

REPÚBLICA DE CHILE  
SECRETARÍA DE FOMENTO INDUSTRIAL

La A 12.189-80.

SECRETARÍA DE FOMENTO INDUSTRIAL
CLASIFICACIÓN
Clase DOL
Subclase F

378546

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de hilos  
inorgánicos.



*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AG, entidad  
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,  
Alemania.

\*\*\*\*\*

La invención se refiere a un procedimiento  
para la obtención de fibras inorgánicas.

Para la obtención de fibras inorgánicas  
se conocen una serie de procedimientos; uno de los  
antiguos es la obtención de hilos de cristal mediante

POOR  
QUALITY

378546<sup>9</sup> JUN 1970

hilado de una fusión de cristal. Las temperaturas a emplear aquí ponen severas exigencias a los aparatos. Por esta razón se tenía la tendencia a efectuar el proceso de hilado desde una solución acuosa según los métodos convencionales en la industria de las fibras sintéticas.

5.

Condición previa para el proceso de hilado desde un sistema acuoso es la hilabilidad de la solución en cuestión. Esto se evidencia si al introducir y sacar una barra de cristal en una solución de éstas el líquido es arrastrado en forma de un hilo más o menos largo y no gotea como normalmente es el caso. Por la literatura es sabido que se puede presentar hilabilidad en soluciones si ésta contiene partículas coloides liófilas alargadas con libre posibilidad de giro y movilidad entre las cuales existen esfuerzos de efecto alterno (Kolloid-Zeitschrift 129 [1952] pág. 25-39). Este fenómeno no se puede explicar sólo por la viscosidad. Así por ejemplo, sol de ácido silícico viscoso no es hilable, ya que contiene partículas coloides esféricas. La glicerina con una viscosidad de  $\eta_{rel} = 3,7$  no es hilable, por el contrario lo es la clara de huevo que tiene la misma viscosidad (Kolloid-Zeitschrift 61 [1932] pág. 250 - 256). Un sol de  $V_2O_5$  no es hilable a pesar de contener partículas coloides alargadas en forma de barritas, ya que estas barritas son muy rígidas (Kolloid-Zeitschrift 129 [1952] pág. 25 - 29). La mayoría de los soles inorgánicos no son hilables ya que no están dadas las mencionadas condiciones previas. La hilabilidad representa por lo tanto un estado muy especial de las soluciones coloides que se ha de lograr mediante el ajuste de factores especiales

10.

15.

20.

25.

30.

378546



antes de poder realizar un proceso de hilado.

5. En la patente US 2.969.272 se describe la obtención de materiales silicatados mediante un proceso de hilado en solución acuosa. La hilabilidad se logra debido a que mezclas de sol de ácido silícico y silicato alcalino se polimerizan por adición de sustancias de efecto polimerizador, tales como, por ejemplo,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ó  $ZnO$  a temperatura más elevada por extracción de agua a fibrilos de silicato polímeros con un peso molecular superior a 5000, con lo cual se forma un sol hilable.

10. En la publicación de solicitud de patente alemana 1.249.832 se describe un procedimiento para la obtención de hilos inorgánicos en el que soluciones de sal metálica de un ácido carboxílico alifático se mezclan con un exceso de este ácido, se concentra y mediante un tratamiento térmico en la atmósfera de este ácido carboxílico se polimerizan a una solución viscosa, hilable, formándose polímeros en forma de cadena con 1000 a 10000 moléculas por cadena. La atmósfera del ácido carboxílico y el exceso en ácido son necesarios para evitar la separación de una segunda fase insoluble. Los excesos en ácido a emplear en proporción con el óxido empleado asciende, según el óxido, entre 2:1 y 8:1.

15. En la patente US-3.322.865 se describe un procedimiento en el que soluciones de sal metálica inorgánicas, acuosas, se concentran hasta una viscosidad de 1 a 1000 poises, pudiendo el contenido en materia sólida ascender hasta un 50 %, que entonces se hila y se recuecen al óxido. Como sales se mencionan los sulfatos, los cloruros, los cloruros de óxidos, los fosfatos y nitratos del
- 20.
- 25.
- 30.

378546



Al, Be, Cr, Mg, Th, U y Zr.

- En relación con ésto se hace también mención al procedimiento descrito en la patente británica 1.030.232 en el que soluciones de sal de Zr, tales como acetatos, lactatos ó cloruros de óxidos por concentración a un 40 a 48 % de óxido se transforman en un sol hilable. Para obtener buenas fibras se han de hilar los soles inmediatamente. Las soluciones de las sales solo se pueden concentrar normalmente hasta que se ha alcanzado el producto de solubilidad. Si bién es posible una ulterior concentración se forman sin embargo entonces soluciones inestables sobresaturadas. Así contiene una solución saturada a 20° de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  35,6 g de  $MgSO_4$  en 100 g de  $H_2O$  (solución al 8,8 % de MgO) y una solución de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  36,3 g de  $Al_2(SO_4)_3$  = al 7,94 % en  $Al_2O_3$ . De los trozos de literatura antes mencionados se desprende sin embargo que para lograr la viscosidad necesaria se deben ajustar concentraciones de un 25 a 38 % de óxido. Esto se puede lograr, como es sabido, partiendo de sales hidrolizables, tales como, por ejemplo, acetatos ó cloruros, que al concentrar se transforman en un sol ó a los cuales se agregan sustancias de reacción alcalina, tales como hidróxidos de metal ú óxidos de metal ( $CaO$  ó  $MgO$ ) ó bien directamente metales ( $Al$  ó  $Mg$ ). Se emplean por lo tanto aquellos procedimientos que son usuales para la obtención de soles inorgánicos, que después de un ulterior tratamiento en casos especiales muestran la propiedad necesaria de la hilabilidad para un proceso de hilado. De las soluciones de sal acuosas puras no se podían obtener hasta ahora sin las medidas especiales las mencionadas soluciones hilables.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Para preparar soluciones inorgánicas hilables se necesitan según la clase de la solución medidas especiales, parcialmente bastantes costosas, tales como procesos de policondensación ó polimerización, a temperatura más elevada, en parte en una atmósfera protectora.

5.

El cometido de la presente invención es simplificar la obtención de fibras inorgánicas de soluciones hilables, en su mayor parte ó puramente inorgánicas, partiéndose de soluciones que se pueden obtener de materia-

10.

les fácilmente accesibles, usuales en el mercado, a temperatura ambiente sin grandes medidas incómodas y que también sean de larga duración sin atmósfera ó exceso de ácido carboxílico, sin que por ello precipiten componentes insolubles. La solución se debe caracterizar por su buena hilabilidad. Los hilos hilados deberán resistir un

15.

fuerte estirado en la cuba y ser transformables por recocido en hilos inorgánicos.

20.

El objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de fibras inorgánicas en el que de una solución hilable se estiran hilos y a continuación se estabilizan mediante un tratamiento térmico ulterior, caracterizado porque primeramente se prepara una

25.

solución de un compuesto metálico  $AX_4$  ( $A = Si, Ge, Ti, Sn, V, U, Th, Zr, Hf$ ;  $X =$  haluro, acetato, nitrato, sulfato, hidróxido, alcóxido), la solución se mezcla a continuación con 0,05 a 1 mol de un compuesto del tipo  $B_mY$  ( $B = H, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Be,$  tierras raras,  $Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sb, Bi$ ;  $Y =$  resto de ácido;  $m =$  valencia del resto

30.

de ácido) graduándose la concentración de la mezcla obtenida de manera que la concentración en A, calculado como

16-10-77  
- 6 378546



JUN 1970

óxido, ascienda de 20 a 61 % en peso, la mezcla se hilta a temperaturas de 15 a 70°C y la fibra obtenida se estabiliza a continuación mediante tratamiento térmico.

5. Como compuestos del tipo  $AX_4$  se emplean preferentemente los haluros de los metales mencionados, con resultado especialmente bueno sus cloruros.

10. El resto de ácido en el compuesto del tipo  $R_mY$ , que para producir la hilabilidad se agrega en una concentración de 0,05 a 1 mol, preferentemente de 0,15 a 0,5 mol, por mol de metal A, puede ser de naturaleza inorgánica u orgánica. Al emplear los ácidos libres ( $B = H$ ) se emplear por mol de metal A preferentemente 0,05 a 0,5 moles de ácido. Se pueden emplear tanto ácidos mono- como polibásicos. Como ácidos inorgánicos son adecuados, especialmente, el ácido sulfúrico, el ácido fosforoso y el ácido amidosulfónico. Como ácidos orgánicos son adecuados los ácidos carboxílicos, los ácidos carboxílicos sustituidos, los ácido policarboxílicos, los ácidos oxi- y cetocarboxílicos, los ácidos sulfónicos, los aminoácidos y los ácidos aminosulfónicos. Los ácidos orgánicos deberán ser solubles en ácido clorhídrico concentrado y poseer un valor pH inferior a 3,4. Con buen resultado se pueden emplear los siguientes ácidos orgánicos: ácido bencenosulfónico, ácido o-fenolsulfónico, ácido ligninsulfónico, ácido sulfosalicílico, ácido taurínico, glicocol, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartrico, ácido maloico, ácido oxálico, ácido pirúvico, ácido láctico y ácido cloracético.

25. No es necesario emplear los ácidos puros. Frecuentemente es mas ventajoso emplear sus sales, especialmente aquellas que dejan un residuo resistente al re
- 30.



- cocido. De esta manera se pueden lograr las más distintas composiciones de hilo. Así se puede por ejemplo, para la obtención de un hilo que además del dióxido  $AO_2$ , que se forma de la solución  $AX_4$ , haya de contener  $Al_2O_3$ , partir de una solución de  $AX_4$ , tal como, por ejemplo,  $TiCl_4$  en agua, a la que entonces se le agrega sulfosalicilato de aluminio. De la solución hilable formada se forma entonces, después del hilado y recocido, un hilo que se compone de  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ . Si se ha de formar un hilo de la composición  $CaTiO_3$ , entonces se le agrega a la solución acuosa de  $TiCl_4$ , por ejemplo, tartrato de Ca en proporción molar 1:1 y de esta manera se obtiene un hilo que además de  $TiO_2$  contiene CaO.

- A las soluciones de hilado se les pueden agregar ulteriores componentes sin que por ello se inflencie esencialmente la hilabilidad. Como tales aditivos entran en consideración, por ejemplo, los soles inorgánicos. A una solución de  $TiCl_4$  en agua, que se hizo hilable por adición de tartrato de Ca, se le puede agregar por ejemplo, sol de  $SiO_2$  con lo cual resultan posibles composiciones de hilos tales como por ejemplo de  $(CaO)_x \cdot (TiO_2)_y \cdot (SiO_2)_z$ .

- En detalle se parte para la obtención de las soluciones hilables, por ejemplo, de los cloruros metálicos, mezclando éstos con una cantidad de disolvente necesaria para la disolución, generalmente agua, ó bien agregando los cloruros metálicos al disolvente, con lo que se presenta parcialmente solvólisis y se forman soluciones ó soles viscosos, claros, transparentes. En este estado pueden verse las soluciones desde luego una alta viscosidad, pero

378546

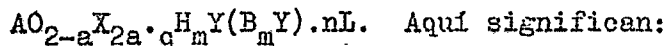


5. no hilabilidad. Una variación drástica de la hilabilidad se presenta, sin embargo, si se agregan 0,05 a 1 mol (por mol de metal) de un ácido adecuado. Así produce, por ejemplo, la adición de 0,15 moles de  $H_2SO_4$  a una solución viscosa de  $TiCl_4$  que al sumergir una barra de cristal se pueda extraer un hilo de varios metros de longitud hasta un diámetro de pocos  $\mu m$ .

10. Bajo soluciones en el sentido de la presente invención no solo se entienden las verdaderas soluciones de los compuestos  $AX_4$  ó bien de sus mezclas con compuestos del tipo  $B_mY$ , sino también las mezclas que se encuentran en estado de sol. En cada caso se trata sin embargo de fases líquidas homogéneas a temperatura ambiente.

15. Como disolvente se emplea preferentemente agua; sin embargo, también son adecuados otros disolventes, tales como, por ejemplo, alcoholes ó bien también mezclas de distintos disolventes. Preferentemente estará el disolvente presente en una cantidad de 4 a 10 moles por mol de compuesto metálico  $AX_4$ .

20. Las partículas que se presentan en las soluciones de hilado representan productos de solvólisis y se pueden describir mediante la fórmula general:



A = Si, Ge, Ti, Sn, V, U, Th, Zr, Hf

25. X = haluro, acetato, nitrato, sulfato, hidróxido, alcóxido

L = moléculas de disolvente ( $H_2O$ , alcoholes, etc.)

$H_m Y$  = ácidos adicionados ó bien sus sales  $B_m Y$

a = 0,25 a 1,5

q = 0,05 a 1

30. n = número variable de moléculas de disolvente (L) con un valor de 1 como mínimo.

378546



$m$  = valencia del resto de ácido

- Estas partículas son polímeras y responsables de que se presente la hilabilidad. No se han de obtener por procedimientos de polimerización sino que se forman ya mediante una simple mezcla de los componentes  $AX_4$ ,  $H_2O$  y  $H_mY$  ó bien  $B_mY$ . De esta manera se simplifica extraordinariamente la preparación de las soluciones hilables. Mientras "q" está fijado por la cantidad de ácido ó de sal agregada puede variar "a" entre 0,25 y 1,5. El valor depende de la concentración de la solución de hilado, de la clase del ácido adicionado y de la cantidad y del átomo de metal A.
- 5.
- 10.

- Así se obtiene, por ejemplo, al gotear  $TiCl_4$  en agua y adición de 0,15 moles de  $H_2SO_4$  una solución hilable que con un contenido en  $TiO_2$  entre un 38 y 42 % posee una buena hilabilidad y en la que la proporción entre Ti y Cl es de 1:0,77 y por lo tanto "a" = 0,385. Si en lugar de  $H_2SO_4$  se emplean 0,15 moles de ácido sulfosalicílico asciende la proporción entre Ti y Cl en una concentración de 38,1 % de  $TiO_2$  en la solución de hilado a 1:109 y por lo tanto "a" a 0,505. Con otros metales se presenta la hilabilidad bajo otras concentraciones de óxido; aquí se encuentran también otros valores para "a". En la solución de hilado, que se obtiene de  $UCl_4$ , agua y 0,3 moles de  $H_2SO_4$  y que en la zona de muy buena hilabilidad contiene una concentración de un 58,5 % de  $UO_2$ , se encuentra una proporción U:Cl de 1:2,77 (a = 1,38), en la solución de hilado de  $ThCl_4$ , agua y 0,3 moles de  $H_2SO_4$  una proporción Th:Cl de 1:2,93 (a = 1,47) con un contenido en óxido de un 51,7 % de  $ThO_2$ .
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Al reaccionar otros compuestos de partida, tales como, por ejemplo,  $Ti(n) (OC H )$  con 1 mol de  $H_2O$  y 0,5 moles de  $H_2SO_4$  se obtienen condiciones similares. La solución de hilado, de la que se separó por destilación el butanol en exceso formado por hidrólisis, contiene un 23,4 % de  $TiO_2$  con una

5      proporción  $Ti:C_4H_9OH$  de 1:3,12 ( $a = 1,56$ ).

Al emplear hidróxidos como producto de partida es suficiente simplemente la adición del ácido correspondiente ó de la sal metálica correspondiente que contiene el ácido como anión. El gel de hidroxilo gelatinoso, lechosamente turbio de  $Ti(OH)_4$ , por ejemplo, que no contienen propiedades hilables, se transforma después de agregar  $TiOSO_4$  y cualquier ácido de efecto disolvente en algunas horas a temperatura ambiente en un jarabe hilable, claro y pegajoso.

10.      15.

No es necesario emplear los hidróxidos como tales, ventajosamente se pueden obtener también por hidrólisis de sales hidrolizables, tales como nitratos, sulfatos, oxiclорuros y otros, hidrolizando las soluciones acuosas de estas sales bajo calor y separando el ácido por aspiración hasta que la solución solidifique al gel de hidróxido. No es necesario en forma alguna que los metales se presenten ya en el estado tetravalente deseado, éste se puede formar también por una reacción "redox" durante la preparación,

20.      25.

de manera que también se pueden emplear por ejemplo compuestos de valencia superior, tales como  $V_2O_5$  que se reduce disolviendo en  $HCl$  y alcohol.

La adición de los ácidos ó de sus sales se puede realizar en una concentración de 0,05 a 1 mol por mol de  $AX_4$ . Son aquí especialmente ventajosas pequeñas cantidades

30.



- de ácido, tales como 0,15 a 0,5 moles, ya que así se logran las máximas concentraciones de óxido en la solución hilable. Estos hilos tienen buenas propiedades de secado y forma una estructura densa. Las soluciones de hilado con contenidos mayores de ácido no se pueden concentrar en forma tan alta, los hilos son frecuentemente higroscópicos y tienen la tendencia hacia una estructura porosa. También las mezclas de ácidos ó sus mezclas de sales se pueden emplear en las concentraciones indicadas para lograr la hilabilidad.
- 5.
10. La obtención de las soluciones de hilado se puede realizar agregando a la solución diluida del producto de partida la cantidad de ácido correspondiente y extrayendo a temperaturas de 15 a 60°C el disolvente hasta que se haya alcanzado una hilabilidad suficiente. Se dá preferencia a las temperaturas de 20 a 40°C. Pero también se puede seleccionar la concentración de la sustancia de partida de manera que después de agregar el ácido ya esté presente la solución hilable terminada. También es posible gotear el compuesto  $AX_4$ , por ejemplo,  $TiCl_4$  a una solución del ácido en agua hasta que se haya alcanzado la concentración bajo la cual la solución tiene propiedades hilables, ó agregar el ácido, tal como, por ejemplo,  $H_2SO_4$ , primeramente al  $TiCl_4$  é hidrolizar esta solución con la cantidad de agua necesaria. Demuestra ésto la facilidad con la que se forman los productos de hidrólisis hilables descritos.
- 15.
- 20.
25. Siempre que en los ácidos adicionados se trate de compuestos volátiles suministra este procedimiento hilos de óxido, ó hilos que se componen de mezclas de óxidos en el caso de emplear simultáneamente dos ó más compuestos metálicos. Aquí se pueden componer los hilos formados también
- 30.

12 -  
378546



- de cristales mixtos, tales como, por ejemplo,  $TiO_2(SnO_2)$  ó se pueden presentar los óxidos uno al lado del otro. De esta manera se pueden preparar hilos con propiedades especiales. Si el ácido adicionado no es volátil ó bien se transforma en uno de éstos, tal y como es por ejemplo el caso al agregar  $H_3PO_3$ , que durante el tratamiento térmico se transforma en  $H_3PO_4$ , se forman hilos de fosfato que asimismo pueden contener uno ó varios metales según se haya partido de uno ó de varios compuestos de metal. También aquí se pueden variar las propiedades de los hilos mediante la elaboración de solución de hilado mixtas.
- 5.
- 10.

- Al hilar las soluciones hilables obtenidas de esta manera, lo que se puede realizar a temperatura ambiente ó temperatura ligeramente más elevada, en forma convencional, pasan los hilos en forma continua a través de una cuba ó tunel de hilado que en su parte inferior puede tener una temperatura hasta  $300^\circ C$  donde son torcidos hasta un diámetro de pocos  $\mu m$  (normalmente de 2 a  $10 \mu m$ ) pudiéndose enrollar a continuación. La flexibilidad y la resistencia, que los hilos claros como el cristal ya tienen en este momento, permiten su tejido ó la fabricación de fieltros ó esteras de fibras ó vellones. En este estado se pueden almacenar durante un tiempo arbitrariamente largo. También está dada la posibilidad de hilar los hilos en un baño de precipitación adecuado y tratar estos térmicamente una vez efectuada la coagulación. Asimismo es posible un hilado en una máquina hiladora centrífuga. Aquí son impulsados los hilos hacia la periferia del aparato hilador en rotación, pasan a través de una zona de secado, siendo entonces recogidos. Este método es adecuado, por ejemplo, para la obten
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



10-10-97-14 -

378546



JUN. 1970

tienen adicionalmente otro óxido, tales como, por ejemplo, de  $TiO_2/SiO_2$ ,  $TiO_2/CaO$ ,  $TiO_2/MgO$ ,  $TiO_2/Al_2O_3$ , así como hilos que se componen de más de dos óxidos, tales como, por ejemplo  $TiO_2/CaO/SiO_2$ . La composición no está aquí limitada a los óxidos mencionados. Si en lugar de los ácidos mencionados se agregan sus sales de Fe, Ni ó Co ó también de Zn, La ó Cerio se obtienen hilos que contienen estos óxi-

5. dos adicionalmente. Si se emplean mezclas de sales de ácidos que producen la hilabilidad de las soluciones descritas entonces se pueden obtener hilos que además del óxido  $AO_2$ , que se forma de la solución  $AX_4$ , contienen un gran número de óxidos de otros metales.
- 10.

Se indican a continuación solo algunos ejemplos que muestran la multiplicidad del procedimiento.

15. EJEMPLO 1

Hilos de  $TiO_2$

- 192,7 g de  $TiCl_4$  se gotearon bajo agitación en una mezcla de 115,6 g de agua y 15,6 g de ácido sulfúrico al 95 % ( $Ti:H_2SO_4 = 1 : 0,15$ ). Bajo fuerte desarrollo inicial de HCl se formó un líquido hilable pegajoso que contiene un 40 % de  $TiO_2$  y que, después de evacuar las burbujas de gas, se hiló a través de una tobera de hilado a temperatura ambiente. La cuba de hilado tenía al principio una temperatura de 60 a 100° y al final hasta 200°C. Se alimentó con aire precalentado que fluía en dirección del hilado. Después de abandonar la cuba de hilado estaban los hilos claros como el cristal, eran flexibles y sólidos. Se pasaron entonces a través de una zona de alta temperatura que a la entrada tenía una temperatura de 400° y a la salida de 1100°C. Después del proceso de recocido tenían
- 20.
- 25.
- 30.



JUN. 1970

los hilos un diámetro de 1 a 2  $\mu$ m, eran sólidos y flexibles y se enrollaron sobre un tambor. Eran densos y se componían de  $TiO_2$  policristalino en la forma de rutilo.

EJEMPLO 2

5. Hilos de  $TiO_2$

A 85 g de tetrabutolato de titanio  $Ti(OC_4H_9)_4$  se gotearon bajo enfriamiento 16,75 g de un ácido sulfúrico al 73,1 %, lo que correspondía a una proporción molar  $Ti : H_2O : H_2SO_4$  de 1:1:0,5. La solución se volvía cada vez más viscosa. Finalmente se separaron por destilación 16,3 g del butano formado por hidrólisis a 20°C bajo una presión de 2 mm Hg con lo que quedó una solución hilable, marrón, con un contenido en  $TiO_2$  de un 23,4 %. El ulterior tratamiento se efectuó como indicado en el ejemplo 1.

15. EJEMPLO 3

Hilos de  $TiO_2$

Hilos de  $TiO_2$  se pudieron hilar de una solución preparada como sigue: 1 mol de lodo de  $Ti(OH)_4$  recién precipitado se mezcló con 64 g = 0,4 moles de  $TiOSO_4$  y se agregó HCl hasta que la suspensión se aclaró bajo calor. La solución se puso en una concentración de un 36 % de  $TiO_2$ , donde mostraba una buena hilabilidad.

EJEMPLO 4

Hilos de  $TiO_2$

25. 1 mol = 189,7 g de  $TiCl_4$  se gotearon en 200 g de etanol. A continuación se agregaron 29,4 g de  $H_2SO_4$  (al 100 %) (0,3 moles) y el etanol en exceso se extrajo en vacío hasta que la solución contenía un 26,5 % de  $TiO_2$ . La solución mostraba una destacada hilabilidad y se hiló en la forma descrita en el ejemplo 1 y se transformó en hilos de rutilo.

30.

10-10-1970 - 16 -  
378546



EJEMPLO 5

Hilos del  $TiO_2$  fosfatosos

5. 189,7 g de  $TiCl_4$  (1 mol) se gotearon bajo enfriamiento con hielo en 190 g de agua, con lo que se formó una solución de  $TiCl_4$  conteniendo un 24 % de  $TiO_2$ . En esta solución se disolvieron 41 g de  $H_3PO_3$  (0,5 mol) y en vacío se extrajo el agua en exceso con lo que se formó una solución con un 24,7 % de  $TiO_2$  que se hiló en un recipiente hilador en rotación, los hilos se calentaron al aire a 1000°C y de esta manera se transformaron en hilos de  $TiO_2$  fosfatosos.
- 10.

EJEMPLO 6

Hilos de  $VO_2$

15. 90,95 g de  $V_2O_5$  se disolvieron en HCl concentrado y después de agregar 200 cc de etanol se calentó hasta hervir con lo que se formó una solución de  $VCl_4$  azul intenso. A esta solución se agregaron 253,1 g de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  (1 mol) y después de disolver se extrajo en vacío el disolvente en exceso hasta que se hubo formado una solución hilable con un 33 % de  $VO_2$ . La solución se hiló en un recipiente de hilado en una cuba por la que pasaba nitrógeno seco, calentado a 100°C y a continuación se transformó por calentamiento a 1000°C en atmósfera de  $N_2$  en hilos de  $VO_2$ .
- 20.

EJEMPLO 7

Hilos de  $UO_2$

25. 379,8 g de  $UCl_4$  se disolvieron en 500 cc de agua se mezcló con 29,4 g de  $H_2SO_4$  (0,3 moles) y se puso a una concentración de un 58,5 % de  $UO_2$ . La solución de hilado obtenida de esta manera se elaboró como lo descrito en el ejemplo 6 a hilos de  $UO_2$ .
- 30.

EJEMPLO 8Hilos de  $\text{ThO}_2$ 

100 g de  $\text{ThCl}_4$  se disolvieron en 300 cc de agua y se gotearon 0,3 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por mol de  $\text{ThO}_2$ .

5. Después de extraer el agua en exceso se formó una solución hilable amarillenta que contenía un 52,1 % de  $\text{ThO}_2$  y que después de hilar se transformó en hilos de  $\text{ThO}_2$ .

EJEMPLO 9Hilos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 

10. 100 g de una solución de  $\text{TiCl}_4$  conteniendo un 19,5 % de  $\text{TiO}_2$  se mezclaron con 9,15 g de ácido tártrico (0,25 mol/ $\text{TiO}_2$ ) y después con 49 g de sol de  $\text{SiO}_2$  al 30 %. La solución se puso a una concentración de un 23,4 % de  $\text{TiO}_2$  y un 17,7 % de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1$ ) y se hiló. Re-

15. cociendo se retiraron de ella los componentes orgánicos y se obtuvo un hilo de la composición  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

EJEMPLO 10Hilos de  $\text{CaTiO}_3$ 

20. Goteando  $\text{TiCl}_4$  en agua de hielo se preparó una solución de  $\text{TiCl}_4$  conteniendo un 21,4 % de  $\text{TiO}_2$ . 100 g de esta solución se mezclaron con 69,6 g de tartrato de Ca  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CaO} : \text{TiO}_2 = 1:1$ ). Después de haberse disuelto totalmente el tartrato de Ca se extrajo en vacío el agua en exceso y se obtuvo una solución hilable conteniendo un 28,9 % de  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$  que se elaboró a hilos de  $\text{CaTiO}_3$ .

25.

EJEMPLO 11Hilos de  $\text{CaO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 

La solución de hilado descrita en el ejemplo 10 de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y tartrato de Ca se mezcló adicionalmente con sol de  $\text{SiO}_2$  al 30 % ( $\text{CaO}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1:1$ ) y se con

30.

18  
378546



1970

centró a una solución hilable y se elaboró a hilos de la composición  $\text{CaO/TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

EJEMPLO 12

Hilos de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

5. Hilos, que además de  $\text{TiO}_2$  contenían  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pudieron obtener de la siguiente solución de hilado: Dissolviendo 10 g de chapa de aluminio activada con  $\text{HgCl}_2$  en una solución acuosa de 403 g de solución de ácido sulfosalicílico al 30 % se obtuvo una solución de sulfosalicilato de Al. Esta solución se vertió en 295 g de una solución de  $\text{TiCl}_4$  conteniendo un 23,8 % de  $\text{TiO}_2$ , en agua, se puso a una concentración de un 20,9 % de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y se hiló. Los hilos recocidos tenían la composición  $\text{TiO}_2.0,21 \text{ Al}_2\text{O}_3$ .
- 10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha de 14 de abril de 1969, nº P 19 18 754.3, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de hilos inorgánicos; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la obtención de hilos inorgánicos, en donde a partir de una solución hilable se estiran hilos y a continuación se estabilizan mediante un



- tratamiento térmico ulterior, caracterizado porque primeramente se prepara una solución de un compuesto metálico  $AX_4$ , en la que A significa Si, Ge, Ti, Sn, V, U, Th, Zr, Hf; X significa haluro, acetato, nitrato, sulfato, hidróxido
5. alcoxido, la solución se mezcla a continuación con 0,05 a 1 mol de un compuesto del tipo  $B_mY$ , en la que B significa H, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Be, tierras raras, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sb, Bi é Y es un resto ácido y m es la valencia del resto ácido ajustándose la concentración de la mezcla
10. obtenida de manera que la concentración en A, calculado como óxido, asciende a un 20 a 61 % en peso, la mezcla se hila a temperaturas de 15 a 70°C y la fibra obtenida se estabiliza a continuación mediante tratamiento térmico.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto metálico  $AX_4$ , por mol de metal A, se mezcla con 0,15 a 0,5 moles del compuesto del tipo  $B_mY$ .
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto metálico  $AX_4$ , por mol de metal A, se mezcla con 0,05 a 0,5 moles del compuesto del tipo  $H_mY$ .
25. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque  $B_mY$  es ácidos sulfúrico, ácido fosforoso, ácido amidosulfónico y/o un ácido soluble en HCl concentrado, que tiene un pH inferior a 3,4 ó bien una sal de éstos ácidos con un metal H.
30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como ácido orgánico se emplea ácido benceno sulfónico, ácido o-fenolsulfónico, ácido ligninsulfónico, ácido sulfosalicílico, taurina, glicoccl, ácido cí

378546



trico, ácido málico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido pirúvico, ácido láctico y/o ácido cloroacético.

5. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la solución de hilado se agregan adicionalmente soles inorgánicos.

7.- Procedimiento para la obtención de hilos inorgánicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 JUN 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO