

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 080**

51 Int. Cl.:

C08G 77/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/EP2013/076346**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13803003 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2945977**

54 Título: **Polisilano de alto peso molecular y método de elaboración para la producción de cuerpos moldeados de precerámica**

30 Prioridad:
14.12.2012 DE 102012223260

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:
GRABE, NORMAN

74 Agente/Representante:
SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 786 080 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

Polisilano de alto peso molecular y método de elaboración para la producción de cuerpos moldeados de precerámica

- 5 La presente invención se refiere a un polisilano de alto peso molecular, a su método de elaboración, a una fibra polimérica producida a partir de este polisilano, a una fibra de carburo de silicio producida a partir de esta, a un compuesto de fibras producido a partir de esta fibra, a cerámicas de carburo de silicio producidas a partir de ella y al uso de los productos elaborados.
- 10 Debido a su dureza, resistencia a la temperatura, estabilidad y propiedades semiconductoras, los componentes y compuestos de cerámica que contienen carburo de silicio tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria de los semiconductores, la ingeniería eléctrica, la tecnología médica, la fabricación de vehículos y aeronaves y los viajes espaciales.
- 15 A escala industrial, la producción de componentes y compuestos cerámicos que contienen carburo de silicio se logra mediante la producción de un polisilano, que se transforma en fibras en un proceso de hilado por fusión. Las fibras se endurecen y se pirolizan para formar fibras cerámicas de carburo de silicio, que luego pueden ser procesadas en componentes cerámicos o compuestos.
- 20 El polisilano se produce utilizando un acoplamiento de Wurtz, en donde un organohalosilano, como el diclorodimetilsilano, se hace reaccionar con sodio fundido para formar un polidimetilsilano.
- 25 Sin embargo, la desventaja del método de producción descrito anteriormente es el bajo rendimiento del polisilano y su bajo peso molecular. Pero, un alto peso molecular es un prerrequisito para el procesamiento posterior en el proceso de hilado por fusión, así como un alto rendimiento de la fibra. Además, con este método de fabricación se producen fibras de carburo de silicio que tienen una alta proporción de carbono libre. Se trata de un exceso de carbono, que está presente libre en el carburo de silicio obtenido. Sin embargo, el exceso de carbono se quema fácilmente a temperaturas más elevadas, formando monóxido de carbono y dióxido de carbono durante su posterior procesamiento o aplicación. Para reducir la cantidad de carbono libre en los materiales de carburo de silicio, ya se ha propuesto añadir al polisilano un aditivo de sinterización, como aluminio o boro, antes de la pirólisis o calcinar el carburo de silicio después de la pirólisis.
- 30 Sin embargo, estos métodos son costosos. Mientras la primera variante de añadir de un aditivo de sinterización requiere una pirólisis de dos etapas en lugar de una etapa, y por tanto un mayor gasto de materiales debido a la adición de un aditivo de sinterización, la segunda variante requiere una etapa de trabajo adicional en forma de una etapa de calcinación.
- 35 Además, la calcinación posterior da lugar a un material con una porosidad comparativamente alta y a defectos que pueden reducir la estabilidad mecánica de las fibras y hacerlas inutilizables como material para el proceso de hilado. Otra desventaja consiste en que, al utilizar estos métodos, el polisilano debe convertirse primero en policarbosilano antes del hilado y antes de la pirólisis, lo que requiere una etapa separada y la utilización de un reactor adecuado. Por esas razones, estas dos variantes son muy costosas en términos de tecnología, tiempo y personal. Por lo tanto, se necesita un método
- 40 que pueda producir un carburo de silicio con una relación silicio/carbono casi estequiométrica, es decir, un carburo de silicio con una relación silicio/carbono lo más cercana posible a 1, sin que se requieran etapas de trabajo adicionales. De la patente japonesa núm. JP 2000 239391 se conoce la producción de polisilanos portadores de grupos laterales olefínicos utilizando tetrahidrofurano como disolvente.
- 45 La patente de los Estados Unidos núm. US 5,091,485 describe un método para la producción de polisilanos, que pueden ser convertidos en carburo de silicio mediante tratamiento térmico. En este método, al menos un monómero de silano que tiene la fórmula $R^1R^2SiCl_2$, en donde R^1 es un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo y R^2 es un radical de vinilo, se hace reaccionar con al menos un comonómero monoclorado en presencia de sodio fundido en un disolvente orgánico para formar un polisilano. El comonómero monoclorado que se puede utilizar es un compuesto orgánico como el cloruro de bencilo o un organosilano cuya fórmula es R^1_3SiCl , en donde R^1 puede ser un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que los polisilanos obtenidos tienen un peso molecular relativamente bajo y, por lo tanto, son líquidos a temperatura ambiente. Por esta razón, los polisilanos obtenidos muestran una pobre procesabilidad antes de su conversión en carburo de silicio. En particular, el hilado de estos polisilanos en fibras y su posterior conversión en fibras de carburo de silicio no es posible o solo lo es con resultados
- 55 insatisfactorios. Además, el método descrito en esa publicación produce una proporción comparativamente alta de polisilanos insolubles. Estos polisilanos insolubles se separan durante las etapas de procesamiento y purificación necesarias antes de su conversión en carburo de silicio, a fin de obtener un polisilano tan puro como sea posible como material de partida, lo que reduce considerablemente el rendimiento de la reacción. Por ejemplo, los productos formados durante la reacción, como el cloruro de sodio, deben separarse por filtración como sólidos. Los componentes de polisilano insolubles permanecen en la torta de filtro, mientras que los componentes de polisilano solubles se disuelven en el filtrado. De esa manera, solo la porción de polisilano soluble en el filtrado puede aislarse y utilizarse para otras aplicaciones, ya que un aislamiento concebible de la porción insoluble de la torta de filtrado implicaría demasiadas etapas de trabajo
- 60 adicionales y un aumento de los gastos técnicos, de tiempo y de personal.
- 65 Por consiguiente, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un polisilano y un método sencillo, rápido y económico con un alto rendimiento de polisilano soluble para su producción, en donde el polisilano tenga un alto peso

molecular y al mismo tiempo una relación casi estequiométrica de silicio a carbono de uno a uno, de manera que el polisilano pueda ser mejor hilado en fibras y procesado en compuestos de fibras y cerámica.

5 De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un método para preparar un polisilano que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) al menos dos monómeros de silano y (ii) al menos un metal alcalino, en donde los monómeros de silano contienen las siguientes unidades estructurales:

- al menos un grupo arilo,
- al menos un grupo alquilo,
- al menos un grupo alquenilo, así como

10 • al menos tres átomos de halógeno, en donde al menos tres de los átomos de halógeno están unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, caracterizado porque la etapa de reacción tiene lugar en un disolvente que contiene éter, en donde el éter tiene al menos dos átomos de oxígeno, en donde en la etapa de reacción se utiliza un iniciador de reacción.

15 Mediante la reacción de acuerdo con el presente método, de al menos dos monómeros de silano, que tienen al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo, al menos un grupo alquenilo 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 tiene un peso molecular comparativamente alto y al mismo tiempo una alta proporción de polisilano soluble en disolventes orgánicos. Además, con este método también se obtiene en particular un polisilano que, en una pirólisis posterior, se convierte en gran medida en carburo de silicio con una relación silicio-carbono cercana a la relación estequiométrica del carburo de silicio, es decir, con una relación silicio-carbono cercana a 1, y que tiene una excelente procesabilidad, en particular en fibras de carburo de silicio. Además, el método de acuerdo con la invención también puede llevarse a cabo de manera fácil, rápida y económica, ya que se puede prescindir de etapas de trabajo adicionales, como la adición de un aditivo de sinterización y/o una etapa posterior de calcinación o de combustión, porque sorprendentemente el método de acuerdo con la invención produce un polisilano, que a lo sumo tiene una pequeña proporción de carbono libre, incluso sin esas etapas adicionales. Al no ser necesario eliminar el carbono libre, las fibras de carburo de silicio obtenidas por hilado tienen una porosidad extremadamente baja y una excelente estabilidad mecánica, ya que no se producen defectos en ellas como resultado de la eliminación del carbono libre. Además, no es necesario convertirlo en policarbosilano.

30 De acuerdo con la invención, el éter tiene al menos dos átomos de oxígeno. Esto aumenta el peso molecular del producto y su rendimiento.

Preferentemente, la etapa de reacción tiene lugar en un disolvente que contenga dioxano. Esto sorprendentemente causa un enorme aumento del peso molecular del producto y al mismo tiempo un fuerte aumento del rendimiento.

35 Aún más preferentemente, 50 a 100 %, preferentemente 80 a 100 %, en particular preferentemente 100 % de dioxano se utiliza como disolvente. Esto lleva a un rendimiento aún mayor y a un peso molecular aún mayor del polisilano.

40 Aunque se prefiere el dioxano puro como disolvente, se puede utilizar un co-disolvente (disolvente secundario) además del dioxano.

Aquí, el dioxano puede estar presente en mezclas con al menos otro disolvente, preferentemente con 1 a 4 otros disolventes, más preferentemente con otros 2 disolventes.

45 Los disolventes secundarios preferidos aquí son éteres, en particular los éteres descritos anteriormente, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos aromáticos, en particular se prefieren éteres o hidrocarburos aromáticos, en particular preferentemente tetrahidrofurano, dimetil éter, ditexil éter, dipropil éter, t-butil metil éter, metil-fenil éter, difenil éter, dibencil éter, oxirano, pirano, dihidropirano y tolueno, xileno o benceno. Aún más preferidos son xileno, metil-fenil éter, tolueno y tetrahidrofurano. Los más preferidos son xileno y el metil-fenil éter.

50 Las combinaciones de disolventes preferidas contribuyen en gran medida al aumento del peso molecular y del rendimiento de la reacción. El uso del dioxano como componente del disolvente está fuertemente correlacionado con el peso molecular del producto. Cuanto mayor sea la concentración de dioxano, mayor será el peso molecular del polisilano y el correspondiente rendimiento de la reacción.

55 Como metales alcalinos en la reacción, se pueden utilizar todos los metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio y cualquier combinación de dos o más de los metales mencionados. Sin embargo, se prefiere utilizar en la etapa de reacción sodio, potasio, una mezcla de sodio y potasio o una aleación de sodio y potasio. Todos los metales mencionados se pueden utilizar en forma líquida o como fundido o sólido suspendido en un disolvente. Sin embargo, se prefiere que el metal alcalino se utilice en forma líquida o como fundido, en donde preferentemente el fundido se dispersa finamente en un disolvente orgánico utilizando un dispositivo de agitación adecuado, como un agitador de paletas. En esta modalidad, el metal alcalino se puede obtener dispersado finamente, lo cual se prefiere a obtenerlo dispersado en granos gruesos. Para ello, se prefiere particularmente utilizar sodio, una mezcla de sodio y potasio o una aleación de sodio y potasio como metal alcalino.

65

Una ventaja de utilizar una mezcla o aleación de sodio y potasio es que la adición de potasio reduce el punto de fusión del sodio, incluso añadiendo una cantidad apropiada de potasio a una temperatura inferior a la temperatura ambiente. Por tanto, el uso de una mezcla o aleación de sodio y potasio permite utilizar metal alcalino líquido incluso a temperatura ambiente. En esta modalidad, se prefiere que la mezcla o aleación contenga solo la cantidad de potasio necesaria para reducir el punto de fusión del sodio a un valor deseado, ya que durante la reacción el potasio, a diferencia del sodio, provoca reacciones secundarias indeseables con el doble enlace del grupo alqueno.

Particularmente se prefiere utilizar solo sodio como metal alcalino en la reacción.

También se prefiere utilizar el metal alcalino en un exceso de al menos 10 %, preferentemente de 10 a 20 %, en particular preferentemente 10 %, sobre la cantidad de halógeno en los materiales de partida. Esto lleva a un aumento del peso molecular.

Para aumentar aún más el peso molecular y el rendimiento del polisilano, se prefiere que el metal alcalino se añada a la mezcla de reacción en etapas, preferentemente al menos en 2 etapas, más preferentemente en 3 etapas y aún más preferentemente en 4 o más etapas paralelas a la adición de monómero de silano. Se puede suponer que el peso molecular aumenta en relación con el número de etapas, que la dosificación escalonada del metal alcalino reduce la superficie disponible del metal alcalino y, por tanto, conduce a un mayor grado de polimerización. Por tanto, en dependencia de la configuración de la prueba, el número de etapas debe aumentarse siempre que sea factible en la práctica. La adición de metal alcalino en hasta cuatro o menos etapas ha demostrado ser factible.

De acuerdo con la invención, el rendimiento y el peso molecular del polisilano se incrementan mediante el uso de un iniciador de reacción en la etapa de reacción. El iniciador de la reacción se introduce preferentemente con el metal alcalino, preferentemente premezclado en el matraz, antes de que se añada el monómero de silano (mezclado). Esta medida permite que el metal alcalino reaccione previamente con el iniciador de la reacción, lo que reduce el área de superficie disponible del metal alcalino y evita las reacciones de ruptura ocasionadas por la ciclización, lo que conduce a un mayor grado de polimerización. El peso molecular se puede aumentar aún más con la adición simultánea y escalonada del metal alcalino.

El iniciador contiene preferentemente las siguientes unidades estructurales:

- un átomo de silicio
- al menos un átomo de halógeno unido al silicio
- al menos dos grupos obstaculizadores de la esterilidad unidos al silicio

Los grupos de exigencia estérica ligados impiden que la molécula iniciadora reaccione con otra molécula iniciadora, lo que perjudicaría la reacción con el metal alcalino y la consiguiente polimerización. Esto también aumenta el peso molecular y el rendimiento del polisilano. Como grupos obstaculizadores estéricos, se pueden utilizar todos los grupos protectores habituales conocidos por el especialista, tales como radicales tert-butilo, radicales cicloalquilo, preferentemente radicales ciclohexilo, otros radicales alquilo, que tengan preferentemente al menos 4 átomos de carbono y al menos una ramificación, radicales arilo, radicales mesitilo o radicales fenilo, preferentemente radicales fenilo. Los grupos obstaculizadores estéricos están configurados de manera que ellos mismos no reaccionen con el metal alcalino.

A continuación se describen radicales de los grupos obstaculizadores estéricos. Si se utilizan radicales arilo, pueden ser un grupo arilo no sustituido, como el grupo fenilo mencionado anteriormente, o un grupo arilo sustituido. En este último caso, al menos un grupo arilo puede ser sustituido, por ejemplo, por al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en radicales alquilo lineales, radicales alquilo ramificados, radicales alquilo cíclicos, radicales alqueno lineales, radicales alqueno ramificados, radicales alqueno cíclicos, y cualquier combinación de dos o más de los radicales mencionados. Por ejemplo, los sustitutos mencionados pueden tener de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, en particular preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, muy en particular preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y con mayor preferencia de 1 a 4 átomos de carbono.

Solo deben mencionarse como sustitutos adecuados, por ejemplo, radicales metilo, radicales etilo, radicales n-propilo, radicales isopropilo, radicales n-butilo, radicales sec-butilo, radicales isobutilo, radicales tert-butilo, radicales vinilo, radicales n-propenilo, radicales isopropenilo, radicales butilo lineales, radicales butilo ramificados, radicales etilo, radicales propinilo y radicales butilo, que se pueden utilizar solos o en cualquier combinación con otros. En caso de utilizarse, los sustitutos preferidos son particularmente, radicales metilo, radicales etilo, radicales n-propilo, radicales isopropilo, radicales n-butilo, radicales sec-butilo, radicales isobutilo, radicales tert-butilo y cualquier combinación de dos o más de los radicales antes mencionados.

Incluso si fuera posible utilizar grupos arilo sustituidos, de acuerdo con la presente invención se prefiere particularmente utilizar grupos arilo no sustituidos, como en particular grupos fenilo.

Preferentemente el iniciador comprende 2 o 3 grupos obstaculizadores estéricos, en particular preferentemente 3 grupos obstaculizadores estéricos. Como átomo halógeno se prefiere utilizar cloro o bromo, en particular cloro. Se prefiere que el iniciador comprenda exactamente un átomo de halógeno. Se prefiere utilizar como iniciador clorotrifeniilsilano.

5 También se prefiere añadir a la dispersión de metal alcalino 0,01 a 0,25 % mol con respecto a los monómeros de silano, más preferentemente 0,03 a 0,15 % mol, incluso más preferentemente 0,06 a 0,1 % mol del iniciador antes de adicionar el resto de los monómeros de silano. La adición del iniciador en este rango de concentración conduce en particular a un aumento del peso molecular y del rendimiento. Se prefiere utilizar un iniciador, pero solo hasta una concentración de 0,25 % mol, ya que el uso de una mayor concentración de iniciador reduce tanto el rendimiento como el peso molecular del polisilano.

15 Preferentemente el contenido de silano de la mezcla de reacción es entre 5 a 50 % de volumen, más preferentemente entre 5 a 30 % de volumen e incluso más preferentemente entre 5 a 20 % de volumen. Un contenido de silano de esta magnitud conduce a un aumento del peso molecular del polisilano. Una mayor cantidad de disolvente reduciría la concentración de sodio y silano y provocaría una disminución del peso molecular. Sin estar atado a ninguna teoría, se considera que el uso de un monómero de silano que contenga al menos un grupo arilo -además de monómero(s) de silano que tenga(n) al menos un grupo alqueno, al menos un grupo alquilo y al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio- en reacción con el metal alcalino da como resultado el polisilano con mejor procesabilidad y en particular con mejor capacidad de ser hilado en una fibra de polisilano. Sorprendentemente, cuando se utiliza un monómero de silano que contiene uno o varios grupos arilo -si se utiliza simultáneamente uno o más monómeros de silano que contengan al menos un grupo alqueno, al menos un grupo alquilo y al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio- se obtiene polisilano que, a pesar de la baja relación silicio/carbono de este monómero de silano debido al grupo arilo, tras la pirólisis produce carburo de silicio con una relación silicio/carbono cercana a la relación estequiométrica de 1. También se atribuye al menos un grupo alqueno una influencia favorable en la procesabilidad del polisilano obtenido.

20 Además, este grupo aumenta el rendimiento del carburo de silicio durante la posterior pirólisis, lo que probablemente se deba a que el grupo alqueno promueve la reticulación del polisilano durante la pirólisis. Además, la pirólisis de los grupos alqueno no produce ningún carbono libre, o al menos, si lo hiciera, sería una cantidad reducida de carbono libre no ligado covalentemente en el carburo de silicio, lo que daría lugar a una relación silicio-carbono inferior a la relación estequiométrica. Además, el monómero de silano con tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio es de gran importancia para la procesabilidad y, en particular, para la excelente pirólizabilidad del polisilano producido. Se supone que la trifuncionalidad de este monómero impide la formación de silanos cíclicos de bajo peso molecular, que se evaporarían durante la pirólisis posterior debido a su bajo punto de ebullición, lo que provocaría cavidades en el material durante la pirólisis y una pérdida de rendimiento. Por último, los grupos alquilo sirven como sustitutos fáciles de proporcionar y económicos, que favorecen la formación de una relación casi estequiométrica entre el silicio y el carbono durante la pirólisis del polisilano.

35 Para los propósitos de la presente invención, se entiende por polisilano cualquier silano que tenga al menos 5, preferentemente al menos 10 y en particular preferentemente al menos 20 átomos de silicio enlazados entre sí.

40 Para los propósitos de la presente invención, se entiende por monómero de silano todos los silanos que no sean polisilanos, es decir, silanos que tenga menos de 5 átomos de silicio, preferentemente un máximo de 3 átomos de silicio, en particular preferentemente un máximo de 2 átomos de silicio y muy en particular preferentemente solo un átomo de silicio.

45 De acuerdo con la invención, en el método de elaboración del polisilano se utilizan al menos dos monómeros de silano, que contienen como unidades estructurales al menos un grupo arilo, al menos un grupo alqueno, al menos un grupo alquilo y al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio. Cada uno de los grupos mencionados puede distribuirse a voluntad entre los dos o más monómeros de silano utilizados. Por ejemplo, se pueden utilizar cuatro monómeros de silano, cada uno de los cuales tiene una de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente.

50 Alternativamente, se pueden utilizar tres o incluso solo dos monómeros de silano, dos o tres de los cuales tienen cada uno al menos dos de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente. Preferentemente no solo a los tres átomos de halógeno, sino también cada una de las otras unidades estructurales mencionadas anteriormente, es decir, al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo y al menos un grupo alqueno, están unidos cada uno directamente a un átomo de silicio del correspondiente monómero de silano.

55 En principio, también es posible que grupos individuales de los monómeros de silano tengan dos o incluso más de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente. En este sentido, se podría mencionar solo como ejemplo un grupo estirilo, que contiene tanto un grupo alqueno como un grupo arilo. En tal caso, el grupo satisface muchos de los al menos cuatro criterios mencionados, es decir, en el caso de un grupo estirilo, los dos criterios de la presencia de al menos un grupo arilo y la presencia de al menos un grupo alqueno. En ese caso, los dos monómeros de silano contienen, como mínimo, menos de cuatro radicales diferentes.

60 En principio, en el método de acuerdo con la invención se pueden utilizar uno o más monómeros de silano con uno o más grupos arilo cualquiera. Sin embargo, se obtienen buenos resultados en particular si los monómeros de silano utilizados en la reacción tienen al menos un grupo arilo C4-25, preferentemente un grupo arilo C6-18, con mayor preferencia un grupo arilo C6-14, en particular preferentemente un grupo arilo C6-12 y muy en particular preferentemente un grupo arilo

C6-10. En la modalidad más preferida, en la reacción se utiliza al menos un monómero de silano, que tiene al menos un grupo fenilo como grupo arilo.

5 El menos un grupo arilo, que preferentemente está unido directamente a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, puede ser un grupo arilo no sustituido, como el grupo fenilo mencionado anteriormente, o un grupo arilo sustituido. En este último caso, al menos un grupo arilo puede ser sustituido, por ejemplo, por al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en radicales alquilo lineales, radicales alquilo ramificados, radicales alquilo cíclicos, radicales alqueno lineales, radicales alqueno ramificados, radicales alqueno cíclicos, radicales alquino lineales, radicales alquino ramificados, radicales alquino cíclicos, y cualquier combinación de dos o más de los radicales mencionados. Por ejemplo, los sustitutos mencionados pueden tener de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, en particular preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, muy en particular preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, y con mayor preferencia de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Solo deben mencionarse como sustitutos adecuados, por ejemplo, radicales metilo, radicales etilo, radicales n-propilo, radicales isopropilo, radicales n-butilo, radicales sec-butilo, radicales isobutilo, radicales tert-butilo, radicales vinilo, radicales n-propenilo, radicales isopropenilo, radicales butilo lineales, radicales butilo ramificados, radicales etilo, radicales propinilo y radicales butilo, que se pueden utilizar solos o en cualquier combinación con otros. En caso de utilizarse, los sustitutos preferidos son particularmente, radicales metilo, radicales etilo, radicales n-propilo, radicales isopropilo, radicales n-butilo, radicales sec-butilo, radicales isobutilo, radicales tert-butilo y cualquier combinación de dos o más de los radicales antes mencionados.

Incluso si fuera posible utilizar grupos arilo sustituidos, de acuerdo con la presente invención se prefiere particularmente utilizar grupos arilo no sustituidos, como en particular grupos fenilo.

25 Desarrollando aún más la idea de la invención, se propone que al menos un grupo alquilo contenido como unidad estructural en los al menos dos monómeros de silano, que está preferentemente unida directamente 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, en particular preferentemente un grupo alquilo C1-4 y muy en particular preferentemente un grupo alquilo C1-3. Los grupos alquilo antes mencionados pueden ser grupos alquilo cíclicos, ramificados o lineales, en donde se prefiere que el al menos un grupo alquilo sea lineal. Por ejemplo, al menos un grupo alquilo puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo tert-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo pentilo ramificado, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo hexilo ramificado, un grupo ciclohexilo, o cualquier combinación de dos o más de los grupos antes mencionados.

35 Se obtienen resultados particularmente 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, preferentemente, un grupo metilo.

40 También en este caso se prefiere que al menos un grupo alquilo proporcionado como unidad estructural en los al menos dos monómeros de silano sea no sustituido.

45 También es posible utilizar grupos alquilo sustituidos, en donde como sustitutos se pueden utilizar todos los grupos funcionales conocidos por los especialistas. Solo a modo de ejemplo se puede mencionar como posibles sustitutos, aquellos seleccionados del grupo formado por grupos hidroxilo, grupos éter, grupos amino, halógenos y cualquier combinación de dos o más de los grupos funcionales mencionados.

50 La presente invención tampoco está particularmente limitada con respecto a la naturaleza química del al menos un grupo alqueno utilizado como unidad estructural, que está preferentemente unido directamente a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano. Por ejemplo, al menos un grupo alqueno puede ser cualquier grupo alqueno C2-25 cíclico, ramificado o lineal, en donde se obtienen buenos resultados en particular con un grupo alqueno C2-15, con mayor preferencia con un grupo alqueno C2-10, en particular preferentemente con un grupo alqueno C2-6 y muy en particular preferentemente con un grupo alqueno C2-4. Preferentemente, al menos un grupo alqueno es un grupo vinilo.

55 Todos los grupos alqueno antes mencionados pueden ser sustituidos o no sustituidos, en donde todos los ejemplos antes mencionados con respecto a los grupos alquilo y a los grupos arilo se pueden utilizar como sustitutos. Si se utilizan grupos alqueno sustituidos, se prefiere que el al menos un grupo alqueno sea sustituido en al menos un átomo de carbono del doble enlace por un radical alquilo C1-25, con mayor preferencia por un radical alquilo C1-15, aún con mayor preferencia por un radical alquilo C1-10, en particular preferentemente por un radical alquilo C1-6 y muy en particular preferentemente por un radical alquilo C1-4. Ejemplos de un sustituto correspondiente son los seleccionados del grupo formado por radicales metilo, radicales etilo, radicales n-propilo, radicales isopropilo, radicales n-butilo, radicales isobutilo, radicales sec-butilo, radicales tert-butilo y cualquier combinación de dos o más de radicales alquilo antes mencionados.

60 Sin embargo, se prefiere particularmente que al menos un grupo alqueno sea no sustituido, y lo más preferido es que al menos un grupo alqueno sea un grupo vinilo no sustituido.

65

Al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio de cualquiera de los monómeros de silano pueden ser cualquiera de los átomos de halógeno, es decir, flúor, cloro, bromo o yodo, en donde los al menos tres átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de bromo y un átomo de yodo pueden unirse a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano. Sin embargo, se prefiere que tres átomos idénticos de halógeno estén unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, en donde se prefiere particularmente que al menos tres átomos de halógeno sean cada uno cloro.

Como se ha explicado anteriormente, se prefiere utilizar grupos no sustituidos como unidades estructurales. Por lo tanto, desarrollando aún más la idea de la invención, se propone que al menos uno de al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo y al menos un grupo alquenilo, preferentemente al menos dos de al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo y al menos un grupo alquenilo, y en particular preferentemente todos de al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo y al menos un grupo alquenilo sean no sustituidos.

Además de las cuatro unidades estructurales mencionadas anteriormente, es decir, además de al menos un grupo arilo, al menos un grupo alquilo, al menos un grupo alquenilo así como al menos tres átomos de halógeno unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, al menos uno de los monómeros de silano pueda tener opcionalmente uno o más átomos de hidrógeno unidos directamente a su átomo de silicio, es decir, al menos un grupo SiH. Preferentemente, en esta modalidad, solo está presente en los monómeros de silano un grupo SiH. La presencia del grupo o los grupos SiH aumenta la capacidad de reticulación y, por lo tanto, da lugar a un polisilano más reticulado.

De acuerdo con una modalidad particularmente preferida de la presente invención, en la etapa de reacción se utilizan al menos tres monómeros de silano, que tienen las siguientes fórmulas generales (1) a (3):

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

en donde:

R^1 es un grupo arilo, R^2 es un grupo alquilo, R^3 , R^4 , R^5 , iguales o diferentes, son cada uno un grupo alquilo o H, siempre que al menos uno de R^3 , R^4 o R^5 sea un grupo alquilo, y X es en cada caso un átomo halógeno.

Como los grupos mencionados en las fórmulas generales anteriores, es decir, grupos arilo, grupos alquenilo, grupos alquilo y átomos de halógeno, se pueden utilizar los grupos mencionados en detalle en las modalidades anteriores. En consecuencia, todos los átomos de halógeno se pueden utilizar como átomos de halógeno, en donde los distintos átomos de halógeno pueden ser idénticos o diferentes. Preferentemente todos los átomos de halógeno son átomos de cloro. Por consiguiente, el grupo arilo R^1 puede ser cualquier grupo arilo C4-25 sustituido o no sustituido, preferentemente grupos arilo C6-18, más preferentemente grupos arilo C6-14, en particular preferentemente grupos arilo C6-12 y muy en particular preferentemente grupos arilo C6-10. Preferentemente el grupo arilo R^1 es un grupo arilo no sustituido y más preferentemente un grupo fenilo. El grupo alquenilo R^2 puede ser, por tanto, cualquier grupo alquenilo C2-25, preferentemente grupos alquenilo C2-15, más preferentemente grupos alquenilo C2-10, en particular preferentemente grupos alquenilo C2-6 y muy en particular preferentemente grupos alquenilo C2-4 sustituidos y no sustituidos, cíclicos, ramificados y lineales. Preferentemente el grupo alquenilo R^2 es un grupo alquenilo lineal no sustituido y con mayor preferencia un grupo vinilo. Por tanto, todos los grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 pueden ser en particular grupos alquilo C1-25, preferentemente grupos alquilo C1-15, con mayor preferencia grupos alquilo C1-10, incluso con mayor preferencia grupos alquilo C1-6, en particular preferentemente grupos alquilo C1-4 y en particular preferentemente grupos alquilo C1-3 sustituidos y no sustituidos, cíclicos, ramificados y lineales. Preferentemente los grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 son un grupo alquilo no sustituido lineal, muy en particular preferentemente un grupo etilo y el más preferido un grupo metilo.

Con la modalidad anterior se obtienen resultados particularmente buenos, especialmente si los radicales individuales en las fórmulas generales (1) a (3) son los siguientes:

R^1 es un grupo fenilo

R^2 es un grupo vinilo,

cada uno de R^3 , R^4 , R^5 es, igual o diferente, es un grupo alquilo o H, siempre que al menos uno de R^3 , R^4 o R^5 sea un grupo alquilo, y

X es siempre un átomo de cloro.

En la modalidad anterior, los grupos alquilo R^3 , R^4 y R^5 son preferentemente grupos alquilo C1-22, en particular grupos alquilo C1-12, más preferentemente grupos alquilo C1-6, incluso más preferentemente grupos alquilo C1-4, en particular preferentemente grupos alquilo C1-3, muy en particular preferentemente grupos alquilo C1-2 y lo más preferido grupos metilo. Por lo tanto, se prefiere en particular que los radicales individuales de las fórmulas generales 1) a 3) sean los siguientes:

R^1 es un grupo fenilo,

R^2 es un grupo vinilo,

cada uno de R³, R⁴, R⁵ es un grupo alquilo C1-22, igual o diferente, preferentemente un grupo alquilo C1-12, con mayor preferencia un grupo alquilo C1-6, aún con mayor preferencia un grupo alquilo C1-4, en particular preferentemente un grupo alquilo C1-3, con mayor preferencia un grupo alquilo C1-2 y lo más preferido un grupo metilo, y X es un átomo de cloro.

De acuerdo con una modalidad particularmente preferida de la presente invención, los monómeros de silano utilizados en la etapa de reacción son feniltriclorosilano, diclorometilvinilsilano y diclorodimetilsilano, es decir, tres monómeros de silano de acuerdo con las fórmulas generales (1) a (3):



así como



en donde:

R¹ es un grupo fenilo,

R² es un grupo vinilo,

R³, R⁴, R⁵ son cada uno un grupo metilo y

X es un átomo de cloro en cada caso.

Los tres monómeros de silano mencionados se pueden utilizar solos u, opcionalmente, junto con uno o más monómeros de silano adicionales. Sin embargo, con el objetivo de lograr una buena procesabilidad del polisilano producido a partir de ellos y de lograr una relación silicio/carbono al menos casi estequiométrica después de la pirólisis del polisilano producido a partir de ellos, se prefiere utilizar como monómeros de silano durante la reacción, solo los tres monómeros de silano antes mencionados, es decir, feniltriclorosilano, diclorometilvinilsilano y diclorodimetilsilano.

En principio, los monómeros de silano individuales se pueden utilizar en la reacción en cualquier proporción entre sí. En las modalidades anteriores, en las que se utilizan al menos tres monómeros de silano con las fórmulas generales (1) a (3), con el objetivo de lograr una buena procesabilidad del polisilano producido a partir de ellos y una relación silicio-carbono al menos casi estequiométrica después de la pirólisis del polisilano producido a partir de ellos, se prefiere que, en la reacción, la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (1) sea de 15 a 30 % mol, la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (2) sea de 5 a 40 % mol y la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (3) sea de 30 a 80 % mol, preferentemente de 43 a 66 % mol, en relación con la suma de estas tres fracciones molares. Si al menos uno de los monómeros de silano tiene al menos un grupo SiH, la proporción de este monómero de silano es preferentemente de 10 a 40 % mol.

Una procesabilidad particularmente buena y, en particular, la capacidad de hilado del polisilano producido y una relación silicio-carbono después de la pirólisis del polisilano producido a partir de ellos, particularmente cercana a 1, se obtiene sorprendentemente si en las modalidades anteriores se utilizan al menos tres monómeros de silano con las fórmulas generales (1) a (3), en la reacción, la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (1) es de 16 a 20 % mol, la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (2) es de 25 a 30 % mol y la fracción molar del monómero de silano con fórmula general (3) es de 53 a 59 % mol en relación con la suma de estas tres fracciones molares. Si al menos uno de los monómeros de silano tiene al menos un grupo SiH, la proporción de este monómero de silano es preferentemente de 25 a 30 % mol.

Los especialistas conocen las temperaturas de reacción correspondientes para el acoplamiento de Wurtz, de modo que se obtiene una tasa de reacción suficientemente alta. Sin embargo, por las razones anteriores, a saber, para lograr una dispersión particularmente homogénea del metal alcalino en el disolvente que contiene los monómeros de silano, se prefiere que la reacción se lleve a cabo a una temperatura en la que el metal alcalino esté presente como fundido. Por tanto, en el caso del sodio, la temperatura de reacción es preferentemente al menos 97,7 °C y en el caso del potasio preferentemente al menos 63,4 °C. Si se utiliza una mezcla o aleación de sodio y potasio, la temperatura de reacción puede reducirse en consecuencia como resultado de la disminución del punto de fusión. Por tanto, en dependencia del metal alcalino específico utilizado, la etapa de reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 0 a 200 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, aún con mayor preferencia de 60 a 160 °C, en particular preferentemente de 80 a 160 °C, muy en particular preferentemente de 90 a 140 °C y con la máxima preferencia de 98 a 130 °C.

Desarrollando aún más la idea de la invención con el objetivo de evitar en la medida de lo posible las reacciones secundarias y especialmente las reacciones de oxidación, se propone llevar a cabo la reacción en un gas inerte como el nitrógeno o el argón.

Además, se prefiere que la velocidad de agitación durante la etapa de reacción sea al menos de 50 revoluciones por minuto, preferentemente entre 150 y 300 revoluciones. Una velocidad de agitación menor conduce a la formación de una distribución bimodal del peso molecular con un contenido de oligómeros indeseablemente alto.

Después de la reacción, los componentes no disueltos, entre los que se encuentra el metal alcalino que no ha reaccionado, se separan por filtración, de manera que el polisilano meta se obtiene en el filtrado y puede aislarse de él por evaporación del disolvente.

5

La filtración del polisilano, por ejemplo, para eliminar las sales formadas, el silano no disuelto y el exceso de metal alcalino a ser desactivado posteriormente, se realiza preferentemente a temperaturas superiores a 30 °C, en particular preferentemente entre 50 y 75 °C. La filtración a temperaturas más altas aumenta el rendimiento del polisilano.

10

Otro objetivo de la presente solicitud de patente es un polisilano que se obtenga utilizando el método descrito anteriormente y que tenga una viscosidad a 100 °C de 1500 a 3000 Pa·s medida con un reómetro rotativo Fysica MCR 301 de la firma Anton Parr con una geometría placa/placa con 300 a 500 mg de la muestra correspondiente. Este polisilano se caracteriza por una masa molar comparativamente alta y porque sorprendentemente se puede pirolizar para obtener carburo de silicio con una relación silicio/carbono casi estequiométrica.

15

El polisilano de acuerdo con la invención tiene preferentemente un peso molecular de al menos 5000 Da, con mayor preferencia al menos 7500 Da y aún con mayor preferencia al menos 10000 Da.

20

De acuerdo con la presente invención, el peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel, de acuerdo con la norma DIN 55672. Debido a su alto peso molecular, es posible obtener un material sólido a temperatura ambiente, que puede ser hilado en fibras de manera excelente.

25

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el polisilano de acuerdo con la invención, calculado partiendo del hecho que la suma total de los grupos mencionados a continuación en el polisilano es de 100 %, tiene 40 a 85 %, en particular preferentemente 50 a 80 % y con mayor preferencia 60 a 70 % grupos alquilo, 5 a 30 %, aún con mayor preferencia 10 a 20 % y en particular preferentemente 10 a 15 % grupos alquenoilo, 5 a 30 %, en particular preferentemente 10 a 25 % y con mayor preferencia 15 a 20 % grupos arilo y 0,1 a 10 %, en particular preferentemente 0,2 a 5 % átomos de hidrógeno.

30

Debido a que, como explicamos anteriormente con respecto al método, los grupos alquilo son preferentemente grupos metilo, los grupos alquenoilo son preferentemente grupos vinilo y los grupos arilo son preferentemente grupos fenilo, en particular se prefiere que el polisilano de la invención, calculado partiendo del hecho que la suma total de los grupos mencionados a continuación en el polisilano es de 100 %, sea de 40 a 85 %, en particular preferentemente 50 a 80 % y con mayor preferencia 60 a 70 % grupos metilo, 5 a 30 %, con mayor preferencia 10 a 20 % y en particular preferentemente 10 a 15 % grupos de vinilo, 5 a 30 %, en particular preferentemente 10 a 25 % y con mayor preferencia 15 a 20 % grupos de fenilo y 0,1 a 10 %, en particular preferentemente 0,2 a 5 % de átomos de hidrógeno. Estos valores numéricos se refieren, como ya se ha descrito en el párrafo anterior, al hecho de que el número total de los sustitutos mencionados es del 100 %. Por lo tanto, estas cifras reflejan la relación molar de los sustitutos mencionados entre sí. Estas proporciones de grupos arilo, grupos alquilo, grupos alquenoilo y átomos de hidrógeno pueden determinarse fácilmente en el polisilano de acuerdo con la invención, por ejemplo mediante espectroscopia ¹H-RMN.

35

40

El polisilano de acuerdo con la invención tiene una viscosidad de 1500 a 3000 Pa·s a 100 °C, preferentemente valores de 1800 a 2400 Pa·s a 100 °C, en particular preferentemente 1900 a 2200 Pa·s a 100 °C. Debido a la viscosidad en este rango de tamaño, el polisilano a esta temperatura es particularmente adecuado para un proceso de hilado por fusión. Si los polisilanos van a ser procesados a una temperatura diferente, se debe influir en la temperatura de ablandamiento ajustando las condiciones de síntesis. A su vez, una masa molar más baja del polisilano provoca una reducción de la temperatura de ablandamiento o de la viscosidad de fusión.

45

50

El polisilano, de acuerdo con la invención, se puede procesar en fibras por medio del hilado por fusión o el hilado en seco. También se pueden producir fibras con diámetros finos usando el polisilano de acuerdo con la invención. Debido a su flexibilidad, las fibras producidas de acuerdo con la invención pueden ser procesadas de manera excelente. Durante la producción de las fibras se reduce considerablemente el número de interrupciones y se incrementa de manera significativa el rendimiento y la longitud de las fibras. No solo se pueden producir fibras con diámetros conocidos en el estado de la técnica con un diámetro de 10 a 100 µm, sino que también se pueden obtener fibras con diámetros más pequeños. El uso de boquillas delgadas en el método de hilado da lugar a fibras cerámicas finas, pero su producción se ve afectada por las altas tasas de rotura de fibras. Sorprendentemente, se descubrió que para diámetros de fibra hilada de 5 a 10 µm, la tasa de rotura puede reducirse significativamente al utilizar el polisilano de la invención en el método de hilado.

55

60

Por consiguiente, la presente invención también comprende las fibras de polisilano que han sido producidas por un método de hilado por fusión o un método de hilado en seco.

65

Las fibras de polisilano producidas de acuerdo con la invención tienen un diámetro de 1 a 100 µm, preferentemente de 5 a 50 µm, más preferentemente de 8 a 35 µm y muy en particular preferentemente de 10 a 25 µm. Las fibras finas son particularmente atractivas para la producción de cerámica en la ingeniería eléctrica, la tecnología de los semiconductores, la tecnología médica y los viajes espaciales.

Preferentemente, la distribución de los diámetros de las fibras de polisilano fabricadas de acuerdo con la invención tiene una desviación estándar entre 5 y 15 %, preferentemente de 5 a 8 % del diámetro medio de la fibra. Por consiguiente, la distribución de los diámetros de las fibras es muy homogénea, lo que puede mejorar la calidad de la producción de cerámica o de los compuestos de fibras.

5 Preferentemente, después del hilado de la fibra, las fibras de polisilano producidas de acuerdo con la invención se tratan mediante endurecimiento químico o físico, por ejemplo utilizando métodos de endurecimiento térmico, endurecimiento por radiación o por reacción con medios de endurecimiento (por ejemplo, gases o vapores). El endurecimiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, con luz ultravioleta y/o tratamiento térmico, que puede formar parte de la pirólisis.

10 Preferentemente, las fibras producidas de acuerdo con la invención y, si es necesario, endurecidas pueden ser pirolizadas y procesadas en fibras cerámicas.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a fibras de carburo de silicio que han sido procesadas a partir de las fibras de polisilano producidas de acuerdo con la invención y convertidas en fibras cerámicas mediante pirólisis.

20 Debido a que las fibras de polisilano de acuerdo con la invención tienen diámetros muy delgados y una distribución de diámetro muy homogénea como se planteamos anteriormente, las fibras de carburo de silicio de acuerdo con la invención también tienen diámetros muy delgados y una distribución de diámetro homogénea. Por lo tanto, las fibras de carburo de silicio de acuerdo con la invención son de muy alta calidad y pueden ser procesadas para obtener compuestos de fibra y cerámica.

25 En principio, la pirólisis puede llevarse a cabo de todas las formas conocidas por el especialista y con cualquier perfil de temperatura. Sin embargo, se obtienen buenos resultados sobre todo si la pirólisis se realiza bajo exclusión de oxígeno, es decir, en una atmósfera de gas inerte como el nitrógeno, de tal manera que la temperatura máxima sea de 400 a 1800 °C, preferentemente de 600 a 1200 °C y en particular preferentemente de 800 a 1000 °C. En el caso de la pirólisis, la tasa de calentamiento debe fijarse en un valor entre 0,1 y 200 K/min, preferentemente entre 0,5 y 50 K/min, en particular preferentemente entre 0,75 y 10 K/min, y muy en particular preferentemente en un valor de alrededor de 1,0 K/min. A 400 a 800 °C se completa la conversión del polisilano en carburo de silicio.

30 Sin embargo, el tratamiento a una temperatura más alta es necesario para lograr la microestructura deseada.

35 Preferentemente, la fibra de carburo de silicio tiene un grado de cristalización de 20 a 80 %, en particular preferentemente de 40 a 70 % y muy en particular preferentemente de 50 a 60 %. Sin embargo, también es posible que la fibra de carburo de silicio sea completamente amorfa o completamente cristalina, de modo son posibles los grados de cristalización que de acuerdo con la invención de 0 a 100 %.

40 De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la medida de grano del carburo de silicio de la fibra de carburo de silicio se encuentra en un rango de 0 a 20 µm, preferentemente de 0,01 a 15 µm, en particular preferentemente de 0,03 a 10 µm, muy en particular preferentemente de 0,05 a 5 µm y más preferentemente de 0,1 a 2 µm.

Finalmente, la fibra de carburo de silicio puede ser recubierta, de la manera conocida.

45 Como se ha explicado anteriormente, el carburo de silicio de la fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención se caracteriza por una relación silicio/carbono casi estequiométrica, es decir, por un bajo contenido de carbono libre.

50 Preferentemente, la fibra de carburo de silicio se caracteriza porque la relación de las cantidades de silicio a carbono en el carburo de silicio es preferentemente 0,75 a 1,25, más preferentemente 0,8 a 1,20, en particular preferentemente 0,85 a 1,15, muy preferentemente 0,9 a 1,0 y lo más preferido 0,95 a 1,0.

55 De acuerdo con la presente invención, la determinación de la relación molar de silicio a carbono se lleva a cabo mediante análisis de los elementos. De acuerdo con la presente invención, la determinación del contenido de carbono se realiza según el principio de combustión de la muestra y el análisis de los gases de combustión por absorción infrarroja. La muestra a analizar se calienta inductivamente en un horno de alta frecuencia a temperaturas entre 1250 °C y 1400 °C y se quema mediante el suministro de oxígeno, en donde el CO₂ producido pasa a través de una celda infrarroja. La cantidad puede determinarse por la fuerza de absorción de la banda correspondiente. La determinación del contenido de oxígeno se basa también en el principio de combustión de la muestra y el análisis de los gases de combustión mediante absorción en infrarrojos. Como gas portador se utiliza helio. La muestra que se va a analizar se calienta por inducción en un horno de alta frecuencia a temperaturas entre 1250 °C y 1400 °C, en donde el oxígeno contenido en la muestra reacciona con el crisol de grafito en el que se encuentra la muestra, y el CO₂ y el CO resultantes se pasan a través de una celda infrarroja. La cantidad puede determinarse por la fuerza de absorción de la banda correspondiente. Como no hay otros elementos en la muestra, el contenido de silicio puede obtenerse restando del 100 % los valores de carbono y oxígeno obtenidos previamente.

65 Además, las fibras producidas de acuerdo con la invención se pueden utilizar en un material compuesto de fibras, caracterizado porque comprende una fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención y un material matriz.

Las fibras poliméricas producidas de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en un material compuesto de fibras, caracterizado porque comprende una fibra de polisilano de acuerdo con la invención y un material matriz. Si fuera necesario, la fibra de polisilano se convierte en una fibra cerámica mediante el tratamiento del material compuesto.

En este método, las fibras o la matriz pueden estar compuestas por el carburo de silicio de acuerdo con la invención. Otros posibles sistemas de materiales para las fibras o la matriz son SiCN, SiBNC, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y sus mezclas, en donde se prefiere que tanto las fibras como la matriz estén compuestas por carburo de silicio.

Además, las fibras poliméricas o cerámicas pueden presentarse en forma de telas de rejilla, alfombras de fibra, telas tejidas, tejidos de punto, telas no tejidas y/o fieltros, en donde se prefieren las telas de rejilla y/o las alfombras de fibra.

Para la producción del material compuesto de acuerdo con la invención, las estructuras de fibra que contienen fibras de carburo de silicio (u otras fibras cerámicas) como las producidas anteriormente se pueden impregnar con el polisilano (u otros precursores poliméricos) descrito de acuerdo con la invención y luego pirolizadas como se describió anteriormente. Opcionalmente, entre la impregnación y la pirólisis puede tener lugar un endurecimiento, en donde el endurecimiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, con luz ultravioleta y/o mediante tratamiento térmico. Posteriormente, el cuerpo así producido puede ser impregnado con polisilano una o varias veces, endurecido y pirolizado.

Además, el polisilano descrito se puede aplicar como fundido o solución a cualquier fibra y, tras la pirólisis, proporciona protección, por ejemplo, contra la oxidación.

Debido a sus propiedades excepcionales, en particular su excelente resistencia a altas temperaturas y su elevada dureza, el polisilano de acuerdo con la invención, la fibra de carburo de silicio de acuerdo con la invención así como los cuerpos moldeados de carburo de silicio fabricados y los materiales compuestos de fibra que contienen carburo de silicio de acuerdo con la invención, los cuerpos moldeados y/o el material compuesto de fibra de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para aplicaciones en las que el material está expuesto a altas temperaturas y a condiciones oxidantes, por ejemplo en la construcción ligera, en la industria eléctrica, en los viajes espaciales, en la ingeniería automovilística y en la fabricación de aeronaves. Debido a que el método de fabricación de la presente invención es más rentable, el uso del cuerpo moldeado y/o el material compuesto de fibra de acuerdo con la invención se prefiere en particular como material para discos de embrague o de freno.

Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención a partir ejemplos de modalidades, que explican, pero no limitan la presente invención.

En particular, el rendimiento y el peso molecular de los ejemplos se comparan con un ejemplo comparativo del estado de la técnica. Los resultados se resumen en la Tabla 1. En la Tabla 1, Mn es la media aritmética del peso molecular de los polisilanos producidos en Dalton, Mw es la media del peso molecular de los polisilanos producidos, y Mp es el peso molecular del pico más alto del cromatograma, en donde todos los valores de peso molecular dados se determinan experimentalmente mediante cromatografía de permeación en gel. Para realizar la cromatografía de permeación en gel se utiliza un sistema de GPC "PL-GPC 50Plus" de la firma Polymer Laboratories con el eluyente TF, columnas PL-Gel Mixed-C y un detector de índice de refracción. La evaluación se realizó con el programa informático Cirrus GPC Versión 3.1 y calibración convencional con estándares de poliestireno.

La Figura 1 muestra el montaje experimental para la síntesis de polisilano. Un condensador de reflujo, un agitador mecánico y un embudo de goteo de 500 ml están conectados a un matraz de 2 litros y tres cuellos.

La Figura 2 muestra gráficamente, en porcentos, el resultado de un análisis de planificación estadística del experimento y describe la influencia del dioxano, de un iniciador y del número de etapas de dosificación del sodio en el rendimiento del polisilano. Se puede ver que al usar como disolvente concentraciones más altas de dioxano se obtienen mayores rendimientos. El mayor rendimiento se logra con una concentración de 100 % de dioxano. Asimismo, el sodio debe ser dosificado en tantas etapas como sea posible. Utilizando un iniciador en una cantidad de 0,07 % mol, también es posible aumentar el rendimiento, de modo que se puede lograr un rendimiento cuantitativamente alto si se combinan correctamente los parámetros de la reacción.

La Figura 3 muestra gráficamente el resultado de un análisis de planificación estadística del experimento y describe la influencia del dioxano, de un iniciador y del número de etapas de dosificación del sodio en el peso molecular del polisilano en Dalton. Tanto el dioxano como el disolvente, preferentemente muy concentrado o puro, como también la dosificación escalonada del sodio conducen a un aumento del peso molecular. El peso molecular promedio se midió mediante cromatografía de permeación en gel. El uso de un iniciador puede tener un efecto positivo en el peso molecular, pero no debe exceder 0,14 % mol.

Por lo tanto, las Figuras 2 y 3 muestran los efectos de acuerdo con la invención de aumentar el rendimiento y el peso molecular en función del disolvente dioxano, del iniciador y la dosificación escalonada del sodio.

A continuación se describen un ejemplo comparativo y varios ejemplos de modalidades que muestran los efectos mencionados de aumentar experimentalmente el rendimiento y el peso molecular del polisilano.

Ejemplo comparativo

5 La elaboración del ejemplo comparativo tiene lugar de acuerdo con el siguiente protocolo. La mezcla de disolventes de 610 ml de tolueno y 102 ml de tetrahidrofurano se coloca en un matraz de tres cuellos de 2 litros en gas inerte, al que se le añaden 112,37 g de sodio a temperatura ambiente y luego se calienta a 102 °C. La temperatura de ebullición de la mezcla se puede ajustar a través de la proporción de disolvente. La síntesis se realiza en todo momento en reflujo (T~102 °C). El agitador KPG utilizado funciona a una velocidad de 250 1/min para obtener una suspensión de sodio homogénea. La mezcla preparada de 57 ml de feniltriclorosilano, 76 ml de diclorometilvinilsilano y 152 ml de diclorodimetilsilano se deja caer en gotas en la suspensión de sodio en un plazo de 40 minutos. El ritmo de goteo calculado fue de 7,1 ml/min. Después de añadir la mezcla de monosilano, la reacción se agita en reflujo durante 2 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la suspensión obtenida se filtró en gas inerte (10 µm de frit). El filtrado obtenido se une a un 65 % en peso de polisilano. El rendimiento total de polisilano soluble es de 80 %. El peso molecular promedio determinado mediante cromatografía de permeación en gel es de 6111 Da.

Ejemplo de modalidad 1:

20 La elaboración se realiza con la tecnología estándar de Schlenk en un aparato que se muestra en la Figura 1. En el matraz de tres cuellos, se añaden 1078 ml de dioxano y 15,1 g de sodio en argón. En el embudo de goteo hay una mezcla de 29,3 ml de feniltriclorosilano, 40,2 ml de diclorometilvinilsilano y 74 ml de diclorodimetilsilano. El disolvente se calienta hasta la ebullición, para lo que se alcanza una temperatura de 101 °C. El agitador se ajusta a una velocidad de 250 rpm para asegurar una dispersión uniforme de la mezcla de disolventes y del sodio fundido. Primero se añade 0,11 g de clorotrifeniilsilano (0,035 % mol), con lo que se observa una ligera coloración azul. Después de un minuto, se añade la mezcla de cloromonosilanos a una velocidad de goteo de 5,7 ml/min (mínimo 5,5 ml/min). El color azul de la mezcla indica el inicio de la reacción. Transcurridos seis minutos, detenga el goteo y añada 15,1 g de sodio seguido de 0,11 g de clorotrifeniilsilano. Una cuarta parte de los monosilanos se añaden de nuevo al ritmo indicado. Continúe a este ritmo hasta que la mezcla de silanos se agote por completo. La adición completa tiene lugar después de 25 minutos, durante los cuales la temperatura se mantiene constante a 101 °C. A continuación, la solución se hierve en reflujo durante 2 horas. Después de enfriarse, la suspensión se filtra a través de una frit de gas inerte con un tamaño de poro de 10 µm. El residuo es una mezcla de cloruro de sodio, sodio sin reaccionar y una pequeña cantidad de polisilano insoluble en el disolvente utilizado. El residuo se suspende con 160 ml de iso-propanol y se desactiva el sodio mediante adiciones graduales de metanol. El filtrado contiene el disolvente con el polisilano disuelto en él. Luego de eliminar el disolvente mediante destilación, se obtiene el polisilano como una masa finamente pulverizada con un rendimiento de 85 %. El peso molecular promedio del polisilano determinado mediante cromatografía de permeación en gel es de 14124 Da. La viscosidad a 100 °C es de 2200 Pa·s. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotativo Fysica MCR 301 de Anton Parr. Las mediciones se realizaron con una geometría placa/placa con aproximadamente 300-500 mg de la muestra correspondiente.

40 La composición del producto de polisilano se determina mediante espectroscopia de RMN de protones. Los espectros de RMN de protones se registraron en dioxano o benceno deuterado con un espectrómetro de 250MHz de la firma Bruker Biospin GmbH. La evaluación se realizó con el programa informático MestReNova LITE Versión 5.2.5, el estándar interno fue el disolvente correspondiente.

45 En este ejemplo, la proporción de radicales alquilo es del 66,7 %, la proporción de grupos de alquilo del 12,7 %, la proporción de grupos de arilo del 20,3 % y la proporción de átomos de hidrógeno del 1 %. El método de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1 conduce a un mayor peso molecular del polisilano y a un mayor rendimiento que el ejemplo comparativo, que muestra el estado de la técnica.

Ejemplo de modalidad 2:

55 La reacción en el ejemplo de modalidad 2 se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1, en donde la cantidad total de sodio se introduce desde el principio y no se añade ningún iniciador. El rendimiento se incrementa significativamente con un 98 %. El peso molecular del polisilano es 11950 Da, que es significativamente más alto que el estado de la técnica. En comparación con el ejemplo de modalidad 1, se muestra que la adición escalonada de sodio y/o la adición de un iniciador puede aumentar el peso molecular del polisilano.

Ejemplo de modalidad 3:

60 La reacción en el ejemplo de modalidad 3 se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1, en donde la cantidad total de sodio y la cantidad total de iniciador se añaden desde el principio. El rendimiento se eleva un 95 % con respecto al estado de la técnica, lo mismo ocurre con el peso molecular del polisilano de 11398 Da. Por lo tanto, resulta ventajoso añadir el sodio y/o el iniciador por etapas. En este ejemplo, la proporción de radicales alquilo determinada por espectroscopia de RMN (realizada como en el ejemplo de modalidad 1) es de 68,9 %, la proporción de grupos alqueno de 14,3 %, la proporción de grupos arilo de 16,8 % y la proporción de átomos de hidrógeno de 1,1 %.

Ejemplo de modalidad 4: (no de acuerdo con la invención)

La reacción en el ejemplo de modalidad 4 se ejecuta de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1, en donde no se añade ningún iniciador. El rendimiento alcanza un 91 % muy bueno y el peso molecular del polisilano de 8710 Da es significativamente mayor que en el ejemplo de comparación. Sin embargo, en comparación con el ejemplo 1, el ejemplo 4 muestra que la adición de un iniciador aumenta considerablemente el peso molecular del polisilano. La relación entre el silicio y el carbono en este ejemplo es de 0,788. La relación se determina mediante un análisis de los elementos. Para ello se midió el contenido de oxígeno y carbono de la muestra y se calculó el contenido de silicio restante con respecto al 100 %. Para medir el contenido de carbono, la muestra se llenó en una cápsula de zinc y se oxidó completamente en una atmósfera que contenía oxígeno. Los gases de reacción se separaron mediante cromatografía de gases y se determinaron cuantitativamente midiendo la conducción del calor. La determinación del oxígeno se realizó de forma análoga con helio como gas portador, el oxígeno de la muestra reacciona con el crisol de grafito utilizado y se detecta el CO₂ resultante. Los métodos analíticos mencionados corresponden al principio de los instrumentos de medición habituales para el análisis de los elementos.

Ejemplo de modalidad 5:

La reacción en el ejemplo de modalidad 5 se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1, en donde el sodio y el iniciador se añaden en dos etapas. El rendimiento alcanza un 92 % muy bueno. El peso molecular medio de 6832,5 Da también es superior al estado de la técnica. Mientras que el peso molecular promedio Mn de 982 Da es mayor que en el ejemplo 3 (955 Da) y que el estado de la técnica (844 Da), el peso molecular ponderado Mw de 6832,5 Da es menor que en el ejemplo 3, lo que demuestra que la adición de sodio en dos etapas conduce a un mayor grado de polimerización general, mientras que el número de moléculas con un peso molecular muy alto es menor que en el ejemplo 3. En este ejemplo, la proporción de radicales alquilo determinada por espectroscopia de RMN (realizada como en el ejemplo de modalidad 1) es de 67,4 %, la proporción de grupos alqueno de 14,6 %, la proporción de grupos arilo de 17,9 % y la proporción de átomos de hidrógeno de 3,2 %.

Ejemplo de modalidad 6:

La reacción en el ejemplo de modalidad 5 se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo de modalidad 1, en donde el 50 % del dioxano ha sido sustituido por una mezcla de tolueno-tetrahidrofurano en una proporción de 6 a 1. El peso molecular obtenido es solo 4900 Da, lo que muestra la influencia del dioxano. No obstante, el peso molecular promedio Mn puede aumentarse en comparación con el estado de la técnica, lo que demuestra que en general se logra un grado muy alto de polimerización, mientras que muchas moléculas de polisilano muestran un peso molecular comparativamente bajo. Aquí, la distribución de los pesos moleculares es más homogénea

Tabla 1

Ejemplo	Mn (Da)	Mw (Da)	Mp (Da)	Rendimiento [%]
Comparación	844	6111	1285	80
1	1100	14124	3107	85
2	1182	11950	3326	98
3	955	11389	3017	95
4	1092	8710	2377	91
5	982	6832,5	2929	92
6	1145	4900	1843	84

Ejemplo de modalidad 7: Procesamiento mediante hilado por fusión

El polisilano objeto de la invención se llena en forma de gránulos finos en una planta de hilado de laboratorio y se calienta al vacío a 100 °C. Una vez que se ha alcanzado la temperatura, el polímero se transporta a través de una boquilla giratoria aplicando una presión de nitrógeno de 4 bar y se extrae a una velocidad de 100-200 revoluciones por minuto. Debido al estiramiento, se obtienen, por ejemplo, fibras con un diámetro de 37 a 87 µm.

Ejemplo de modalidad 8: Procesamiento mediante hilado en seco

El polisilano producido de acuerdo con la invención se procesa en fibras verdes utilizando un proceso de hilado en seco. Para ello, el polisilano se disuelve en tolueno, TF o dioxano y se pasa a través de la tobera de hilar utilizando una bomba. Por ejemplo, mediante el estiramiento se pueden obtener fibras con un diámetro de 51 µm.

Ejemplo de modalidad 9: Procesamiento adicional, endurecimiento

Las fibras verdes obtenidas son irradiadas 2 veces, durante 5 minutos, con luz ultravioleta de 500 W en una cámara UV. De esa forma, las fibras termoplásticas se convierten en fibras insolubles e infusibles.

Ejemplo de modalidad 10: Pirólisis

5

Las fibras endurecidas se pirolizan en una atmósfera de gas inerte de hasta 1200 °C. Se producen fibras cerámicas de carburo de silicio con un diámetro, por ejemplo, de 37 µm.

Ejemplo de modalidad 11: Polímero de matriz mediante infiltración de fusión

10

A partir del polímero producido de acuerdo con la invención, según el método conocido de infiltración por fusión se obtienen productos preimpregnados. Estos productos se endurecen térmicamente y se pirolizan en condiciones de gas inerte. El material compuesto de fibra con matriz cerámica, por ejemplo, tiene un contenido de fibra de 73 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar un polisilano que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) al menos dos monómeros de silano y (ii) al menos un metal alcalino, en donde los monómeros de silano contienen las siguientes unidades estructurales:
 - al menos un grupo arilo,
 - al menos un grupo alquilo,
 - al menos un grupo alqueniilo, así como
 - al menos tres átomos de halógeno, en donde al menos tres de los átomos de halógeno están unidos a un átomo de silicio de uno de los monómeros de silano, **caracterizado porque** la etapa de reacción tiene lugar en un disolvente que contiene éter, en donde el éter tiene al menos dos átomos de oxígeno, en donde en la etapa de reacción se utiliza un iniciador de reacción.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente comprende 50 a 100 %, preferentemente 80 a 100 %, en particular preferentemente 100 % de dioxano.
- 20 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, **caracterizado porque** el metal alcalino se utiliza en un exceso de al menos 10 %, preferentemente de 10 al 20 %, en particular preferentemente 10 %, sobre la cantidad de halógeno en los materiales de partida.
- 25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, **caracterizado porque** el metal alcalino se añade a la mezcla de reacción en etapas, preferentemente al menos en 2 etapas, más preferentemente en 3 etapas e incluso más preferentemente en 4 o más etapas paralelas a la adición de monómero de silano.
- 30 5. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en la etapa de reacción se utiliza un iniciador de la reacción que contiene las siguientes unidades estructurales:
 - un átomo de silicio
 - al menos un átomo de halógeno unido al silicio
 - al menos dos grupos obstaculizadores de la esterilidad unidos al silicio
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 5, **caracterizado porque** 0,01 a 0,25 % mol, más preferentemente 0,03 a 0,15 % mol, incluso con mayor preferencia 0,06 a 0,1 % mol del iniciador se añade a la dispersión de metal alcalino antes de la adición de los monómeros de silano restantes.
- 40 7. Polisilano preparado con un método de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, en donde el polisilano tiene una viscosidad a 100 °C de 1500 a 3000 Pa·s, medida con un reómetro rotacional de acuerdo con la descripción.
- 45 8. Polisilano, en donde el polisilano que comprende grupos arilo, grupos alqueniilo y grupos alquilo tiene un peso molecular de acuerdo con la norma DIN55672 de al menos 5000 Da, más preferentemente de al menos 7500 Da e incluso más preferentemente de al menos 10000 Da.
- 50 9. Polisilano de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde el polisilano, calculado partiendo del hecho que la suma total de los grupos mencionados a continuación en el polisilano es de 100 %, tiene 40 a 95 %, en particular preferentemente 50 a 80 % y con mayor preferencia 60 a 70 % grupos alquilo, tiene 5 a 30 %, con mayor preferencia 10 a 20 % y en particular preferentemente 10 a 15 % grupos alqueniilo, tiene 10 a 30 %, en particular preferentemente 15 a 25 % y con mayor preferencia 15 a 20 % grupos arilo y tiene 0,1 a 10 %, en particular preferentemente 0,2 a 5 % átomos de hidrógeno.
- 55 10. Fibras de polisilano preparadas mediante un método de hilado por fusión o un método de hilado en seco de un polisilano de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, en donde las fibras de polisilano tienen un diámetro de 1 a 100 µm.
- 60 11. Fibras de polisilano de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizadas porque** tienen un diámetro de 5 a 50 µm, en particular preferentemente de 8 a 35 µm y muy en particular preferentemente de 10 a 25 µm.
- 65 12. Fibras de carburo de silicio que han sido producidas mediante la pirólisis de fibras de polisilano producidas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, opcionalmente endurecidas química o físicamente antes de la pirólisis, y procesadas para obtener fibras cerámicas.
13. Un compuesto de fibras, **caracterizado porque** comprende una fibra de carburo de silicio de acuerdo con la reivindicación 12 y/o un material de matriz de carburo de silicio a base del polisilano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
14. Utilización de un producto de polisilano de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 13 para la producción de un cuerpo con forma de carburo de silicio o un material compuesto de fibra o para la construcción ligera, la industria eléctrica, los viajes espaciales, la construcción de vehículos de motor y la construcción de aeronaves.

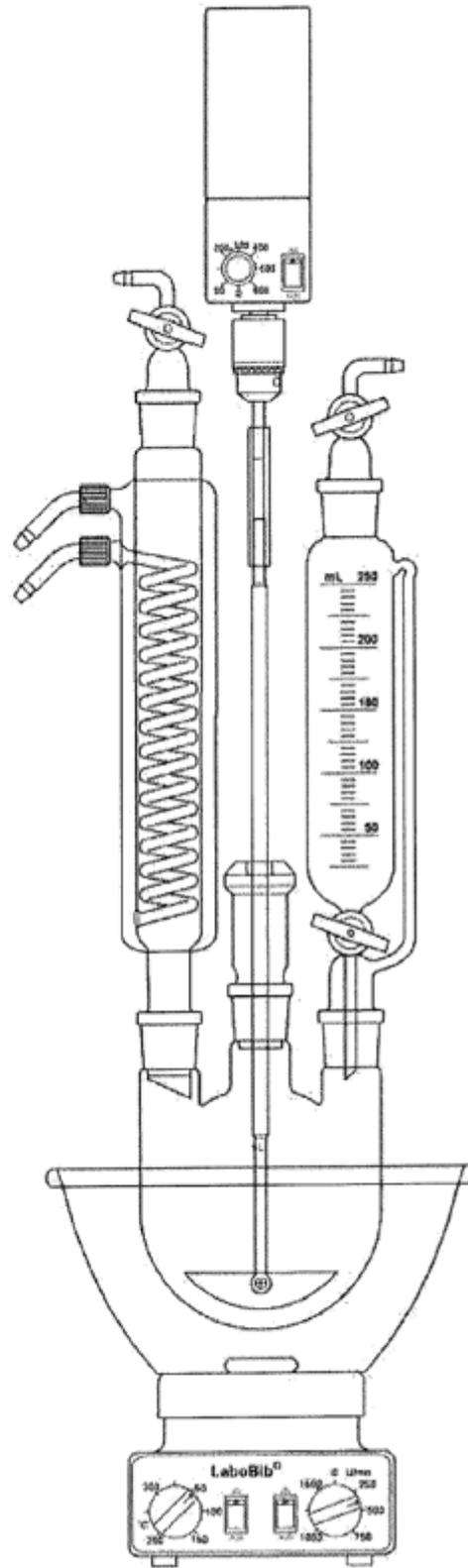


Fig. 1

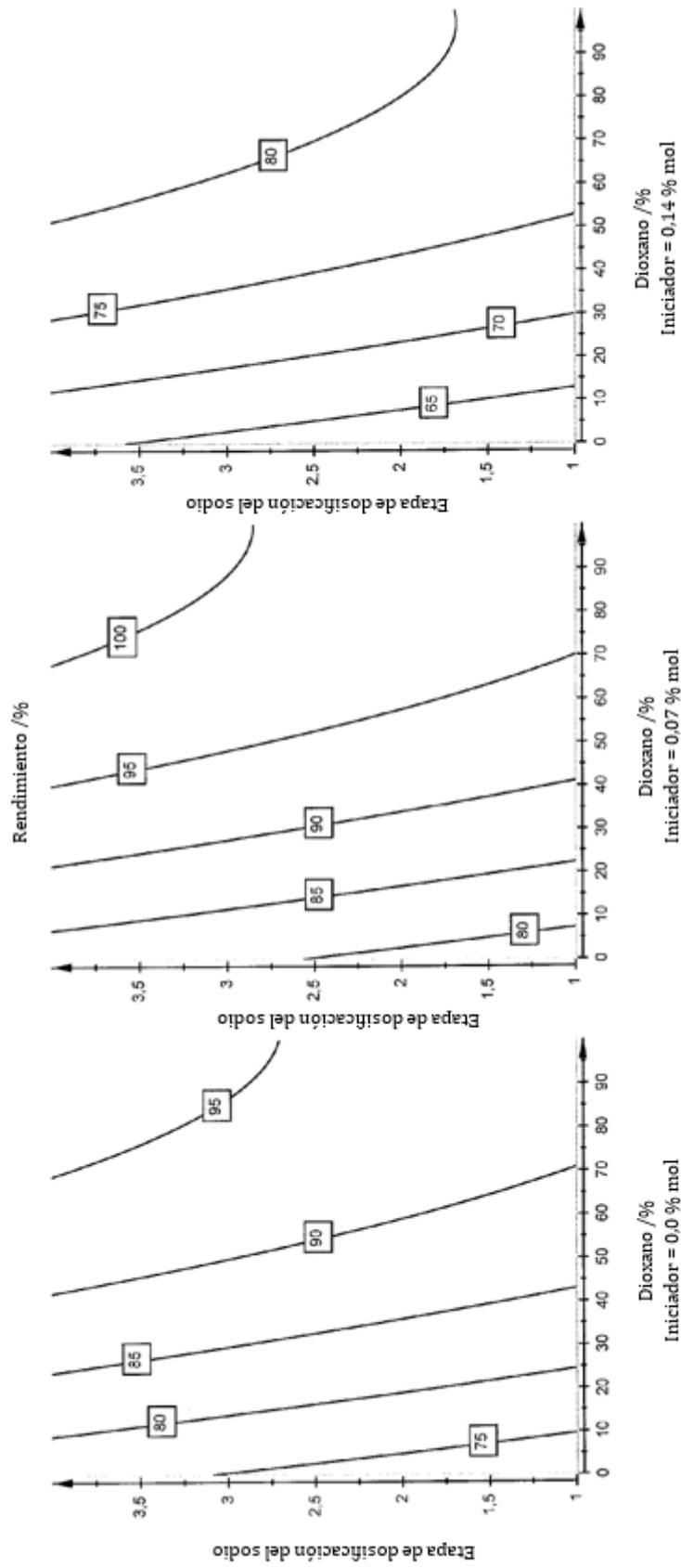


Fig. 2

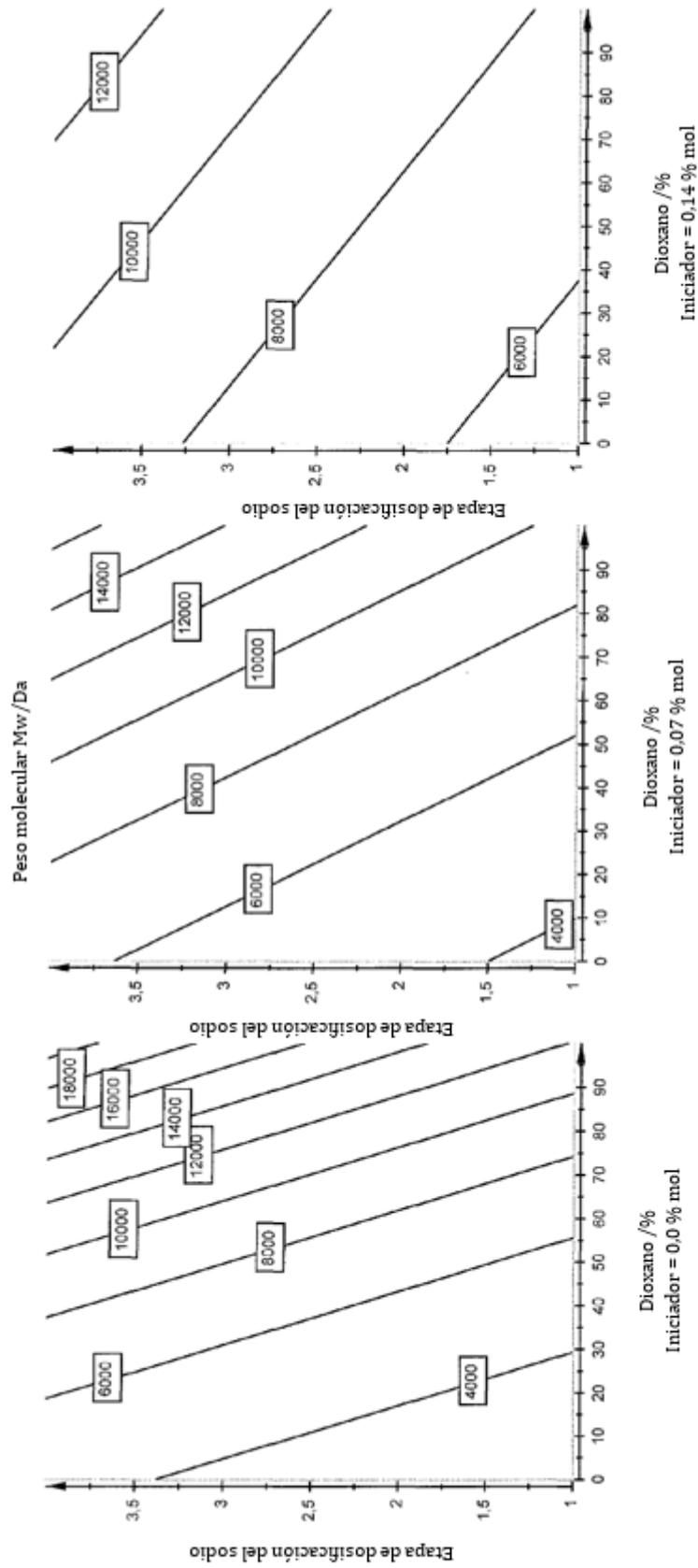


Fig. 3