

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 726 552

②1 N° d'enregistrement national : **94 13729**

⑤1 Int Cl[®] : C 04 B 35/571, C 08 L 83/16, C 08 K 5/54, 5/00(C 08 K 5/00, 5:54, 5:55)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.11.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.05.96 Bulletin 96/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : FLAMEL TECHNOLOGIES SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ERYSON NATHAN et BOURI BRUNO.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : BEAU DE LOMENIE.

⑤4 PROCÉDE DE PRÉPARATION DE MATÉRIAUX CÉRAMIQUES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM ET/OU PRÉCURSEURS DE CEUX-CI ET COMPOSITION DE DÉPART SUSCEPTIBLE D'ÊTRE MISE EN ŒUVRE DANS CE PROCÉDE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de préparation de matériaux céramiques à partir de polyméthylhydrogénosilanes caractérisés en ce que l'on pyrolyse les polysilanes en présence d'au moins un agent (II) réticulant insaturé, formé, de préférence, par un composé alcényne et/ou alcynyle silicié, éventuellement aryle substitué, ledit agent (II) étant présent en quantité ajustée, de telle sorte que les céramiques obtenues aient un ratio Si/C d'environ 1, en l'absence de catalyseur d'hydrosilylation.

L'objectif visé est l'obtention de céramiques de grande pureté.

La composition de départ, précurseur de céramique, mise en oeuvre est un autre objet de l'invention.

Application: Céramiques destinées à être mises en oeuvre dans l'électronique, l'électro-optique, la technologie des semi-conducteurs et l'aéronautique, entre autres.

FR 2 726 552 - A1



Le domaine de la présente invention est celui de la préparation de matériaux céramiques à base de carbure de silicium, à partir de polymères précurseurs de céramiques. Ces matériaux céramiques se présentent sous forme de fibres, de films, de liants, d'éléments de construction, de matrices ou analogues et sont destinés à être mis en oeuvre dans l'électronique, l'électro-optique, la technologie des semi-conducteurs et l'aéronautique, entre autres.

L'obtention de telles céramiques à base de SiC passe par la pyrolyse, e. g. sous vide, sous atmosphère inerte ou en présence d'un gaz réactif de composés précurseurs polymères, composés de carbone et de silicium.

Les efforts de recherche et de développement dans le domaine de la synthèse de matériaux céramiques SiC portent, tout d'abord, sur la simplification de la méthodologie et la diminution des coûts de procédé et de matières premières.

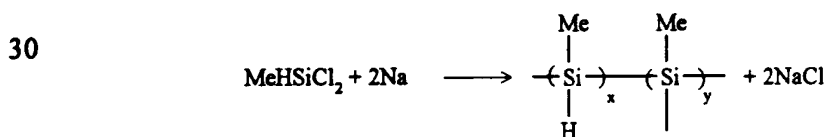
On cherche, également, à disposer d'intermédiaires de synthèse ou de précurseurs de céramiques aisément manipulables et stockables et présentant des propriétés contrôlables (viscosité, point de fusion, ...), donc adaptables dans différents types de formages, spécifiques des applications finales visées (fibres, revêtements, films, matrices ou analogues).

En outre, on vise l'amélioration des rendements de pyrolyse.

Enfin et surtout, c'est l'obtention d'une céramique de haute pureté en SiC, c'est-à-dire avec un ratio molaire Si/C = 1 et présentant des quantités minimales d'impuretés du type oxygène ou carbone libre, qui constitue le principal but à atteindre dans la synthèse de SiC.

Les produits de départ, employés dans cette technologie de synthèse et s'insérant dans le cadre de l'invention, sont, en effet, des polysilanes, dont notamment des polyalkyl, aryl ou aralkylsilanes et, plus particulièrement encore, des polyméthylhydrogénosilanes (PMHS) et/ou des polyphénylhydrogénosilanes (PPHS).

Les PMHS sont, traditionnellement, préparés par condensation de méthylchlorosilane (MeSiHCl_2) et d'un métal alcalin tel que le sodium :



L'analyse de ces polymères par RMN ^1H , révèle que x varie entre 0,3 et 1, avec $x + y = 1$.

Une telle préparation est décrite, notamment, dans le brevet EP 0 152 704. Cette préparation souffre d'être longue (4 jours), de faible rendement (inférieur à 60 %) et de conduire à des composés polymères de solubilité limitée. Ce brevet divulgue ainsi des précurseurs de céramiques obtenus en faisant réagir des polyhydrogénosilanes, du type polyphénylhydrogénosilane, avec des composés vinyliques, du type divinylbenzène, et en présence de platine. Ces précurseurs polymères sont solides et leur pyrolyse conduit à 48 % d'une céramique dont le ratio Si/C est largement supérieur à 1.

La demande de brevet EP 0 217 539 divulgue, également, une synthèse de polyméthylhydrogénosilane (PMHS), permettant d'obtenir des produits liquides, pâteux ou solides, selon les conditions mises en oeuvre. En particulier, il est question de précurseurs de céramiques issus de la réticulation de PMHS en présence de composés vinyliques et d'un catalyseur d'hydrosilylation. Ces précurseurs sont obtenus à l'aide d'un catalyseur et en milieu solvant, ce dernier étant ensuite éliminé par évaporation. Cette procédure est complexe et correspond à un traitement chimique lourd et qui, de surcroît, génère des impuretés néfastes pour la pyrolyse.

La demande de brevet EP 0 382 651 a pour objet la préparation de polysilanes précurseurs de céramique et liquides à température ambiante. Parmi les polysilanes concernés figurent les copolymères à motifs Si-Vinyle et Si-H avec des bloqueurs de chaînes dérivant du chlorure de benzyle ou du triméthylhydrogénosilane. Ces polymères peuvent être mélangés à des homopolymères à motifs Si-H. Le procédé de préparation considéré comprend, également, une étape d'hydrolyse du polymère, qui a pour conséquence néfaste d'augmenter notablement le taux d'oxygène présent dans le polymère. Or, on sait que de forts taux d' O_2 perturbent le rendement de pyrolyse et la pureté du SiC visé. De plus, ce document ne fait, lui aussi, pas mention d'une quelconque maîtrise de la viscosité des polymères obtenus ou du contrôle de la stoechiométrie Si/C de la céramique finale.

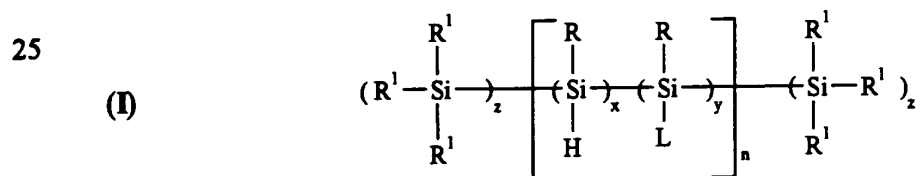
Il ressort de ce qui précède que les références antérieures sus-mentionnées proposent des précurseurs de céramiques obtenus en traitant des PMHS avec des agents

de réticulation du type insaturé et, plus particulièrement, de nature vinylique. Ce traitement connu correspond à une hydrosilylation, conduisant à des pontages entre les fonctions SiH et les groupements insaturés mis en oeuvre. Jusqu'alors, cette hydrosilylation n'était envisagée qu'en recourant impérativement à des catalyseurs du type initiateurs radicalaires, composés organométalliques ou bien encore en mettant en oeuvre une activation UV. Tout cela complique le procédé car le contrôle de la catalyse est toujours délicat, si bien que l'on peut aboutir, inopinément, à la formation de polymères insolubles et inutilisables. En outre, les catalyseurs employés sont des métaux polluants indésirables.

Enfin, même si les rendements de pyrolyse de ces précéramiques ou précurseurs hydrosilylés sont supérieurs à ceux des polyalkyles (polyméthylsilanes) de départ, les matériaux céramiques obtenus ont l'inconvénient d'avoir des taux élevés en impuretés du type N, O, S ou C et Si en excès,

Dans cet état de connaissance, l'un des buts de l'invention est de fournir un procédé de préparation de matériaux céramiques et/ou de précurseurs de ceux-ci à partir de polyorganosilanes ne présentant que des atomes de silicium dans leur chaîne principale, qui remédie aux inconvénients de l'art antérieur et qui satisfasse aux exigences de rendement, souplesse de mise en oeuvre, d'économie et surtout de pureté, recherchées dans ce domaine technique et mentionnées dans le préambule du présent exposé.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation de matériaux céramiques à partir de polysilanes, notamment de formule :



dans laquelle :

- R = symbole désignant des radicaux identiques ou différents et représentant l'hydrogène, un alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, substitué ou non et ayant de 1

- à 6 C, un cycloalkyle, substitué ou non et ayant de 3 à 6 C, ou un aryle, substitué ou non et ayant de 6 à 10 C, de préférence 6 C,
- R^1 = symbole désignant des radicaux identiques ou différents et représentant l'hydrogène ou un groupement aliphatique, alcyclique, de préférence (cyclo)alkyle, (cyclo)alcényle, linéaire ou ramifié, aryle, aralkyle ou aralcényle, éventuellement substitué, les groupements méthyle, éthyle et propyle étant particulièrement préférés,
 - L = radical répondant à la même définition que R^1 ou bien valentiel reliant l'atome de silicium à un autre atome de silicium appartenant à une autre chaîne,
 - $n \geq 1$, de préférence $n \geq 3$ et, plus préférentiellement encore, $n \geq 10$,
 - 10 - $x + y = 1$, avec :
 - . $0,3 \leq x \leq 1$ et, de préférence, $0,5 \leq x \leq 0,8$,
 - . $0 \leq y \leq 0,7$,
 - . $0 \leq z \leq 0,5$ et quand $z = 0$, la valence libre de chaque silicium d'extrémité est occupée par R^2 , symbole désignant des radicaux identiques ou différents et
 - 15 représentant un H ou un alkyle C_1-C_6 .

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on pyrolyse les polysilanes en présence d'au moins un agent (II) réticulant insaturé formé, de préférence, par un composé alcényle et/ou alcynyle silicié, éventuellement aryle substitué, ledit agent (II) étant présent en quantité ajustée de telle sorte que les céramiques obtenues aient un ratio Si/C d'environ 1, en l'absence de catalyseur d'hydrosilylation.

20 La Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence de façon tout à fait surprenante et inattendue, qu'il est possible d'ajuster la pureté des céramiques finales obtenues après pyrolyse, à un ratio Si/C d'environ 1, en associant au(x) polysilane(s) de départ (I) un réticulant (II) et ce dans des proportions (I) : (II) judicieusement

25 sélectionnées.

Cela est d'autant plus étonnant que, conformément à l'invention, il n'est pas prévu de catalyseur d'hydrosilylation comme dans l'art antérieur. De plus, l'invention ne fait pas intervenir de traitement chimique du polymère-agent réticulant, avant sa pyrolyse (solubilisation, réaction, évaporation, purification, etc ...) qui

30 pénalise le procédé.

Les céramiques ainsi produites bénéficient d'une pureté optimale et sont

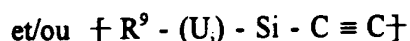
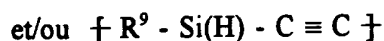
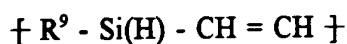
donc pratiquement exemptes d'impuretés du type oxygène, carbone libre e. g..

En outre, ce procédé donne accès à de bons rendements de pyrolyse, puisque, dans tous les cas, ces rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec les polysilanes de départ et, la plupart du temps, supérieurs à 60 %. On constate, également, une amélioration de la qualité des céramiques finales visées.

Le (ou les) agent(s) réticulant(s), associé(s) au(x) polysilane(s) de départ est(sont) choisi(s) parmi les produits organosiliciés insaturés, du type de ceux comprenant au moins deux double et/ou triple liaisons par molécule. Dans le cas où les insaturations portées par des siliciums sont du type alkényle, il s'agit, de préférence, d'un alkényle inférieur en C₂-C₆, tel que le vinyle, l'allyle, l' α -propényle ou le 3-butényle. L'alkényle plus particulièrement sélectionné est le vinyle (CH₂ = CH-). Les insaturations portées par des siliciums peuvent également être du type aralkényle, e. g. styryle.

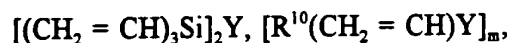
A titre d'exemples d'autres agents de réticulation appropriés, on peut citer :

- des (co)polymères dont l'unité récurrente est constituée par un motif :



dans lesquels R⁹ est l'hydrogène, un alkyle inférieur, substitué ou non, ayant de 1 à 6 atomes de carbone (CH₃), un cycloalkyle, substitué ou non, ayant de 3 à 6 atomes de carbone ou un aryle, substitué ou non, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et U_i est une unité insaturée, de préférence vinylique,

- ou des composés de formules :



dans lesquelles Y = O, S, NH, NR¹¹, CH₂, CH₂CH₂, phényle ; Y pouvant être absent comme, par exemple, dans R_m¹⁰(CH₂ = CH)_{3-q}, Si - Si(CH = CH₂)_{3-q} R_q¹⁰ (m, q = 0, 1, 2, m pouvant être identique ou différent de q), (CH₂ = CH)₄Si cyclo [R¹⁰(CH₂ = CH)SiY¹]_p ou [(CH₂ = CH)₂SiY¹]_p, Y¹ représentant O, S, NH, NR¹¹, CH₂, CH = CH, C \equiv C ; p \geq 2 lorsque Y¹ = NH, NR², S, CH₂, CH = CH, C \equiv C

et $p \geq 3$ lorsque $Y^1 = 0$; R^{10} étant un alkyle inférieur en $C_1 - C_6$ ou un aryle en $C_6 - C_{10}$, substitués ou non, R^{11} répondant à la même définition que R^{10} et pouvant être identique ou différent à ce dernier, les susdits composés pouvant être substitués par des groupements vinyles substitués, alkyles substitués ou non, à la place des groupements vinyles.

Conformément à l'invention, le tétravinylsilane et les polyvinylsilanes sont des agents réticulants particulièrement appréciés. Ces polyvinylsilanes peuvent être, notamment, ceux définis dans le brevet US 4 783 516.

De préférence, le procédé comprend, outre la pyrolyse, au moins un traitement thermique intermédiaire de chauffage des polysilanes ou du mélange polysilanes/agent de réticulation, ledit traitement précédant la pyrolyse et se déroulant à une température comprise entre 100 et 500° C, de préférence entre 150 et 350°C et, plus préférentiellement encore, entre 170°C et 300°C.

Il est clair que les conditions de durée/température du traitement intermédiaire du chauffage sont évidemment interdépendantes. En pratique, il faut savoir que l'on prévoit, de préférence, une durée de 1 minute à plusieurs heures (e.g 10 heures) et, plus préférentiellement encore, une durée de 5 à 120 minutes.

Les polysilanes de départ (I) considérés sont, avantageusement, des polyalkylsilanes et/ou des polyarylsilanes et/ou des polyaralkylsilanes. A titre d'exemples, on peut citer les polyméthylhydrogénosilanes et/ou les polyphénylhydrogénosilanes.

Sans que cela ne soit limitatif, on met en oeuvre, de façon privilégiée, les polysilanes dans lesquels au moins une partie des siliciums, situés dans la chaîne, ne sont porteurs que d'un radical alkyle, aryle ou aralkyle, le deuxième substituant ne pouvant être que l'hydrogène.

Il va de soi que l'invention ne se limite pas au polysilanes d'un seul type, mais englobe également les mélanges de différents produits de formule (I).

Outre la structure linéaire selon (I), les polysilanes de départ peuvent être des produits cycliques.

Conformément à une disposition avantageuse de l'invention, ces polyalkyl, aryl ou aralkylhydrogénosilanes peuvent résulter de la réaction d'un métal alcalin, tel

que le sodium, avec un mélange :

- de dihalogénoalkyl, aryl ou aralkylsilane (X_2SiHR) (e. g. dichlorométhylsilane = $MeHSiCl_2$),
 - et d'un monohalogénoorganosilane [$XSiH(R^1)_2$] avec R^1 identiques ou différents et
- 5 représentant un radical hydrocarboné, de préférence un alkyle ayant de 1 à 6 C, (e. g. monochlorohydrogénodiméthylsilane).

Ces monohalogénoorganosilanes se comportent comme des agents bloqueurs d'extrémité des chaînes. Il est ainsi possible de maîtriser la longueur des chaînes du polymère en ajustant la proportion de l'agent bloqueur d'extrémité ou agent

10 de terminaison. Il s'ensuit un intéressant contrôle de la viscosité des produits synthétisés, qui donne accès à une modulation et une adaptation de ces précéramiques ou précurseurs de céramiques, aux opérations de formage spécifiques de chaque application visée : film, revêtement, matrice...

Cela permet également d'introduire une proportion variable de carbone en jouant sur les substituants R^1 utilisés. Enfin, cela participe à l'augmentation des

15 rendements de pyrolyse.

Suivant une modalité avantageuse de l'invention la pyrolyse peut être effectuée en présence d'au moins un composé boré.

L'incorporation du composé boré s'effectue avantageusement, au plus tard,

20 au cours du traitement thermique intermédiaire.

De manière préférée, le composé boré fait partie des produits de départ de la réaction avec le polysilane.

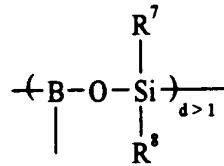
A titre illustratif et nullement limitatif, on précise ci-après la nature des dérivés borés susceptibles d'intervenir dans le cadre du procédé de l'invention.

25 Lesdits dérivés borés sont des composés à liaison B - N, B - O, B - R, B - X = halogène...

Les familles suivantes de ces dérivés sont, entre autres, à considérer :

- les alkylborates de formule $R^a_bB(OR^5)_b$, dans laquelle :
 - . $a + b = 3$ et $a = 0, 1$ ou 2 ,
 - . R^4 est un groupe alkyle comportant de 1 à 20 atomes de
- 30 carbone,

- 5
- . $R^5 = R'$ ou $R^5 = -SiR'R''R'''$; R' , R'' , R''' sont identiques ou différents et sont choisis parmi l'hydrogène ou les groupes alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; parmi les composés de cette famille on citera tout particulièrement : $B(OMe)_3$; $B(OEt)_3$; $B(OSiMe_3)_3$,
 - les alkylaminoboranes de formule : $R^4_bB(NR^5)_b$ dans laquelle :
 - . a, b, R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus ; parmi les composés préférés de cette famille on citera tout particulièrement : $B(NMe_2)_3$; $MeB(NMe_2)_2$;
- 10
- $B[N(SiMe_3)_2]_3$,
 - les boratranes, qui sont des composés polycycliques, de formule : $B[O(CH_2)_c]_3N$ dans laquelle $c = 1, 2$ ou 3 ; parmi les composés préférés de cette famille on citera tout particulièrement : $B(OCH_2CH_2)_3N$,
- 15
- les borazines, qui sont des composés cycliques, de formule : $-(BR^4 = NR^5-)_3$ dans laquelle :
 - . R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus, R^4 pouvant, en outre, représenter l'hydrogène ; dans cette famille les composés suivants sont particulièrement préférés :
- 20
- $-(B(NH_2) = N(Me)-)_3$; $-[B(Me) = N(Me)]_3$,
 - les alkylboroxines de formule : $-(BR^4 -O-)_3$ dans laquelle R^4 est tel que défini ci-dessus pour les borazines ; les composés préférés de cette famille sont : $-[B(Me)-O-]_3$,
 - les alcoxyboroxines de formule : $-(B(OR^6)-O-)_3$ dans laquelle
- 25
- $R^6 = R^4$ ou R^5 tels que définis ci-dessus ; les composés préférés de cette famille sont : $-(B(Me) = O-)_3$; $-(B(OMe) = O-)_3$,
 - les trihalogénures de bore de formule BX'_3 dans laquelle $X' = Cl, Br, F$. Dans cette famille, on citera tout particulièrement le BCl_3 .
- 30
- les polyborodi(hydrogéné et/ou alkyl et/ou aryl)siloxanes de formule :



5

avec R^7 , R^8 identiques ou différents entre eux et choisis parmi les radicaux suivants : hydrogène, alkyles, alcoxyles, N-alkyles, aryles, aralkyles, alcényles, aralcényles, alcynyles, aralcynyles. Le polyborodiphénylsiloxane est un composé particulièrement

10

préféré dans cette famille.

Il va de soi que les susdits dérivés borés peuvent être mis en oeuvre seuls ou en mélange entre eux.

Il convient de noter également que la famille préférée, conformément à l'invention, est celle des borates.

15

Le composé boré est présent à raison de 10^{-2} % à 10 % en masse par rapport à la masse de polysilane de départ, de préférence de 10^{-2} % à 5 % et, plus préférentiellement encore, de 10^{-2} % à 2 %.

Le traitement thermique de l'invention est, avantageusement, mis en oeuvre en atmosphère inerte confinée. Cela permet d'éviter toute contamination et

20

d'optimiser le rendement en minimisant les pertes de produits volatils.

Parmi les voies méthodologiques envisageables pour le procédé selon l'invention, on peut citer, notamment :

- 1 - la voie continue, ininterrompue jusqu'aux céramiques finales,
- 2 - la voie discontinue dans laquelle le procédé est interrompu entre le traitement

25

intermédiaire de chauffage et l'étape de pyrolyse.

Selon la voie (1) continue, le polysilane (polyméthylhydrogénosilane) de départ (I) est mélangé avec au moins un réticulant (II), ledit mélange étant ensuite progressivement monté en température jusqu'à 1 000-1 500  C, en prévoyant, éventuellement, un palier intermédiaire entre 170 et 300  C.

30

Conformément à la voie (2) discontinue, le polysilane (polyméthylhydrogénosilane) (I) est, tout d'abord, mélangé à température ambiante

avec au moins un composé réticulant (II).

Avant la pyrolyse, on procède au traitement thermique intermédiaire par chauffage du mélange à une température, de préférence comprise entre 170 et 300° C pendant cinq minutes à plusieurs heures.

5 Après une interruption de plus ou moins longue durée, qui peut être exploitée pour ramener à température ambiante le précurseur de céramiques (ou précéramique) ainsi obtenu, on met en oeuvre la pyrolyse classique (température finale de pyrolyse, par exemple comprise entre 1 000 et 1 500° C).

10 Pour ces deux voies (1) et (2) de mise en oeuvre du procédé, il est avantageux de prévoir une incorporation d'au moins un composé boré dans le milieu réactionnel.

Cette incorporation peut se faire, par exemple, simultanément au mélange de polysilane de départ (I) et du composé (II) réticulant, ou lors de l'interruption entre le traitement thermique intermédiaire et la pyrolyse dans la voie (2) discontinue.

15 S'agissant du formage de la composition polysilanique dans une configuration d'article fini (film, fil ...), il s'opère bien entendu lorsque la composition est sous forme liquide, semi-liquide, pâteuse ou bien encore en solution.

Il est d'ailleurs possible de fixer la viscosité de la composition à une valeur adaptée au formage considéré. Cela peut, par exemple, se faire en ajustant la viscosité du (des) polysilane(s) (I), e. g. polyméthylhydrogénosilane et/ou polyphénylhydrogénosilane ou en choisissant la nature et la concentration du réticulant (II).

Dans une moindre mesure, la nature du composé boré et sa concentration peuvent également avoir des effets à cet égard.

25 En ce qui concerne plus particulièrement la voie (2) discontinue, il est à noter que le formage peut être effectué lors de l'interruption.

Avantageusement, l'incorporation d'agent(s) de réticulation intervient lors d'une étape préalable au traitement thermique. Cette étape consiste à préparer, par mélange intime, une composition de départ comprenant :

30 - au moins un polysilane de formule (I), de préférence le polyméthylhydrogénosilane,

- au moins un agent (II) réticulant et formé, de préférence, par un composé vinylique et, plus préférentiellement encore, constitué par un vinylsilane,
- et, éventuellement, au moins un composé boré, de préférence un borate.

5

L'invention a également pour objet la susdite composition de départ pour la préparation de matériaux céramiques et/ou de précurseurs de ceux-ci.

Conformément à une modalité intéressante, mais non indispensable, du procédé selon l'invention, on prévoit de mettre en oeuvre une activation physique de la réticulation. A titre d'exemples d'activations physiques connues et appropriées, on peut citer l'irradiation, e. g. UV, ou le bombardement électronique.

10

Il ressort de ce qui précède que le procédé selon l'invention permet d'obtenir, de manière relativement rentable et rapide, des céramiques pures ($\text{Si/C} \approx 1$) et de grande qualité.

15

Il faut souligner, également, le fait que le procédé selon l'invention permet un contrôle de la viscosité des précéramiques ou précurseurs de céramiques, leur conférant ainsi une adaptabilité aux différents modes de formage, spécifiques des articles en céramiques visés, films en revêtement, fibres, etc.

Enfin, il est important de noter que ce procédé est économique.

20

L'invention sera mieux comprise et d'autres de ses avantages ressortiront bien des exemples ci-après, qui décrivent la synthèse de céramiques conformes à l'invention, les polysilanes de départ et les saucés de carbone réticulantes envisageables, ainsi que certaines des variantes méthodologiques de la synthèse.

25

EXEMPLES

Les polysilanes qui peuvent être utilisés selon cette invention sont, par exemple, les polyméthylsilanes dont la synthèse est décrite dans les demandes de brevets EP 0 152 704, EP 0 217 539 et EP 0 382 651.

30

EXEMPLE 1 : PRÉPARATION D'UN POLYMÉTHYLHYDROGÉNO-SILANE (A) À PARTIR D'UN MÉLANGE $\text{MeSiHC}_2/\text{Me}_2\text{SiHCl}$.

Dans un réacteur de 0,5l à double enveloppe muni d'une agitation mécanique (impeller), d'un réfrigérant et d'une sonde thermométrique, on introduit 250 ml de toluène anhydre, 60,0 ml de dioxane anhydre et 41,05 g de sodium (1,78 mole). Le milieu réactionnel est porté à 100-102°C. Le mélange de sodium fondu et de solvant est alors agité vigoureusement (600-700 tours/minute) afin d'obtenir une fine suspension de sodium. On laisse le système se stabiliser pendant 5 à 10 minutes de manière à obtenir une suspension homogène. On additionne alors goutte à goutte un mélange de 80,0 ml de méthyldichlorosilane (0,69 mole) et 2,0 ml de diméthylchlorosilane Me_2SiHCl (0,018 mole). Afin de limiter l'importance du reflux, une partie des calories est éliminée en faisant circuler dans la double enveloppe un fluide caloporteur. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est porté à reflux de solvant pendant 30 minutes. Le mélange obtenu est ensuite rapidement refroidi à température ambiante. Le PMHS (A) obtenu est récupéré après une série de manipulations qui incluent au moins une filtration, un lavage et au moins une évaporation du solvant.

Masse obtenue : 29,05 g.

Aspect du PMHS (A) : huile incolore transparente.

Rendement par rapport aux chlorosilanes de départ : 82,5%.

Formulation d'après l'analyse RMN¹H : SiH/Si = 0,55-0,58.

Viscosité dynamique du produit à température ambiante : 3200 cPs.

Contrairement aux procédés selon EP 0 152 704, EP 0 217 539 et EP 0 382 651, la synthèse du PMHS (A) décrite ci-dessus permet un bon contrôle de la viscosité du polymère.

Les sources de carbone réticulantes mises en oeuvre sont, soit des polyvinylesilanes (PVS) soit le tétravinylesilane.

EXEMPLE 2 : PRÉPARATION DE POLYVINYLSILANE (B).

Dans un réacteur de 0,5 ml à double enveloppe muni d'une agitation mécanique (impeller), d'un réfrigérant et d'une sonde thermométrique, on introduit 190 ml de toluène anhydre, 30 ml de tétrahydrofurane anhydre et 41,05 g de sodium (1,78 mole). Le milieu réactionnel est porté à 100-102°C. Le mélange de sodium fondu et de solvant est alors agité vigoureusement (700-800 tours minute) afin d'obtenir une fine suspension de sodium. On laisse le système se stabiliser pendant 5 à 10 minutes de manière à obtenir une suspension homogène. On additionne alors goutte à goutte un mélange de 99,0 ml d'un mélange de chlorosilanes composé de méthyldichlorosilane, de triméthylchlorosilane Me_3SiCl et de vinylméthyldichlorosilane, les proportions respectives sont les suivantes : 0,5/0,3/1,0. Afin de limiter l'importance du reflux, une partie des calories est éliminée en faisant circuler dans la double enveloppe un fluide à 85-90°C. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est porté à reflux de solvant pendant 15-30 minutes. Le mélange obtenu est ensuite refroidi à température ambiante.

Le PVS (B) obtenu est additionné de 40 mg de BHT, puis récupéré après une série de manipulations, qui incluent au moins un lavage et au moins une évaporation. Pour plus de précisions, on peut se reporter aux méthodologies décrites dans le brevet US 4 783 516.

Aspect du PVS (B) : huile transparente.

Rendement par rapport aux chlorosilanes de départ : 81%.

Viscosité dynamique du produit à température ambiante : 900 cPs.

25 EXEMPLE 3 : PRÉPARATION DE CÉRAMIQUES À PARTIR D'UN MÉLANGE PMHS/TÉTRAVINYLSILANE (TVS) AVEC TRAITEMENT THERMIQUE INTERMÉDIAIRE.

3.1 On prépare un mélange homogène par addition d'une quantité précise comprise entre 0,1-0,15 g de tétravinylsilane à 1 g de PMHS. Par agitation à température ambiante pendant 15 min, on obtient un liquide transparent et homogène.

3.2 TRAITEMENT THERMIQUE :

Le mélange est chauffé à 120-125° C, pendant 12 à 15 h sans agitation.

Le rendement thermique de ce traitement est compris entre 98,5 et 99,5 %.

5 3.3 PYROLYSE :

Le protocole est le suivant.

Passage de la température ambiante à 1 000° C, à raison de 2° C/min.

Palier à 1 000° C de 3 heures.

Le gaz vecteur est N₂ à un débit de 100 ml/min.

10

3.4 RÉSULTATS :

On décrit trois essais types de l'utilisation de tétravinylosilane, dont les proportions relatives en PMHS/tétravinylosilane sont 90/10, 88/12 et 58/15. Les résultats des pyrolyses sont résumés dans le tableau I.

15

TABLEAU I

% PMHS	Viscosité dynamique du mélange PMHS/TVS (cPs)	Rendement Céramique	% Si	% C	Si/C
90	900	65	73	26	1,20
88	850	64	71	29	1,04
85	820	64	68	29	1,01

20

Le tableau I montre que l'on obtient des céramiques SiC pures pour des quantités de TVS de l'ordre de 15 % poids.

25

On remarque que les viscosités des mélanges de départ sont faibles (liquide).

**EXEMPLE 4 : PRÉPARATION DE CÉRAMIQUES À PARTIR D'UN MÉLANGE
PMHS/PVS AVEC TRAITEMENT THERMIQUE INTERMÉDIAIRE.**

5 4.1 On prépare un mélange homogène d'une quantité précise comprise entre 0,25 à 4 g du polyvinylsilane (B) décrit dans l'exemple 2 et de 1 g de PMHS (A) (exemple 1). Par agitation à température ambiante pendant 15 minutes, on obtient un liquide transparent et homogène dont la viscosité est comprise entre 1 200 cPs selon le mélange.

10 4.2 TRAITEMENT THERMIQUE :

Le mélange est chauffé à 120-125° C, pendant 12 à 15 h sans agitation.
Le rendement thermique de ce traitement est compris entre 98,5 et 99,5 %.

15 4.3 PYROLYSE :

Le protocole est le suivant.

Passage de la température ambiante à 1 000° C, à raison de 2° C/min.

Palier à 1 000° C de 3 heures.

Le gaz vecteur est N₂ à un débit de 100 ml/min.

20 4.4 RÉSULTATS :

On décrit trois essais types de l'utilisation de polyvinylsilane, dont les proportions relatives en MMHS/polyvinylsilane sont 20/80, 40/60, 50/50, 70/30 et 80/20. Les résultats des pyrolyses sont résumés dans le tableau II suivant.

25

30

TABLEAU II

% PMHS	Viscosité dynamique du mélange PMHS/PVS (cPs)	Rendement céramique	% Si	% C	Si/c
20	950	62	55	38	0,62
30	1 000	59	58	36	0,69
50	1 075	60	62	31	0,86
60	1 150	60	69	30	0,98
80	1 200	55	71	24	1,30

Le tableau II ci-dessus montre l'obtention de céramiques Si/C pures pour des quantités de PVS de l'ordre de 40 %.

On remarque que la viscosité du mélange de départ PMHS/PVS est faible.

EXEMPLE 5 : PRÉPARATION DE CÉRAMIQUES À PARTIR D'UN MÉLANGE PMHS/TÉTRAVINYLSILANE SANS TRAITEMENT INTERMÉDIAIRE.

5.1 On prépare un mélange homogène par addition de 0,12 g de tétravinylsilane à 1 g de PMHS. Par agitation à température ambiante pendant 15 minutes, on obtient un liquide transparent et homogène.

5.2 TRAITEMENT THERMIQUE :

Le mélange est chauffé à 120-145° C pendant 12 à 15 h sans agitation.

Le rendement thermique de ce traitement est compris entre 98,5-99,5 %.

5.3 PYROLYSE :

Le protocole est le suivant.

Passage de la température ambiante à 1 000° C, à raison de 2° C/min.

Palier à 1 000° C de 3 heures.

5.4 RÉSULTATS :

Les résultats de la pyrolyse sont résumés dans le tableau III suivant.

5

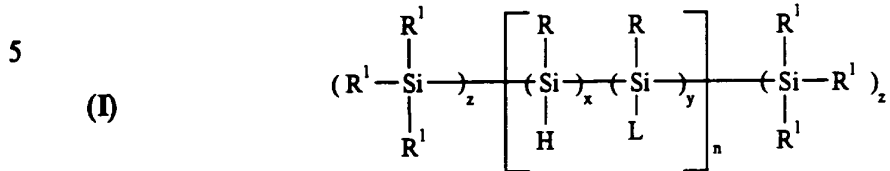
TABELAU III

% PMHS	Viscosité dynamique du mélange PMHS/TVS (cPs)	Rendement céramique	% Si	% C	Si/C
88	850	78	70	30	1,00

10

REVENDICATIONS :

1 - Procédé de préparation de matériaux céramiques à partir de polysilanes de formule :



dans laquelle :

- 10 - **R** = symbole désignant des radicaux identiques ou différents et représentant l'hydrogène, un alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, substitué ou non et ayant de 1 à 6 C, un cycloalkyle, substitué ou non et ayant de 3 à 6 C, ou un aryle, substitué ou non et ayant de 6 à 10 C, de préférence 6 C,
- 15 - **R¹** = symbole désignant des radicaux identiques ou différents et représentant l'hydrogène ou un groupement aliphatique, alcyclique, de préférence (cyclo)alkyle, (cyclo)alcényle, linéaire ou ramifié, aryle, aralkyle ou aralcényle, éventuellement substitué, les groupements méthyle, éthyle et propyle étant particulièrement préférés,
- **L** = radical répondant à la même définition que **R¹** ou bien valentiel reliant l'atome de silicium à un autre atome de silicium appartenant à une autre chaîne,
- 20 - **n** ≥ 1, de préférence **n** ≥ 3 et, plus préférentiellement encore, **n** ≥ 10,
- **x + y = 1**, avec :
- 0,3 ≤ **x** ≤ 1 et, de préférence, 0,5 ≤ **x** ≤ 0,8,
 - 0 ≤ **y** ≤ 0,7,
 - 0 ≤ **z** ≤ 0,5 et quand **z** = 0, la valence libre de chaque silicium d'extrémité est
- 25 occupée par **R²**, symbole désignant des radicaux identiques ou différents et représentant un H ou un alkyle C₁-C₆,

caractérisé en ce que l'on pyrolyse les polysilanes en présence d'au moins un agent (II) réticulant insaturé, formé, de préférence, par un composé alcényle et/ou alcynyle silicié, éventuellement aryle substitué, ledit agent (II) étant présent en

30 quantité ajustée, de telle sorte que les céramiques obtenues aient un ratio Si/C d'environ 1, en l'absence de catalyseur d'hydrosilylation.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent (II) réticulant, associé au polysilane de départ, est choisi parmi les produits organosiliciés insaturés comprenant au moins deux double et/ou triple liaisons par molécule, la (ou les) insaturation(s) étant, de préférence, de type vinylique et le tétravinylsilane et les polyvinylsilanes étant particulièrement préférés.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, outre la pyrolyse, on prévoit au moins un traitement thermique intermédiaire de chauffage des polysilanes ou du mélange polysilanes/agent de réticulation, ledit traitement précédant la pyrolyse et se déroulant à une température comprise entre 100 et 500° C, de préférence entre 150 et 350° C et, plus préférentiellement encore, entre 170° C et 300° C.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape de chauffage intermédiaire dure de 1 minute à 10 heures de préférence de 5 minutes à 120 minutes.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il s'effectue selon une voie continue (1) ou discontinue (2).

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé :

- en ce que l'on adjoint au mélange polysilanes/agent de réticulation, au moins un composé boré,
- et en ce que cette adjonction s'effectue au plus tard au cours du traitement thermique intermédiaire.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé boré est choisi parmi :

- les alkylborates de formule $R^4_n B(OR^5)_3$, dans laquelle :
 - . $a + b = 3$ et $a = 0, 1$ ou 2 ,
 - . R^4 est un groupe alkyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
 - . $R^5 = R'$ ou $R^5 = -SiR''R'''$; R', R'', R''' sont identiques ou différents et sont choisis parmi l'hydrogène ou les groupes alkyles comportant de 1 à 20 atomes de carbone,

$B(OMe)_3$, $B(OEt)_3$ et $B(OSiMe_3)_3$ faisant partie des alkylborates plus particulièrement préférés,

- les alkylaminoboranes de formule : $R^4_b B(NR^5)_b$ dans laquelle :
 - . a, b, R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus,

5

$B(NMe_2)_3$, $MeB(NMe_2)_2$ et $B[N(SiMe_3)_2]_3$ faisant partie des alkylaminoboranes plus particulièrement préférés,

- les boratranes de formule : $B [O(CH_2)_c]_3 N$ dans laquelle :
 - . c = 1, 2 ou 3,

10

$B(OCH_2CH_2)_3 N$ étant l'un des boratranes plus particulièrement préféré,

- les borazines de formule : $-(BR^4 = NR^5)_3$ dans laquelle :
 - . R^4 et R^5 sont tels que définis ci-dessus, R^4 pouvant, en outre, représenter l'hydrogène,

15

$-(B(NH_2) = N(Me)-)_3$ et $-[B(Me) = N(Me)]_3$, faisant partie des borazines plus particulièrement préférées,

- les alkylboroxines de formule : $-(BR^4 -O)_3$ dans laquelle :
 - . R^4 est tel que défini ci-dessus pour les borazines,

$-[B(Me)-O-]_3$ étant l'une des alkylboroxines plus particulièrement préférée,

20

- les alcoxyboroxines de formule : $-(B-(OR^6)-O)_3$ dans laquelle :
 - . $R^6 = R^4$ ou R^5 tels que définis ci-dessus,

$-(B(Me) = O-)_3$, $-(B(OMe) = O-)_3$ faisant partie des alcoxyboroxines plus particulièrement préférées,

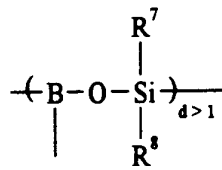
- les trihalogénures de bore de formule BX'_3 dans laquelle :
 - . $X' = Cl, Br, F$,

25

BCl_3 étant l'un des trihalogénures de bore plus particulièrement préféré,

- les polyborodi(hydrogène et/ou alkyl et/ou aryl)siloxanes de formule :

30



5

le polyborodiphénylsiloxane étant plus particulièrement préféré.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait intervenir une quantité de composé(s) boré(s) comprise entre 10⁻² % et 10 %, en masse, par rapport à la masse de polysilane(s) de départ.

10

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on prévoit une étape de formage d'articles destinés à être constitués de céramique.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste, dans une étape préalable, à préparer une composition de départ

15

comprenant :

- au moins un polysilane de formule (I), de préférence le polyméthylhydrogénosilane,
- au moins un agent (II) réticulant formé, de préférence, par un composé vinylique et, plus préférentiellement encore, constitué par un vinylsilane,
- et, éventuellement, au moins un composé boré, de préférence un borate.

20

11 - Composition de départ pour la préparation de matériaux céramiques, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon la revendication 10.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	EP-A-0 382 651 (RHONE POULENC CHIMIE) * revendications 1-11 * ---	1-5,11
A,D	US-A-4 639 501 (D. SEYFERTH ET AL.) * abrégé; revendications 1-36,41,42 * ---	1-5,11
A	DE-A-34 47 411 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) * page 7, ligne 32 - page 9, ligne 24; revendications 2-4 * -----	6-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C04B C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 Juillet 1995		Hauck, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)