

380159

P.- 44.641

OZ 690658pan.  
Dr. Pe/Os

Memoria descriptiva

29 MAY



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIDO DE ZIRCONIO  
AMPLIAMENTE PURO", (Clase Internacional C01g).



La materia prima más importante para la obtención de dióxido de zirconio es el silicato de zirconio (arena de zirconio). Es sabido llevar a cabo la disgregación de la arena con productos alcalinos o alcalino-térreos en flujo fundido o en el procedimiento de sinterización; esta disgregación conduce a silicatos definidos, que deben ser separados del dióxido de zirconio por un tratamiento con ácido que se realiza después; véase la memoria de patente USA 2,578.748. Sin embargo, este método lleva aparejado el defecto de que apenas se puede evitar una impurificación con el agente de disgregación. Además, la fusión incongruente conocida de silicato de zirconio se utiliza para obtener dióxido de zirconio, fundido arena de zirconio en el horno de arco eléctrico. En este caso se obtiene dióxido de zirconio a partir de la masa fundida en estado cristalizado, embebido en una matriz vítrea, que consiste principalmente en dióxido de silicio y contiene en parte las impurezas de la arena de zirconio. Para la separación de los cristales de óxido de zirconio de la fase vítrea silicática, se lleva a cabo una separación por suspensión de la fase vítrea más ligera; véase la memoria de patente alemana número 536.549, o se lleva a cabo un tratamiento con ácido fluorhídrico; véase la memoria de patente alemana 647.918. No obstante, estos procedimientos son incompletos, son costosos, o están gravados por grandes precauciones de seguridad.

Además es sabido, a partir de la memoria de patente alemana 1.024.071, calentar a al menos aproximadamente 1400°C una mezcla de mineral de zirconio finamente desmenuzado con óxido alcalino finamente desmenuzado, en

29 MAY.



una cantidad de 0,02 a 0,5 moles de óxido alcalino por cada mol del  $\text{SiO}_2$  contenido en el mineral de zirconio, y extraer por lixiviación el producto de sinterización con una solución acuosa aproximadamente al 10 hasta 50% en peso de un hidróxido alcalino, por ejemplo NaOH y/o KOH, a una temperatura entre 75 y 250°C en 1 hasta 60 horas. Sin embargo, estos procedimientos llevan aparejados defectos, que excluyen la obtención de un dióxido de zirconio puro de manera sencilla. Especialmente, el contenido de ácido silícico y de óxido alcalino no deberá sobrepasar los valores de 0,4 ó 0,05% en peso en la utilización del óxido de zirconio para fines de cerámica de óxidos. No obstante, reacciones a temperatura elevada en presencia de álcali conducen siempre con facilidad a otras reacciones indeseables, tales como la formación de zirconatos de metal alcalino y/o de silicatos de zirconio y de sodio, siendo arrastrados en el producto final de manera inadmisiblemente  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{Na}_2\text{O}$ .

El presente invento evita las desventajas descritas y consiste en un procedimiento para la preparación de óxido de zirconio muy puro a partir de silicatos de zirconio, tales como arena de zirconio, el cual está caracterizado porque se disocian o desdoblan térmicamente los silicatos de zirconio sin aditivos, de manera de por sí conocida, y se extrae por lixiviación el material finamente granulado, bajo agitación, durante 2 a 10 horas, preferiblemente durante 6 a 8 horas, con una solución alcalina acuosa que contiene preferiblemente 10 a 50% en peso de hidróxido de sodio o 14 hasta 70% en peso de hidróxido de potasio o mezclas correspondientes de hidróxi-

29 M



dos, a temperaturas entre 60 y 110°C, ascendiendo la proporción molas de hidróxido alcalino a  $SiO_2$  a 0,5-4:1, preferiblemente a 1 hasta 2:1.

La disgregación en fusión térmica en horno de arco eléctrico proporciona, al solidificar el flujo fundido transparente, cristales bien estructurados de óxido de zirconio con elevada pureza, que eventualmente pueden crecer de modo dendrítico, y cuyo tamaño deseado puede ser controlado ampliamente por las condiciones de solidificación, es decir por enfriamiento lento de la masa fundida, o por introducción por colada de la masa fundida en moldes planos, o por enfriamiento rápido de la masa fundida. En el caso de enfriamiento lento se obtiene mayores cristales que en el caso de enfriamiento rápido. Mientras que la arena de zirconio para la disgregación en fusión no exige ninguna costosa molienda ni ningún costoso tratamiento, se ha mostrado que incluso un desmenuzamiento hasta sólo 1 mm es suficiente para el tratamiento de disgregación alcalina de la masa fundida. Con ello se han evitado de modo amplio impurificaciones adicionales por causa de las instalaciones de desmenuzamiento. Los cristales de óxido de zirconio solidificados a partir del flujo fundido son totalmente inertes frente a la solución de disgregación alcalina caliente. Por lo tanto, pueden ser separados, prácticamente sin pérdidas y sin subproductos indeseables, tales como silicatos de zirconio y metal alcalino, de la fase vítrea que pasa a solución. Esta separación de la solución de silicatos alcalinos puede tener lugar de modo conocido por decantación, filtración y centrifugación, solas o combinadas, en modos



de procedimiento de por sí conocidos. Esta separación es favorecida por la estructuración regular de los cristales de óxido de zirconio. El producto lavado y secado es un dióxido de zirconio con elevada pureza, especialmente en lo que se refiere a álcalis y ácido silícico.

El óxido de zirconio contenido en el silicato de zirconio utilizado como material de partida contiene siempre aproximadamente 3% de óxido de hafnio; así, por lo tanto, cuando se hable aquí de óxido de zirconio, se ha de entender como tal este producto que contiene óxido de hafnio.

Ejemplo 1.— Arena de zirconio usual en el comercio es fundida completamente en el horno de arco eléctrico y es dejada solidificar lentamente en forma de bloque de varias toneladas. El bloque de masa fundida roto es desmembrado mediante rodillos o similares hasta 1 mm. De la granulación con el análisis químico:

$\text{SiO}_2$	30,6 %
$\text{TiO}_2$	0,09 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05 %
$\text{CaO}$	0,04 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,06 %
Resto $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	

se hace reaccionar 1 kg con 1 litro de una lejía de sosa al 30% en un reactor susceptible de ser calentado a base de acero estable a las lejías con un mecanismo de agitación que funciona junto a las paredes, a aproximadamente 100°C durante 8 horas. La mezcla de disgregación es diluida y decantada varias veces, siendo suficientes tiempos



pos de sedimentación entre 4 y 6 horas, y finalmente es lavada sobre el filtro hasta quedar libre de álcalis. El rendimiento era de 672 g, correspondientes a aproximadamente 97,5% de la teoría. El análisis indicó:

5	$\text{SiO}_2$	0,25 %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05 %
	$\text{CaO}$	0,04 %
	$\text{TiO}_2$	0,08 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,04 %
10	$\text{Na}_2\text{O}$	0,020 %
	Resto $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	

La distribución de tamaños de grano era aproximadamente 15% < 10  $\mu$ , aproximadamente 45% > 30  $\mu$ .

15 Ejemplo 2.- Arena de zirconio fundida en el arco eléctrico es colada en moldes planos para la solidificación rápida, y por lo demás es tratada posteriormente como en el Ejemplo 1. La masa fundida desmenuzada tiene la siguiente composición:

	$\text{SiO}_2$	29,0 %
20	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,04 %
	$\text{CaO}$	0,032 %
	$\text{TiO}_2$	0,18 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,04 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	0,008 %
25	Resto $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	

El rendimiento de dióxido de zirconio puro era de 668 g, correspondiente a 94,5% de la teoría, con el análisis químico:



SiO <sub>2</sub>	0,32%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%
CaO	0,032%
TiO <sub>2</sub>	0,13%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05%
Na <sub>2</sub> O	0,012%
Resto ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> .	

La distribución de tamaños de grano era aproximadamente 30% < 10  $\mu$  y aproximadamente 20% > 30  $\mu$ .

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 31 de Mayo de 1.969, bajo el N<sup>o</sup> P 19 27 935.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud, de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de óxido de zirconio empliamente puro a partir de silicatos de zirconio, tales como arena de zirconio, caracterizado porque se desdoblan o disocian térmicamente los silicatos de zirconio sin aditivos, de manera de por si conocida,



29 MAY 1970

5 y se extrae por lixiviación el material finamente granula  
do, bajo agitación durante aproximadamente 2 a 10 horas,  
preferiblemente 6 a 8 horas, con una solución alcalina  
acuosa, que contiene preferiblemente 10 hasta 50% en pe-  
so de hidróxido de sodio o 14 hasta 70% en peso de hidró-  
xido de potasio o mezclas correspondientes de hidróxidos,  
a temperaturas entre 60 y 110°C, ascendiendo la proporción  
molar de hidróxido alcalino a  $\text{SiO}_2$  a 0,5-4:1, preferible-  
mente a 1 hasta 2:1.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque después de la descomposición térmica  
de los silicatos de zirconio se regula el tamaño de -  
cristales del dióxido de zirconio que solidifica a partir  
del flujo fundido por lento enfriamiento de la masa fun-  
15 dida o por colada de la masa fundida en moldes planos, o  
por enfriamiento rápido de la masa fundida.

3.- Un procedimiento para la preparación de óxi-  
do de zirconio ampliamente puro.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAY. 1970

P.A.

25 Alberto de Lizasoain  
For Podes