

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 91.993

NOME: Rhône-Poulenc Chimie, francesa, com sede em
25, quais Paul Doumer, 92408 - Courbevoie,
França,

EPIGRAFE: "Processo para controlar a polimerização
catalítica de composições de poli-silazano"

INVENTORES: Jean-Jacques Lebrun,
Charles Bobichon,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do
artigo 4º da Convenção da União de Paris de 20 de
Março de 1883.

França, 14.10.1988, sob o Nº 88/13530,

4.

RHÔNE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA CONTROLAR A POLIMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE
COMPOSIÇÕES DE POLI-SILAZANO"

A presente invenção diz respeito à preparação de poli-silazanos, escolhidos de entre os organo-poli-silazanos e/ou os organo-poli-(di-silil)-silazanos, com propriedades físico-químicas controladas, utilizáveis nomeadamente para a fabricação de produtos e de artigos cerâmicos à base de nitreto e/ou de carboneto de silício, por exemplo sob a forma de fibras.

Os organo-poli-silazanos e os organo-poli-(di-silil)-silazanos, denominados no seguimento poli-silazanos, são produtos bem conhecidos que se apresentam sob a forma de monómeros, de oligómeros e de polímeros cíclicos ou lineares e igualmente sob a forma de polímeros resinosos. Estes poli-silazanos podem preparar-se de acordo com uma larga variedade de processos, a partir de uma vasta gama de produtos de partida.

Estes poli-silazanos podem ser, nomeadamente, moldados e depois pirolisados sob a forma de Si_3N_4 , SiC ou suas misturas. Podem igualmente ser fiados de maneira a obterem-se fibras contínuas cuja pirólise origina fibras cerâmicas.

Podem igualmente ser transformados sob a forma de películas mais ou menos finas, sob a forma de peças maciças moldadas e ser utilizados como ligantes de fibras cerâmicas ou fibras de carbono e como ligantes de fritagem para peças cerâmicas porosas. As possibilidades de formação dos poli-silazanos constituem uma das suas vantagens principais.

A fim de constituir bons precursores cerâmicos, é preciso que os poli-silazanos, depois da pirólise, originem um material cerâmico com um rendimento ponderal elevado. Portanto, é necessário para esse efeito que o poli-silazano possua, aquando da pirólise, um bom comportamento térmico que pode ser nomeadamente conseguido pelo emprego de um elevado peso molecular e/ou uma viscosidade elevada, que vai até ao estado sólido à temperatura ambiente.

Ora, os monómeros ou os oligómeros, obtidos pelos processos clássicos de amonólise de um ou de vários organo-cloro-silanos, não são bons precursores, por causa nomeadamente das suas baixas temperaturas de ebulição. Assim, a pirólise provoca a respectiva destilação, a menos que ela se efectue sob uma alta pressão, e os rendimentos em produtos cerâmicos são então particularmente baixos. Compreende-se, portanto, que se tenha feito sentir rapidamente a necessidade de elaborar cadeias macromoleculares com massas molares suficientes para evitar este problema.

Com esta finalidade, propôs-se já efectuar a polimerização de silazanos por meio de agentes catalíticos que per

C

mitem obter produtos cujos rendimentos em material cerâmico depois da pirólise são nitidamente melhorados.

Esta polimerização permite igualmente obter poli-silazanos sólidos à temperatura ambiente, fusíveis a temperaturas mais elevadas e, portanto, potencialmente transformáveis em fios.

No entanto, estas reacções de polimerização se, por um lado, permitem aumentar eficazmente a massa molecular dos poli-silazanos, apresentam diversos inconvenientes ligados principalmente com o facto de, até ao presente, não ter sido possível controlá-las e interrompê-las quando o poli-silazano, no decurso da polimerização, possui as propriedades físico-químicas adequadas para a sua transformação ulterior.

Assim, controlando o grau de polimerização do poli-silazano, seria possível controlar a sua temperatura de fusão e, por consequência, a sua temperatura de deformação, a qual, além disso, deve situar-se imperativamente abaixo da temperatura de início da degradação do referido polímero.

Por outro lado, quantidades residuais não desprezáveis de catalisador podem ainda encontrar-se presentes no poli-silazano formado e depois recuperado de tal maneira que, mesmo depois da operação de polimerização propriamente dita, o poli-silazano pode continuar a evoluir à temperatura ambiente e/ou durante o tratamento e/ou a moldação ulteriores. Este facto traduz-se principalmente por um aumento incontroável do ponto de fusão do polímero, o que pode ser muito prejudicial ao nível da produção industrial (gestão das existências de polí-

meros, regulação dos materiais destinados à sua transformação).

Um dos objectivos pretendidos pela presente invenção é, portanto, proporcionar um processo de desactivação das reacções de polimerização catalíticas de obtenção dos poli-silazanos que permite controlar as propriedades físico-químicas dos mencionados poli-silazanos (tais como viscosidade, temperatura de fusão, etc.), com a finalidade nomeadamente de facilitar e controlar as suas transformações ulteriores.

Esta finalidade, entre outras, é atingida pelo processo de acordo com a presente invenção para controlar a polimerização de uma composição de poli-silazano que contém uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de polimerização no citado poli-silazano e que se caracteriza pelo facto de, durante a citada polimerização ou depois de esta ter sido realizada, se fazer contactar a referida composição com pelo menos uma substância permutadora de iões.

Por este processo, referido genericamente, é possível, daqui por diante, de maneira simples, económica e reproduzível, controlar à vontade a polimerização dos poli-silazanos, com a finalidade de se obter polímeros que possuam propriedades físico-químicas rigorosamente adaptadas a cada uma das suas utilizações particulares, nomeadamente para a fabricação de artigos cerâmicos moldados, tais como fibras.

Mas outras características, aspectos e vantagens da presente invenção serão revelados ainda mais claramente pela

leitura da descrição que se segue e dos Exemplos concretos, mas não limitativos, relativos à sua realização prática.

Os organo-poli-silazanos susceptíveis de serem polimerizados de acordo com o processo da presente invenção são produtos em si bem conhecidos e fáceis de preparar; pode utilizar-se, nomeadamente, qualquer produto da reacção escolhido de entre:

- a) pelo menos um organo-halogeno-silano de fórmula geral (I)



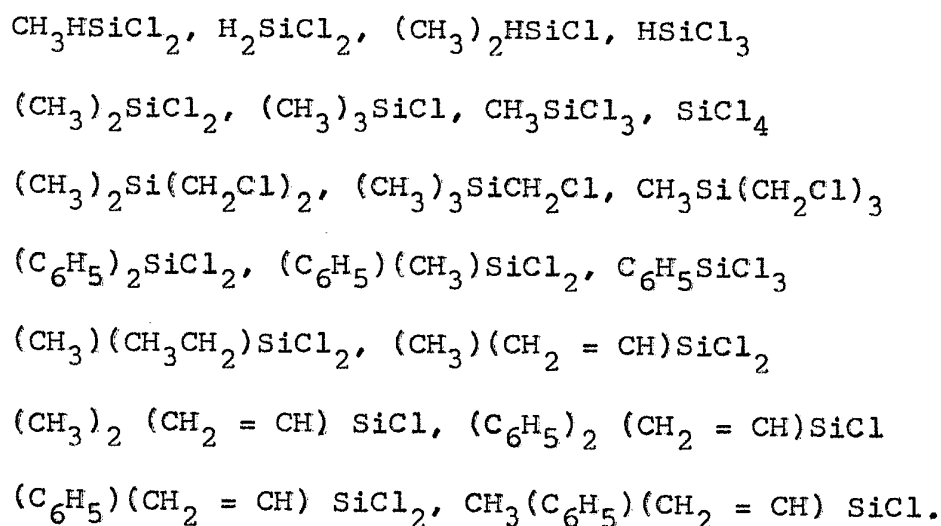
na qual

o símbolo X representa um átomo de halogéneo, geralmente o cloro, e os símbolos R, iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada, eventualmente halogenado, cicloalquilo, arilo, como os radicais fenilo e naftilo, arilalquilo ou alquil-arilo, alcenilo, como os radicais vinilo ou ali-lo, e alcinilo, como os radicais etinilo ou propinilo, e o símbolo a representa um número igual a 0, 1, 2 ou 3; e

b) um composto orgânico ou organo-sililado que comporta, pelo menos, um grupo NH_2 ou NH , como, por exemplo, amoníaco, amins primárias ou secundárias, sililaminas, amidas, hidrazinas, hidrazidas, etc.

Na fórmula geral (I), como exemplos de radicais R alquilo, podem citar-se os radicais metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo e octilo; como radicais R cicloalquilo, podem citar-se os radicais ciclopentilo, ciclohexilo e cicloheptilo; como radicais R arilalquilo, podem citar-se os radicais benzilo, feniletilo; como radicais R alquilarilo, podem citar-se os radicais tolilo e xililo.

A título de exemplo, como organo-halogeno-silanos utilizáveis sozinhos ou em mistura, podem citar-se:

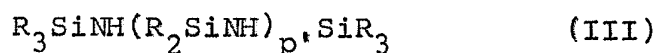
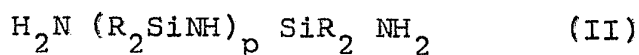


Como exemplos de compostos que comportam pelo menos um grupo NH_2 ou NH e que são utilizáveis para a síntese dos

organo-poli-silazanos mencionada, anteriormente, podem citar-se: amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, ciclopropilamina, hidrazina, metil-hidrazina, etilenodiamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, anilina, metilanilina, difenilamina, toluidina, guanidina, aminoguanidina, ureia, hexametil-dissilazano, difeniltetrametil-dissilazano, tetrafenildimetil-dissilazano, tetrametildivinil-dissilazano, dimetildifenildivinil-dissilazano e tetrametil-dissilazano.

Os poli-silazanos obtidos no fim da reacção englobam mais especificamente os seguintes compostos:

1- os polímeros lineares que possuem as fórmulas gerais



nas quais o símbolo R tem os significados definidos antes para a fórmula geral (I); e os símbolos p e p' representam números inteiros que podem estar compreendidos entre 1 e 1000, geralmente, entre 3 e 300.

Os polímeros de fórmula geral (II) podem ser preparados mediante contacto de diorgano-dicloro-silanos com amoníaco e os de fórmula geral (III) mediante reacção de amoníaco com um diorgano-cloro-silano ou uma mistura de diorgano-di-

4

cloro-silano e de triorgano-cloro-silano (ver a patente de invenção francesa FR-A.1.086.932 e patente de invenção norte-americana US-A 2.564.674).

De uma maneira geral, a reacção do organo-halogeno-silano com uma organo-amina encontra-se descrita nas patentes de invenção norte-americana US-A 3 853 567 e 3 892 583, e a reacção entre um organo-halogeno-silano e um di-silazano encontra-se descrita na patente de invenção belga BE-A 888 787;

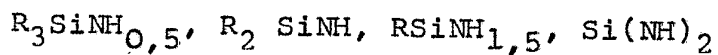
2- os polímeros cíclicos de fórmula geral



na qual

o símbolo n representa um número compreendido entre 3 e 10, geralmente, o símbolo n representa um dos números 3 ou 4; e o símbolo R tem os significados definidos antes para a fórmula geral (I). São descritos, nomeadamente, na patente de invenção britânica GB-A.881 178;

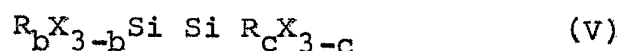
3- os polímeros resinosos formados por motivos escolhidos entre os de fórmula



Eles são vantajosamente preparados por contacto dos organo-cloro-silanos correspondentes ou mistura destes silanos com amoníaco, de preferência em meio dissolvente orgânico (ver as patentes de invenção francesas FR-A 1 379 243, FR-A 1 392 853 e FR-A 1 393 728).

Os organo-poli-(di-silil)-silazanos susceptíveis de serem polimerizados de acordo com o processo da presente invenção são igualmente produtos já conhecidos e fáceis de preparar. Podem, nomeadamente, ser preparados por reacção:

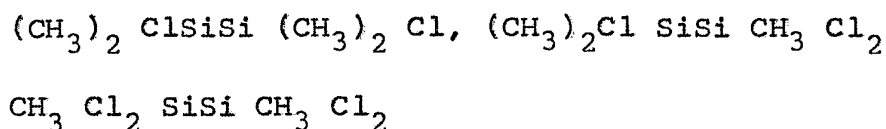
- a) de um composto orgânico ou organo-sililado que compreende, pelo menos, um grupo NH_2 ou NH , como, por exemplo, amoníaco, aminas primárias ou secundárias, sililaminas, amidas, hidrazinas, hidrazidas, etc., com
- b) pelo menos um organo-halogeno-dissilano de fórmula geral



na qual

os símbolos R, iguais ou diferentes, têm os significados definidos antes e o símbolo b representa um dos números inteiros 0, 1, 2 ou 3, o símbolo c representa um dos números inteiros 0, 1 ou 2 e o símbolo X representa um átomo de halogéneo, geralmente o cloro.

Como exemplos de compostos de fórmula geral (V), podem citar-se:



Como exemplos de compostos que comportam, pelo menos, um grupo NH_2 ou NH utilizáveis para a síntese dos poli-(disilil)-silazanos, podem citar-se os mesmos compostos que se mencionaram antes para a aminólise dos organo-halogeno-monosilanos.

De uma maneira geral, a reacção do halogeno-dissilano, eventualmente na presença de halogeno-silano, com amoníaco, está descrita na patente de invenção europeia EP-A 75826. A reacção de halogeno-dissilano com um dissilano está descrita na patente de invenção francesa FR-A 2 497 812.

Finalmente, como se descreve na patente de invenção europeia EP-A 75826, é possível preparar organo-poli-(di-silil)-silazanos-silazanos mediante reacção entre os derivados aminados citados antes com misturas de produtos halogenados de fórmulas gerais (I) e (V) referidas antes.

Os poli-silazanos de partida preparados a partir de amoníaco são geralmente chamados amonolisatos e os poli-silazanos de partida preparados a partir de um composto aminado como se indicou antes são chamados aminolisatos que incluem, portanto, os amonolisatos.

É, portanto, com estes aminolisatos, tais como se descreveram nomeadamente antes, que se procede a um tratamento catalítico, de maneira a provocar, de acordo com a natureza do aminolisato de partida, uma polimerização e/ou uma copolimerização e/ou um rearranjo das moléculas, com o fim de melhorar as suas propriedades durante a pirólise.

O termo "polimerização", tal como é utilizado na presente memória descritiva, deve considerar-se, portanto, como definindo de maneira geral o conjunto de transformações evocadas antes que se operam ao nível dos aminolisatos quando se efectua o tratamento catalítico.

Para este efeito, podem utilizar-se numerosos catalisadores.

Uma classe importante de catalisadores é constituída pelos catalisadores ácidos, se bem que outros não sejam excluídos a priori mas que são simplesmente menos utilizados.

A título de exemplo, podem utilizar-se terras ácidas de acordo com um processo tal como se descreveu no pedido de patente de invenção japonesa KoKai Nº 77/160446. É também igualmente possível utilizar ácidos ditos de Lewis, tais como os sais metálicos de ácidos monocarboxílicos e, mais particularmente, naftenatos ou octoatos de ferro, de zinco, de manganês, de chumbo, de cálcio, de zircónio, de estanho, de cobalto ou de cério, cujas condições de utilização são indicadas, por exemplo, na patente de invenção norte-americana US 3 007 886, ou ainda tais como os sais metálicos de ácidos

inorgânicos e, mais particularmente, sulfatos, nitratos ou cloretos de cobre, de prata, de ouro, de zinco, de cádmio, de mercúrio, de ferro, de cobalto ou de níquel, de acordo com as condições de utilização descritas, nomeadamente, na patente de invenção norte-americana US 3 187 030.

A invenção aplica-se também de maneira particularmente bem aos aminolisatos polimerizados por meio de um ácido forte escolhido entre o ácido perclórico HClO_4 e o ácido trifluorometano-sulfónico, e de acordo com as modalidades de realização prática tais como se descreveram no pedido de patente de invenção francesa número 2 577 933 depositado em nome da requerente.

De acordo com a natureza dos aminolisatos de partida e do catalisador utilizado, é possível proceder a uma polimerização em massa ou a uma polimerização em solução no seio de um dissolvente orgânico.

Como já se indicou antes na presente memória descritiva, o problema colocado até hoje reside no facto de todas estas reacções de polimerização não poderem ser facilmente desactivadas e, portanto, controladas.

Assim, no caso mais particular de se utilizar o ácido trifluorometano-sulfónico como catalisador, observa-se, de maneira surpreendente e inesperada, que a reacção de polimerização prossegue mesmo na presença de uma forte libertação de amoníaco inerente a este tipo de polimerização, enquanto se admite mesmo que a adição de uma base ao meio reaccional deve permitir interromper uma polimerização do tipo catiónico (catalisador ácido).

Portanto, com o fim de poder controlar estas reacções de polimerização e, de acordo com a presente invenção, faz-se então contactar o meio reaccional com uma substância permutadora de iões.

Este contacto, evidentemente, só se faz quando o grau de avanço da polimerização é tal que corresponde à obtenção de um polímero de silazano que possui as propriedades físico-químicas pretendidas para a sua utilização ulterior.

A realização do contacto pode fazer-se de acordo com qualquer método já conhecido.

De acordo com uma primeira variante de realização prática do processo segundo a presente invenção, este contacto faz-se introduzindo directamente no meio reaccional a substância permutadora de iões sob uma forma finamente dividida (pó); o polímero que constitui o produto produzido é então separado da mistura por qualquer técnica apropriada, nomeadamente por filtração.

De acordo com uma outra variante, faz-se passar o meio reaccional através de membranas ou de peneiros à base de e/ou impregnados com substâncias permutadoras de iões; esta técnica permite então realizar uma operação de separação ulterior.

Os parâmetros de realização do contacto nesta fase compreendem a quantidade e a qualidade da substância permutadora de iões, o tempo de contacto e a temperatura, estando todos estes parâmetros ligados entre si.

Evidentemente, a natureza da referida substância permutadora de iões, isto é, o seu carácter aniónico e/ou catiónico, é escolhido em função da natureza do catalisador que permite realizar a polimerização dos aminolisatos.

Assim, mais precisamente, se se utilizar um catalisador do tipo ácido tal como se definiu antes, a substância permutadora de iões utilizada é então do tipo aniónico.

Uma classe particularmente importante e preferida de substâncias permutadoras de iões utilizáveis no presente processo é constituída pelas resinas permutadoras de iões.

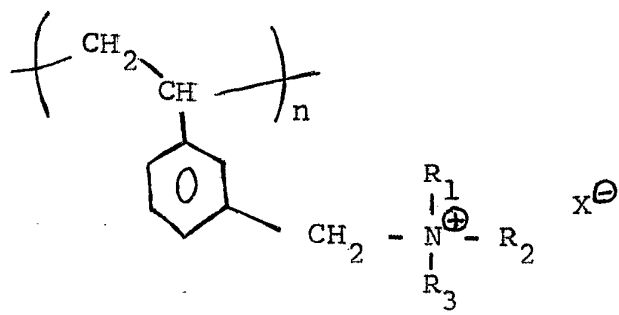
As resinas permutadoras de iões são produtos essencialmente sintéticos, bem conhecidos na técnica. Sobre este assunto, pode ler-se, por exemplo, o artigo extraído de "Techniques de l'Ingénieur", referência J 2860a, intitulado: "Opérations Chimiques Unitaires. Échange d'Ions".

No quadro de uma polimerização realizada por meio de um agente catalítico do tipo ácido, as resinas permutadoras de aniões principalmente utilizadas no presente processo são as resinas de poliestireno e as resinas poliacrílicas.

Sempre neste quadro, utilizam-se, de preferência, resinas do tipo de poliestireno.

As resinas aniónicas do tipo de poliestireno que são mais convenientes para a realização do processo de acordo com a presente invenção correspondem à seguinte fórmula geral

17



na qual

o símbolo X representa um átomo de halogéneo e os símbolos R_1 , R_2 e R_3 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical hidrocarbonado, eventualmente substituído.

Entre os radicais hidrocarbonados mais utilizados, podem citar-se os radicais alquilo de cadeia linear ou ramificada, eventualmente halogenados, os radicais cicloalquilo, os radicais arilo, tais como os radicais fenilo e naftilo, os radicais arilalquilo ou alquilarilo e os radicais alcenilo, tais como os radicais vinilo ou alilo, os radicais alcinilo, tais como os radicais etinilo ou propinilo.

Como exemplos de radicais R alquilo, podem citar-se os radicais metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo e octilo; como radicais R cicloalquilo, podem citar-se os radicais ciclopentilo, ciclohexilo e cicloheptilo; como radicais R arilalquilo, podem citar-se os radicais benzilo e feniletilo; como radicais R alquilarilo, podem citar-se os radicais tolilo e xililo.

Os radicais R_1 , R_2 e R_3 do tipo alquilo são especialmente convenientes.

A resina é, de preferência, utilizada sob a forma de um pó, introduzido directamente no meio reaccional.

Geralmente, pequenas quantidades de resina são suficientes; estas estão geralmente compreendidas entre 0,1 e 10%, de preferência entre 0,1 e 4% em peso em relação à massa total do meio reaccional.

O tempo de contacto pode variar entre alguns minutos e uma a duas horas.

A saída desta operação, separa-se então o poli-silazano no polimerizado, eventualmente em solução num dissolvente, e a resina, e isso pode realizar-se por qualquer método já conhecido, nomeadamente por filtração.

O poli-silazano assim recuperado, após eventualmente se fazer a eliminação do dissolvente e depois de secagem, constitui então o produto pretendido.

Estes poli-silazanos têm uma aplicação particularmente importante na fabricação de produtos e de artigos cerâmicos que contêm, pelo menos parcialmente, nitreto de silício e/ou carboneto de silício.

No caso mais geral (obtenção de pós), aquece-se então o poli-silazano em atmosfera inerte ou sob vazio, a uma temperatura compreendida entre 600° e 1500°C , até que o poli-silazano seja completamente transformado em Si_3N_4 e/ou em SiC .

Tendo em atenção as suas propriedades físico-químicas rigorosamente controladas, os poli-silazanos obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção são particularmente bem apropriados para a fabricação de produtos cerâmicos moldados, tais como fibras. O poli-silazano é então fiado sob a forma de fibras por meio de uma fieira e depois é tratado termicamente (pirólise), para originar uma fibra à base de Si_3N_4 e/ou de SiC. Estas fibras podem então servir de estrutura de reforço para materiais compósitos, nomeadamente do tipo cerâmico/cerâmico, cerâmico/plástico ou cerâmico/metal.

Seguidamente, descrevem-se Exemplos que ilustram a invenção.

EXEMPLOS

Exemplos 1 a 3

Estes Exemplos têm como finalidade ilustrar a estabilidade térmica dos poli-silazanos polimerizados por um processo de acordo com a presente invenção.

A) Preparação dos co-amonólisatos de partida

Em um reactor de 3 litros de capacidade, com parede dupla, munido de agitador mecânico, de um tubo de entrada de gases e de um condensador, efectua-se uma co-amonólise, na presença de 1,1 litros de éter isopropílico, entre uma mistura de

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (forma D) e CH_3SiCl_3 (forma T), em proporções variáveis.

A mistura D/T em éter isopropílico é arrefecida a 3°C e é mantida a esta temperatura durante a introdução de NH_3 gasoso. O débito de introdução de NH_3 é mantido igual a cerca de 6 ml/segundo de gás e a adição realiza-se no decurso de seis horas. No decurso da reacção, formam-se quantidades importantes de cloridrato de amónio que espessam a solução.

No fim do ensaio, filtra-se o NH_4Cl formado através de uma placa de filtração de vidro fritado (diâmetro médio dos poros: 10 μm). O precipitado é lavado várias vezes com um dissolvente anidro. A solução recuperada é límpida. Os dissolventes são recuperados sob vazio (25 mbar a 70°C) e os últimos vestígios de dissolvente são eliminados a 70°C sob 2 mbar. Os co-amonolisatos obtidos são líquidos viscosos à temperatura ambiente.

As quantidades de cloro-silanos D e T utilizadas no início da reacção são as seguintes:

- 53,6 gramas de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (0,36 mole) e 138,7 gramas de CH_3SiCl_3 (1,06 moles), ou seja uma relação de T/D igual a 75/25;
- 78,7 gramas de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (0,67 mole) e 119,1 gramas de CH_3SiCl_3 (0,91 mole), ou seja uma relação de T/D igual a 60/40;

- 72,1 gramas de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (0,61 mole) e 134,0 gramas de CH_3SiCl_3 (1,3 moles), ou seja uma relação de T/D igual a 55/45.

B) Polimerização dos co-amonolisatos

Os co-amonolisatos obtidos em A são diluídos a 50% em peso com éter isopropílico. O catalisador de polimerização é o ácido trifluorometano-sulfônico. A temperatura é igual a 70°C. Depois da polimerização, adiciona-se 3% de resina "Microionex", fornecida pela Sociedade Rohm & Haas (resina aniônica do tipo de poliestireno) durante meia hora, à temperatura ambiente. A mistura reaccional é em seguida filtrada através de um filtro-cadinho nº 4. O dissolvente é eliminado sob 2 milímetros de Hg a 170°C durante três horas. Os pontos de fusão, Pf, dos polímeros obtidos são os seguintes.

<u>Exemplos</u>	<u>Co-amonolisato T/D</u>	<u>Pf (°C)</u>
1	55/45	< 30
2	60/40	85
3	75/25	145

Os produtos obtidos são termicamente estáveis quando aquecidos a 170°C durante quatro horas.

Exemplos Comparativos 4 a 6

Estes Exemplos Comparativos foram realizados adoptando o mesmo modo operativo que se descreveu no caso dos ensaios correspondentes 1 a 3 descritos antes, mas sem estabelecer o contacto da mistura reaccional com a resina aniónica.

Os pontos de fusão, Pf, dos polímeros obtidos são os seguintes.

<u>Exemplos</u>	<u>Co-amonolisato T/D</u>	<u>Pf(°C)</u>
4	55/45	130
5	60/40	180
6	75/25	>240

No caso de se tratar do produto 4 aquecido a 170°C, verifica-se que o seu ponto de fusão pode variar de 30°C durante quatro horas e o produto 5 aquecido a 170°C vê evoluir o seu ponto de fusão de 40°C durante quatro horas.

Estes resultados demonstram que é possível, daqui por diante, obter polímeros de silazano cuja temperatura de amolecimento e, por consequência, a fortiori, a temperatura de deformação, tal como a temperatura de fiação (quando se pretende obter fibras), está muito acima da temperatura crítica de início da degradação que, para este tipo de produtos, fica situada, geralmente, a cerca de 200°C.

Por um lado, isto permite realizar a formação de artigos a temperaturas mais baixas e, portanto, realizar economias de energia e de materiais e, por outro lado, segue-se uma flexibilidade e uma segurança aumentadas na realização das referidas operações de formação.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para controlar a polimerização de uma composição de poli-silazano contendo uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de polimerização do citado poli-silazano, caracterizado pelo facto de, no decurso da referida polimerização ou depois de esta ter terminado, se fazer contactar a mencionada composição com pelo menos uma substância permutadora de iões.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a citada substância ser uma resina permutadora de iões.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de a polimerização se efectuar em massa.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de a polimerização se efectuar em solução no seio de um dissolvente orgânico.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindica-

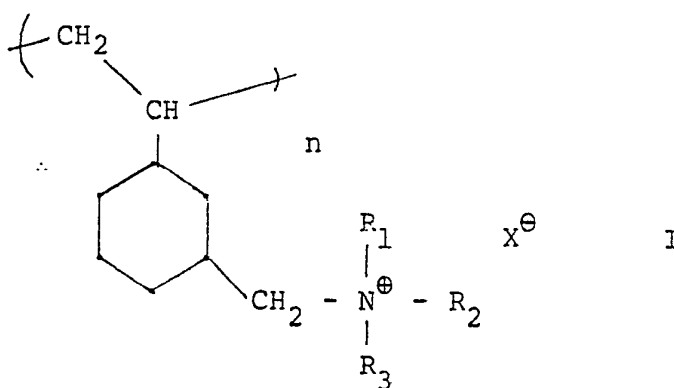
ções anteriores, caracterizado pelo facto de se utilizar um catalisador de polimerização ácido.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o referido catalisador ser escolhido de entre o ácido perclórico e o ácido trifluorometanossulfónico.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo facto de se utilizar uma resina permutadora de aniões do tipo poliestirénico ou do tipo poliacrílico.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se utilizar uma resina do tipo poliestirénico.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de a mencionada resina de tipo poliestirénico possuir a seguinte fórmula geral



na qual

o símbolo X representa um átomo de halogéneo
e os símbolos R_1 , R_2 e R_3 , iguais ou diferentes,
representa cada um, um átomo de hidrogénio ou um
radical hidrocarbonado eventualmente substituído.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracte-
rizado pelo facto de os símbolos R_1 , R_2 e R_3 representarem radi-
cais alquilo.

11.- Processo para a fabricação de uma fibra à base de
nitreto de silício e/ou de carboneto de silício caracterizado
pelo facto de se submeter um poli-silazano preparado pelo proces-
so de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 10 a uma
operação de fiação seguida de pirólise numa atmosfera inerte ou
sob vazio a uma temperatura compreendida entre 600 e 1500°C,

Lisboa, 13 de Outubro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"Processo para controlar a polimerização catalítica de composições de poli-silazano"

A invenção refere-se a um processo para controlar a polimerização de uma composição de poli-silazano contendo uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de polimerização do referido poli-silazano e caracterizado pelo facto de, no decurso da polimerização ou depois de a mencionada polimerização ter terminado, se fazer contactar a citada composição com pelo menos uma substância permutadora de iões.

Lisboa, 13 de Outubro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

