

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 643 358

②1 N° d'enregistrement national :

89 02169

⑤1 Int Cl⁵ : C 01 B 21/064; C 04 B 35/68.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 février 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 24 août 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

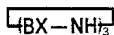
⑦2 Inventeur(s) : Gérard Mignani ; Pierre Ardaud.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rhône-Poulenc, Service Brevets Chimie.

⑤4 Procédé de préparation de nitrure de bore.

⑤7 L'invention a trait à un procédé de préparation de nitrure de bore haute pureté, exempt de silicium et à faible teneur en carbone, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il consiste à pyrolyser sous une atmosphère d'ammoniac le produit de réaction entre i au moins un B-trihalogénoborazole de formule :



et ii au moins une amine primaire de formule :



i formules dans lesquelles X représente un halogène, et R un radical hydrocarboné, éventuellement substitué, contenant inclusivement entre 1 et 6 atomes de carbone.

FR 2 643 358 A1

D

PROCEDE DE PREPARATION DE NITRURE DE BORE

La présente invention a trait à un procédé de préparation de nitrure de bore.

5 On sait que le nitrure de bore est un matériau de plus en plus recherché, en raison notamment de sa stabilité aux hautes températures, de sa résistance aux chocs thermiques, de sa grande inertie chimique et de sa très bonne conductivité thermique. D'autre part, sa faible conductivité électrique en fait un isolant de choix.

10 On connaît à l'heure actuelle divers procédés pour préparer du nitrure de bore.

L'un d'entre eux consiste à faire réagir en phase gazeuse du trichlorure de bore avec de l'ammoniac. On obtient ainsi une poudre fine de nitrure de bore, qu'il est possible de fritter pour obtenir
15 des pièces massives.

Plus récemment, on a découvert qu'il était également possible de préparer du nitrure de bore par pyrolyse de polymères précurseurs.

L'intérêt de la voie polymère réside surtout dans les possibilités de mise en forme de ce type de produit, et plus particulièrement pour
20 l'obtention, après pyrolyse, de fibres ou de films en nitrure de bore.

On a ainsi décrit dans le brevet US 4.581.468 un polymère organo-borique qui est obtenu par action de l'ammoniac (ammonolyse) sur un trichloro-trialkylsilyl-borazole (composé cyclique), et qui, indique-t-on, permet d'aboutir, après filage puis pyrolyse à 970°C, à des
25 fibres de nitrure de bore.

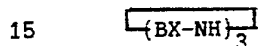
Toutefois, le composé cyclique de départ décrit dans ce document est très difficile à préparer, donc coûteux, et, de ce fait, ne peut guère laisser espérer d'application à l'échelle d'une production industrielle.

30 D'autre part, le rendement pondéral maximal en nitrure de bore susceptible d'être obtenu avec ce type de produit ne dépasse pas 22 %, ce qui signifie, a priori, des rendements réels bien inférieurs à cette valeur.

Enfin, la céramique obtenue après pyrolyse contient, en raison de la
35 nature même du précurseur utilisé, des quantités importantes de silicium.

La présente invention a donc pour but de résoudre les problèmes ci-dessus, et de proposer des moyens simples, efficaces, économiques et de mise en oeuvre aisée permettant d'obtenir sous des formes les plus diverses (poudres, fils, fibres, articles moulés, revêtements, pellicules, films, etc...) et avec des rendements pondéraux élevés, des produits céramiques à base de nitrure de bore de haute pureté, notamment exempts de silicium et en outre à très faible teneur en carbone, de teneur inférieure à 0,4 % en poids notamment.

On a maintenant trouvé que ce but, et d'autres, peuvent être atteints au moyen de la présente invention qui concerne en effet un procédé de préparation de nitrure de bore, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il consiste à pyrolyser sous une atmosphère d'ammoniac le produit de réaction entre (i) au moins un B-trihalogénoborazole de formule :



et (ii) au moins une amine primaire de formule :



formules dans lesquelles X représente un halogène, et R un radical hydrocarboné, éventuellement substitué, contenant inclusivement entre 1 et 6 atomes de carbone.

Outre le fait que les céramiques à base de nitrure de bore ainsi obtenues sont exemptes de silicium, la Demanderesse a pu mettre en évidence que, de façon totalement inattendue et surprenante, le procédé selon l'invention permet également d'aboutir, et ceci avec des rendements pondéraux en céramiques nettement améliorés, à des produits dont la teneur en carbone résiduel est particulièrement faible, l'impureté carbone étant généralement considérée comme préjudiciable pour la qualité des pièces finales en nitrure de bore.

Par ailleurs, et il s'agit là d'un avantage supplémentaire, le fait d'opérer avec des composés de départ qui soient disponibles dans le commerce et/ou aisés à préparer industriellement, et donc peu coûteux, rend le procédé selon l'invention particulièrement économique.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, et des exemples concrets, mais non limitatifs, relatifs à sa mise en oeuvre.

Le B-trihalogénoborazole (composé cyclique) de départ préférentiellement utilisé est le B-trichloroborazole, bien que tout autre B-trihalogénoborazole puisse également convenir, comme par exemple un B-trifluoro, un B-tribromo ou un B-triiodoborazole.

5 Concernant les amines primaires de départ, les radicaux hydrocarbonés R définis ci-avant les plus usités sont les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alcényles et alcynyles.

Parmi les radicaux alkyles convenant pour la présente invention, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, n-butyle, 10 pentyle et hexyle. Parmi les radicaux cycloalkyles, on peut citer les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. A titre de radicaux aryles : le radical phényle.

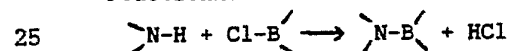
A titre de radicaux alcényles, on peut citer plus particulièrement les radicaux vinyle, allyle, butenyle et pentenyle.

15 Enfin, à titre de radicaux alcynyles, on peut citer plus particulièrement les radicaux éthynyle, propynyle et butynyle.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, on opère avec des amines primaires pour lesquelles les radicaux hydrocarbonés R sont des radicaux saturés, et, plus particulièrement encore, des 20 radicaux du type alkyle.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, les radicaux hydrocarbonés R sont des radicaux en C_1-C_4 .

Le schéma général des réactions d'aminolyse au sein du milieu réactionnel est le suivant :



La réaction d'aminolyse peut être opérée en masse, ou, de préférence, en milieu solvant organique (hexane, pentane, toluène ...) et sous conditions anhydres.

30 On travaille généralement à la pression atmosphérique, bien que des pressions inférieures ou supérieures ne soient bien évidemment pas exclues.

La température à laquelle est conduite la réaction n'est pas critique et peut être comprise notamment entre -80°C et la température de reflux du solvant utilisé.

35 Cependant, les réactions d'aminolyse étant généralement assez exothermiques, on préfère opérer à basses températures, c'est à dire à des températures inférieures à 50°C .

Dans ce dernier cas, il peut être avantageux, pour parfaire la réaction et/ou mieux structurer le polymère formé, soit de laisser mûrir quelques temps le milieu réactionnel en le laissant par exemple revenir progressivement à température ambiante, et de préférence sous agitation mécanique, soit de chauffer le milieu réactionnel, par exemple en le portant à la température de reflux du solvant, et ceci sur une durée pouvant aller de quelques minutes à plusieurs heures.

La durée de la réaction, suivant les quantités de réactif mises en jeu, peut alors varier de quelques minutes à plusieurs heures.

Les rendements de la réaction sont de l'ordre de 80% en poids.

Les quantités de réactifs à mettre en jeu dans le présent procédé doivent correspondre au minimum à la stoechiométrie de la réaction d'aminolyse dont le schéma général a été donné ci-avant, c'est à dire qu'au moins 3 moles d'amine primaire pour 2 moles de B-trihalogénoborazole doivent être utilisées.

Toutefois, compte tenu du fait que la réaction d'aminolyse génère dans le milieu réactionnel des halogénures d'hydrogène (par exemple HCl) et qu'il s'avère souhaitable de neutraliser in situ lesdits halogénures, on préfère selon l'invention utiliser un excès stoechiométrique d'amine primaire, ledit excès correspondant avantageusement à la mise en oeuvre d'au moins 6 moles d'amine primaire pour 2 moles de B-trihalogénoborazole.

Bien entendu, à la place d'un excès stoechiométrique, on peut également procéder de manière équivalente à la neutralisation desdits halogénures d'hydrogène en ajoutant dans le milieu réactionnel une quantité suffisante d'agents neutralisants, du type notamment amine tertiaire et/ou pyridine.

A l'issue de cette étape de réaction, on sépare le polymère du milieu de réaction, notamment du chlorure d'amine formé, et ceci par tout moyen connu en soi, par exemple par filtration, ou bien encore par extraction et décantation au moyen notamment d'ammoniac liquide.

Le polymère ainsi récupéré, après éventuellement élimination du solvant puis séchage, constitue alors la production.

Si nécessaire, on peut, dans une étape ultérieure, traiter thermiquement le polymère obtenu (thermolyse) dans le but d'améliorer encore sa tenue à la pyrolyse, et donc son rendement pondéral en nitrure de bore. Cette thermolyse, généralement opérée en masse et à une température comprise entre 100°C et 200°C, et de préférence sous

ammoniac, a pour effet de modifier la structure interne du polymère, probablement en augmentant son caractère réticulé, ce qui peut expliquer sa tenue thermique améliorée.

5 Les polymères à base de bore et d'azote obtenus selon l'invention présentent une masse molaire moyenne en nombre ($\bar{M}_n$) qui peut être comprise entre 100 et 5000, et plus particulièrement comprise entre 300 et 2000.

10 Ils présentent d'autre part une masse molaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) pouvant s'étaler entre 100 et 5000, et plus particulièrement entre 400 et 2000.

Suivant les conditions de mise en oeuvre du procédé décrit ci-avant (rapports[amine primaire]/[B-trihalogénoborazole], températures de réactions,...), les polymères peuvent se présenter, à température ambiante, sous une forme allant d'une huile très visqueuse, jusqu'à 15 l'état solide.

A l'exception des polymères ayant subi une étape ultérieure de thermolyse, les polymères sont d'autre part fusibles et solubles dans la plupart des solvants organiques usuels (hexane, toluène ...), ce qui peut être très avantageux au niveau de leur possibilité de mise en forme.

20 Ces polymères à base de bore et d'azote trouvent une application toute particulière dans la fabrication de produits et articles céramiques contenant, au moins en partie, du nitrure de bore.

Selon l'invention, et dans le cas le plus général (obtention de poudres), on pyrolyse alors le polymère dans une atmosphère d'ammoniac, 25 à une température pouvant aller progressivement de 100 à 2 000°C, et ceci jusqu'à ce que le polymère soit converti entièrement en nitrure de bore.

Généralement, la transformation complète en nitrure de bore est obtenue à des températures comprises entre 800 et 1100°C ; toutefois, 30 pour améliorer encore la cristallisation de la céramique, il peut être nécessaire de poursuivre le chauffage à des températures plus élevées, notamment comprises entre 1500 et 2000°C.

Le polymère, avant pyrolyse, peut également être mis en forme, par filmage, par moulage ou par filage par exemple. Dans le cas où l'on 35 désire obtenir des fibres, le polymère est filé au moyen d'une filière classique (après fusion éventuelle si le polymère est initialement à l'état solide), puis est traité thermiquement sous atmosphère d'ammo-

amiac à une température allant de 100 à 2000°C, pour donner une fibre en nitrure de bore.

Si nécessaire, on peut, avant ledit traitement thermique, soumettre la fibre à un traitement destiné à améliorer sa tenue thermique et/ou mécanique, notamment un traitement sous HCl.

Les fibres obtenues peuvent alors servir de structure de renforcement pour des matériaux composites du type céramique/céramique, céramique/métal, ou céramique/plastique.

Des exemples illustrants l'invention vont maintenant être donnés.

Exemple 1

Dans un ballon de 1 litre séché sous azote on charge 43,7 grammes (0,43 mole) de Triéthylamine (TEA), 15 grammes de mono-n-butylamine (0,205 mole) et 300 ml de Toluène (solvant).

Dans un deuxième ballon, on dissout 17,1 grammes de $\begin{matrix} \text{Cl} & \text{H} \\ | & | \\ \text{B} - & \text{N}^+ \end{matrix}_3$ (0,093 mole) dans 400 ml de toluène. Cette solution est coulée en 1h30 sur la première à température ambiante ; la température du milieu réactionnel passe alors de 25 à 35°C.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 heures à 20°C puis le précipité de chlorhydrate de TEA est filtré sous azote.

Après évaporation du solvant on isole 14 grammes d'une huile visqueuse jaune.

Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

- teneur résiduelle en chlore : 0,98 % en poids
- TGA (sous hélium à 850°C) : 38,9 %.

Ce polymère est ensuite pyrolysé à 1000°C sous ammoniac pour conduire à une céramique, que les analyses IR et RAMAN permettent d'identifier comme étant du nitrure de bore. Le rendement de la pyrolyse est alors de 36,3 % en poids.

Les analyses élémentaires donnent pour ladite céramique la composition suivante (les % sont donnés en poids) :

B = 40,8 %

N = 57,8 %

C < 0,1 %

H = 0,5 %

O = 1,1 %

EXEMPLE 2

Dans un ballon de 250 ml séché sous azote, on prépare une solution de 10,7 g de $(\text{B}(\text{Cl})-\text{N}(\text{H}))_3$ (0,058 mol) dans 200 ml de toluène.

5 Dans un réacteur de 500 ml séché sous azote, on charge 18 g de monométhylamine (0,58 mol) à -10°C et 250 ml de toluène.

La première solution est coulée sur la deuxième à une température variant entre -10 et 30°C pendant une durée de 45 minutes, puis le mélange est laissé sous agitation pendant une durée de 16 heures.

10 Après filtration et évaporation on récupère 5 g d'un polymère solide blanc légèrement collant.

Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

température de ramollissement : 50°C

$\bar{M}_n = 310$

$\bar{M}_w = 450$

TGA (sous Hélium à 850°) = 53,0 %

15 $I_p = 1,44$

taux de chlore résiduel = 0,2 % en poids.

Ce polymère est ensuite pyrolysé à 1000°C sous ammoniac pour conduire à une céramique que les analyses IR et RAMAN permettent d'identifier comme étant du nitrure de bore.

20 Rendement de pyrolyse à 1000°C : 46,7 % en poids.

Taux de carbone dans la céramique : 0,18 % en poids.

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1/ Procédé de préparation de nitrure de bore, caractérisé par le fait qu'il consiste à pyrolyser sous une atmosphère d'ammoniac le produit de réaction entre (i) au moins un B-trihalogénoborazole de formule :
- 5 $\boxed{\text{BX-NH}}_3$
et (ii) au moins une amine primaire de formule :
- $\text{H}_2\text{N-R}$
formules dans lesquelles X représente un halogène, et R un radical hydrocarboné, éventuellement substitué, contenant inclusivement
- 10 entre 1 et 6 atomes de carbone.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit radical R est un radical hydrocarboné saturé.
- 3/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit radical R est un radical hydrocarboné en
- 15 $\text{C}_1\text{-C}_4$.
- 4/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit radical R est un radical alkyle.
- 5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que X est le chlore.
- 20 6/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite réaction a été réalisée en milieu solvant organique.
- 7/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction a été réalisée en présence d'un excès stoechiométrique d'amine primaire.
- 25 8/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, préalablement à ladite pyrolyse, ledit produit de réaction a été mis à une forme d'article désirée, notamment une fibre ou un film de revêtement.
- 30 9/ Article céramique en nitrure de bore susceptible d'être obtenu par la mise en oeuvre du procédé défini à la revendication 8.