

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 492**

51 Int. Cl.:

C08G 77/60 (2006.01)

C08G 77/50 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/EP2013/076349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090934**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13811846 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2931789**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de un polímero precerámico sin cloro para la producción de molduras cerámicas**

30 Prioridad:

14.12.2012 DE 102012223258

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.10.2019

73 Titular/es:

**BJS CERAMICS GMBH (100.0%)
Siemensstrasse 6a
86368 Gersthofen, DE**

72 Inventor/es:

**GRABE, NORMAN y
ROTHMANN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 492 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de un polímero precerámico sin cloro para la producción de molduras cerámicas

La presente invención se refiere a un proceso para producir un polisilano precerámico sin cloro, a los propios polisilanos infusibles y libres de cloro, y a las fibras verdes y cerámicas preparadas utilizando el polisilano de la presente invención, y su uso en molduras que contienen carburo de silicio o compuestos de fibra en la construcción liviana, en la industria de los semiconductores, en la industria eléctrica, en la tecnología médica, en la industria aeroespacial, en la construcción de vehículos de motor y en la construcción de aviones.

Debido a su dureza, resistencia a la temperatura, estabilidad y propiedades semiconductoras, los componentes cerámicos y materiales compuestos que contienen carburo de silicio encuentran una amplia gama de aplicaciones en la industria de semiconductores, electrotecnia, tecnología médica, construcción de vehículos y aeronaves así como en la industria aeroespacial.

A escala industrial, la fabricación de componentes cerámicos y materiales compuestos que contienen carburo de silicio se realiza mediante la producción de un polisilano que se hilado en fibras en un procedimiento de hilado por fusión. Luego, las fibras se endurecen y se pirolizan a fibras de carburo de silicio cerámicas, que luego se pueden procesar adicionalmente en componentes cerámicos y materiales compuestos.

La producción del polisilano se llevó a cabo por primera vez a través de un acoplamiento de Wurtz, en el que un organohalosilano, como el diclorodimetilsilano, se hace reaccionar con sodio fundido para formar un polidimetilsilano. Dicho polisilano se puede procesar en fibras verdes, que pueden pirolizarse a fibras de carburo de silicio. Sin embargo, una desventaja significativa es la síntesis costosa del polímero de partida, que incluye el uso de metales alcalinos, reacciones en el autoclave y un proceso de extracción engorroso.

Un material de partida más barato para la producción de polisilano lo proporcionan las mezclas de metilclorodisilano, que se pueden obtener como productos de desecho de la síntesis de Müller-Rochow. Estos pueden ser transformarse en oligosilanos mediante una reacción de desproporción bajo catálisis homogénea o heterogénea. El documento EP 668254B1 describe un tratamiento térmico posterior a polisilanos y su conversión en fibras de carburo de silicio, que, sin embargo, son fácilmente fusibles, por lo que antes de la pirólisis deben endurecerse, por ejemplo, con amoníaco. Otros procedimientos de endurecimiento, por ejemplo con oxígeno, conducen a un aumento de la entrada de oxígeno en la fibra, lo que afecta considerablemente su estabilidad a altas temperaturas.

Con el fin de evitar una entrada de oxígeno en la fibra o en general la realización procesos engorrosos de endurecimiento, se propuso llevar a cabo una reacción de desproporción de las mezclas de metilclorodisilano de la síntesis de Müller-Rochow por catálisis con bases de Lewis a oligosilanos y reticularlas de una manera específica, para que se conviertan en infusibles y por lo tanto, no deban ser endurecidas. Sin embargo, una desventaja de estas fibras es que tienen un contenido de cloro muy alto (entre 8 y 12% en peso), lo que las hace susceptibles a la corrosión. El contenido de cloro puede reducirse mediante un tratamiento de temperatura a aproximadamente 1800°C, pero la fibra queda severamente dañada. Además, un intercambio de cloro por medio de gases reactivos como el hidrógeno o el amoníaco conduce a una reducción de la resistencia mecánica de la fibra.

Por esta razón, se ha propuesto en el documento WO2010072739 que el producto de la reacción de desproporción reaccione con un agente de sustitución, de modo que el cloro unido se reemplace por un sustituyente libre de cloro. El producto sustituido puede procesarse por reticulación térmica a un polisilano libre de cloro que no contiene oxígeno y puede procesarse adicionalmente en fibras de carburo de silicio. Sin embargo, esta posreticulación térmica es costosa y poco reproducible y debe evitarse. Además, el rendimiento del polisilano después de la reticulación térmica es relativamente bajo, entre otras cosas, ya que el polisilano debe volver a disolverse después de la reticulación, por lo que se pierde el producto insoluble. Además, la reticulación térmica de los oligosilanos declorados produce productos de escisión altamente reactivos. Estos deben eliminarse por un proceso técnicamente costoso. Desafortunadamente, no es posible un procesamiento adicional del polisilano sin una alternativa adecuada a la posreticulación térmica porque el polímero necesita un alto peso molecular para ser adecuado para el proceso de hilado.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de bajo costo y reproducible con alto rendimiento para la producción de polisilanos solubles pero a la vez infusibles, sin cloro, que se pueden usar de manera excelente para la producción de fibras verdes y cerámicas así como para la provisión de las fibras verdes y cerámicas producidas.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra al proporcionar un proceso para la preparación de un polisilano que comprende las siguientes etapas:

(i) una reacción de desproporción de una mezcla de metilclorodisilano a un oligosilano que contiene cloro,

(ii) una reacción de sustitución de los átomos de cloro contenidos en el oligosilano por reacción con una amina primaria,

(iii) una reacción de reticulación de los oligosilanos utilizando un agente formador de cadena para formar polisilanos, caracterizada porque el agente formador de cadena tiene al menos dos grupos nucleófilos.

Esta solución da como resultado un polisilano casi sin cloro (menos del 1% de cloro, preferentemente menos del 0,3% de cloro) con un rendimiento muy alto. Además, el proceso es barato y rápido y puede llevarse a cabo a bajas temperaturas de reacción. Durante la reacción, no se forman condensados, que deben eliminarse, de modo que este procedimiento de producción de polisilano no es crítico para la seguridad, incluso en la producción de grandes cantidades de polisilano. Los polisilanos son excelentes para el procesamiento a fibras verdes y son infusibles a las temperaturas de procesamiento. Los polisilanos son muy solubles, de modo que también se puede lograr un alto rendimiento para su posterior procesamiento en fibras verdes.

10 Preferentemente, la mezcla de metilclorodisilano es una mezcla de 1,1,2,2-tetracloro-dimetildisilano y 1,1,2-tricloro-trimetildisilano, con preferentemente menos del 10% en moles de otros componentes, que es un subproducto de la síntesis de Müller y Rochow usado industrialmente, lo que hace que la mezcla de partida de la presente reacción sea un material de partida barato. En general, los metilclorodisilanos utilizados se caracterizan porque preferentemente tienen una composición de $\text{Si}_2\text{Me}_n\text{Cl}_{6-n}$, donde n puede asumir los valores 1, 2, 3 o 4.

15 Se prefiere que dichas mezclas de metilclorodisilano se sometan a reacción de desproporción bajo catálisis homogénea con una base de Lewis que contiene nitrógeno y preferentemente a temperatura elevada, en la que las mezclas de monosilano obtenidas como productos de escisión durante la reacción se destilan continuamente. La temperatura de reacción es preferentemente de 150 a 300°C, más preferentemente de 200 a 250°C. Como catalizador se utiliza un compuesto de nitrógeno orgánico con basicidad de Lewis pero sin función N-H. Los catalizadores preferentes son heterociclos que contienen nitrógeno tales como piridina, quinolina, N-metilpiperidina, N-metilpirrolidina, N-metilindol o N-metilimidazol. La cantidad de catalizador utilizado es preferentemente de 1 a 2% en masa. La reacción de desproporción tiene lugar en las condiciones conocidas en la literatura (véase, por ejemplo, el documento WO2010072739). En particular, es beneficioso mantener la humedad y el oxígeno alejados de los materiales mediante el uso de gas inerte, como gas nitrógeno, porque el producto es sensible al oxígeno. Demuestra ser particularmente ventajosa para la preparación del oligosilano la adición de un coadyuvante de reticulación. Este coadyuvante de reticulación puede ser un arilhalogenosilano, un arilhalogenoborano o una mezcla de estos compuestos. De preferencia se utilizan feniltriclorosilano, difenildiclorosilano y fenildicloroborano como coadyuvantes de reticulación, más preferentemente feniltriclorosilano. La cantidad de coadyuvante de reticulación utilizada en la reacción de desproporción es preferentemente de 5 a 20% en masa, más preferentemente de 10 a 15% en masa.

30 La sustitución de cloro, la etapa (ii) según la reivindicación 1 en el proceso de preparación de polisilano, se realiza sobre el producto de la reacción de desproporción o de una reacción comparable a un oligosilano crudo para reducir la cantidad de cloro. La reducción del cloro por sustitución de los átomos de cloro se lleva a cabo con la ayuda de compuestos de amina y/o sililamina, es decir, compuestos que tienen al menos un grupo N-Si o, más preferentemente, al menos un grupo N-H. En una primera realización de la invención, estos se seleccionan preferentemente de amoníaco y aminas primarias o secundarias. Particularmente adecuadas son aminas de la fórmula HNR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo, alquilarilo, arilalqueno, alquenoarilo opcionalmente sustituidos con otros grupos amino o $(\text{R}^3)_3\text{Si}-[\text{NR}^3-\text{Si}(\text{R}^3)_2]_m$, con $m = 0$ a 6, o en donde R^1 y R^2 representan juntos un radical alqueno con 4 o 5 átomos de carbono o $-\text{Si}(\text{R}^3)_2-[\text{NR}^3-\text{Si}(\text{R}^3)_2]_n$ con $n = 1$ a 6. En una segunda realización, se usan sililaminas, en particular silazanos de la fórmula $\text{Si}(\text{R}^3)_3-[\text{NR}^3-\text{Si}(\text{R}^3)_2]_n-\text{R}^3$, en la que n puede ser un número entero de 1 a 6. Cada radical R^3 es igual o diferente en todos los casos y es hidrógeno, alquilo o arilo. En una tercera realización preferente, los compuestos son aminas secundarias cíclicas, en particular seleccionadas entre pirrol, indol, carbazol, pirazol, piperidina e imidazol. En una cuarta realización, la sustitución se realiza con un compuesto de fórmula $\text{N}(\text{R}^4)_3$, en donde R^4 tiene el significado $(\text{R}^3)_3\text{Si}$.

45 El número de grupos amino en R^1 y R^2 no está limitado, pero es preferentemente de 0 a 6, y más preferentemente de 0 a 4. El número de átomos de carbono en R^1 , R^2 y R^3 tampoco está limitado, pero es preferentemente de 1 a 6 para radicales alifáticos y 5 a 20 para radicales aromáticos y alifáticos-aromáticos.

Más preferentemente, las aminas se seleccionan entre amoníaco, etilendiamina, dietilamina, dimetilamina, metilamina, anilina, etilamina, hexametildisilazano, heptametildisilazano y tris-(trimetilsilil)amina. Se da particular preferencia a las aminas entre las mencionadas anteriormente que llevan radicales alquilo de cadena corta, en particular radicales metilo y etilo. La dimetilamina es particularmente favorable. Las aminas secundarias tienen la ventaja de que los polímeros así obtenidos llevan grupos $-\text{NR}^2-$, por consiguiente, están libres de funciones NH. La ventaja es que en el entrecruzamiento subsiguiente de dichos polisilanos/ oligosilanos sustituidos no es posible una policondensación de grupos amino, lo que podría conducir a productos de baja o ninguna solubilidad, lo que naturalmente no es deseado de acuerdo a la invención. Sin embargo, las sililaminas, como los disilazanos, también son adecuadas en lugar de aminas puras, ya que la introducción de átomos de silicio durante la sustitución no causa ningún efecto desfavorable para las molduras o fibras conformadas posteriormente. Además, la sustitución con sililaminas tiene la ventaja de que el cloro no se obtiene en forma de una sal de amonio, sino en forma de trimetilclorosilano, que se puede separar por destilación y devolver a la cadena del proceso.

60 La reducción/sustitución de cloro generalmente se realiza de la siguiente manera:

- El material de partida, es decir, el polisilano/oligosilano crudo portador/que contiene hidrocarburo obtenido mediante la reacción de desproporción descrita anteriormente se disuelve en un disolvente inerte y aprótico adecuado. Los disolventes utilizados son, en particular, disolventes apróticos, no polares, como hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno) o hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, o-xileno, sim-mesitileno) en cuestión, otros disolventes que contienen éter (por ejemplo, éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o un éter superior o asimétrico). El disolvente es preferentemente un hidrocarburo libre de halógenos, más preferentemente un hidrocarburo aromático del grupo benceno, tolueno, o-xileno.
- El agente de sustitución (amina) se agrega en un exceso molar, que es preferentemente al menos 2: 1, basado en los átomos de cloro unidos en el material de partida. El agente de sustitución se agrega si diluir o disuelto en un disolvente inerte y aprótico como se indicó anteriormente. La adición puede hacerse por ejemplo gota a gota; en este caso, preferentemente se debe mantener una temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la amina o su solución. Durante o después de la adición gota a gota, se forma una sal que es insoluble en el disolvente o - en el caso de sustitución con sililaminas - trimetilclorosilano. La suspensión se deja reposar durante algún tiempo, a menudo varias horas, o se calienta a reflujo hasta el punto de ebullición del disolvente. Posteriormente, se enfría opcionalmente a temperatura ambiente y, si se forma sal, se filtra. Posteriormente, el disolvente así como el trimetilclorosilano opcionalmente formado se eliminan completamente, por ejemplo, en vacío.
- Cuando se usa una amina que es gaseosa durante la adición al polisilano/oligosilano en bruto, por ejemplo, cuando se usa amoníaco, este puede ya sea introducirse como gas o bien condensarse a temperaturas por debajo de su punto de ebullición en un recipiente de reacción o llenarse a presión como un líquido en este, en el caso de aminas licuadas opcionalmente bajo dilución con un disolvente adecuado como se indicó anteriormente. Posteriormente, se agrega el material de partida, disuelto nuevamente cuanto se pueda en el mismo disolvente. Después de completar la adición, el lote se deja reposar durante un período de tiempo similar al descrito arriba o se hierve a reflujo y luego se procesa como se describió anteriormente.
- El contenido de cloro del material de partida tratado de este modo se puede reducir por regla general a menos del 0,2% en masa, mediante la etapa del procedimiento de acuerdo con la invención.
- La etapa (iii) de reacción de reticulación de acuerdo con la invención, de acuerdo con la reivindicación 1, conduce a polisilanos usando un agente formador de cadena. El formador de cadena tiene al menos dos grupos nucleófilos.
- Como formadores de cadenas se usan preferentemente una o más de las clases de compuestos diaminas, triaminas, dioles y/o trioles, así como poliaminas, polioles y/o politioles. El uso de estos formadores de cadena conduce a una reticulación eficaz de los oligosilanos, altos rendimientos a una temperatura de reacción baja, un tiempo de reacción corto y un polisilano de alta calidad. Los grupos nucleófilos preferidos son los grupos amino. Preferentemente, se usan diaminas y/o triaminas.
- Incluso más preferentemente, se utilizan como formadores de cadena uno o más de los compuestos: 1,6-diaminohexano, 1,4-diaminobutano, 1,2-etilendiamina, melamina, trietilendiamina, glicerol y/o trietanolamina. En particular, el 1,6-diaminohexano condujo a altos rendimientos a baja temperatura de reacción y cortos tiempos de reacción.
- El formador de cadena se usa preferentemente en una concentración de 1 a 40% en masa, en particular preferentemente de 1 a 20% en masa, y más preferentemente de 1 a 10% en masa, en comparación con el oligosilano. Dicha concentración da como resultado una reticulación óptima con el peso molecular y la viscosidad deseados del producto de polisilano.
- En particular, es sorprendentemente posible en comparación con la posreticulación térmica llevar a cabo la reacción de reticulación a una temperatura moderada en un intervalo de preferentemente 50 a 150°C y en particular preferentemente en un intervalo de 65 a 120°C e incluso más preferentemente en un intervalo de 100 a 112°C. Además, se puede reducir el tiempo requerido para la posreticulación. Preferentemente, este lleva de 1 a 3 h.
- Debido a la gama de temperatura particularmente preferente, se prefiere usar tolueno como disolvente para la reacción de reticulación, especialmente ya que el uso de tolueno conduce a rendimientos muy altos de casi el 100% ya que los polisilanos obtenidos en la reacción de reticulación son solubles en tolueno. Otros disolventes adecuados son tetrahidrofurano, dioxano, benceno, xileno y otros disolventes orgánicos no próticos.
- Además, la invención comprende un polisilano preparado de acuerdo con la presente invención así como un procedimiento para producir fibras de carburo de silicio.
- Preferentemente, el polisilano tiene un peso molecular (Mw) mayor o igual a 2000 g/mol. Más preferentemente, el polisilano tiene un peso molecular Mw de 1000 a 10000 g/mol, preferentemente de 2000 a 4000 g/mol, lo más preferentemente de 2500 a 3500 g/mol, y una distribución de peso molecular bimodal.
- El peso molecular (Mw) se determina preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel.

Además, en el caso de los polisilanos de acuerdo con la invención, la polidispersidad es de 1 a 5, preferentemente de 1,5 a 4, lo más preferentemente de 2,5 a 3,5, lo que se consigue mediante una distribución de peso molecular bimodal dirigida. La bimodalidad se puede lograr al no incorporar todas las moléculas de oligosilano en el polímero. Cuanto más agente de formación de cadenas se utiliza, más oligosilano reacciona, lo que produce un mayor peso molecular del polímero y al mismo tiempo aumenta la polidispersidad. Esto se aplica a la cantidad de formadores de cadena utilizados aquí.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de fibras de carburo de silicio se caracteriza preferentemente porque los polisilanos preparados de acuerdo con la invención se hilan en fibras de polisilano y las fibras de polisilano se convierten en fibras de carburo de silicio mediante pirólisis y, opcionalmente, preferentemente mediante sinterización. La pirólisis y la sinterización pueden llevarse a cabo de acuerdo con todos los protocolos conocidos por los expertos en la técnica.

Preferentemente, el polisilano de acuerdo con la invención se procesa mediante el proceso de hilado en seco a fibras. Sin embargo, el polisilano de acuerdo con la invención también puede procesarse mediante hilado en húmedo.

En principio, el proceso de hilado en seco se puede llevar a cabo de formas conocidas por los expertos en la técnica. Los disolventes adecuados para el polisilano son, sobre todo, disolventes orgánicos, como hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, o-xileno, simetileno), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno) o éteres (por ejemplo, éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o un éter superior o no simétrico) en cuestión. El disolvente es preferentemente un hidrocarburo halogenado o libre de halógenos, más preferentemente un hidrocarburo aromático libre de halógenos del grupo benceno, tolueno, o-xileno.

Debido a su excelente solubilidad, es posible un hilado limpio en el proceso de hilado en seco. Como resultado, se puede obtener un diámetro de fibra más delgado y hay menos roturas de fibra en el proceso de hilado. Además, los polisilanos según la invención exhiben una buena elasticidad, lo que los hace extraordinariamente adecuados para el proceso de hilado.

Debido a la alta calidad del polisilano, este es particularmente fácil de hilar en fibras.

En particular, el polisilano de acuerdo con la invención tiene una muy buena solubilidad incluso a altas concentraciones de 70 a 90 por ciento en peso en el disolvente. Dado que al mismo tiempo a concentraciones de 70 a 90 por ciento en peso en tolueno o dioxano a 30°C tiene una baja viscosidad de 50 a 150 Pas a la temperatura de procesamiento, el nuevo polisilano se puede procesar en alta concentración.

Preferentemente, el polisilano tiene una viscosidad a 25°C en una solución al 50% en peso en tolueno de 5 a 50 mPas, preferentemente de 15 a 30 mPas. Dichos valores de baja viscosidad son beneficiosos para el proceso de hilado en seco porque el polisilano es más fácil de procesar.

Las fibras de alta calidad resultantes se pueden pirolizar directamente a las cerámicas de SiC sin tener que endurecerlas. Sin embargo, será evidente para los expertos en la técnica que las fibras resultantes pueden endurecerse. Las fibras producidas de acuerdo con la invención se distinguen, por lo tanto, por el hecho de que no tienen que ser endurecidas, pero alternativamente también pueden ser endurecidas. La medición de la viscosidad puede ser llevada a cabo por un experto en la técnica utilizando los métodos conocidos del estado del arte.

Para un control de calidad adicional de la capacidad de hilado del polisilano, se llevó a cabo un proceso de hilado en seco a una viscosidad del polisilano de 10 a 160 Pas. Además de la solubilidad del polisilano, la disminución de la cantidad de filamentos de fibra por hora en porcentaje se determinó como un parámetro de calidad adicional. Este valor describe la tasa de disminución en el número de filamentos en el haz de fibras durante el hilado en seco y se calcula a partir del cociente del número de filamentos en el punto temporal n y el número de filamentos en el punto temporal n menos 1 hora en el haz de fibras. El recuento de filamentos fue determinado y documentado ópticamente. Preferentemente, el polisilano de acuerdo con la invención y también su procedimiento de preparación se caracteriza porque la disminución de la cantidad de filamentos de fibra por hora es de 0 a 75%, preferentemente de 0 a 60%, más preferentemente de 0 a 40%, aún más preferentemente de 0 a 30% y aún más preferentemente de 0 a 20%. Las mediciones comparativas con polisilano del estado del arte dieron valores para una la disminución de la cantidad de filamentos de fibra del 80%. El polisilano de acuerdo con la invención y su procedimiento de producción conducen en consecuencia a menores disminuciones en la cantidad de filamentos de fibra que el estado del arte. Preferentemente, es posible hilar a fibras el polisilano de esta invención durante el hilado en seco con factores de estiramiento de al menos 6, preferentemente al menos 7, lo más preferentemente al menos 8. Se prefiere particularmente que los factores de estiramiento tengan un valor de 5 a 10, preferentemente de 6 a 8. Es ventajoso en este caso utilizar altos factores de estiramiento, ya que de este modo se pueden producir filamentos más delgados en el mismo diámetro de la boquilla. El factor de estiramiento resulta de la relación del área de paso de la boquilla y el área de la sección transversal de la fibra. Los filamentos más finos son atractivos para el

procesamiento posterior de las fibras, por lo tanto, es deseable el uso de factores de estiramiento más altos, que ahora son posibles utilizando el polisilano de acuerdo con la invención.

5 El hilado en seco se lleva a cabo preferentemente en un aparato de hilado que consiste en un recipiente de reserva, una bomba de engranajes y una cabeza de boquilla a una temperatura de 30°C, con una boquilla de hilado con un diámetro de 75 µm. Las presiones resultantes son 5-250 bar. El eje de giro contiene una atmósfera de nitrógeno a 30°C. Con una velocidad de salida de 50-200 m/min, se pueden obtener factores de estiramiento de al menos 6-8.

Debido a la infusibilidad de los polisilanos de acuerdo con la invención, las fibras de polisilano pueden procesarse para obtener fibras de carburo de silicio usando pirólisis y preferentemente sinterización posterior, sin fusión.

10 Un aspecto adicional de la presente invención es, por consiguiente, una fibra de carburo de silicio, a partir del polisilano de acuerdo con la invención, o fibras de la misma, que se producen por pirólisis de las fibras de polisilano y preferentemente sinterización posterior. Sorprendentemente, se ha encontrado que la fibra de polisilano tiene una estructura de superficie diferente de las fibras de polisilano conocidas, y además, esta estructura de superficie está retenida en la fibra de carburo de silicio producida a partir de la fibra de polisilano de acuerdo con la invención. La fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención tiene un área de corte transversal no circular característica.

15 Esta estructura de superficie tiene la ventaja de que la infiltración de un material fibroso que consiste en las fibras de carburo de silicio con un material de matriz líquida da como resultado un compuesto más denso, ya que permanecen o se forman menos inclusiones de gas durante la infiltración. Sin desear estar sujetos a ninguna teoría, esto se debe al hecho de que las fibras unas con otras no forman o forman en pequeña medida superficies de contacto densas.

20 Una realización de la fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención tiene una superficie de corte transversal (1), como se puede ver en la Figura 1. Una fibra de carburo de silicio preferente tiene, por lo tanto, una superficie de corte transversal (1) con una línea de límite ondulada (10). El grado de ondulación se puede describir a continuación. La Figura 1 muestra el corte transversal ondulado (10), un círculo envolvente exterior (11) así como la superficie circular más grande posible (12) dentro de la superficie de la sección transversal de la fibra (1). El área circular exterior (11) es al menos 5%, preferentemente al menos 10%. La curvatura de la línea de límite (10) cambia de

25 signo varias veces. Donde al menos dos radios de curvatura con signos diferentes tienen un valor de al menos 1 µm cada uno. Un corte transversal de fibra ovalada simple no se incluye en el corte transversal de acuerdo con la invención, en el que una superficie de corte transversal ondulada pero básicamente oval está a su vez encerrada por la superficie de corte transversal de acuerdo con la invención.

30 Preferentemente, el polisilano tiene un rendimiento cerámico en la pirólisis a 800°C de al menos 60%. Aquí, el rendimiento cerámico se define como la masa residual después de la pirólisis bajo un gas inerte a 800°C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Por lo tanto, el polisilano de la presente invención tiene un rendimiento muy bueno después de la pirólisis.

35 En principio, la pirólisis o la sinterización pueden llevarse a cabo de maneras conocidas por los expertos en la técnica y con cualquier perfil de temperatura. Sin embargo, se obtienen buenos resultados en particular cuando la pirólisis con exclusión de oxígeno, es decir, en una atmósfera de gas inerte, como el nitrógeno, se lleva a cabo de manera tal que la temperatura máxima sea de 400 a 1200°C, preferentemente de 600 a 1000°C y más preferentemente de 800 a 900°C. En la pirólisis, la velocidad de calentamiento se ajusta entre 0,1 y 200 K/min, preferentemente entre 0,5 y 50 K/min, más preferentemente entre 0,75 y 10 K/min y lo más preferentemente a un valor de aproximadamente 1,0 K/min. A una temperatura de 400 a 500°C, se completa la conversión del polisilano

40 en carburo de silicio. La sinterización se lleva a cabo preferentemente a temperaturas entre 800 y 2000°C bajo una atmósfera de gas inerte tal como preferentemente bajo argón, nitrógeno o una mezcla de nitrógeno-hidrógeno, y a velocidades de calentamiento de 1 a 150 K/min. Esto tiene la ventaja de que al aumentar la temperatura, pero por debajo de la temperatura de fusión, la estructura del polímero cambia y las propiedades mecánicas de la fibra mejoran. En el curso de la sinterización, no hay conexión de las fibras individuales.

45 La cerámica de carburo de silicio de acuerdo con la invención tiene una composición elemental de 20 a 45% en peso, preferentemente de 23 a 40% en peso de carbono, 5,0 a 8,0% en peso de nitrógeno, 0,0 a 4,0% en peso de oxígeno, 0,0 a 2,0% en peso de cloro y 48 a 72% en peso de silicio.

50 Además, según una realización, la cerámica de carburo de silicio en forma de fibras de carburo de silicio según la invención tiene una composición elemental de 38 a 40% en peso de carbono, 7,0 a 8,0% en peso de nitrógeno, 2,0 a 3,0% en peso de oxígeno, 1,0 a 1,5% en peso de cloro y 48 a 50% en peso de silicio.

Además, la invención comprende un material compuesto de fibra, caracterizado porque comprende una fibra de carburo de silicio según la invención así como un material de matriz.

55 Del mismo modo, las fibras de polisilano producidas de acuerdo con la invención se pueden usar en un material compuesto de fibra, caracterizado porque el material compuesto de fibra comprende una fibra de polisilano según la invención y un material de matriz. Opcionalmente, la fibra de polisilano se convierte en una fibra cerámica mediante un tratamiento, preferentemente pirólisis, del material compuesto.

Las fibras o la matriz pueden estar compuestas por el carburo de silicio de acuerdo la invención y los sistemas de materiales SiC, SiCN, SiBNC, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ (así como mezclas de los mismos), prefiriéndose que ambas fibras y la matriz estén producidas a partir del carburo de silicio compuesto de acuerdo con la invención.

5 Además, el polímero o las fibras cerámicas pueden estar en forma de cañamazo, esteras de fibra, telas, tejidos, tejidos de punto, telas no tejidas y/o fieltros, siendo preferidas los cañamazos y/o las esteras de fibra.

10 Para producir el material compuesto de acuerdo con la invención, es posible impregnar estructuras de fibra que contienen fibras de carburo de silicio u otras fibras cerámicas, preferentemente fibras de SiCN, como se describió anteriormente con el polisilano u otros precursores de polímeros descritos de acuerdo con la invención y luego pirolizarlos. Es decir, tanto las fibras como la matriz del material compuesto de acuerdo con la invención pueden estar compuestas de carburo de silicio de acuerdo con la invención. Otros posibles sistemas de otros materiales de fibra o matriz son SiCN, SiBNC, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, así como mezclas de los mismos, prefiriéndose que tanto las fibras como la matriz estén compuestas por carburo de silicio según la invención.

15 Opcionalmente, se puede llevar a cabo un endurecimiento entre la impregnación y la pirólisis, en el que el endurecimiento se puede realizar física o químicamente, por ejemplo con luz UV y/o por tratamiento de temperatura. A partir de entonces, los cuerpos producido de este modo pueden impregnarse una o más veces con polisilano, endurecerse y pirolizarse.

20 Además, el polisilano descrito se puede aplicar como una solución a cualquier fibra o moldura y representa una protección después de la pirólisis, por ejemplo, protección contra la oxidación. Debido a sus propiedades sobresalientes, en particular a su excelente resistencia a la temperatura y alta dureza, el polisilano de acuerdo con la invención, la fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención así como las molduras de carburo de silicio producidas y los materiales compuestos de fibra que contienen carburo de silicio de acuerdo con la invención, las molduras según la invención y/o materiales compuestos de fibra de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para aplicaciones en las que el material está expuesto a altas temperaturas y condiciones oxidativas, por ejemplo en construcciones ligeras, en la industria eléctrica, en la industria aeroespacial, la ingeniería automotriz y la construcción de aeronaves.

Ejemplos

30 De aquí en adelante, la presente invención se describirá basándose en realizaciones ejemplares de la presente invención en comparación con un ejemplo comparativo, el cual ha sido preparado sin reacción de reticulación pero con reticulación térmica, que ilustra pero no limita la presente invención. El ejemplo comparativo y la realización se comparan con respecto a la temperatura de reacción, el tiempo y el rendimiento requeridos. Además, en la Tabla 1, se comparan la concentración de polisilano que puede utilizarse para el hilado en seco, así como la concentración de polisilano que todavía se disuelve, la viscosidad, la capacidad de hilado y la capacidad pirolizante del polisilano para el polisilano según la invención de acuerdo con la Realización 1 para el ejemplo comparativo y para el oligosilano.

35 La viscosidad del polisilano o de las masas de hilado se determinó utilizando un reómetro rotatorio Physica MCR 301 fabricado por Anton Parr. Las mediciones se realizaron con una geometría de placa/placa con aproximadamente 300-500 mg de la muestra respectiva. La viscosidad de las soluciones de polímero diluidas se midió en un viscosímetro de bola descendente HAAKE a 25°C en una solución al 50% utilizando una bola de acero de 16,25 g.

Ejemplo comparativo del estado del arte de acuerdo con W02010072739:

40 La producción del ejemplo comparativo se lleva a cabo en tres etapas: en primer lugar la producción de un oligosilano, en segundo lugar, la modificación del oligosilano con dimetilamina gaseosa y en tercer lugar la reticulación térmica de un oligosilano modificado con dimetilamina.

Etapas 1: Preparación de un oligosilano por reacción de desproporción

45 Se mezclan 600 g de una mezcla metilclorodisilano ("fracción disilano" de un proceso de Müller-Rochow, cada uno consistente en 45% en mol de Cl₂MeSiSiMeCl₂ y Cl₂MeSiSiMe₂Cl así como 10% en mol de ClMe₂SiSiMe₂Cl; punto de ebullición 150-155°C) con 14 g de N metilimidazol y 69 g de feniltriclorosilano, y se calientan con 0,5 K/min a 180°C. A continuación, se obtienen aproximadamente 450 ml de destilado, que consiste en MeSiCl₃, Me₂SiCl₂ y Me₂ClSiSiMe₂Cl, así como 153 g de oligosilano sensible a la hidrólisis, de color marrón oscuro, sólido a temperatura ambiente, con un contenido de cloro de aproximadamente 25% en masa. Este se disuelve en tolueno o xileno para formar una solución que contiene 60% en masa de oligosilano.

Etapas 2: Modificación de un oligosilano con dimetilamina gaseosa

55 En un recipiente de reacción 21 de doble pared con válvula de fondo, condensador de reflujo, agitador KPG, termómetro interno y tubo de entrada de gas, se introdujeron 1500 ml de una solución al 60% de un oligosilano obtenido por reacción de desproporción de la "fracción disilano" en tolueno o xileno y se enfrió a 0°C. A continuación se introdujeron 700 g de dimetilamina gaseosa con agitación vigorosa en el plazo de 3 h por debajo del nivel de

líquido. La temperatura de la mezcla se eleva aquí a 30-35°C y cae hacia el final de la reacción. El producto se drena a través de la válvula inferior mientras se cubre con argón, y el cloruro de dimetilamonio precipitado se filtra a través de un filtro de presión. Del filtrado, el disolvente se separa por destilación. El oligosilano modificado todavía contiene aproximadamente 1,5-2% en masa de cloro

5 Etapa 3: Reticulación térmica de un oligosilano modificado con dimetilamina

Se calientan lentamente 600 g del oligosilano modificado en un aparato de destilación a una temperatura final de aproximadamente 400°C. Al calentar, se obtienen aproximadamente 200 ml de un destilado amarillento; el punto final de la reticulación puede reconocerse por la solidificación de la masa. Después del enfriamiento, el copolímero resultante, cuyo contenido de cloro es ahora de solo un 0,5% en masa, se disuelve en tolueno y se puede usar en un proceso de hilado en seco para la producción de fibras verdes.

10

El rendimiento de polisilano se redondea al 60%. Se requieren temperaturas de reticulación térmica de más de 300°C, el tiempo de reacción es de 4-6 h. La viscosidad del polisilano es de 100 Pas a 30°C. La concentración de polisilano que se puede usar para el hilado en seco es del 70%. El polisilano es hilable e inmediatamente pirolizable.

Ejemplo de la realización:

15 Para la producción de un polisilano de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo la primera y la segunda etapa de producción del polisilano, a saber, la reacción de desproporción y la modificación con dimetilamina gaseosa de acuerdo con WO2010072739 (véase ejemplo comparativo). La tercera etapa del proceso de producción, la reticulación térmica de acuerdo con el documento WO2010072739, no se lleva a cabo de acuerdo con la invención. En cambio, la polimerización se lleva a cabo mediante la reticulación con un formador de cadena. De acuerdo con la invención, esta reacción de reticulación puede proceder de acuerdo con el siguiente protocolo:

20

En un reactor de 2 l equipado con un condensador de reflujo, conexión de argón y agitador de ancla, se introducen 1400 g de solución de oligosilano (sin cloro, 57%). El reactor se lleva previamente a condición inerte aplicando vacío durante 30 minutos y se inunda con argón. Como formador de cadena, se disuelven 70 g de 1,6-diaminohexano (hexametildiamina, HMDA) en 233,3 g de tolueno con calentamiento (40°C).

25 Esta solución se agrega al oligosilano a temperatura ambiente en una contracorriente de argón con agitación (108 rpm) durante un período de 2 min. Para eliminar la dimetilamina (DMA) resultante, se pasa una corriente suave de argón (5 cc/min) al precipitado y a través del condensador.

La reacción se inicia calentando la solución a reflujo en 20-30 min. Después de alcanzar la temperatura de reflujo, (aproximadamente 111 ° C) se agita durante 2 h más (108 rpm).

30 Después del final de la reacción, la solución se enfría y se degasifica a 30°C durante 10 minutos a 100 mbar. Luego, la solución se filtra a través de un filtro de profundidad de 1 µm con 3 bar de presión previa de nitrógeno.

El polisilano según la invención se obtiene con un rendimiento del 95%. La temperatura de reacción máxima en la etapa de reticulación en este ejemplo es de 111°C. El tiempo de reacción es de 2 horas. Comparado con la técnica del estado del arte, el rendimiento es significativamente mayor, el tiempo de reacción es más corto y la temperatura de reacción baja en la última etapa, por lo tanto, el proceso es más barato y más rápido. La concentración de polisilano que se puede usar para el hilado en seco es del 85%, que es mayor que en el ejemplo comparativo. Además, el polisilano es hilable e inmediatamente pirolizable. El oligosilano, sin embargo, no es hilable ni pirolizable.

35

Tabla 1

	Oligosilano después de la etapa 2 del ejemplo comparativo.	Ejemplo comparativo	Ejemplo de la realización
Concentración (Porcentaje en peso) de polisilano, que puede usarse para hilado en seco	70%	70%	85%
Viscosidad a 30°C	<1 Pas	100 Pas	100 Pas
Hilable	No	Sí	Sí
Inmediatamente pirolizable	No	Sí	Sí

40

Ejemplo de la realización 2:

La reacción del ejemplo de la realización 2 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar de la HMDA, se utiliza 1,2-etilendiamina como formador de cadena.

Ejemplo de la realización 3

- 5 La reacción del ejemplo de la realización 3 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar de la HMDA, se utiliza melamina como formador de cadena.

Ejemplo de la realización 4

La reacción del ejemplo de la realización 4 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar de la HMDA, se utilizó trietilendiamina (TREN) como formador de cadena.

- 10 Ejemplo de la realización 5:

La reacción del ejemplo de la realización 5 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar del HMDA, se utilizó glicerol como formador de cadena.

Ejemplo de la realización 6:

- 15 La reacción del ejemplo de la realización 6 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar de la HMDA, se utilizó trietanolamina como formador de cadena.

Ejemplo de la realización 7:

La reacción de la realización 7 es análoga a la implementación en el ejemplo de la realización 1. En lugar de la concentración especificada de HMDA y se puede usar 1-20% en mol de HMDA.

Ejemplo de la realización 8: Procesamiento en el proceso de hilado en seco.

- 20 El polisilano preparado de acuerdo con la invención se procesa para obtener fibras verdes mediante hilado en seco. Para este propósito, el polisilano se disuelve en tolueno THF o dioxano y se transporta por medio de una bomba a 30°C a través de la boquilla de hilado con un diámetro de 75 µm. Las presiones resultantes son 5-250 bar. El eje de giro contiene una atmósfera de nitrógeno a 30°C. A una velocidad de salida de 50-200 m/min, se pueden obtener factores de estiramiento de al menos 6-8. Se pueden obtener fibras verdes adecuadas para las etapas siguientes.

- 25 Ejemplo de la realización 9: Pirólisis

Las fibras endurecidas se pirolizan bajo una atmósfera de gas inerte hasta 1200°C. La velocidad de calentamiento es de 10 K/min. A una temperatura de 400 a 500°C, se completa la conversión del polisilano en carburo de silicio. Se generan fibras cerámicas de SiCN de, por ejemplo, 19 a 25 µm de diámetro, que tienen una composición de 50% en peso de silicio, 39% en peso de carbono y 7% en peso de nitrógeno, 3% en peso de oxígeno y 1% en peso de cloro mediante análisis elemental.

- 30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un polisilano que comprende las siguientes etapas:
- (i) una reacción de desproporción de una mezcla de metilclorodisilano a un oligosilano que contiene cloro,
 - (ii) una reacción de sustitución de los átomos de cloro contenidos en el oligosilano por reacción con una amina primaria,
 - (iii) una reacción de reticulación de los oligosilanos utilizando un agente formador de cadena para dar polisilanos, caracterizado por que el agente formador de cadena tiene al menos dos grupos nucleófilos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como agentes formadores de cadena se usan diaminas, triaminas, dioles y/o trioles, más preferentemente 1,6-diaminohexano, 1,2-etilendiamina, melamina, trietilendiamina, glicerol y/o trietanolamina.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el agente formador de cadena se utiliza preferentemente en una concentración de 1 a 40% en masa, particularmente preferentemente de 1 a 20% en masa y lo más preferentemente de 1 a 10% en masa en comparación con oligosilano.
4. Un polisilano que se produce por un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.
5. Un polisilano de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el polisilano tiene un peso molecular Mw de 1000 a 10000 g/mol, preferentemente 2000 a 4000 g/mol, lo más preferentemente de 2500 a 3500 g/mol y una distribución de peso molecular bimodal y/o una polidispersidad de 1 a 5, preferentemente 1,5 a 4, lo más preferentemente 2,5 a 3,5.
6. Polisilano de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado por que el polisilano tiene una viscosidad a 25°C en una solución al 50% en peso en tolueno de 5 a 50 mPas, preferentemente de 15 a 30 mPas.
7. Polisilano de acuerdo con la reivindicación 4 a 6, caracterizado por que se puede hilar durante el hilado en seco con factores de estiramiento de 5 a 10, preferentemente de 6 a 8.
8. Un polisilano de acuerdo con la reivindicación 4 a 7, caracterizado por que la disminución de la cantidad de filamentos de fibra por hora según se determina en la memoria descriptiva tiene un valor de 0 a 75%, preferiblemente de 0 a 60%, más preferiblemente de 0 a 40%, incluso más preferiblemente de 0 a 30% e incluso más preferiblemente de 0 a 20%
9. Polisilano de acuerdo con la reivindicación 4 a 8, caracterizado por que el polisilano es soluble a una concentración de 70 a 90 por ciento en peso en tolueno y/o dioxano y/o tiene un rendimiento de cerámica en la pirólisis a 800°C de al menos 60%.
10. Procedimiento para producir fibras de carburo de silicio, caracterizado por que los polisilanos de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 9 se hilan en fibras de polisilano y las fibras de polisilano se convierten por pirólisis y preferentemente por sinterizado en fibras de carburo de silicio.
11. Fibras de carburo de silicio que son producidas por el procedimiento de la reivindicación 10.
12. Fibra de carburo de silicio, caracterizada por que la superficie del corte transversal de la fibra tiene una línea de borde ondulada, en la que al menos dos radios de curvatura con signos diferentes tienen un valor de al menos 1 µm cada uno.
13. Material compuesto de fibra, caracterizado por que comprende una fibra de polisilano, producido de un polisilano de acuerdo con la reivindicación 4 a 9 así como de un material de matriz y/o se convierte preferentemente por pirólisis en un compuesto de fibra cerámica.
14. Uso de un polisilano, un material compuesto de fibra o de fibras de carburo de silicio según las reivindicaciones 4 a 9 o 13 u 11 y 12, respectivamente, para producir molduras que contienen carburo de silicio o compuestos de fibra para la construcción liviana, la industria eléctrica, la industria aeroespacial, la construcción de vehículos de motor y la construcción de aviones.

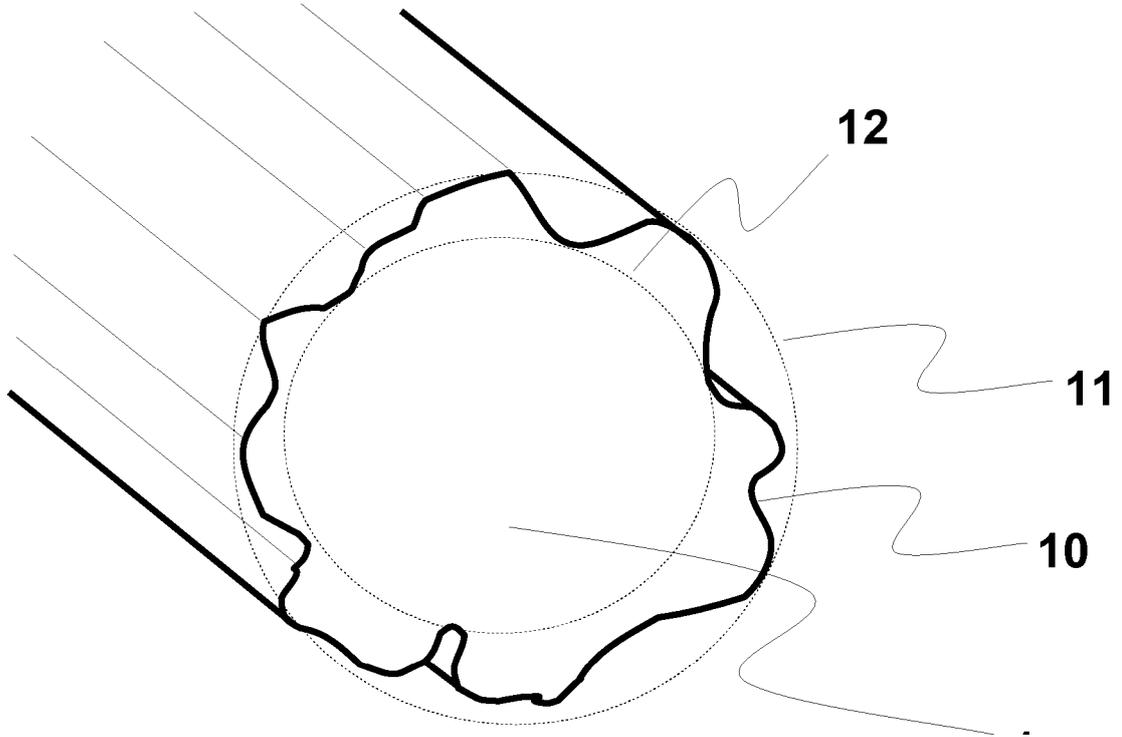


Figura 1