

(11) *Número de Publicação:* PT 89491 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08G077/60 A

C04B035/58 B

C08G079/08 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1989.01.20	(73) <i>Titular(es):</i>	
		ETHYL CORPORATION	
(30) <i>Prioridade:</i>	1988.01.22 US 147183	451 FLORIDA BLV, BATON ROUGE LOUISIANA	
	1988.06.30 US 213839	70801	US
	1988.09.09 US 242493		
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1989.10.04	(72) <i>Inventor(es):</i>	
		LEONARD MARTIN NIEBYLSKI	US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>			
	09/93 1993.09.23	(74) <i>Mandatário(s):</i>	
		ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA	
		RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA	PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS DE ORGANOBOROSSILAZANOS

(57) *Resumo:*

68 682

5737, 5737-A

5832, 5832-A

PATENTE Nº 89491

"Processo de preparação de polímeros de organoborossilazanos"

para que

ETHYL CORPORATION, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de polímeros pré-cerâmicos que apresentam uma utilidade particular para proporcionar revestimentos cerâmicos protectores sobre compostos de carbono/carbono, grafite, fibras de carbono e outros materiais normalmente oxidáveis, processo que compreende a reacção de 0,25-20 partes em peso de um trialquil-, trialcoxi-, ou triariloxi-boroxino nos quais quaisquer grupos alquilo ou alcoxilo contêm 1-6 átomos de carbono, com uma parte em peso de um polissilazano para formar um polímero organoborossilazano.

MEMÓRIA DESCRITIVA

Este invento refere-se a materiais cerâmicos derivados de polissilazanos e mais particularmente aos materiais desse tipo que são úteis para a protecção de substratos que são normalmente susceptíveis a deterioração oxidativa.

É sabido que muitos materiais como compósitos de carbono/carbono, fibras de carbono, grafite e certos metais, possuem propriedades que os tornam atractivos para a utilização aeroespacial e para outras aplicações em que a sua susceptibilidade à deterioração oxidativa a temperaturas elevadas constitui uma grave desvantagem. Seria desejável encontrar um meio de proteger esses materiais da oxidação a temperaturas elevadas e foi já proposto proporcionar essa protecção com revestimentos cerâmicos. No entanto, os revestimentos cerâmicos conhecidos, mostraram ser inadequados.

Como descrito nas Patentes U.S. 4,397,828 (Seyferth et al.-I), 4,482,669 (Seyferth et al.-II), 4,645,807 (Seyferth et al.-III), 4,650,837 (Seyferth et al.-IV) e 4,659,850 (Arai et al.) é sabido que os materiais cerâmicos podem ser obtidos a partir dos polissilazanos. A Patente U.S. 4,482,689 (Haluska) refere polímeros metalossilazanos contendo boro que são também úteis para a formação de materiais cerâmicos.

Um objectivo deste invento é proporcionar novos polímeros organoborossilazanos.

Outro objectivo é proporcionar os polímeros deste tipo que podem ser convertidos em revestimentos cerâmicos capazes de proteger da deterioração oxidativa a temperaturas elevadas substratos oxidáveis.

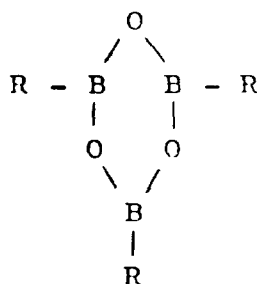
Estes e outros objectos são alcançados pela reacção de 0,25-20 partes em peso de um trialkil-, trialkoxi- ou triariloxiboroxino, em que qualquer grupo alkilo ou alcóxilo contém 1-6 carbonos, com uma parte em peso de um polissilazano para formar um polímero organoborossilazano.

O polissilazano que é reagido com o boroxino pode ser qualquer polissilazano que seja solúvel nos solventes orgânicos comuns, como os hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e os éteres dialquílicos ou alicíclicos; e pode ser, por exemplo um po-

lissilazano de Seyferth et al.-I, Seyferth et al.-II, Seyferth et al.-III, Seyferth et al.-IV, ou Arai et al.. No entanto, é preferivelmente um polissilazano do tipo mostrado por Seyferth et al.-II, isto é, um polímero silazano preparado por reacção de um organodi-halossilano com amoníaco, tratamento do produto de amonólise com um catalisador básico que é capaz de desprotonar um grupo NH que está adjacente a um grupo SiH, e desactivação do produto resultante com um reagente electrofílico desactivador, uma mistura destes polissilazanos, ou em alternativa, um produto oligomérico de amonólise, formado como intermediário no processo de Seyferth et al.-II e isolado tal como em Seyferth et al.-I.

Por exemplo, pode ser um ou mais polissilazanos preparados por reacção de metildiclorossilano com amoníaco, tratamento do produto de amonólise com hidreto de potássio e desactivação do produto resultante com iodeto de metilo ou dimetilclorossilano; ou pode ser um ou mais polissilazanos preparados por reacção de metildiclorossilano com amoníaco e isolamento do produto de amonólise.

O reagente boroxino é um composto correspondendo a fórmula:



em que R é um grupo alquilo ou alcóxilo, contendo 1-6 carbonos, isto é, um trialquil- ou trialcoxiboroxino C_{1-6} , como os trimetoxi-, trietoxi-, tripropoxi-, tributoxi-, tripentoxi- e tri-hexiloxiboroxinos e os correspondentes trialquilboroxinos, ou um substituinte fenoxi, alquilfenoxi, fenalcoxi ou alquilfenalcoxi em que qualquer grupo alquilo ou alcóxilo contém 1-6 carbonos, como os trifenoxi-, tritoliloxi-, tri(2-etilfenoxi)-, tribenziloxi-, trifenetoxi-, tri(3-fenilpropoxi)-, tri(4-fenilbutoxi)-, tri(5-fenilpentoxi)-, e tri(6-fenil-hexoxi)boroxinos, os correspondentes trifenalcoxiboroxinos possuindo cadeias alcóxilo não lineares e tritolilettoxiboroxino. É preferivelmente trimetoxiboroxino ou trifenoxiboroxino. A quantidade de qualquer trialquil- ou trialcoxiboroxino empregue

é de 0,25-20, preferivelmente 1-6 e mais preferivelmente 3-4 partes por parte em peso do polissilazano; a quantidade de qualquer triariloxiboroxino empregue é de 0,25-20, preferivelmente 1-10 e mais preferivelmente 6-8 partes por parte em peso do polissilazano.

Para preparar os polímeros do invento, o reagente boroxino puro (se de ponto de fusão suficientemente baixo) ou uma sua solução num solvente orgânico é adicionado a um polissilazano puro (se líquido) ou a uma solução de um polissilazano num solvente orgânico, para iniciar uma reacção exotérmica que culmina na formação de um polímero organoborossilazano. Numa concretização preferida do invento em que o processo é conduzido de forma a originar uma solução produto que é directamente utilizável como composição de revestimento ou adesiva, o polissilazano é utilizado como uma solução límpida, possuindo um teor em sólidos de 10-40%, preferivelmente cerca de 20% em peso; e a quantidade total de solvente empregue é tal que proporciona um teor de sólidos no polímero organoborossilazano de 5-75%, preferivelmente 40-60% em peso.

Quando se emprega um solvente para o boroxino e/ou polissilazano, este pode ser qualquer solvente orgânico adequado, como hexano, heptano e outros hidrocarbonetos alifáticos; benzeno, tolueno, xileno e outros hidrocarbonetos aromáticos; ciclo-hexanona, 1-metil-2-pirrolidona e outras cetonas; e suas misturas. Quando se pretende utilizar uma mistura de solventes para a reacção, a mistura desejada pode ser introduzida como solvente para o polissilazano ou para o polissilazano e o boroxino, ou podem utilizar-se solventes diferentes para o polissilazano e para o boroxino.

Os polímeros organoborossilazano do invento são materiais pré-cerâmicos que são úteis para a preparação de fibras cerâmicas, filamentos, flocos, pós, películas, revestimentos, tapetes ("mats"), tecidos tecidos, placas, mangas, compósitos estruturais e outros materiais moldados; e como outros materiais pré-cerâmicos, podem ser utilizados em combinação com outros ingredientes, como lubrificantes ou pós, fibras ou fios cerâmicos, quando apropriado.

Uma aplicação em que estes materiais encontram uma utilida-

de particular é como composições de revestimento para materiais normalmente oxidáveis, especialmente aqueles que necessitam de protecção contra a deterioração oxidativa a temperaturas elevadas. (Esses materiais incluem, por exemplo, fibras, ramas, meadas, tapetes e compósitos de carbono; placas, varas e estruturas de carbono ou grafite; e metais oxidáveis como magnésio, alumínio, silício, nióbio, molibdénio, lantânio, háfnio, tantálo, tungsténio e os metais das séries dos lantanídeos e dos actinídeos) Quando utilizados em aplicações em que o substrato é poroso, as composições podem também servir como infiltrantes quando são relativamente diluídas; e a infiltração pode ser evitada ou minimizada utilizando composições de revestimento mais concentradas.

Além de proporcionarem protecção contra a deterioração oxidativa, as composições de revestimento podem também servir para melhorar as propriedades físicas e a estabilidade térmica dos substratos, como as mencionadas acima, espumas de sílica e tecidos cerâmicos (por exemplo, tecidos formados a partir de alumina, sílica, ou lítia).

As composições de revestimento são também úteis para remendar revestimentos cerâmicos formados a partir de formulações idênticas ou diferentes.

Outra utilidade particularmente notável das composições é como composições adesivas que podem revestir uma ou duas superfícies a ser aderidas e em seguida secar e submeter a pirólise para formar uma ligação cerâmica.

Quando se pretende utilizar as composições para proporcionar revestimentos cerâmicos protectores em substratos, as superfícies a revestir são usualmente limpas antes de se proceder à aplicação da composição de revestimento de forma a melhorar a ligação do revestimento cerâmico ao substrato. A ligação pode por vezes ser ainda melhorada por ataque prévio com ácidos das superfícies a revestir.

Como indicado acima, as composições de revestimento compreendendo os polímeros organoborossilazano são geralmente soluções de 5-75%, preferivelmente 40-60% em peso dos polímeros em solventes orgânicos, apesar de poderem consistir nos organoborossilazanos puros quando os produtos reaccionais puros são fluídos. Estas composições podem ser aplicadas aos substratos de qualquer

maneira adequada, como pulverização, passagem de pincel ou escova, para formar revestimentos possuindo a espessura desejada, geralmente uma espessura de até cerca de 1000 micra, frequentemente uma espessura de 10-250 micra. Um revestimento com a espessura desejada pode ser alcançado por aplicação de um único revestimento com essa espessura ou por aplicação da composição precursora de revestimento de polímero em camadas finas múltiplas. Por exemplo, quando se desejam revestimentos relativamente espessos, torna-se preferível aplicar a composição de revestimento em camadas de 25-100 micra, secando-se cada camada por remoção do solvente antes de aplicar a camada seguinte.

Quando se usam temperaturas tão elevadas quanto 200-250°C para remover os solventes de ponto de ebulição elevado, inicia-se alguma pirólise do polímero pré-cerâmico durante a secagem da composição de revestimentos. No entanto, são requeridas temperaturas mais elevadas, isto é, 675-900°C, preferivelmente 825-875°C para converter o revestimento pré-cerâmico num revestimento cerâmico. Esta pirólise pode ser retardada até que se tenha depositado a espessura desejada, de revestimento pré-cerâmico, mesmo quando o revestimento é aplicado em camadas múltiplas. No entanto, quando o revestimento é aplicado em camadas múltiplas, torna-se geralmente preferível submeter a pirólise cada uma das camadas de revestimento ou duas dela pré-cerâmico seco antes de aplicar a camada seguinte da composição de revestimento. O tempo requerido para a pirólise é geralmente de 1-60 minutos, dependendo da temperatura particular de pirólise seleccionada. Na concretização preferida do invento, em que o revestimento é aplicado em camadas múltiplas, cada uma das quais, ou duas delas é submetida a pirólise antes da aplicação da camada seguinte e a temperatura de pirólise é de 825-875°C, é geralmente preferível submeter a pirólise o primeiro revestimento durante apenas cerca de cinco minutos e depois submeter a pirólise os revestimentos subsequentes durante períodos de tempo maiores de até cerca de 15 minutos.

Após cada passo de pirólise empregue para proporcionar um revestimento cerâmico, o substrato revestido é arrefecido. Os resultados óptimos são alcançados quando este arrefecimento é efectuado a uma taxa não superior a cerca de 50°C/minuto, prefe-

rivelmente 20-30°C/minuto, até a temperatura do substrato ser inferior a 500°C, altura em que o arrefecimento subsequente pode ser efectuado à temperatura ambiente.

É importante manter o polissilazano de partida e os polímeros organoborossilazano e composições formadas a partir deles, numa atmosfera inerte até se ter formado pelo menos uma camada de cerâmica, devido à susceptibilidade dos materiais pré-cerâmicos ao ataque por água e outros compostos possuindo hidrogénios activos. No entanto, quando o revestimento é proporcionado por aplicação, secagem e pirólise de camadas múltiplas, não é essencial manter uma atmosfera inerte após o primeiro passo de pirólise.

Como anteriormente indicado, os polímeros organoborossilazano do invento são úteis para a preparação de uma variedade de objectos cerâmicos, mas a maior vantagem do invento reside em proporcionar composições capazes de proteger materiais normalmente oxidáveis de deterioração oxidativa a temperaturas elevadas. Esta vantagem tem importância particular na protecção de compósitos de carbono/carbono, grafite e metais utilizados em aplicações aeroespaciais, como componentes de motores, componentes para sistemas de injeção utilizando tecnologias avançadas e estruturas veículo sujeitos a altas temperaturas.

Os exemplos seguintes são apresentados para ilustrar o invento e não devem ser entendidos como limitativos.

EXEMPLO 1

Síntese do Polissilazano A

Parte A

Carregou-se um vaso reaccional adequado com 14 l de tetra-hidrofurano anidro e arrefeceu-se a cerca de 0°C, após o que se adicionaram ao vaso 1545 g (13,43 moles) de metildiclorossilano e se iniciou a agitação a 60 rpm. Introduziu-se no vaso reaccional uma corrente constante lenta de 1058 g (62,12 moles) de amoníaco anidro gasoso, a um caudal tal que a pressão reaccional se mantivesse a 400KPa ou inferior e a temperatura mantivesse na gama de 0-10°C. Em seguida a mistura reaccional foi agitada a 0°C durante cerca de três horas, após o que se cortou o fluxo de

fluido de arrefecimento no vaso e o sistema foi colocado sob purga suave de azoto para permitir o aquecimento da massa reaccional até à temperatura ambiente e a saída da maior parte do amoníaco em excesso. Em seguida o vaso reaccional foi pressurizado com azoto gasoso suficiente para bombar a massa de produto através de um filtro em saco montado dentro de um tanque de retenção, onde se verificou que a solução filtrada se encontrava livre de partículas.

Parte B

O filtrado límpido da Parte A foi descarregado num vaso de polimerização e arrefecido a cerca de 0°C e adicionou-se uma suspensão de 3,6 g (0,089 mol) de hidreto de potássio em pó em cerca de 100 ml de tetra-hidrofurano anidro para iniciar a reacção de polimerização. A mistura reaccional foi mantida a 0°C durante cerca de 8 horas e depois deixada aquecer gradualmente até cerca de 22°C. Após um total de cerca de 26 horas de polimerização a 0-22°C, a reacção foi interrompida por adição de cerca de 12,6 g (0,13 mol) de dimetilclorossilano à solução de polimerização.

O produto polimérico foi isolado por (1) concentração da solução de produto até cerca de 4 l de volume por destilação em vácuo, (2) centrifugação da solução concentrada para obter uma solução sobrenadante límpida e um precipitado branco, (3) separação da solução por decantação sobrenadante do precipitado e (4) remoção dos voláteis da solução sobrenadante por destilação em vácuo para proporcionar um sólido branco. O espectro protónico de RMN do polímero em solvente clorofórmio deuterado possuía ressonâncias consistentes com as reportadas em Seyferth et al.-II para o polissilazano e com a presença de uma pequena quantidade, isto é, 2,4% em peso, de tetra-hidrofurano residual.

EXEMPLO II

Síntese do Polissilazano B

Repetiu-se a Parte A do Exemplo I para formar um produto de

-9-

amonólise que foi isolado por remoção do solvente.

EXEMPLO III

Síntese de Polímeros Organoborossilazano

Parte A

Adicionou-se lentamente uma solução límpida de 4,0 g de trimetoxiboroxino numa mistura de 3,5 g de xileno e 0,5 g de 1-metil-2-pirrolidona a uma solução límpida de 1,0 g de Polissilazano A numa mistura de 3,5 g de xileno e 0,5 g de 1-metil-2-pirrolidona. Ocorreu uma reacção exotérmica para formar uma solução de um polímero organoborossilazano que foi designado por OBSP-1

Parte B

Prepararam-se outras três soluções de polímeros com 20% de sólidos, repetindo no essencial a Parte A com a excepção das quantidades dos reagentes que foram alteradas para proporcionar razões mássicas de trimetoxiboroxino/polissilazano de 75/25, 50/50 e 25/75, respectivamente. As soluções dos polímeros organoborossilazano obtidas foram designadas respectivamente, por OBSP-2, OBSP-3 e OBSP-4.

Parte C

Repetiu-se no essencial a Parte A com a excepção de se ter substituído trimetoxiboroxino por tributílbtoroxino. A solução de polímero organoborossilazano obtida foi designada por OBSP-5.

Parte D

Preparou-se uma solução de polímero organoborossilazano, designada por OBSP-6 por adição de 4,0 g de trimetoxiboroxino puro a uma solução de 1,0 g de Polissilazano A em 4,0 g de xileno para gerar uma reacção fortemente exotérmica que resultou instantaneamente na formação de um gel móvel.

Parte E

Preparou-se uma solução de polímero organoborossilazano, designada por OBSP-7, por (1) adição de 4,0 g de trimetoxiboroxino puro a uma solução de 1,0 g de Polissilazano A numa mistura de 3,0 g de 1-metil-2-pirrolidona e 1,0 g de xileno para gerar uma reacção levemente exotérmica e (2) agitação da mistura reaccional resultante durante pelo menos 48 horas.

Parte F

Preparou-se um polímero organoborossilazano, designado por OBSP-8, por adição de 8,0 g de trimetoxiboroxino puro a 2,0 g de Polissilazano B puro, para gerar uma reacção muito levemente exotérmica que resultou na formação de um precipitado gelatinoso branco.

Parte G

Adicionou-se lentamente uma solução límpida de 8,0 g de trifenoxiboroxino numa mistura de 3,5 g de xileno e 0,5 g de 1-metil-2-pirrolidona a uma solução límpida de 1,0 g de Polissilazano A numa mistura de 3,5 g de xileno e 0,5 g de 1-metil-2-pirrolidona. Ocorreu uma reacção exotérmica para formar uma solução de um polímero organoborossilazano que foi designado por OBSP-9

Parte H

Prepararam-se duas outras soluções de polímero com 20% de sólidos, repetindo no essencial a Parte G à excepção das quantidades dos reagentes que foram alteradas para proporcionar razões mássicas de trifenoxiboroxino/ polissilazano de 6/1 e 4/1, respectivamente.

As soluções de polímero organoborossilazano obtidas foram designadas por OBSP-10 e OBSP-11, respectivamente.

Exemplo IV

Submeteram-se a abrasão amostras para ensaio (coupon) de grafite com dimensões nominais de 3,8 cmx2,5 cmx0,3 cm para lhes proporcionar um acabamento polido, limpam-se, secaram-se em vácuo, revestiram-se cuidadosamente por passagem de esfregão numa atmosfera inerte com a solução de OBSP-2, secaram-se, aqueceram-se a 100°C durante cinco minutos, aqueceram-se a 150°C a uma taxa de cerca de 10°C/minuto, mantiveram-se a 150°C durante 15-30 minutos, deixaram-se arrefecer até à temperatura ambiente, revestiram-se novamente e mantiveram-se a 150°C durante 30 minutos, aqueceram-se a 175-186°C, mantiveram-se a essa temperatura durante pelo menos 15 minutos e arrefeceram-se para proporcionar amostras para ensaio possuindo uma espessura de revestimento de 0,08-0,1 mm.

Os revestimentos com polímero foram então submetidos a pirólise para originar revestimentos cerâmicos por aquecimento das amostras para ensaio revestidas a 165°C a uma taxa de 5°C/minuto manutenção a 165°C durante 15 minutos, aquecimento a 285°C a uma taxa de 5°C/minuto, manutenção a 285°C durante 30 minutos, aquecimento a 385°C a uma taxa de 10°C/minuto, manutenção a 385°C durante 30 minutos, aquecimento a 485°C a uma taxa de 10°C/minuto, manutenção a 485°C durante 15 minutos, aquecimento a 725°C a uma taxa de 10°C/minuto, manutenção a 725°C durante 16 horas e arrefecimento até à temperatura ambiente a uma taxa de 5-10°C/minuto.

A eficácia dos revestimentos cerâmicos assim obtidos, na protecção do substrato de grafite contra a oxidação, foi determinada por um teste de oxidação. O espécime revestido foi montado horizontalmente numa semi-secção de um tubo de carbetto de silício que foi utilizado como suporte e que permitiu uma exposição directa de mais de 99% da superfície da amostra para ensaio ao ar quente de convecção do ambiente. O suporte e o espécime foram colocados num forno de mufla pré-aquecido a 650°C. O suporte e o espécime foram removidos periodicamente do forno de mufla e temperados ao ar ambiente, o espécime arrefecido foi pesado e novamente montado no seu suporte e o suporte e o espécime foram recolocados no forno de mufla aquecido para aquecimento

adicional com ar. Os resultados do teste são apresentados abaixo

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>
4	0,2
8	0,3
24	0,5

Estas perdas de peso foram comparadas com (A) as perdas de peso de 14-15%, 36-38% e 100% a 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente quando se submeteram amostras para ensaio de grafite não revestidas ao mesmo teste de oxidação, (B) as perdas de peso de 6,5-9,1%, 18-27% e 89-100% a 4 horas, 8 horas e 24 horas respectivamente, quando as amostras para ensaio de grafite foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas de polissilazano, e (c) com as perdas de peso de 0,7-0,8%, 2,7-4,0% e 18-25% em 4 horas, 8 horas e 24 horas respectivamente, quando as amostras para ensaio de grafite foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas do trimetoxiboroxino.

EXEMPLO V

Repetiu-se no essencial o Exemplo IV com a exceção de se terem utilizado para revestir as amostras para ensaio as soluções pré-cerâmicas OBSP-3 e OBSP-4. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>	
	<u>OBSP-3</u>	<u>OBSP-4</u>
4	0,2	3
8	0,4	10
24	2,2	62

EXEMPLO VI

Repetiu-se essencialmente o Exemplo IV com a exceção de se

ter substituído o OBSP-2 por OBSP-8. Após 24 horas a 650°C, a perda de peso por oxidação das amostras para ensaio de grafite revestidas era de 2,9-6,4%.

EXEMPLO VII

Repetiu-se essencialmente o Exemplo IV com a excepção de o ter substituído o OBSP-2 por OBSP-6 e de a espessura de 0,08-0,1 mm da última camada de revestimento ter sido conseguida aplicando a composição de revestimento em camadas múltiplas, cada uma das quais foi aquecida a 80-110°C até à superfície se apresentar seca e em seguida aquecida a 125-138°C e subsequentemente a 220-225°C para remover o solvente, depois aquecida a 825-875°C para efectuar a pirólise e finalmente arrefecida a 500°C a uma taxa de 20-30°C/minuto e em seguida até à temperatura ambiente à temperatura do ar ambiente, antes de aplicar a camada seguinte. A primeira camada foi aquecida à temperatura de pirólise durante apenas 5 minutos; as outras camadas foram mantidas à temperatura de pirólise durante 5-15 minutos. Após 24 horas a 650°C, a perda de peso por oxidação das amostras para ensaio de grafite revestidas foi de 0,07-0,8%.

EXEMPLO VIII

Repetiu-se no essencial o Exemplo VII com a excepção de se ter substituído o OBSP-6 por OBSP-7. Após 24 horas a 650°C, a perda de peso por oxidação das amostras para ensaio de grafite revestidas era de 1,0-1,8%.

EXEMPLO COMPARATIVO

Repetiu-se no essencial o Exemplo IV com a excepção de as soluções pré-cerâmicas utilizadas para revestir as amostras para ensaio terem sido soluções com 20% de sólidos de misturas 50 /50 de Polissilazano A e, respectivamente (A) borato de trimetilo, (B) borato de triisopropilo, (C) borato de tri-n-butilo e (D) borato de tribenzilo. Os resultados do teste de oxidação são apre

sentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
4-5	16	20	41	32
8-9	34	63	67	56
24	94	97	97	97

EXEMPLO IX

Repetiu-se no essencial o Exemplo IV com a excepção de as amostras para ensaio que foram revestidas com a solução OBSP-2 terem sido amostras para ensaio de compósitos de carbono/carbono não inibidos, possuindo dimensões nominais de cerca de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,3 cm, as quais foram limpas, submetidas a abrasão novamente limpas, atacadas com ácido nítrico e fluorídrico, novamente limpas e secas, antes de serem revestidas. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>
4	0,3
8	0,5
24	10

Estas perdas de peso foram comparadas com (A) as perdas de peso de 16-19%, 31-36% e 52-78% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando se submeteram amostras para ensaio de carbono/carbono não revestidas ao mesmo teste de oxidação, (B) as perdas de peso de 6,5%, 13% e 48% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando as amostras para ensaio de carbono/carbono foram revestidos com um material cerâmico derivado de uma solução a 20% de sólidos apenas do polissilazano, e (C) com as perdas de peso de 2,3-2,7%, 9,5-10% e 55-58% em 4 horas, 8 horas e 24 horas respectivamente, quando as amostras para ensaio de carbono/carbono foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução a 20% de sólidos, apenas do trimetoxiboro-

xino.

EXEMPLO 10

Repetiu-se no essencial o Exemplo IX com a exceção de as soluções pré-cerâmicas utilizadas para revestir as amostras para ensaio terem sido OBSP-1, OBSP-3, OBSP-4 e OBSP-5. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>			
	<u>OBSP-1</u>	<u>OBSP-3</u>	<u>OBSP-4</u>	<u>OBSP-5</u>
4	0,35	3,7	4,0	1,5
8	0,9	8,1	10	3,8
24	11	34	42	38

EXEMPLO XI

Repetiu-se no essencial o Exemplo IV com a exceção de as amostras para ensaio que foram revestidas com a solução OBSP-2 terem sido amostras para ensaio de compósitos de carbono/carbono inibidas (isto é amostras para ensaio de compósitos de carbono/carbono contendo um inibidor de oxidação) possuindo dimensões nominais de cerca de 2,5 cmx2,5cmx0,34 cm, as quais foram submetidas a pré-tratamento como no Exemplo IX antes de serem revestidas. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>
4	0,2
8	0,3
24	1,0

Estas perdas de peso foram comparadas com (A) as perdas de peso de 1,6-1,8%, 4,5-5,7% e 15-17% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando se submeteram amostras para ensaio de carbono/carbono inibidas, não revestidas, ao mesmo teste de oxidação, (B) as perdas de peso de 1,2%, 2,2% e 10% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando as amostras para en-

saio de carbono/carbono inibidas foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas do polissilazano e (C) com as perdas de peso de 0,8%, 1,8% e 4,6% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando as amostras para ensaio de carbono/carbono inibidas foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas do trimetoxiboroxino.

EXEMPLO XII

Repetiu-se no essencial o Exemplo XI com a exceção de as soluções pré-cerâmicas utilizadas para revestir as amostras para ensaio terem sido OBSP-1, OBSP-3, OBSP-4 e OBSP-5. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>			
	<u>OBSP-1</u>	<u>OBSP-3</u>	<u>OBSP-4</u>	<u>OBSP-5</u>
4	0,09	0,7	1,0	0,5
8	0,17	0,8	1,8	1,5
24	0,3	1,6	6,8	6,5

EXEMPLO XIII

Repetiu-se no essencial o Exemplo XII na preparação de amostras para ensaio de compósitos de carbono/carbono inibidas, revestidas a partir da solução OBSP-1, com a exceção de a quantidade de revestimento aplicada às amostras para ensaio ter sido tal que proporcionasse uma espessura de revestimento de apenas 0,01-0,03 mm. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>
8	0,3
24	1,1

EXEMPLO XIV

Repetiu-se no essencial o Exemplo XI com a exceção de se ter substituído o OBSP-2 por OBSP-6 e de a composição de revestimento ter sido aplicada, seca e pirolisada como no Exemplo VII. Após 24 horas a 650°C, a perda de peso por oxidação das amostras para ensaio revestidas era de 0,05-0,4%.

EXEMPLO XV

Repetiu-se no essencial o Exemplo XIV com a exceção de se ter substituído o OBSP-6 por OBSP-7. Após 24 horas a 650°C, a perda de peso por oxidação das amostras para ensaio revestidas era de 0,8-1,6%.

EXEMPLO XVI

Submeteram-se à abrasão amostras para ensaio de grafite possuindo dimensões nominais de cerca de 3,8 cm x 2,5 cm x 0,3 cm para proporcionar um acabamento macio, limpam-se, secaram-se em vácuo e cuidadosamente revestiram-se totalmente por passagem de um pincel, numa atmosfera inerte, com a solução de OBSP-9, secaram-se, aqueceram-se a 100°C durante cinco minutos, aqueceram-se a 150°C a uma taxa de cerca de 10°C/minuto, mantiveram-se a 150°C durante 15-30 minutos, deixaram-se arrefecer até à temperatura ambiente, revestiram-se novamente e mantiveram-se a 150°C durante 30 minutos, aqueceram-se a 200-225°C, mantiveram-se a essa temperatura durante pelo menos 15 minutos e arrefeceram-se para proporcionar amostras para ensaio possuindo uma espessura de revestimento de 0,08-0,1 mm.

Os revestimentos poliméricos foram então pirolizados em revestimentos cerâmicos por aquecimento das amostras para ensaio revestidas a 800-825°C, manutenção a essa temperatura durante 30 minutos e arrefecimento até à temperatura ambiente a uma taxa de 10-20°C/minuto.

A eficácia dos revestimentos cerâmicos assim obtidos na protecção do substrato de grafite da oxidação, foi determinada pelo teste de oxidação descrito no Exemplo IV. Os resultados do teste são apresentados abaixo

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>
3	0,3-0,3
8	0,5-0,7
24	1,1-4,6

Estas perdas de peso foram comparadas com (A) as perdas de peso de 14-15%, 36-38%, e 100% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando se submetem amostras para ensaio de grafite não revestidas ao mesmo teste de oxidação, (B) as perdas de peso de 6,5-9,1%, 18-27% e 89-100% em 4 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando as amostras para ensaio de grafite foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas do polissilazano e (C) as perdas de peso de 7,9-8,5%, 32-33% e 92-93% em 3 horas, 8 horas e 24 horas, respectivamente, quando as amostras para ensaio de grafite foram revestidas com um material cerâmico derivado de uma solução com 20% de sólidos, apenas do trifenoxiboroxino.

EXEMPLO XVII

Repetiu-se no essencial o Exemplo XVI com a exceção de as soluções pré-cerâmicas utilizadas para revestir as amostras para ensaio terem sido OBSP-10 e OBSP-11. Os resultados do teste de oxidação são apresentados abaixo.

<u>Tempo (horas)</u>	<u>% de Perda de Peso na Oxidação</u>	
	<u>OBSP-10</u>	<u>OBSP-11</u>
3	0,5	0,9
8	1,2	2,7
24	3,9	8,2

- R E I V I N D I C A C Õ E S -

1ª. - Processo de preparação de um polímero de organoborossilazano caracterizado por compreender a reacção de 0,25-20 partes em peso de um trialquil-, trialcoxi- ou triariloxi-boroxino nos quais qualquer grupo alquilo ou alcoxilo contém 1-6 átomos de carbono, com uma parte em peso de um polissilazano.

2ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o boroxino ser um trialquiloxiboroxino e a proporção em peso de boroxino/polissilazano ser de 1/1 a 6/1.

3ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a proporção em peso de boroxino/polissilazano ser de 3/1 a 4/1.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2 caracterizado por o boroxino ser trifenoxiboroxino e por a proporção em peso de boroxino/polissilazano ser de 1-10/1.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 4 caracterizado por a proporção em peso de boroxino/polissilazano ser de 6-8/1.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o polissilazano ser um polímero preparado por reacção de um organodi-halossilano com amoníaco, tratamento do produto resultante da amonólise com um catalisador básico capaz de desprotonar um grupo NH que está adjacente a um grupo SiH, e extinção do produto resultante com um reagente electrofílico de extinção

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a reacção ser conduzida numa quantidade de solvente orgânico que proporciona uma solução de 5-75% em peso de polímero de organoborossilazano em 95-25% em peso de solvente.

8ª. - Processo de preparação de uma composição caracterizado por compreender (1) revestir um substrato que é normalmente susceptível de deterioração oxidativa, com uma solução de 5-75% em peso de um polímero de organoborossilazano em 95-25% em peso de um solvente orgânico, sendo o polímero o produto obtido por reacção de 0,25-20 partes em peso de um trialquil-, trialcoxi-,

68 682

5737, 5737-A

5832, 5832-A

-20-

ou triariloxi-boroxino, nos quais qualquer grupo alquilo ou alcoxilo contém 1-6 átomos de carbono, com uma parte em peso de um polissilazano e (2) retirar o solvente.

9ª. - Processo de preparação de um artigo caracterizado por compreender (1) revestir um substrato que é normalmente susceptível de deterioração oxidativa, com uma solução de 5-75% em peso de um polímero de organoborossilazano em 95-25% em peso de um solvente orgânico, sendo o polímero o produto obtido por reacção de 0,25-20 partes em peso de um trialquil-, trialcoxi-, ou triariloxi-boroxino, nos quais qualquer grupo alquilo ou alcoxilo contém 1-6 átomos de carbono, com uma parte em peso de um polisilazano e (2) retirar o solvente e (3) aquecer o revestimento pré-cerâmico resultante a 675-900°C para o converter num revestimento cerâmico.

Lisboa,

20. 12. 1973

Por ETHYL CORPORATION

- O AGENTE OFICIAL -

