

De manera similar, en la Figura 8, la funcionalidad Si-NH a aproximadamente 1170 cm^{-1} se amplía y se desplaza hacia la derecha, indicando un cambio drástico en el entorno de los enlaces Si-NH y Si-N a lo largo del tiempo.

15 En las Figuras 9 y 10, que ilustran los cambios en el Producto 2, es evidente que sólo había, en todo caso, cambios secundarios en el producto de la amonólisis entre la toma de muestras inicial a aproximadamente cero h y 130 h más tarde. En la Figura 9 se muestra que el entorno del enlace Si-H no ha cambiado virtualmente según se indica por el pico a aproximadamente 2120 cm^{-1} . A aproximadamente 1170
20 cm^{-1} existe una reducción en el entorno de Si-NH debido a que la amina remanente y los grupos en las cadenas lineales continúan formando pequeños polímeros cíclicos adicionales. Estos pequeños polímeros cíclicos se forman debido a que las cadenas lineales no se estabilizan en el entorno rico en amoníaco de carácter ácido tal como Producto 1. También es evidente a partir de los cambios espectrales entre 800 y 1000
25 cm^{-1} que los polímeros continuaban evolucionando desde cadenas lineales cortas a pequeños anillos cíclicos. Claramente, tal como se muestra por los espectros, el Producto 2 realizó pequeñas alteraciones durante el curso de la reacción de 130 horas, demostrando que una vez que se formaba el producto inicial y se intermezclaba con la sal haluro de amonio precipitada, no se producía reacción adicional, excepto
30 por la redistribución secundaria continua desde compuestos lineales a cíclicos, según se predispone por los métodos de la técnica anterior.

En contraposición, el Producto 1 muestra una progresión acusada en donde los nuevos compuestos de la presente invención pasan por varias diferentes estructuras

hasta al menos algunas estructuras anulares condensadas de mayor peso molecular. Tal como se muestra en la Figura 3, el producto de la amonólisis precursor inicial tiene un grado menor de funcionalidad amina (Si-NH) a 1170 cm^{-1} que aumenta a lo largo del tiempo para alcanzar un máximo a aproximadamente 106 h. A medida que prosigue la reacción hasta 130 h, se demuestra que existe una reducción en el carácter amina de los compuestos que proporciona una prueba adicional de la condensación en una estructura anular condensada con una cantidad incrementada de carácter Si-N, en donde átomos de nitrógeno están unidos a tres átomos de silicio. La evidencia de esta condensación para formar una estructura cíclica condensada se puede deducir de las zonas calculadas por debajo de los picos, oscilando los picos encontrados en la región de los espectros de FTIR entre aproximadamente 1234 cm^{-1} y aproximadamente 1060 cm^{-1} . Tal como se muestra más abajo en la Tabla 3, el crecimiento en la zona por debajo de la curva aumenta hasta aproximadamente 130 horas en el proceso de polimerización, momento en el que comienza a disminuir el área debajo de la curva. Esto es indicativo de una reducción en el carácter de Si-NH del polímero con un incremento concomitante en la funcionalidad Si-N. El crecimiento en un hombro a aproximadamente 1000 cm^{-1} hasta 900 cm^{-1} se piensa que representa enlaces Si-N, en los que el átomo de nitrógeno no está unido a hidrógeno. Todos estos datos sustentan una estructura de Producto 1 más condensada que resulta de la escisión del enlace Si-H, la amonólisis adicional en el amoníaco líquido y la subsiguiente condensación ulterior del polímero.

TABLA 3

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Tiempo (h)	2,5	6,5	12	72	84	106	130
Área debajo de la curva	9,255	9,507	9,719	10,267	10,724	11,231	10,899

Resultados: Los espectros del Producto 1 demuestran el progreso de la reacción con una disminución de enlaces Si-H y un incremento en los enlaces Si-N-H, indicando nuevos silazanos y/o polisilazanos con enlaces Si-N incrementados con una reducción concomitante en los enlaces Si-H. En contraposición, el Producto 2 permanecía inalterado después de la formación inicial. La diferencia en los espectros de los Productos 1 y 2 demuestra que el Producto 1 preparado por el método de la presente

invención es un nuevo compuesto hasta ahora desconocido.

EJEMPLO 6

Preparación de metilvinilmetilhidropolisilazano utilizando el método de la presente invención

5 Un polisilazano se preparó utilizando los métodos de la presente invención según se describe en el Ejemplo 1, mediante la amonolisis de una mezcla de 80% en peso de metildiclorosilano y 20% de vinilmetildiclorosilano.

La mezcla de reacción se analizó mediante Resonancia Magnética Nuclear (¹H RMN) para determinar la conversión de los silanos en los nuevos silazanos y polisilazanos de la presente invención. También, el análisis por ¹H RMN de los productos de la amonolisis a diferentes instantes (t = 6,5 h, 72 h y 84 h) durante la reacción fue de ayuda para caracterizar el producto, dado que mediciones cuantitativas de la cantidad de enlaces Si-H (4,2-4,8 ppm) y Si-NH (0,5 a 1,0 ppm) podían determinarse en base a la constancia de la intensidad de la señal Si-CH₃ (0 a 15 0,3 ppm). La serie de productos de la amonolisis se exhibía a una intensidad disminuida de señales Si-H con un tiempo creciente en el proceso de la amonolisis. Para los productos de la amonolisis analizados a t = 6,5 horas, se determinó una relación de protones CH₃ a NH de aproximadamente 2,8:1. Esta relación es próxima a la relación teórica de 3/0:1 para protones CH₃ a NH en un copolímero de polisilazano lineal que tiene la fórmula [(Vi) (Me) Si-NH-] 0,2 [-H) (Me) Si-NH-] 0,8.

Para los productos de la amonolisis a t = 72 horas, se determinó una relación de protones CH₃ a NH de 2,3:1. Esta relación indica un grado mayor de unión Si-NH en el polímero que en la estructura lineal, y se aproxima a la relación teórica de 2,1:1 para un copolímero condensado de polisilazano que tiene la fórmula ideal 25 [-Vi) (Me) Si-NH-] 0,2 [-H) (Me) Si(NH)^{1/2}-NH-] 0,8. Una estructura de este tipo se puede conseguir mediante una escisión total del enlace Si-H, con la formación de nuevos enlaces Si-NH, y se puede prever como que tiene segmentos de cadena en los que unidades secuenciales de [-H)(Me) Si-NH-] se han condensado con unidades de repetición similares en otra cadena polímera para generar una estructura "a modo de 30 escalera" tal como se muestra en la Estructura 2.

Para el producto de la amonolisis a t = 84 horas, la relación de protones CH₃ a NH era 2,7:1, indicando un menor grado de unión Si-NH en el polímero que en la estructura condensada "a modo de escalera". Esto indicaría una condensación

adicional de la estructura con la escisión de enlaces N-H para dar átomos de nitrógeno que están unidos a tres átomos de silicio tal como se muestra en la Estructura 1. La fórmula ideal para un polímero de este tipo sería $[-(\text{Vi})(\text{Me})\text{Si-NH}]_{0,2}[-(\text{Me})\text{Si-N(N)}]_{0,8}$, si sólo sufrieran una condensación adicional las estructuras “a modo de escalera” del producto de condensación intermedio descrito anteriormente. La relación teórica de protones CH_3 a protones NH en este polímero sería de 15:1, indicación de que solamente una fracción secundaria del polímero se ve sometida a esta segunda etapa de condensación. Dado que un pequeño número de enlaces Si-H residuales siempre se detecta mediante técnicas tanto de FTIR como de ^1H RMN, incluso en polímeros que han sido sometidos a períodos muy prolongados de amonolisis, es probable que polímeros de este tipo comprendan una diversidad de esquemas de enlaces, que incluyen pero no se limitan a estructuras lineales, estructuras “a modo de escalera”, estructuras cíclicas condensadas y estructuras de anillos de una diversidad de tamaños, todas en el mismo producto de la amonolisis.

Resultados: La evolución de las estructuras polímeras mostradas en el ejemplo proporciona la evidencia de que el producto de la amonolisis inicialmente formado, preparado por el método de la presente invención, progresa a lo largo de una serie de condensaciones, que implican primeramente la escisión de enlaces Si-H en el producto de la amonolisis recientemente formado para formar polisilazanos lineales de elevado peso molecular, luego la adición de amoníaco al producto para generar nuevos enlaces Si-NH y luego una condensación ulterior para dar como resultado productos que contienen un número reducido de enlaces N-H en comparación con las composiciones intermedias. Composiciones finales de este tipo pueden comprender una diversidad de estructuras de polisilazano, incluidas lineales y cíclicas en una diversidad de tamaños que tienen un amplio espectro de conectividades.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para preparar un nuevo silazano y/o polisilazano mediante amonólisis, caracterizado el método por las etapas que comprenden:

- 5 a) introducir al menos un halosilano que tiene al menos un enlace Si-H en amoníaco líquido anhidro, en donde el halosilano se introduce en el amoníaco líquido anhidro en ausencia de un disolvente inerte, siendo la cantidad de amoníaco líquido anhidro al menos doble que la cantidad estequiométrica de enlaces silicio-haluro en el halosilano, reaccionando el halosilano con el amoníaco líquido anhidro para formar un producto precursor de la amonólisis y una sal haluro de amonio o un ácido del mismo, 10 siendo la sal haluro de amonio o el ácido del mismo solubilizado e ionizado en el amoníaco líquido anhidro, proporcionando con ello un entorno de carácter ácido y
- b) mantener al producto precursor de la amonólisis en el entorno de carácter ácido durante un tiempo suficiente para reducir el número de enlaces Si-H con respecto a la cantidad de enlaces Si-H que están incorporados en el nuevo silazano 15 y/o polisilazano procedente del halosilano de la etapa a).

2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el amoníaco líquido anhidro que se mantiene a una temperatura y/o presión suficientes para permanecer en un estado licuado.

3.- El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por la 20 temperatura que se mantiene al ventilar amoníaco líquido anhidro en forma de un gas.

4.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la sal haluro de amonio o ácido del mismo que forma un entorno de carácter ácido en el amoníaco líquido anhidro para catalizar la escisión de un enlace Si-H en el nuevo silazano y/o polisilazano.

25 5.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado, además, por las etapas que comprenden separar los nuevos silazanos y/o polisilazanos en una capa líquida distinta de la capa de amoníaco líquido anhidro que contiene el haluro de amonio solubilizado.

30 6.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el halosilano seleccionado del grupo que consiste en $RSiX_3$, R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas del mismo, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro, seleccionado del grupo que incluye un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no

sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido, con la condición de que al menos un R sea un átomo de hidrógeno y X sea un halógeno.

7.- Un método para preparar un producto de la amonolisis, caracterizado por el método que comprende las etapas de introducir al menos un silano sustituido con halógeno en amoníaco líquido anhidro, en donde el amoníaco líquido anhidro se mantiene a una temperatura y/o presión suficientes para permanecer en un estado licuado durante todo el proceso, a una temperatura en el intervalo entre -33°C y aproximadamente 130°C , y los silanos sustituidos con halógeno se introducen en el amoníaco líquido anhidro en ausencia de un disolvente inerte, siendo la cantidad de amoníaco líquido anhidro al menos doble que la cantidad estequiométrica de enlaces silicio-haluro en el silano sustituido con halógeno, reaccionando el silano sustituido con halógeno con el amoníaco líquido anhidro para formar un producto de la amonolisis y un subproducto iónico solubilizado en el amoníaco líquido anhidro.

8.- El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado, además, por las etapas que comprenden separar el producto de la amonolisis en forma de una capa líquida distinta de la capa de amoníaco líquido anhidro que contiene el subproducto iónico solubilizado.

9.- El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el silano sustituido con halógeno se caracteriza por un halosilano seleccionado del grupo que consiste en RSiX_3 , R_2SiX_2 , R_3SiX y mezclas del mismo, en donde R puede ser idéntico o diferente uno de otro, seleccionado del grupo que incluye un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido, y X es un halógeno.

10.- El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado, además, por las etapas que comprenden introducir una sal ionizable en el amoníaco líquido anhidro antes de la adición de los silanos sustituidos con halógeno.

11.- El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado, además, por la sal ionizable que es un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluro de amonio, nitrato de amonio y acetato de amonio.

30

FIG. 1

