

309580

19

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE BABCOCK & WILCOX COMPANY

RESIDENCIA: 161 East 42 nd Street, New York, N.Y.

17, EE. UU.

ENUNCIADO: "METODO DE PRODUCCION DE FIBRAS CRIS

TALINAS"

Prioridad: Patente estadounidense n. 345855 del 19.2.64

3 095 80



1           Esta invención se relaciona con un procedimiento de pro-  
ducción de fibras adecuadas para su empleo a elevadas tempera-  
turas, y mas particularmente con un procedimiento de producción  
de fibras de óxidos inorgánicos refractarias y policristali-  
5           nas, que tienen una apreciable solidez a temperaturas de em-  
pleo superiores a 2.000°F (1093,33°C).

          Actualmente se producen fibras vitreas fibrilando una  
carga viscosa de una amplia gama de materiales iniciales re-  
fractarios óxidos, pero el límite de temperatura de uso de  
10          tales fibras sólidas normalmente no rebasa los 2000°F (1093,33  
°C). Esto no se debe a que se haya alcanzado la temperatura  
de fusión del material, sino mas bien porque tales fibras pier-  
den la mayor parte de su solidez al experimentar recristaliza-  
ción a superiores temperaturas.

15          Se ha observado que el problema de recristalización pue-  
de eliminarse fabricando fibras que estén ya en forma crista-  
lina. Tales fibras cristalinas pueden poseer un considerable  
grado de solidez a temperaturas ambientes y elevadas y el ca-  
racter refractario de la fibra puede controlarse empleando -  
20          un material cerámico puro o combinaciones de tales materiales  
que tengan elevados puntos de fusión.

          La solidez y aceptación de una fibra cristaliza depende  
en gran medida del diámetro del filamento y en menor grado de  
la relación entre su longitud y su diámetro. La flexibilidad  
25          mecánica en una fibra es importante en la formación de produc-  
tos con tales fibras. La reducción de la máxima dimensión --  
transversal de la fibra tiende a incrementar su flexibilidad  
total, así como a mejorar sus propiedades de solidez.

          Se han ideado métodos especiales para formar tales fi-  
30          bras a elevadas temperaturas. Uno de tales métodos consiste



1 en calentar un óxido refractario a una temperatura superior  
a su temperatura de fusión y fibrilarlo por medios convencio  
nales. Sin embargo, muy pocos óxidos de elevada fusión tienen  
una viscosidad adecuada para la fibrilación por métodos con-  
5 vencionales. Además, tales métodos implican unos considera-  
bles requisitos de energía para obtener las temperaturas de-  
seadas y se consideran comercialmente antieconómicos.

Se ha propuesto también la formación de fibras finas  
a partir de una masa fundida de material de elevada tempera  
10 tura de fusión mediante depósito por vapor y métodos análogos,  
pero estos procedimientos tienen inherentemente unos niveles  
de producción muy bajos, no siendo por consiguiente adecua-  
dos para una producción comercial.

Otro método consiste en preparar una solución acuosa  
15 de una o mas sales metálicas inorgánicas, calentar la solu-  
ción para formar una dispersión coloidal estable en el líqui-  
do restante, depositar una delgada película (de 10 a 50 micras  
de grosor) de la solución mientras se encuentra en condición  
de viscosidad muy baja (de 6 a 14 centipoises) sobre una su-  
20 perficie sólida limpia y de la lisura del vidrio, a la que  
el material no se adhiera, secar la resultante película por  
calentamiento en una atmósfera oxidante y a una temperatura  
suficiente para separar el disolvente, y dividir la película  
en cintas de sección transversal rectangular con anchuras de  
25 20 a 30 micras.

De acuerdo con la presente invención, pueden preparar  
se fibras policristalinas formando una solución de una sal  
metálica soluble que se caracteriza por su elevada viscosidad,  
su alto grado de solubilidad en el disolvente seleccionado,  
30 su estabilidad en condición viscosa concentrada, su capacidad

309580

19



1 de descomposición a su óxido al calentarse a una temperatura  
de sinterización y su bajo costo como material comercialmente  
puro. Los sulfatos, cloruros, fosfatos, acetatos y nitratos  
de aluminio, cromo, magnesio, torio y circonio, y mezclas de  
5 ellos, han resultado ser sales metálicas adecuadas para este  
fin. Los sulfatos y cloruros son preferibles debido a su in-  
ferior costo. Pueden emplearse varios disolventes, tales co-  
mo el agua de cristalización de la sal, sola o complementada  
con agua adicional, disolventes orgánicos tales como los al-  
10 coholes y glicerina, y disolventes inorgánicos tales como -  
ácido sulfúrico.

La sal o mezcla de sales se disuelve y se concentra  
la solución a la deseada viscosidad mediante calentamiento a  
una temperatura relativamente baja, por ejemplo del orden de  
15 100 a 450<sup>o</sup>F (37,78 a 232,22<sup>o</sup>C), hasta que se reduzca la can-  
tidad de disolvente al nivel deseado. Un aspecto esencial -  
del procedimiento es que la solución concentrada mientras se  
encuentra sustancialmente a temperatura ambiente tendrá las  
características de fibrilación de un vidrio fundido, parti-  
20 cularmente la relación entre viscosidad y tensión superficial.  
La solución deberá ser también estable a temperatura ambien-  
te cuando se encuentre a la viscosidad deseada. Con la esta-  
bilidad deseada, las sales o sólidos en la solución no se -  
segregan por gravedad en un periodo de 24 horas por ejemplo;  
25 la solución no se recristalizará durante 24 horas por lo me-  
nos ni será afectada por ligeros cambios de temperatura, im-  
purezas o humedad del espacio circundante. La estabilidad de  
la solución es deseable para una buena reproductibilidad y  
para el almacenamiento y manipulación de la solución a bajas  
30 temperaturas antes de la efectiva formación de las fibras.

309580

1 Pueden producirse filamentos con soluciones que cristalicen  
en un tiempo relativamente corto pero con mas dificultad y  
menor conveniencia.

5 Otro aspecto de las soluciones del procedimiento de  
la invención consiste en que deben contener un contenido de  
sólidos tan elevado como sea posible, es decir el porcentaje  
de oxido o cerámica que puede formarse de la sal cuando se  
calienta. Por ejemplo, el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  tiene un contenido  
de sólidos del 15% aproximadamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y asi una fibra  
10 producida con esta composición exacta tendría que contraerse  
aproximadamente a un sexto de su volumen para obtener una fi  
bra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de plena densidad. Cuanto mas elevado sea el con  
tenido de sólidos, menor será la porosidad durante la elabo  
ración y por consiguiente mayor será la solidez de la fibra.  
15 Un elevado contenido de sólidos asegura también unos filamen  
tos mas largos.

Otro requisito esencial de la composición para el esti  
rado de las fibras consiste en que contenga un compuesto que  
se descomponga y densifique en un óxido refractario o mezcla  
20 de óxidos por calentamiento de las fibras a una temperatura  
sustancialmente inferior a la de fusión del óxido formado. Por  
ejemplo, una composición inicial del 70% de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  mas el  
30% de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mezclada con agua forma una composición muy  
satisfactoria. Esta composición se descompondrá al calentar  
25 se en compuestos que contengan aluminio, fósforo y oxígeno,  
incluyendo el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{AlPO}_4$ , representando un 48% de las  
sales iniciales. Las fibras de este material alcanzan una con  
dición muy densa cuando se calientan a temperaturas tan bajas  
como de 1600°F (871,11°C) y sin embargo tienen un punto de  
30 fusión de 3600°F (1982,22°C) aproximadamente.

3 095 80



1                   Es esencial para un uso comercial que el material  
fibrilable se encuentre en condición y particularmente a una  
viscosidad que le haga adecuado para su empleo en un disposi-  
tivo y procedimiento comercial de fibrilación en gran volumen  
5                   tales como el insuflado de una delgada corriente de la masa  
fundida, el estirado de la misma en filamentos continuos in-  
dividuales o el hilado de la solución en una máquina de pro-  
ducción de confites de algodón. Por esta razón, el calenta-  
miento se continúa hasta que la solución tenga una viscosidad  
10                   del orden de 1 a 1000 poises y preferiblemente una que sea  
adecuada para el preferido método de fibrilación empleado.  
Por ejemplo, si la solución viscosa ha de retirarse a través  
de un orificio e insuflarse, la viscosidad deberá ser del or-  
den de 2 a 50 poises. Un orden de 50 a 150 poises sería adecua-  
15                   do para hilar la solución retirada, mientras que una viscosi-  
dad de 100 a 1000 poises sería adecuada para estirar un mono-  
filamento.

                  Las condiciones del espacio que rodea a la formación  
de las fibras son también importantes. La separación del di-  
20                   solvente es extremadamente importante. Las sales o mezclas  
coloidales son sensibles a la humedad, en el sentido de que  
la separación de la humedad aumenta la viscosidad hasta un pun-  
to en el que la solución tiende a convertirse en un verdadero  
vidrio rígido. El gran área superficial poseída por las fibras  
25                   secará a éstas suficientemente si el contenido de humedad -  
(punto de rocío) del aire circundante es suficientemente bajo.  
Sin embargo, si el contenido de humedad del aire es demasiado  
elevado, las fibras no adquirirán rigidez sino que de hecho  
pueden absorber suficiente agua del aire para convertirlas en  
30                   una masa informe. El control del aire secador es por consiguien

3 095 80<sup>9</sup> F.F.P.



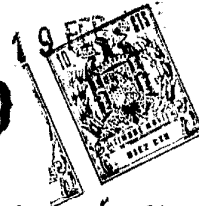
1 te necesario para asegurar el adecuado contenido de humedad.  
El contacto entre las fibras mientras se encuentran en un es-  
tado no seco del todo deberá reducirse al mínimo y secarse  
las fibras tan rápidamente como sea posible.

5 La fibrilación de tal solución deberá tener lugar en  
un espacio que tenga una humedad relativa inferior al 60% y  
preferiblemente del orden del 20 al 30%. Con humedades supe-  
riores al 60%, las fibras absorberían suficiente humedad para  
hacer que las mismas volviesen a fundirse en una masa aglome-  
10 rada. La temperatura del espacio es menor importante, pudien-  
do ser del orden de 40 a 300°F (4,44 a 148,89°C) pero preferi-  
blemente se encontrará a una temperatura ambiente normal de  
65 a 80°F (18,33 a 26,67°C).

15 La separación de los volátiles y la cristalinización de  
las fibras así como el fortalecimiento de las mismas por ca-  
lentamiento constituye la última operación en la producción de  
las fibras. La operación de secado separa la mayor parte del  
agua de las fibras e incluso algunos de los aniones de la so-  
lución salina, pero se necesitan unas temperaturas superiores  
20 para convertir las fibras en una forma cerámica cristalina.  
Después del secado de las fibras, son calentadas lentamente  
a una temperatura a la que se descomponen las sales incluidas.  
Esta temperatura depende de la composición de las sales em-  
pleadas, siendo del orden de 800 a 2.500°F (426,67 a 1371,11  
25 °C), y preferiblemente del orden de 1000 a 1400°F (537,78 a  
760°C). Por ejemplo, las fibras que contienen  $(SO_4)_3Al_2$  debe-  
ran calentarse aproximadamente a 1400°F (760°C) y mantenerse  
a esa temperatura hasta que se separe todo el  $SO_2$ , quedando  
fibras que constan esencialmente de  $Al_2O_3$ .

30 Después de que se han separado los volátiles y se ha

3 095 80



1 asegurado la conversión al óxido, la sinterización final se  
destina a dar a las fibras una máxima densidad sin desarrollo  
cristalino grueso. Las fibras con grandes cristales tienden  
a ser débiles debido a las impurezas que se concentran en los  
5 límites de los granos al producirse el desarrollo cristalino.  
Las fibras son cristalinas y muy refractarias después de este  
calentamiento final.

En general, se han producido satisfactoriamente fi  
bras de óxidos policristalinos tales como  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3 \cdot PO_4Al$ ,  
10  $MgAl_2O_4$ ,  $MgO$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 + CaO$ ,  $ZrO_2 + MgO$  y  $ZrO_2 + SiO_2$   
mediante el método de esta invención a partir de soluciones  
salinas inorgánicas u orgánicas, soles, coloides o combina-  
ciones de tales materiales. El procedimiento es utilizable  
con cualquier masa formadora de fibras que actúe a temperatu  
15 ra ambiente exactamente como un vidrio fundido, en el senti-  
do de que la masa sea viscosa, estable, transformable en un  
sólido rígido y constituida por material de tamaño coloidal  
o menos.

Los productos fibrosos del procedimiento descrito  
20 son adecuados para su empleo a temperaturas superiores a  
 $2.000^{\circ}F$  ( $1093,33^{\circ}C$ ). Son químicamente inertes y no reactivos  
bajo las condiciones de uso designadas. Las fibras de óxido  
alumínico ( $Al_2O_3$ ) así producidas han sido ensayadas a  $3.300^{\circ}F$   
( $1825^{\circ}C$ ) sin ningún cambio apreciable en el aspecto de las fi  
25 bras, mientras que se han usado fibras de óxido de zirconio  
de una temperatura de fusión teórica próxima a  $4900^{\circ}F$  ( $2704,4$   
 $^{\circ}C$ ) al nivel de  $3800$  a  $3900^{\circ}F$  ( $2093,3$  a  $2148,8^{\circ}C$ ). Las fibras  
son de formación cristalina con un diámetro máximo inferior  
a 20 micras y ordinariamente del orden de 1 a 7 micras. En -  
30 comparación con fibras cristalinas producidas por otros pro-



1 cedimientos, las presentes fibras no tienen ninguna limitación  
práctica en cuanto a longitud. La disponibilidad de materiales  
iniciales adecuados relativamente económicos, los requisitos  
de calor relativamente bajos del procedimiento y la adapta-  
5 bilidad para su empleo con equipo fibrilador comercial, se  
combinan proporcionando un método de bajo costo de producción  
de fibras refractarias a elevadas temperaturas.

Los siguientes ejemplos específicos ilustrarán adi-  
cionalmente la invención y deberán considerarse como ilustra-  
10 tivos de algunas de las muchas variaciones posibles en mate-  
riales, concentraciones y procedimientos que deberán conside-  
rarse incluidos en el ámbito de la invención.

EJEMPLO I - Fibras de  $Al_2O_3$

Se produjeron fibras de óxido aluminico de un diá-  
15 metro inferior a 1-10 micras y de longitudes de hasta 10 pul-  
gadas (25,4 cm) con el siguiente procedimiento: Se disolvie-  
ron 200 gramos de hidrato acetato aluminico básico de grado  
técnico en 200 ml de agua caliente triplemente destilada. La  
temperatura de la carga se mantuvo por debajo de 170°F (76,67  
20 °C) para evitar la precipitación del acetato y por consiguien-  
te la turbidez de la solución. Después de que hbo tenido lu-  
gar una completa solución, se añadieron lentamente 100 gramos  
de cloruro aluminico de grado técnico ( $Cl_3Al$ , 32° Baumé) a la  
solución de acetato. La adición del cloruro dotó a la solu-  
25 ción de un superior porcentaje de iones aluminio y por consi-  
guiente un superior contenido de sólido en la fibra. Un ele-  
vado contenido de sólidos es esencial para mantener la longi-  
tud de la fibra durante el subsiguiente procedimiento de sin-  
terización y proporcionar un producto terminado no proso. La  
30 solución de acetato puro contiene solo un 18% de  $Al_2O_3$  cuando

3<sup>-10</sup>09580 19



1 se encuentra con la adecuada consistencia para formar fibras.  
A la misma viscosidad, la solución de cloruro aluminico puro  
tiene un contenido de  $Al_2O_3$  del 18%, pero no es estable y no  
puede transformarse fácilmente en fibras. La mezcla del cloru  
5 ro con el acetato permite una adicional concentración para  
la misma viscosidad, proporcionando asi una solución estable  
con un contenido de  $Al_2O_3$  del 25% aproximadamente. Pueden añ  
dirse a la anterior mezcla unos 5 gramos de cloruro magnési-  
co. Este cloruro se convertirá en MgO y este óxido ayuda a re  
10 tener un pequeño tamaño de las cristalitas en la fibra. Se evi  
ta cuidadosamente la contaminación de la mezcla en solución.  
Si fuese necesario, la solución puede filtrarse para separar  
toda impureza sólida.

Luego se calentó suavemente la carga a temperaturas in  
15 feriores a 170°F (76,67°C) hasta que se alcanzó una viscosi-  
dad de 50 a 150 mises a temperatura ambiente. En esta etapa,  
la solución tenía el aspecto de un líquido amarillento claro.  
Luego se comprobó la viscosidad de la carga para deteminar  
si se encontraba al deseado nivel para el método de fibrila  
20 ción a emplear. Luego se introdujo la carga en una máquina de  
confite de algodón en la que fue hilada. Se produjo rápida-  
mente una gran cantidad de fibras muy finas. La formación de  
fibras se efectuó en un local en el que la humedad relativa  
era del 25% aproxmadamente y la temperatura era del orden de  
25 65 a 80°F (18,33 a 26,67°C). Las fibras recogidas se coloca-  
ron luego en una bandeja refractaria y se secaron durante va-  
rios minutos a 200°F (93,33°C) en un secador de laboratorio.  
En esta etapa, el contenido de sólidos de las fibras secadas  
había aumentado a algo mas del 55%.

30 La siguiente operación fue la calcinación de las fi-



1 fibras secadas. Se calentaron las fibras con bastante rapidez  
en una atmosfera oxidante y en reposo a unos 1000°F (537,78°C)  
a un ritmo de incremento de temperatura de 1000°F por hora  
(537,78°C). Este ritmo de calentamiento se aminoró a unos  
5 500°F (260°C) por hora con adicional calentamiento a una tem-  
peratura del orden de 1500 a 1600°F (815,56-871,11°C) y se  
mantuvo a esta temperatura durante 5 a 10 minutos. Las fibras  
tenían inicialmente un color negro o gris, pero al incremen-  
tarse el tiempo y/o temperatura de empapado, adquirieron un  
10 color blanco puro.

Las resultantes fibras de  $Al_2O_3$  se examinaron óptica-  
mente para la detección de imperfecciones, diametro de las  
fibras y densidad de las mismas. Tenían un aspecto vitreo  
claro con porosidad cero. Una inspección con rayos X indicó  
15 que los tamaños de las cristalitas eran tan pequeños que los  
rayos X no pudieron determinar su forma cristalina. Sin em-  
bargo, el calentamiento de las fibras a 2800°F (1537,78°C)  
incrementó el tamaño de las cristalitas y dio un espectro de  
rayos X de la alúmina alfa. Las fibras de óxido alúminico -  
20 asi formadas tienen una temperatura de fusión teórica de  
3723°F (2050,5°C). Resultaron ser utilizables a temperaturas  
de 3300°F (1825°C) sin ningún cambio apreciable en el aspec-  
to de las fibras.

EJEMPLO II - Fibras de  $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$

25 El procedimiento descrito se usó también satisfacto-  
riamente para producir fibras de  $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$  que tienen un pun-  
to de fusión superior a 3600°F (1982,22°C). Se mezclaron 25  
gramos de  $(PO_4)_3 Al_2$  y 75 gramos de  $(PO_4 H_2)_3 Al$  con un peso  
igual de agua destilada. Se ajustó el pH de la mezola con  
30 ácido fosfórico para dar un pH del orden de 2,5 a 2,7 para

3 0 9 5 8 0



1 facilitar el completamiento de la solución. Luego se coció la  
mezcla hasta obtenerse una solución completa, mientras se man  
tenía el agua al mismo volumen inicial. Una vez que la solu  
ción fue clara, se añadió  $\text{Cl}_3\text{Al}$  de grado comercial y de 32 a  
5 36° Baumé, equivaliendo a 5 gramos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenido. Esta  
cantidad de óxido representaba aproximadamente 40 gramos de  
solución de cloruro. Luego se calentó la mezcla a una tempera  
tura de 300 a 350°F (148,89 a 176,67°C) hasta obtenerse la -  
adecuada viscosidad. Se evitó la ebullición o mezclado mecáni  
10 co durante el periodo de calentamiento para evitar el atrapa  
miento de burbujas en la mezcla. La deseada viscosidad era -  
aproximadamente de 100 poises para esta combinación de sales  
a temperatura ambiente. Esta viscosidad dió al líquido el as  
pecto de un jarabe de maiz claro. Tenía un contenido de sól  
15 dos del 45% aproximadamente.

Luego se fibriló la mezcla mediante la operación  
de hilado descrita. La humedad relativa se mantuvo por debajo  
del 40% para evitar absorción del aire. Durante el secado -  
con exposición solo a aire de baja humedad, se calculó que el  
20 contenido de sólidos de las fibras se aproximaba al 65%.

Después de su formación, las fibras fueron trans  
feridas a un horno eléctrico y calentadas a 1000°F (537,78°C)  
en una hora. Luego se mantuvieron a esta temperatura durante  
15 minutos. Las resultantes fibras poseen un contenido en alu  
25 mina del 60% aproximadamente en peso, siendo la mayor parte  
de esta alúmina en forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  ó  $\text{AlPO}_4$ . Bajo el mi  
croscopio, las fibras ofrecían un aspecto vítreo sólido con  
un diámetro ordinariamente inferior a 5 micras. Los materia  
les empleados tienen una temperatura de fusión de 3600°F -  
30 (1982,22°C) y las fibras resultaron ser utilizables a una



1 temperatura de 3300°F (1825°C).

EJEMPLO III - Fibras de  $ZrO_2$  estabilizadas

5 Se cernió primeramente una solución de acetato de zirconio de grado comercial que contenía un 22% de  $ZrO_2$  equivalente, a través de una criba de acero inoxidable de 400 ma-  
10 llas para separar las impurezas insolubles. El líquido era de color ambar claro y se mezcló luego con un tercio de su peso de exahidrato oxicloloruro de zirconio. Una carga típica era de 300 gramos de solución de acetato y 100 gramos de oxicloloruro. A esta mezcla puede añadirse acetato cálcico, acetato magnésico o cloruro magnésico hidrato como fuente de un óxido capaz de estabilizar la zirconia. A tal fin, se añadi-  
15 rion 20 gramos de acetato de magnesio para dar una fibra de  $ZrO_2$  estabilizada con MgO. (Pueden introducirse otros aditivos tales como sílice coloidal para formar otros compuestos con  $ZrO_2$  o bien pueden eliminarse por completo los aditivos para dar una fibra de  $ZrO_2$  que se denomina inestabilizada). La mezcla se calentó suavemente a temperaturas que hiciesen entrar primero a las sales en solución y separar luego el ex-  
20 ceso de agua en la carga. Se mantuvo durante 28 horas una temperatura de unos 220°F (104,44°C) a presión atmosférica, que resultó adecuado para transformar la solución en una masa fibrilable viscosa. El contenido sólido de la mezcla se calculó ligeramente por encima del 38% en forma no fibrilada, pero después de la fibrilación el contenido de sólidos  
25 incrementó a mas del 60%. Las dos sales de zirconio realizan diferentes funciones. El acetato, por ejemplo, tiende a dar a la mezcla capacidad de fibrilación, mientras que el oxicloloruro ayuda a reducir toda dificultad de separación del  
30 agua necesaria para obtener la adecuada viscosidad. El uso



1 de acetato solo, tendría por resultado una solución de la que  
sería muy difícil separar agua sin sobrecalentar el material  
próximo a las paredes de la cámara de calentamiento. La adición  
del oxiclорuro reduce la viscosidad de la mezcla, permiti  
5 tiendo así que tenga lugar una evaporación con mayor rapidez  
y proporcionando una solución con un superior contenido de  
sólidos. Luego se fibriló la solución mediante una corriente  
de aire a elevada velocidad. Las fibras recogidas fueron trans  
feridas inmediatamente a un horno eléctrico y calentadas a  
10 1200°F (648,89°C) para transformar las fibras vítreas en  $ZrO_2$   
puro conteniendo aproximadamente un 7,5% de MgO como estabi  
lizador. Se calculó que tales fibras podían resistir unas tem  
peraturas de uso muy superiores a 4000°F (2204,4°C) sin fun  
dirse.

15 Los siguientes ejemplos de preparaciones de soluciones  
adecuadas para formar fibras cristalinas de acuerdo con el  
procedimiento de la invención, se exponen para permitir una  
mejor comprensión de la invención.

EJEMPLO 4 - Fibras de  $Al_2O_3$

20 A una solución de  $Cl_3Al$  de grado técnico y de 32° Bau  
mé se añaden de 20 a 40 partes de metal aluminio puro junto  
con 200 partes de agua. Puede emplearse hilo de aluminio de de  
secho que tenga una pureza del 99,8%. La mezcla se calienta  
a 170-210°F (76,67-98,89°C) durante dos a cuatro horas para  
25 disolver la mayor parte del aluminio. Esta temperatura no es  
crítica, pero es la mejor para acelerar la reacción. La resul  
tante solución se cierne luego a través de un lienzo de acero  
inoxidable de -325 mallas y se concentra luego a una densi  
dad de 1,5 a 1,7 gramos por  $cm^3$  evaporando el exceso de agua.  
30 La solución se encuentra entonces lista para su fibrilación.



1 Esta solución, que es extremadamente estable y de la claridad del agua, no muestra signos de precipitación de sólidos después de varios meses de reposo.

EJEMPLO 5 - Fibras de  $Al_2O_3$

5 Pueden efectuarse variaciones del ejemplo 4 empezando con 250 partes de ácido clorhídrico y de 40 a 80 partes de metal alumínico. La reacción es mas vigorosa que en el ejemplo 4, pero no peligrosa si se tiene el cuidado debido. Se concentra la solución como se describe en el ejemplo 4 para obtener una densidad en la misma de 1,5 a 1,7 gramos por  $cm^3$ . De esta manera puede obtenerse una viscosidad de 100 a 600 poises. La resultante solución puede modificarse mas añadiendo de 5 a 10 300 partes en peso de acetato alumínico básico, el acetato se disuelve primeramente en agua para ayudar a mezclar con soluciones previamente preparadas. La adición del acetato tiende a producir fibras mas finas.

EJEMPLO 6 - Fibras de  $MgAl_2O_4$

A la solución descrita en cualquiera de los ejemplos 4 ó 5, puede añadirse suficiente  $Cl_2Mg \cdot 6H_2O$  para formar una solución que pueda descomponerse en fibras de  $MgAl_2O_4$  (espina 20 la alumínico-magnésica). Para ser mas específico, con 100 partes de solución de  $Cl_3Al$  de 32º Baumé, se combinan 200 partes de agua, 20 partes de metal alumínico y 100 partes de  $Cl_2Mg \cdot 6H_2O$  de grado técnico en un recipiente de vidrio. Se calienta la mezcla a 170-210ºF (76,67 a 98,89ºC) durante dos a 4 horas se cierne y se concentra luego a 1,5 gramos por centímetro 25 cúbico aproximadamente, por evaporación. La solución, que es de la claridad del agua, puede fibrilarse después de enfriarse. De nuevo, la adición de algún acetato alumínico (básico) mejorará la capacidad de fibrilación de la mezcla, pero no 30

309584 FFF



1 es esencial.

EJEMPLO 7 - Fibras de  $ZrO_2$  sin estabilizar

5 A 300 partes de solución de acetato de zirconio de grado comercial, que contienen un 22% en peso de  $ZrO_2$ , se añaden de 0 a 110 partes de  $Cl_2OZr.8H_2O$  de grado comercial y se concentra a una solución viscosa por evaporación. El calentamiento se mantiene a temperaturas inferiores a  $210^{\circ}F$  ( $98,89^{\circ}C$ ) para evitar la ebullición de la solución y una excesiva pérdida del radical acetato o cloruro. Una vez que se obtiene una viscosidad de 100 poises á 1,65 gramos por  $cm^3$ , la solución se considera lista para la fibrilización. Esta solución es la mezcla básica para producir fibras de  $ZrO_2$ . Sin embargo, cuando se convierten las fibras a  $ZrO_2$  mediante calentamiento, no son de  $ZrO_2$  estabilizado.

15 EJEMPLO 8 - Fibras de  $ZrO_2$  estabilizadas.

20 A 300 partes de  $Cl_2OZr.8H_2O$ , se añaden 300 partes de agua y 5 partes de metal magnésico. La reacción es espontánea y el magnesio se disuelve por la sal de zirconio. La resultante solución clara se concentra luego por evaporación hasta obtenerse una viscosidad de 50 a 150 poises (densidad de 1,65 gramos por  $cm^3$  aproximadamente). Las fibras producidas por la solución contendrán aproximadamente un 7% de  $MgO$ , que es teóricamente suficiente para favorecer la estabilización de la fibra de  $ZrO_2$  calcinada.

25 El oxiclорuro de zirconio por si mismo no formará una solución fibrilable y estable a temperatura ambiente. Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de iones magnesio transforma la solución en una condición en la que tiene una estabilidad y capacidad de fibrilización de aceptables a buenas. Asimismo, el metal magnesio se transforma en  $MgO$  al

30



309580

1 calcinarse y tiende a estabilizar los cristales de  $ZrO$  en forma cúbica.

EJEMPLO 9 - Fibras de  $ZrO_2$  estabilizadas

5 A 300 partes de  $Cl_2OZr.8H_2O$  y 300 partes de agua destilada, se añaden de 2 a 6 gramos de  $CaO$  ó  $MgO$ . (Es preferible el  $CaO$  puesto que este óxido es un mejor estabilizador para el cristal de  $ZrO_2$  que el  $MgO$ ). Se calienta la mezcla hasta que el óxido de  $CaO$  se disuelve por completo y la solución es clara. Luego se añaden de 30 a 100 partes de solución de acetato de zirconio y se concentra aproximadamente a 1,75  
10 gramos por  $cm^3$ .) Esta solución es también única en el sentido de que el pequeño porcentaje del óxido básico, tal como  $CaO$ , no solo estabiliza el cristal de  $ZrO_2$  en la forma cúbica, sino que además permite usar porcentajes muy pequeños del acetato para mantener la pureza y reducir el costo de la resultante fibra. Debe mencionarse también que pueden emplearse  
15  $(HO)_2Ca$  ó  $(HO)_2Mg$  en lugar del  $CaO$  ó  $MgO$ , si se desea.

EJEMPLO 10 - Fibras de  $ThO_2$

20 A 100 partes de  $Cl_2Th.4H_2O$ , se añaden 200 partes de agua destilada y de 2 a 15 partes de  $(HO)_4Th$ . Se calienta la carga justamente por debajo de su temperatura de ebullición para favorecer la reacción de los dos compuestos de torio. Cuando se completa la reacción, la solución resulta clara y un adicional calentamiento se requiere para hacer viscosa la  
25 solución.

EJEMPLO 11 - Fibras de  $ThO_2$

30 A 100 gramos de  $Cl_2Th.4H_2O$  y 200 gramos de agua destilada, se añaden de 2 a 6 gramos de metal magnésico. Tiene lugar una reacción entre la sal y el metal y una vez completada la reacción, se obtiene una solución viscosa fibrilable.

309586



1 Los pequeños porcentajes de MgO presentes en la fibra no afectarán probablemente al límite de empleo de la fibra de  $\text{ThO}_2$  sustancialmente. Yo creo que este sistema de formación de una solución viscosa estable de sales de torio puede dilatarse -  
5 enormemente. El  $\text{Cl}_4\text{Th}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  no puede transformarse por si mismo en una mezcla viscosa a temperaturas ambientes. En lugar del metal magnésico podrían emplearse  $\text{MgO}$ ,  $(\text{HO})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{HO})_4\text{U}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $(\text{HO})_2\text{Ca}$  u otros compuestos alcalinos.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de fibras cristalinas a elevadas temperaturas que comprende la concentración de una solución de una o mas sales metálicas solubles seleccionadas  
15 del grupo de sulfatos, cloruros, fosfatos, acetatos y nitratos de aluminio, berilo, cromo, magnesio, torio, uranio y zirconio, y mezclas de ellos, a una viscosidad fibrilable del orden de 1 a 1000 poises, la fibrilación de la solución viscosa por un método seleccionado del grupo de procedimientos  
20 de insuflado, hilado y estirado, el secado de las fibras así formadas, y el calentamiento de las fibras secadas a una temperatura del orden de 800 a 2500°F (426,67 a 1371,11°C) hasta que se elimine el disolvente, se descomponga el residuo salino en uno o más óxidos metálicos y aumente sustancialmente -  
25 la densidad de las fibras calcinadas.

2. Método según la reivindicación 1, en el que se fibrilla una corriente móvil de la solución viscosa en fibras que tienen un diámetro medio de 1/2 a 20 micras.

3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las fibras secadas son sinterizadas a una temperatura del  
30

3 095 80



1 orden de 1000 a 1400°F (537,78 a 760°C).

4. Método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que se fibrila una corriente móvil de la solución viscosa en un espacio que tiene una humedad relativa inferior al 60%.

5 5. Método según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que las fibras secadas son calentadas en una atmósfera oxidante a una temperatura del orden de 1000 a 1800°F (537,78 a 982,22°C).

10. 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "ME TODO DE PRODUCCION DE FIBRAS CRISTALINAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

15 Madrid, 19 de febrero de 1.965

ALFONSO UNGRIA  
p.p.

20

25

30