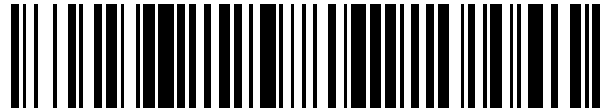


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 048**

51 Int. Cl.:

C08G 77/60 (2006.01)

C04B 35/571 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013 PCT/EP2013/064840**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009553**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13736913 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2872547**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polisilano**

30 Prioridad:

13.07.2012 DE 102012212365

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

08.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEHMANN, TOBIAS;
BILL, JOACHIM y
KIENZLE, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 786 048 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 producción de un polisilano

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polisilano, a un polisilano producido con este procedimiento, a un cuerpo moldeado de cerámica producido a partir de este polisilano de carburo de silicio, tal como en particular una fibra de carburo de silicio, a un material compuesto producido a partir de esto así como su uso.
- 10 Las piezas de construcción de cerámica se usan en distintos campos de la técnica, y concretamente por ejemplo en la industria eléctrica, en la construcción de vehículos, en la construcción de aviones y en la técnica médica. A los materiales de cerámica técnicos se añade a este respecto con frecuencia carburo de silicio (SiC) y en particular, cuando éstos se conciben para aplicaciones en las que se exigen altos requerimientos en la dureza y resistencia al calor del material, tal como por ejemplo en el caso de materiales para la astronáutica y para la construcción de aviones, tal como materiales para una turbina de avión. El carburo de silicio es un compuesto químico, en el que cada átomo de silicio está enlazado mediante enlaces covalentes con cuatro átomos de carbono dispuestos de manera tetraédrica alrededor del átomo de silicio, y presenta por consiguiente una estructura que corresponde a la del diamante. Por este motivo se caracteriza el carburo de silicio - de manera muy similar al diamante - por una dureza extraordinariamente alta y por una estabilidad frente a la temperatura excelente. Además, el carburo de silicio tiene también una estabilidad química muy alta y resiste incluso a temperatura más alta el ataque de cloro, azufre, oxígeno y ácidos fuertes. Para elevar aún más las propiedades mecánicas y en particular la tenacidad a la rotura del material, se usan últimamente cada vez más materiales compuestos a base de carburo de silicio, en los que están incrustados fibras de carburo de silicio en una matriz de carburo de silicio. Los materiales de este tipo se usan debido a sus propiedades excelentes por ejemplo pantallas térmicas de vehículos espaciales y para turbinas de avión. Para el uso igualmente deseado entre otros de estos materiales en discos de embrague y discos de freno, son estos materiales actualmente sin embargo aún demasiado caros.

Habitualmente se realiza la producción de fibras de carburo de silicio a escala industrial a través de un acoplamiento de Wurtz, en el que se hace reaccionar un organohalogenosilano, tal como por ejemplo diclorodimetilsilano, con sodio fundido para dar un polidimetilsilano, que se convierte entonces a continuación para dar un policarbosilano. Este policarbosilano se hila entonces como masa fundida para dar fibras, antes de que las fibras así obtenidas se endurezcan en primer lugar con el uso de oxígeno o haces de electrones y finalmente mediante una pirólisis se convierten en fibras de carburo de silicio.

- 35 Es desventajoso en el procedimiento de producción descrito anteriormente que esto conduce a fibras de carburo de silicio que presentan una alta proporción de carbono libre. A este respecto se trata de carbono en exceso que se encuentra no unido en el carburo de silicio obtenido. Sin embargo, tal carbono libre es indeseable, ya que éste limita la temperatura de uso de fibras de carburo de silicio en atmósferas oxidativas, dado que éste se quema a temperaturas más altas con formación de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Para reducir la proporción de carbono libre en materiales de carburo de silicio, se ha propuesto ya añadir al polisilano antes de la pirólisis un aditivo de sinterización, tal como por ejemplo aluminio o boro, o calentar al rojo el carburo de silicio tras la pirólisis. Sin embargo, estos procedimientos son costosos. Mientras que en la variante mencionada en primer lugar con adición de un aditivo de sinterización se requiere una pirólisis de dos etapas en lugar de una pirólisis de una etapa y con esto va unido debido a la adición de un aditivo de sinterización además un gasto adicional de material, requiere la variante mencionada en segundo lugar una etapa de trabajo adicional en forma de una etapa de calentamiento al rojo. Partiendo de esto, una etapa de calentamiento al rojo posterior o bien de combustión posterior conduce debido a la eliminación del carbono libre a un material con una porosidad comparativamente alta. Por estos dos motivos son estas dos variantes técnica, temporal y personalmente muy costosas. Además, al menos en la variante mencionada en último lugar, mediante la eliminación del carbono libre durante el calentamiento al rojo pueden conseguirse defectos que reducen la estabilidad mecánica de las fibras. Otro inconveniente de los procedimientos descritos anteriormente consiste en que antes del hilado y antes de la pirólisis se realiza en primer lugar una conversión del polisilano en un policarbosilano, lo que requiere una etapa de trabajo separada y la facilitación de un reactor adecuado. Por todos estos motivos son insatisfactorios los procedimientos mencionados anteriormente. Por consiguiente existe una necesidad de procedimientos que sin etapas de trabajo adicionales conduzcan a carburo de silicio con una relación casi estequiométrica de silicio con respecto a carbono, es decir a carburo de silicio con una relación de silicio con respecto a carbono de lo más próximo posible a 1.

En el documento US 5.091.485 se describe un procedimiento para la producción de polisilanos, que mediante tratamiento con calor pueden transformarse en carburo de silicio. En este procedimiento se hace reaccionar al menos un monómero de silano con la fórmula $R^1R^2SiCl_2$, en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un resto de hidrocarburo y R^2 es un resto vinilo, con al menos un comonómero monoclorado en presencia de sodio fundido en un disolvente orgánico para dar un polisilano. Como comonómero monoclorado puede usarse a este respecto un compuesto orgánico, tal como por ejemplo un cloruro de bencilo o un organosilano con la fórmula R^1_3SiCl , en la que R^1 puede ser un átomo de hidrógeno o un resto de hidrocarburo. Sin embargo presenta este procedimiento el inconveniente de que en éste se obtienen polisilanos con una masa molar proporcionalmente baja, que por tanto son líquidos a temperatura ambiente. Por este motivo presentan los polisilanos obtenidos, antes de la reacción para dar

carburo de silicio, una peor procesabilidad. En particular, un hilado de estos polisilanos para dar fibras y por consiguiente una posterior reacción para dar fibras de carburo de silicio no es posible o solo con resultados no satisfactorios. Partiendo de esto se produce en el procedimiento descrito en este documento una proporción comparativamente alta de polisilanos, que son insolubles en los disolventes orgánicos usados durante la reacción y procesamiento. Estos polisilanos insolubles se separan durante las etapas de procesamiento y purificación, que son necesarias antes de la reacción para dar el carburo de silicio, para obtener un polisilano a ser posible puro como material de partida, lo que reduce considerablemente el rendimiento de reacción. Por ejemplo deben separarse los productos producidos durante la reacción, producidos como sólido, como, por ejemplo, cloruro de sodio, mediante filtración. A este respecto permanecen las proporciones de polisilano insolubles en la torta de filtro, mientras que las proporciones de polisilano solubles se encuentran disueltas en el filtrado. Por consiguiente puede aislarse únicamente la proporción de polisilano soluble, que se encuentra en el filtrado, y puede alimentarse a otro uso, dado que un aislamiento concebible de la proporción insoluble de la torta de filtro estaría unida con demasiadas etapas de trabajo adicionales y un gasto técnico, temporal y personal elevado.

15 Por el documento JP 2000-239,391 A se conoce un procedimiento para la producción de un polisilano, en el que se hacen reaccionar entre sí los monómeros de silano triclorovinilsilano y diclorometilfenilsilano.

En el documento WO 2011/064174 A1 se divulga un procedimiento para la producción de una solución de copolímero de polisilano-policarbosilano, de la que puede obtenerse, tras separación del disolvente y pirólisis, un material cerámico con una relación de silicio con respecto a carbono en el intervalo de 0,8:1,0 a 1,1:1,0.

En el documento US 5.201.380 se describe un material polimérico modificado que se obtiene mediante un procedimiento, en el que se hacen reaccionar polímeros de organosilicona con funcionalidad SiH con un compuesto de metaloceno como catalizador.

25 Por consiguiente, la presente invención tiene por objetivo facilitar un procedimiento para la producción de un polisilano, que pueda realizarse de manera sencilla, rápida y económica, y que conduzca a polisilano con una masa molar proporcionalmente alta, con una proporción soluble comparativamente alta en el disolvente usado, con una procesabilidad excelente así como con una relación de silicio con respecto a carbono próxima a la relación estequiométrica de SiC.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un procedimiento para la producción de un polisilano, que comprende la etapa de la reacción de (i) al menos dos monómeros de silano y (ii) al menos un metal alcalino, en el que los monómeros de silano presentan las siguientes unidades estructurales:

- al menos un grupo arilo,
- al menos un grupo alquilo,
- al menos un grupo alqueno así como
- al menos tres átomos de halógeno, en el que al menos tres de los átomos de halógeno están unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano.

Esta solución se basa en el reconocimiento sorprendente de que mediante la reacción de al menos dos monómeros de silano, que presentan al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo, al menos un grupo alqueno así como al menos tres átomos de halógeno, que están unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros, con un metal alcalino se obtiene un polisilano, que presenta no solo una masa molar comparativamente alta y al mismo tiempo una proporción alta de polisilano soluble en disolventes orgánicos. Más bien conduce este procedimiento en particular también a polisilano que se convierte en una pirólisis posterior en alto rendimiento en carburo de silicio con una relación de silicio con respecto a carbono próxima a la relación estequiométrica de SiC, es decir se convierte en carburo de silicio con una relación de silicio con respecto a carbono de aproximadamente 1 y que presenta una excelente procesabilidad en particular para dar fibras de SiC. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse también de manera sencilla, rápida y económica, dado que puede prescindirse de las etapas de trabajo adicionales, tal como la adición de un aditivo de sinterización y/o una etapa de calentamiento al rojo posterior o bien de una combustión posterior, ya que el procedimiento de acuerdo con la invención conduce sorprendentemente también, sin tales etapas adicionales, a polisilano que presenta igualmente una baja proporción de carbono libre. Como consecuencia de prescindir de la eliminación de carbono libre, las fibras de carburo de silicio obtenidas mediante hilatura presentan una porosidad extraordinariamente baja y una estabilidad mecánica excelente, dado que en éstas no se generan defectos como consecuencia de la eliminación de carbono libre. Además tampoco es necesaria una conversión en policarbosilano.

60 Sin querer estar ligado a una teoría, se considera que el uso de un monómero de silano que contiene al menos un grupo arilo - adicionalmente a monómero(s) de silano, que presenta(n) al menos un grupo alqueno, al menos un grupo alquilo así como al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio - en la reacción con el metal alcalino conduce a polisilano con una procesabilidad mejorada y en particular con una capacidad de hilado mejorada para dar una fibra de polisilano. Sorprendentemente se obtiene con el uso de un monómero de silano con grupo(s) arilo - cuando al mismo tiempo se usa(n) monómero(s) de silano, que presenta(n) al menos un grupo alqueno, al menos un grupo alquilo así como al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio - polisilano que tras

una pirólisis - a pesar de la baja relación, debido al grupo arilo, de silicio con respecto a carbono de este monómero de silano - conduce a carburo de silicio con una relación de silicio con respecto a carbono que se encuentra próxima a la relación estequiométrica de 1. También al al menos un grupo alqueno se le atribuye una influencia favorable sobre la procesabilidad del polisilano obtenido. Además, este grupo eleva el rendimiento de SiC en la pirólisis posterior, lo que puede atribuirse probablemente a que el grupo alqueno durante la pirólisis fomente una reticulación del polisilano. Además, durante la pirólisis de grupos alqueno no se produce ninguno o al menos en todo caso se produce carbono no unido covalentemente en el carburo de silicio, libre en medida reducida, que conduciría a una relación de silicio con respecto a carbono reducida en comparación con la relación estequiométrica. Además, el monómero de silano con tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio tiene mucha importancia para la procesabilidad y en particular para una capacidad de pirólisis excelente del polisilano producido. A este respecto se supone que mediante la triple funcionalidad de este monómero se impide la formación de silanos cíclicos, que se evaporarían en la pirólisis posterior debido a su bajo punto de fusión, lo que conduciría durante la pirólisis a cavidades en el material y a una pérdida de rendimiento. Finalmente sirven los grupos alquilo como sustituyentes que van a facilitarse de manera sencilla y económica, que favorecen la formación de una relación de silicio con respecto a carbono casi estequiométrica durante la pirólisis del polisilano.

Por polisilano se entiende en el sentido de la presente invención cualquier silano que presente al menos 5, preferentemente al menos 10 y de manera especialmente preferente al menos 20 átomos de silicio unidos entre sí.

Por monómero de silano se entiende en el sentido de la presente invención todos los silanos que no sean polisilanos, es decir silanos que presentan menos de 5 átomos de silicio, preferentemente como máximo 3 átomos de silicio, de manera especialmente preferente como máximo 2 átomos de silicio y de manera muy especialmente preferente solo un átomo de silicio.

De acuerdo con la invención se usan en el procedimiento para la producción del polisilano al menos dos monómeros de silano, que contienen como unidades estructurales al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo, al menos un grupo alqueno así como al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomos de silicio. A este respecto pueden distribuirse los grupos mencionados anteriormente individuales de manera discrecional en los dos o más monómeros de silano usados. Por ejemplo pueden usarse cuatro monómeros de silano, que presentan cada uno una de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente. Como alternativa a esto pueden usarse también tres o incluso solo dos monómeros de silano, de los que dos o tres presentan en cada caso al menos dos de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente. Preferentemente, no solo los tres átomos de halógeno, sino también cada una de las otras unidades estructurales mencionadas anteriormente, o sea el al menos un grupo arilo, el al menos un grupo alquilo así como el al menos un grupo alqueno, están unidos en cada caso directamente a un átomo de silicio del correspondiente monómero de silano.

Básicamente es también posible que los grupos individuales de los monómeros de silano presenten dos o incluso más de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente. Únicamente a modo de ejemplo se mencionan en este contexto un grupo estirilo, que contiene tanto un grupo alqueno como también un grupo arilo. En un caso de este tipo cumple el grupo de manera correspondiente muchos de los al menos cuatro criterios mencionados anteriormente, o sea en el caso de un grupo estirilo los dos criterios de la presencia de al menos un grupo arilo y de la presencia de al menos un grupo alqueno. En un caso de este tipo contienen los al menos dos monómeros de silano por consiguiente menos de cuatro restos distintos.

Básicamente pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención uno o más monómeros de silano con uno o más grupos arilo discrecionales. Sin embargo se obtienen buenos resultados en particular cuando los monómeros de silano usados en la reacción presentan al menos un grupo arilo C_{6-25} , preferentemente un grupo arilo C_{6-18} , más preferentemente un grupo arilo C_{6-14} , de manera especialmente preferente un grupo arilo C_{6-12} y de manera especialmente preferente un grupo arilo C_{6-10} . Lo más preferentemente se usa en la reacción al menos un monómero de silano, que presenta como grupo arilo al menos un grupo fenilo. Lógicamente se seleccionan dentro de los intervalos mencionados para el número de átomos de C en el grupo arilo solo aquellos grupos arilo que conducen a monómeros de silano estables y que pueden manipularse.

En el caso del al menos un grupo arilo, que preferentemente está unido de manera directa a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, puede tratarse de un grupo arilo no sustituido, tal como el grupo fenilo mencionado anteriormente, o de un grupo arilo sustituido. En el caso mencionado en último lugar puede estar sustituido el al menos un grupo arilo por ejemplo con al menos un resto que se selecciona del grupo que está constituido por restos alquilo lineales, restos alquilo ramificados, restos alquilo cíclicos, restos alqueno lineales, restos alqueno ramificados, restos alqueno cíclicos, restos alquilo lineales, restos alquilo ramificados, restos alquilo cíclicos y combinaciones discrecionales de dos o más de los restos mencionados anteriormente. A este respecto pueden presentar los sustituyentes mencionados anteriormente por ejemplo de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 1 a 10 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferente de 1 a 6 átomos de carbono y lo más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Únicamente a modo de ejemplo se mencionan como sustituyentes adecuados restos metilo, restos etilo, restos n-propilo, restos isopropilo, restos n-butilo, restos sec-butilo, restos isobutilo, restos *terc*-butilo, restos vinilo, restos n-

propenilo, restos isopropenilo, restos butenilo lineales, restos butenilo ramificados, restos etinilo, restos propinilo y restos butinilo, que pueden usarse solos o en cualquier combinación entre sí. Se prefieren especialmente como sustituyente, en el caso de que se usen, restos metilo, restos etilo, restos n-propilo, restos isopropilo, restos n-butilo, restos sec-butilo, restos isobutilo, restos *terc*-butilo y combinaciones discrecionales de dos o más de los restos mencionados anteriormente.

Aunque es posible el uso de grupos arilo sustituidos, se prefiere especialmente de acuerdo con la presente invención que se usen grupos arilo no sustituidos, tal como en particular grupos fenilo.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone que el al menos un grupo alquilo contenido como unidad estructural en los al menos dos monómeros de silano, que preferentemente está unido de manera directa a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, es un grupo alquilo C₁₋₂₅, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₁₅, más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₁₀, aún más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, de manera especialmente preferente un grupo alquilo C₁₋₄ y en particular preferentemente un grupo alquilo C₁₋₃. En el caso de los grupos alquilo mencionados anteriormente puede tratarse de grupos alquilo cíclicos, ramificados o lineales, prefiriéndose que el al menos un grupo alquilo sea lineal. Por ejemplo, el al menos un grupo alquilo puede ser un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo isobutilo, grupo *terc*-butilo, grupo n-pentilo, grupo pentilo ramificado, grupo ciclopentilo, grupo n-hexilo, grupo hexilo ramificado, grupo ciclohexilo o una combinación discrecional de dos o más de los grupos mencionados anteriormente.

Se obtienen resultados muy especialmente buenos cuando el al menos un grupo alquilo contenido como unidad estructural en los al menos dos monómeros de silano es un grupo etilo o lo más preferentemente un grupo metilo.

También en este caso se prefiere que el al menos un grupo alquilo previsto como unidad estructural en los al menos dos monómeros silano está no sustituido.

Como alternativa a esto es también posible usar grupos alquilo sustituidos, pudiéndose usar como sustituyente todos los grupos funcionales conocidos para ello por el experto. Únicamente a modo de ejemplo se mencionan en este contexto como posibles sustituyentes aquellos que se seleccionan del grupo que está constituido por grupos hidroxilo, grupos éter, grupos amino, halógenos y combinaciones discrecionales de dos o más de los grupos funcionales mencionados anteriormente.

También con respecto a la naturaleza química del al menos un grupo alqueno usado como unidad estructural, que preferentemente está unido de manera directa a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, no está limitada especialmente la presente invención. Por ejemplo puede tratarse en el caso del al menos un grupo alqueno de cualquier grupo alqueno C₂₋₂₅ cíclico, ramificado o lineal discrecional, obteniéndose buenos resultados en particular con un grupo alqueno C₂₋₁₅, más preferentemente con un grupo alqueno C₂₋₁₀, de manera especialmente preferente con un grupo alqueno C₂₋₆ y de manera muy especialmente preferente con un grupo alqueno C₂₋₄. Lo más preferentemente, el al menos un grupo alqueno es un grupo vinilo.

Todos los grupos alqueno mencionados anteriormente pueden estar sustituidos o no sustituidos, pudiéndose usar como sustituyentes todos los ejemplos mencionados anteriormente en relación a los grupos alquilo y grupos arilo. Cuando se usan grupos alqueno sustituidos, se prefiere que el al menos un grupo alqueno esté sustituido en al menos un átomo de carbono del doble enlace con un resto alquilo C₁₋₂₅, más preferentemente con un resto alquilo C₁₋₁₅, aún más preferentemente con un resto alquilo C₁₋₁₀, de manera especialmente preferente con un resto alquilo C₁₋₆ y de manera muy especialmente preferente con un resto alquilo C₁₋₄. Ejemplos de un correspondiente sustituyente son aquellos que se seleccionan del grupo que está constituido por restos metilo, restos etilo, restos n-propilo, restos isopropilo, restos n-butilo, restos isobutilo, restos sec-butilo, restos *terc*-butilo y combinaciones discrecionales de dos o más de los restos mencionados anteriormente.

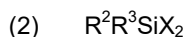
Sin embargo se prefiere muy especialmente que el al menos un grupo alqueno esté no sustituido, y lo más preferentemente que el al menos un grupo alqueno sea un grupo vinilo no sustituido.

En el caso de los al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano puede tratarse de todos los átomos de halógeno discrecionales, es decir flúor, cloro, bromo o yodo, pudiendo ser iguales o distintos los al menos tres átomos de halógeno. Por ejemplo pueden estar unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano un átomo de flúor, un átomo de bromo así como un átomo de yodo. Sin embargo se prefiere que tres átomos de halógeno iguales estén unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, prefiriéndose muy especialmente que los al menos tres átomos de halógeno sean en cada caso cloro.

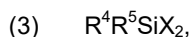
Tal como se ha descrito anteriormente, se prefiere que como unidades estructurales se usen grupos no sustituidos. Por tanto se propone en un perfeccionamiento de la idea de la invención que al menos uno del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno, preferentemente al menos dos del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno y de manera especialmente preferente todos del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno estén no sustituidos.

Adicionalmente a las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente, es decir adicionalmente al al menos un grupo arilo, al al menos un grupo alquilo, al al menos un grupo alqueno así como a los al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, puede presentar al menos uno de los monómeros de silano opcionalmente uno o varios átomos de hidrógeno unidos directamente a su átomo de silicio, es decir al menos un grupo SiH. Preferentemente se encuentra en esta forma de realización en los monómeros de silano solo un grupo SiH. Mediante la presencia del (de los) grupo(s) SiH se eleva la capacidad de reticulación y por consiguiente se obtiene un polisilano más altamente reticulado.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usan en la etapa de la reacción al menos tres monómeros de silano que presentan las siguientes fórmulas generales (1) a (3):



así como



en las que:

R^1 es un grupo arilo,

R^2 es un grupo alqueno,

R^3 , R^4 , R^5 , de manera igual o distinta, son en cada caso un grupo alquilo o H, con la condición de que al menos uno de R^3 , R^4 o R^5 sea un grupo alquilo, así como

X es en cada caso un átomo de halógeno.

Como los grupos mencionados en las fórmulas generales mencionadas anteriormente, es decir grupos arilo, grupos alqueno, grupos alquilo y átomos de halógeno, pueden usarse aquellos que se han mencionado en detalle en las formas de realización mencionadas anteriormente. Según esto pueden usarse como átomos de halógeno todos los átomos de halógeno, pudiendo ser iguales o distintos los átomos de halógeno individuales. Preferentemente todos los átomos de halógeno son átomo de cloro. En el caso del grupo arilo R^1 puede tratarse según esto en particular de todos los grupos arilo C_{6-25} sustituidos y no sustituidos, preferentemente grupos arilo C_{6-18} , más preferentemente grupos arilo C_{6-14} , de manera especialmente preferente grupos arilo C_{6-12} y de manera muy especialmente preferente grupos arilo C_{6-10} . Preferentemente, en el caso del grupo arilo R^1 se trata de un grupo arilo no sustituido y lo más preferentemente de un grupo fenilo. En el caso del grupo alqueno R^2 puede tratarse según esto en particular de todos los grupos alqueno C_{2-25} sustituidos y no sustituidos, cíclicos, ramificados y lineales, preferentemente grupos alqueno C_{2-15} , más preferentemente grupos alqueno C_{2-10} , de manera especialmente preferente grupos alqueno C_{2-6} y de manera muy especialmente preferente grupos alqueno C_{2-4} . Preferentemente, en el caso del grupo arilo R^2 se trata de un grupo alqueno no sustituido, lineal y lo más preferentemente de un grupo vinilo. En el caso de los grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 puede tratarse según esto en particular de todos los grupos alquilo C_{1-25} sustituidos y no sustituidos, cíclicos, ramificados y lineales, preferentemente grupos alquilo C_{1-15} , más preferentemente grupos alquilo C_{1-10} , aún más preferentemente grupos alquilo C_{1-6} , de manera especialmente preferente grupos alquilo C_{1-4} y en particular preferentemente grupos alquilo C_{1-3} . Preferentemente, en el caso de los grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 se trata de un grupo alquilo no sustituido, lineal, de manera muy especialmente preferente de un grupo etilo y lo más preferentemente de un grupo metilo.

Resultados especialmente buenos se obtienen en la forma de realización mencionada anteriormente en particular cuando los restos individuales en las fórmulas generales (1) a (3) son tal como sigue:

- R^1 es un grupo fenilo,

- R^2 es un grupo vinilo,

- cada uno de R^3 , R^4 , R^5 es, de manera igual o distinta, un grupo alquilo o H, con la condición de que al menos uno de R^3 , R^4 o R^5 sea un grupo alquilo, así como

- X es en cada caso un átomo de cloro.

En la forma de realización mencionada anteriormente se usan como grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 preferentemente grupos alquilo C_{1-22} , en particular grupos alquilo C_{1-12} , más preferentemente grupos alquilo C_{1-6} , aún más preferentemente grupos alquilo C_{1-4} , de manera especialmente preferente grupos alquilo C_{1-3} , de manera muy especialmente preferente grupos alquilo C_{1-4} y lo más preferentemente grupos metilo. Por tanto se prefiere especialmente cuando los restos individuales en las fórmulas generales (1) a (3) son tal como sigue:

- R^1 es un grupo fenilo,

- R^2 es un grupo vinilo,

- cada uno de R^3 , R^4 , R^5 es, de manera igual o distinta, un grupo alquilo C_{1-22} , preferentemente un grupo alquilo

C₁₋₁₂, más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, aún más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₄, de manera especialmente preferente un grupo alquilo C₁₋₃, de manera muy especialmente preferente un grupo alquilo C₁₋₄ y lo más preferentemente un grupo metilo, así como

- X es en cada caso un átomo de cloro.

5 De acuerdo con una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención se usan en la etapa de la reacción como monómeros de silano feniltriclorosilano, diclorometilvinilsilano y diclorodimetilsilano, es decir, tres monómeros de silano de acuerdo con las fórmulas generales (1) a (3):

- 10 (1) R^1SiX_3 ,
- (2) $R^2R^3SiX_2$ así como
- 15 (3) $R^4R^5SiX_2$,

en las que:

- 20 R^1 es un grupo fenilo,
 R^2 es un grupo vinilo,
 R^3 , R^4 , R^5 son en cada caso un grupo metilo así como X es en cada caso un átomo de cloro.

25 Los tres monómeros de silano mencionados anteriormente pueden usarse solos u opcionalmente junto con uno o varios monómeros de silano adicionales. Sin embargo, en cuanto a la obtención de una buena procesabilidad del polisilano preparado a partir de esto y la obtención de una relación de Si:C al menos casi estequiométrica tras la pirólisis del polisilano preparado a partir de esto se prefiere que en la reacción se usen como monómeros de silano solo los tres monómeros de silano mencionados anteriormente, es decir feniltriclorosilano, diclorometilvinilsilano y diclorodimetilsilano .

30 Básicamente pueden usarse los monómeros de silano individuales en la reacción en cualquier relación discrecional entre sí. En las formas de realización mencionadas anteriormente, en las que se usan al menos tres monómeros de silano con las fórmulas generales (1) a (3), se prefiere, en cuanto a la obtención de una buena procesabilidad del polisilano preparado a partir de esto y la obtención de una relación de Si:C al menos casi estequiométrica tras la pirólisis del polisilano preparado a partir de esto, que en la reacción la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (1) ascienda a del 15 al 30 % en mol, la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (2) ascienda a del 5 al 40 % en mol así como la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (3) ascienda a del 43 al 66 % en mol con respecto a la suma de estas tres cantidades de sustancia. Siempre que al menos uno de los monómeros de silano presente al menos un grupo SiH, se encuentra la proporción de este monómero de silano preferentemente en del 10 al 40 % en mol.

40 Una procesabilidad especialmente buena y en particular capacidad de hilado del polisilano producido así como una relación de Si:C tras la pirólisis del polisilano preparado a partir de esto de especialmente próxima a 1 se obtiene sorprendentemente cuando en las formas de realización mencionadas anteriormente, en las que se usan al menos tres monómeros de silano con las fórmulas generales (1) a (3), en la reacción la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (1) asciende a del 16 al 20 % en mol, la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (2) asciende a del 25 al 30 % en mol así como la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (3) asciende a del 53 al 59 % en mol con respecto a la suma de estas tres cantidades de sustancia. Siempre que al menos uno de los monómeros de silano presente al menos un grupo SiH, se encuentra la proporción de este monómero de silano preferentemente en del 25 al 30 % en mol.

50 Como metal alcalino pueden usarse en la reacción todos los metales alcalinos, tal como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio y combinaciones discrecionales de dos o más de los metales mencionados anteriormente. Sin embargo se prefiere que en la etapa de la reacción se use sodio, potasio, una mezcla de sodio y potasio o una aleación de sodio y potasio. Todos los metales mencionados anteriormente pueden usarse en forma líquida o bien como masa fundida o suspendidos como sólido en un disolvente. Sin embargo se prefiere que el metal alcalino se use en forma líquida o bien como masa fundida, dispersándose finamente la masa fundida preferentemente en un disolvente orgánico mediante un dispositivo agitador adecuado, tal como por ejemplo un agitador Paddel. En esta forma de realización puede obtenerse una emulsión especialmente homogénea, que se prefiere en comparación con una suspensión más heterogénea. A este respecto se prefiere especialmente que como metal alcalino se use sodio, una mezcla de sodio y potasio o una aleación de sodio y potasio.

60 Una ventaja en el uso de una mezcla o bien aleación de sodio y potasio se encuentra en que la adición del potasio reduce el punto de fusión del sodio, y concretamente en cantidad correspondiente de potasio añadido hasta por debajo de la temperatura ambiente. Por tanto, el uso de una mezcla o aleación de sodio y potasio permite el uso de metal alcalino líquido ya a temperatura ambiente. En esta forma de realización se prefiere que la mezcla o bien aleación contenga solo tan poco potasio como se requiera éste para la reducción del punto de fusión de sodio hasta un valor deseado, dado que potasio conduce, a diferencia de sodio, en la reacción a reacciones secundarias

indeseadas con el doble enlace del grupo alqueno.

De manera especialmente preferente se usa en la reacción como metal alcalino exclusivamente sodio.

- 5 Preferentemente asciende la cantidad del metal alcalino, con respecto a la cantidad de átomos de halógeno de los monómeros de silano, en la etapa de la reacción a de 0,9 a 1,5 y de manera especialmente preferente a de 1,0 a 1,5.

10 En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone realizar la etapa de la reacción en al menos un disolvente orgánico, seleccionándose el al menos un disolvente orgánico preferentemente del grupo que está constituido por dietiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, benceno, tolueno, xileno y combinaciones discrecionales de dos o más de los componentes mencionados anteriormente. Son especialmente adecuados tetrahidrofurano y tolueno y se prefiere muy especialmente una cantidad de tetrahidrofurano y tolueno.

15 Básicamente puede realizarse la etapa de la reacción a cualquiera temperatura discrecional, a la que se encuentra una velocidad de reacción suficientemente alta. Sin embargo, por los motivos mencionados anteriormente se prefiere, concretamente con el fin de obtener una dispersión especialmente homogénea de metal alcalino en el disolvente que contiene los monómeros de silano, que la reacción se realice a una temperatura a la que el metal alcalino se encuentre como masa fundida. En el caso de sodio se encuentra la temperatura de reacción por tanto
20 preferentemente en al menos 97,7 °C y en el caso de potasio preferentemente en al menos 63,4 °C. Siempre que se use una mezcla o bien aleación de sodio y potasio, puede reducirse la temperatura de reacción de manera correspondiente como consecuencia de la reducción del punto de fusión. Dependiendo del metal alcalino usado concretamente puede realizarse la etapa de la reacción por tanto a una temperatura de 0 a 200 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, más preferentemente de 60 a 160 °C, de manera especialmente preferente de 80 a 160 °C, de
25 manera muy especialmente preferente de 90 a 140 °C y lo más preferentemente de 98 a 120 °C.

Para impedir reacciones secundarias y en particular reacciones de oxidación en tanto que sea posible, se propone en un perfeccionamiento de la idea de la invención realizar la reacción con gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

30 Tras la reacción se separan las partes constituyentes insolubles, que contienen entre otras cosas metal alcalino que no ha reaccionado, mediante filtración, de modo que se obtiene el polisilano objetivo en el filtrado y puede aislarse de éste mediante evaporación del disolvente. Debido al alto rendimiento de polisilano soluble presenta el procedimiento de acuerdo con la invención un alto rendimiento de reacción.

35 Otro objeto de la presente solicitud de patente es un polisilano que puede obtenerse con el procedimiento descrito anteriormente, en el que éste presenta de 0,01 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,96 grupos alquenoilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo, preferentemente de 0,50 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,30 grupos alquenoilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo, de manera especialmente preferente de 0,77 a 0,96 grupos alquilo, de 0,02 a 0,11 grupos alquenoilo y de 0,02 a 0,12 grupos arilo y de manera muy especialmente preferente de 0,84 a 0,92 grupos alquilo, de 0,05 a 0,11
40 grupos alquenoilo y de 0,02 a 0,06 grupos arilo, con respecto a que la suma de estos grupos asciende a 1,00. Un polisilano de este tipo se caracteriza por una masa molar comparativamente alta y puede pirolizarse además de manera sorprendente para dar SiC con una relación de Si:C casi estequiométrica.

45 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención presenta el polisilano de acuerdo con la invención, equivalente a que la suma de los grupos mencionados a continuación en el polisilano ascienda en total a 1,00, de 0,01 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,96 grupos alquenoilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo. De manera especialmente preferente, el polisilano presenta de 0,50 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,30 grupos alquenoilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo. Resultados especialmente buenos, en particular en cuanto a la estequiometría que va a conseguirse entre silicio y carbono tras la pirólisis para dar SiC, se obtienen cuando el polisilano presenta de 0,77 a
50 0,96 grupos alquilo, de 0,02 a 0,11 grupos alquenoilo y de 0,02 a 0,12 grupos arilo y en particular cuando el polisilano presenta de 0,84 a 0,92 grupos alquilo, de 0,05 a 0,11 grupos alquenoilo y de 0,02 a 0,06 grupos arilo.

Dado que, tal como se ha descrito anteriormente en relación al procedimiento, los grupos alquilo son preferentemente grupos metilo, los grupos alquenoilo son preferentemente grupos vinilo y los grupos arilo son preferentemente grupos fenilo, se prefiere especialmente que el polisilano de acuerdo con la invención presente de
55 0,01 a 0,98 grupos metilo, de 0,01 a 0,96 grupos vinilo y de 0,01 a 0,20 grupos fenilo como sustituyentes. De manera muy especialmente preferente, el polisilano presenta de 0,50 a 0,98 grupos metilo, de 0,01 a 0,30 grupos vinilo y de 0,01 a 0,20 grupos fenilo. Aún más preferentemente, el polisilano presenta de 0,77 a 0,96 grupos metilo, de 0,02 a 0,11 grupos vinilo y de 0,02 a 0,12 grupos fenilo y lo más preferentemente presenta el polisilano de 0,84 a 0,92 grupos metilo, de 0,05 a 0,11 grupos vinilo y de 0,02 a 0,06 grupos fenilo. Estos valores numéricos se refieren, tal como se ha descrito ya en el párrafo anterior, a que el número total de los sustituyentes mencionados anteriormente ascienda a 1,00. Estos números describen por tanto la relación molar de los sustituyentes mencionados entre sí. Este número relativo de sustituyentes en el polisilano de acuerdo con la invención puede determinarse fácilmente por ejemplo por medio de espectroscopía RMN-¹H. A este respecto se calcula a partir de la relación de las distintas
65 señales de hidrógeno, la relación de los distintos sustituyentes uno con respecto a otro, de manera que resulta la proporción molar de los respectivos sustituyentes.

Preferentemente presenta el polisilano de acuerdo con la invención una masa molar promediada en número Mn de 600 a 4.000 g/mol, más preferentemente de 700 a 2.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 a 1.500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 900 a 1.200 g/mol. De acuerdo con la presente invención se determina la masa molar promediada en número con CPG, y de hecho de acuerdo con la norma DIN 55672.

Mediante pirólisis del de acuerdo con la invención puede producirse un cuerpo moldeado de carburo de silicio. Un carburo de silicio de este tipo se caracteriza por una relación de Si:C casi estequiométrica, o sea por un bajo contenido en carbono libre. En el caso del cuerpo moldeado puede tratarse de una fibra, de material de matriz o similares.

Básicamente puede realizarse la pirólisis de todas las maneras conocidas por el experto y con cualquier perfil de temperatura. Sin embargo, a este respecto, se obtienen buenos resultados en particular cuando la pirólisis se realiza con exclusión de oxígeno, o sea en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, de modo que la temperatura máxima ascienda a de 400 a 1200 °C, preferentemente a de 600 a 1000 °C y de manera especialmente preferente a de 800 a 900 °C.

Opcionalmente puede curarse el polisilano antes de la pirólisis, pudiéndose realizar el curado por ejemplo con luz UV y/o tratamiento con temperatura, que puede ser parte de la pirólisis.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone ajustar durante la pirólisis la velocidad de calentamiento a un valor entre 0,1 y 200 K min, preferentemente entre 0,5 y 50 K min, de manera especialmente preferente entre 0,75 y 10 K min y de manera muy especialmente preferente a un valor de aproximadamente 1,0 K min. A de 400 a 500 °C se concluye la conversión del polisilano en el SiC. Sin embargo es necesario el tratamiento a una temperatura más alta para conseguir la formación de estructura deseada.

Tal como se ha descrito anteriormente, el carburo de silicio del cuerpo moldeado se caracteriza por una relación de Si:C casi estequiométrica, o sea por un bajo contenido en carbono libre. Preferentemente asciende la relación de las cantidades de sustancia de silicio con respecto a carbono en el carburo de silicio a de 0,75 a 1,25, más preferentemente a de 0,8 a 1,20, de manera especialmente preferente a de 0,85 a 1,15, de manera muy especialmente preferente a de 0,9 a 1,0 y lo más preferentemente a de 0,95 a 1,0. De acuerdo con la presente invención se realiza la determinación de la relación de cantidad de sustancia de silicio con respecto a carbono mediante análisis elemental. A este respecto se realiza la determinación del contenido en carbono de acuerdo con la presente invención según el principio de la combustión de muestras y del análisis de los gases de combustión por medio de absorción de infrarrojo. A este respecto se calienta la muestra que va a analizarse en un horno de alta frecuencia de manera inductiva hasta temperaturas entre 1250 °C y 1400 °C y se quema mediante alimentación de oxígeno, conduciéndose el CO₂ producido por una célula de infrarrojo. A través de la intensidad de la absorción de las bandas correspondientes puede concluirse sobre la cantidad. También la determinación del contenido en oxígeno se realiza según el principio de la combustión de muestras y del análisis de los gases de combustión por medio de absorción de infrarrojo. Como gas portador se usa a este respecto helio. Se calienta la muestra que va a analizarse en un horno de alta frecuencia de manera inductiva hasta temperaturas entre 1250 °C y 1400 °C, reaccionando el oxígeno contenido en la muestra con el crisol de grafito, en el que se encuentra la muestra, y el CO₂ y CO producidos se conduce por una célula de infrarrojo. A través de la intensidad de la absorción de las bandas correspondientes puede concluirse sobre la cantidad. Dado que en la muestra no se encuentran otros elementos, puede obtenerse el contenido en silicio mediante la formación de la diferencia de los valores de carbono y oxígeno obtenidos previamente, con respecto al 100 %.

De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso del cuerpo moldeado se trata de una fibra de carburo de silicio. En esta forma de realización se prefiere que la(s) fibra(s) presente(n) un diámetro de 1 a 100 µm, preferentemente de 5 µm a 50 µm, de manera especialmente preferente de 10 a 20 µm y de manera muy especialmente preferente de 10 a 15 µm. Estas fibras pueden obtenerse fácilmente mediante hilado y posterior pirólisis del polisilano de acuerdo con la invención descrito anteriormente. A este respecto puede realizarse el hilado con una masa fundida del polisilano o con una solución que contiene el polisilano. En el caso mencionado en el último lugar puede usarse como disolvente por ejemplo tetrahidrofurano, xileno y/o tolueno.

En particular en el caso de que el cuerpo moldeado sea una fibra de SiC, se prefiere que éste presente un grado de cristalización del 20 al 80 %, de manera especialmente preferente del 40 al 70 % y de manera muy especialmente preferente del 50 al 60 %. Sin embargo es también posible que el cuerpo moldeado sea completamente amorfo o sea completamente cristalino, de modo que sean posibles de acuerdo con la invención grados de cristalización del 0 al 100 %.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se encuentra el tamaño de grano del SiC del cuerpo moldeado en un intervalo de 0 a 20 µm, preferentemente de 0,01 µm a 15 µm, de manera especialmente preferente de 0,03 a 10 µm, de manera muy especialmente preferente de 0,05 a 5 µm y lo más preferentemente de 0,1 a 2 µm.

Finalmente, la fibra de SiC, tal como se conoce básicamente, puede estar dotada de apresto.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un material compuesto de fibra, que contiene fibras de carburo de silicio y una matriz de carburo de silicio, en el que el procedimiento comprende el hilado y posterior pirólisis de un polisilano de acuerdo con la invención descrito anteriormente para dar fibras de carburo de silicio, la impregnación de las fibras con polisilano y posterior pirólisis.

Ademas pueden encontrarse las fibras en forma de telas, esteras de fibra, tejidos, tejidos de punto por trama, géneros de punto, materiales no tejidos y/o fieltros, prefiriéndose telas y/o esteras de fibra.

Para la producción del material compuesto de acuerdo con la invención se impregnan, tal como se ha descrito anteriormente, estructuras de fibras que contienen fibras de SiC producidas tal como anteriormente con polisilano y a continuación se pirolizan tal como se ha descrito anteriormente. Opcionalmente puede realizarse entre la impregnación y la pirólisis un curado, pudiéndose realizar el curado por ejemplo con luz UV y/o mediante tratamiento con temperatura. Después de esto puede impregnarse el cuerpo así producido una vez o varias veces con polisilano, puede curarse y pirolizarse.

Debido a sus propiedades excelentes, en particular su excelente estabilidad frente a alta temperatura y alta dureza, es adecuado el material compuesto de fibra producido de acuerdo con la invención en particular para aplicaciones, en las que el material está expuesto a altas temperaturas y condiciones oxidativas, y concretamente por ejemplo en la construcción ligera, en la industria eléctrica, en la astronáutica, en la construcción de vehículos y en la construcción de aviones. Debido al procedimiento de producción más económico de la presente invención se prefiere en particular el uso del material compuesto de fibra como material para discos de embrague o discos de freno.

A continuación se describe la presente invención por medio de ejemplos de realización, que explican la presente invención, pero sin limitarla.

Ejemplo 1

Un aparato para la realización de síntesis química con el uso de la técnica de Schlenk estándar, que comprendía un matraz de tres cuellos con un refrigerador de reflujo, un embudo de goteo con compensación de la presión y un agitador KPG, se evacuó y se llenó con argón. En el matraz de tres cuellos se dispuso a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón una mezcla de 102 ml de tetrahidrofurano, 610 ml de tolueno y 112,4 g de sodio. El embudo de goteo se alimentó, igualmente bajo atmósfera de argón, con 57 ml de feniltriclorosilano, 76 ml de diclorometilvinilsilano y 152 ml de diclorodimetilsilano. La velocidad de agitación se ajustó a 250 revoluciones por minuto y la muestra dispuesta en el matraz de tres cuellos se calentó con ayuda de un baño de aceite hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C. A este respecto se formó una emulsión de sodio fundido en tetrahidrofurano y tolueno. A esta emulsión se añadió a 100 °C la mezcla de los silanos del embudo de goteo con una velocidad de adición gota a gota de 5,7 ml/min durante un espacio de tiempo de aproximadamente 50 min, indicándose el inicio de la reacción mediante una coloración azul. Tras finalizar la adición se condujo la mezcla de reacción aún durante 2 h a 100 °C, antes de que se dejara enfriar hasta temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtró con ayuda de una frita de gas protector con un tamaño de poro de 10 µm bajo una atmósfera de argón, quedando en la frita un residuo de cloruro de sodio, sodio que no ha reaccionado y la proporción insoluble del polisilano formado durante la reacción, que se lavó posteriormente con 160 ml de tolueno. En el filtrado obtenido se encontraba la proporción soluble del polisilano formado, del que se separaron los disolventes rápidamente a vacío, con lo que se obtuvo la proporción soluble del polisilano en un rendimiento del 81 %. La masa molar promediada en número Mn se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel en 1.110 g/mol.

Una determinación de RMN dio como resultado que el polisilano obtenido presentaba las siguientes cantidades relativas de grupos de cadena lateral:

- 88,8 % en mol de grupos metilo,
- 8,0 % en mol de grupos vinilo y
- 3,2 % en mol de grupos fenilo.

El polisilano obtenido se disolvió en tetrahidrofurano y a partir de la solución se hiló para dar una fibra con un diámetro de en promedio 35 µm. A continuación se secó la fibra obtenida a temperatura ambiente bajo flujo de argón y se sometió a pirólisis. Para ello se colocó la fibra en un horno y se calentó con una velocidad de calentamiento 1 K/min hasta una temperatura de 150 °C. La temperatura de 150 °C se mantuvo durante un intervalo de tiempo de 30 min. Otro calentamiento hasta una temperatura de 800 °C se realizó con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. El tiempo de detención a 800 °C ascendía a 0 min, antes de que se enfriara con una velocidad de enfriamiento de 10 K/min hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una fibra de carburo de silicio con un diámetro de en promedio 15 µm así como con una relación de cantidades de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,92.

Ejemplo 2

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 95 ml de feniltriclorosilano, 19 ml de diclorometilvinilsilano y 171 ml de diclorodimetilsilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 84 %. La masa molar promediada en número Mn determinada por medio de cromatografía de permeación en gel ascendía a 969 g/mol.

El polisilano obtenido se hiló tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para dar una fibra y se pirolizó. La fibra de carburo de silicio obtenida presentaba una relación de cantidad de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,85.

Ejemplo 3

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 58,4 ml de feniltriclorosilano, 79,8 ml de diclorometilvinilsilano y 146,8 ml de diclorodimetilsilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 76 %. La masa molar promediada en número Mn determinada por medio de cromatografía de permeación en gel ascendía a 1570 g/mol.

El polisilano obtenido se hiló igualmente tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para dar una fibra y se pirolizó. La fibra de carburo de silicio obtenida presentaba una relación de cantidad de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,96.

Ejemplo comparativo 1

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 114 ml de feniltriclorosilano y 171 ml de diclorodimetilsilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 90 %. La masa molar promediada en número Mn determinada por medio de cromatografía de permeación en gel ascendía a 941 g/mol.

El carburo de silicio obtenido presentaba una relación de cantidad de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,48.

Ejemplo comparativo 2

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 285 ml de diclorometilvinilsilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 46 %. La masa molar promediada en número Mn determinada por medio de cromatografía de permeación en gel ascendía a 1.030 g/mol. El polisilano obtenido no pudo hilarse tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para dar una fibra. El carburo de silicio obtenido presentaba una relación de cantidad de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,97.

Ejemplo comparativo 3

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 285 ml de feniltriclorosilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 100 %. La masa molar promediada en número Mn determinada por medio de cromatografía de permeación en gel ascendía a 1.720 g/mol.

El polisilano obtenido se hiló tal como se ha descrito en el ejemplo 1 para dar una fibra. Para ello se colocó la fibra en un horno y se calentó con una velocidad de calentamiento 1 K/min hasta una temperatura de 300 °C, que se mantuvo durante un intervalo de tiempo de 180 min. Otro calentamiento hasta una temperatura de 800 °C se realizó con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. El tiempo de detención a 800 °C ascendía a 0 min, antes de que se enfriara con una velocidad de enfriamiento de 10 K/min hasta temperatura ambiente.

La fibra de carburo de silicio obtenida presentaba un diámetro de 13,3 µm y una relación de cantidad de sustancia determinada mediante análisis elemental de silicio con respecto a carbono de 0,36.

Ejemplo comparativo 4

Un polisilano se produjo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que se usaron 285 ml de diclorodimetilsilano. La proporción soluble del polisilano se obtuvo en un rendimiento del 87 %. Por medio de cromatografía de permeación en gel no pudieron determinarse valores, dado que el polisilano ya no pudo suspenderse en tetrahidrofurano.

El polisilano obtenido ni pudo hilarse ni pirolizarse.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un polisilano que comprende la etapa de la reacción de (i) al menos dos monómeros de silano y (ii) al menos un metal alcalino, en el que los monómeros de silano contienen las siguientes unidades estructurales:

al menos un grupo arilo,
 al menos un grupo alquilo,
 al menos un grupo alqueno así como
 al menos tres átomos de halógeno, en el que al menos tres de los átomos de halógeno están unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por que
 el al menos un grupo arilo es un grupo arilo C₆₋₂₅, preferentemente un grupo arilo C₆₋₁₈, más preferentemente un grupo arilo C₆₋₁₄, de manera especialmente preferente un grupo arilo C₆₋₁₂, de manera muy especialmente preferente un grupo arilo C₆₋₁₀ y lo más preferentemente un grupo fenilo.

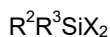
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,
caracterizado por que
 el al menos un grupo alquilo es un grupo alquilo C₁₋₂₅, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₁₅, más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₁₀, aún más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, de manera especialmente preferente un grupo alquilo C₁₋₄, en particular preferentemente un grupo alquilo C₁₋₃, de manera muy especialmente preferente un grupo alquilo C₁₋₂ y lo más preferentemente un grupo metilo.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
 el al menos un grupo alqueno es un grupo alqueno C₂₋₂₅, preferentemente un grupo alqueno C₂₋₁₅, más preferentemente un grupo alqueno C₂₋₁₀, de manera especialmente preferente un grupo alqueno C₂₋₆, de manera muy especialmente preferente un grupo alqueno C₂₋₄ y lo más preferentemente un grupo vinilo.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
 los al menos tres átomos de halógeno son en cada caso cloro.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
 al menos uno del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno, preferentemente al menos dos del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno y de manera especialmente preferente todos del al menos un grupo arilo, del al menos un grupo alquilo y del al menos un grupo alqueno están no sustituidos.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
 en la etapa de la reacción se usan tres monómeros de silano, que presentan las siguientes fórmulas generales (1) a (3):



en las que:

R¹ es un grupo arilo,

R² es un grupo alqueno,

R³, R⁴, R⁵, de manera igual o distinta, son un grupo alquilo o H, con la condición de que al menos uno de R³, R⁴ o R⁵ sea un grupo alquilo, así como X es en cada caso un átomo de halógeno.

8. Procedimiento según la reivindicación 7,

caracterizado por que

como monómeros de silano se usan feniltriclorosilano, diclorometilvinilsilano y diclorodimetilsilano.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8,
caracterizado por que

la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (1) asciende a del 15 al 30 % en mol, la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (2) asciende a del 5 al 40 % en mol así como la fracción molar del monómero de silano con la fórmula general (3) asciende a del 43 al 66 % en mol con respecto a la suma de estas tres cantidades de sustancia.

- 5 10. Polisilano que puede obtenerse según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** éste presenta de 0,01 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,96 grupos alquenilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo, preferentemente de 0,50 a 0,98 grupos alquilo, de 0,01 a 0,30 grupos alquenilo y de 0,01 a 0,20 grupos arilo, de
10 manera especialmente preferente de 0,77 a 0,96 grupos alquilo, de 0,02 a 0,11 grupos alquenilo y de 0,02 a 0,12 grupos arilo y de manera muy especialmente preferente de 0,84 a 0,92 grupos alquilo, de 0,05 a 0,11 grupos alquenilo y de 0,02 a 0,06 grupos arilo, con respecto a que la suma de estos grupos asciende a 1,00.
- 15 11. Procedimiento para la producción de un material compuesto de fibra, que contiene fibras de carburo de silicio y una matriz de carburo de silicio, en el que el procedimiento para la producción de un polisilano según las reivindicaciones 1-9, comprende el hilado y posterior pirólisis del polisilano para dar fibras de carburo de silicio, la impregnación de las fibras con polisilano y posterior pirólisis.