

380701 27



380701

601

SECCION TECNICA
CLASIFICACION IPC
CLASE
SUBCLASE

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI Case MD.21974 - SPAIN.

380701

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de fosfatos complejos.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

El invento se refiere a nuevos fosfatos y a su preparaci3n, y en particular a fosfatos complejos de aluminio. Se ha encontrado que ciertos fosfatos complejos de aluminio son especialmente 3tiles en la preparaci3n de fibras, revestimientos, ligantes y

5.

**POOR
QUALITY**



partículas finas de fosfato de aluminio.

5. Conforme al presente invento se provee fosfatos de aluminio complejos que contienen halógenos y que incluyen al menos una molécula químicamente ligada de un compuesto hidróxido R-OH en donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico.

El término "fosfato" incluye ésteres fosfatos y fosfatos ácidos.

10. Cuando R es un grupo orgánico, se prefiere que sea un grupo de hidrocarburos alifáticos o un grupo de hidrocarburos alifáticos sustituidos, por ejemplo donde el sustituyente es uno o más de los siguientes: amino, fenilo, hidroxilo, carboxilo o alcoxi. Se prefieren especialmente los alcoholes alifáticos insustituidos como

15. compuestos hidróxidos, dado que los fosfatos complejos de acuerdo con el invento y que los contienen son sólidos fácilmente separados y que se obtienen con alto rendimiento. Se ha encontrado que los alcoholes alifáticos conteniendo entre uno y diez átomos de carbono resultan

20. especialmente útiles, y debido a la facilidad para conseguirlos se prefiere el empleo de alcoholes alifáticos que contienen entre uno y cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metanol, alcohol etílico, alcohol n-propílico o alcohol isopropílico. En realizaciones preferidas del

25. invento, se emplea el alcohol etílico, debido a que los fosfatos complejos que lo contienen se forman de manera especial fácilmente con alto rendimiento.

30. El halógeno en el fosfato complejo de aluminio que lo contiene es, preferentemente, cloro pero los compuestos pueden también incluir otros halógenos, por ejemplo



bromo o iodo.

5. La relación del número de átomos gramo de aluminio al número de átomos gramo de fósforo en los fosfatos complejos de aluminio puede variar en un amplio margen, por ejemplo entre 1:2 a 2:1, pero de preferencia es sustancialmente 1:1 dado que los fosfatos complejos del invento que tienen esta relación se descomponen a bajas temperaturas en forma directa para formar ortofosfato de aluminio que tiene una mayor estabilidad química y refractabilidad que el fosfato de aluminio formado a partir de fosfatos complejos con otras relaciones. La relación entre el número de átomos gramo de aluminio al número de átomos gramo de halógeno en los fosfatos complejos, es de preferencia sustancialmente 1:1.
- 10.
15. Los fosfatos complejos del invento pueden ser monoméricos o poliméricos.
- La estructura de los fosfatos complejos no es totalmente comprendida y algunos de los compuestos hidroxilados pueden estar ligados como grupos -OR en vez de estarlo bajo la forma de moléculas completas.
- 20.
- Las formas monoméricas, o las unidades repetitivas de las formas poliméricas de los fosfatos complejos, pueden contener, por ejemplo, entre una y cinco moléculas del compuesto hidroxilado. Con más frecuencia el número de moléculas del compuesto hidroxilado es de cuatro. En algunos casos los fosfatos complejos pueden contener moléculas de diferentes compuestos hidroxilados, por ejemplo pueden contener simultáneamente agua químicamente ligada y un compuesto hidroxilado orgánico químicamente ligado, siendo el número total de estas moléculas, por ejemplo, entre
- 25.
- 30.

380701



dos y cinco.

5. Un ejemplo de un fosfato complejo de acuerdo con el invento es el fosfato complejo que contiene alcohol etílico y que presenta la fórmula empírica $AlPClH_{25}O_8$. Las características infrarrojas y de rayos X del compuesto se describen más adelante. Este compuesto se designa como etanolato de aluminio cloro-fosfato, y al cual se refiere de aquí en adelante y por conveniencia como ACEPE, pero debe entenderse que esta designación no implica ninguna estructura molecular en particular para el compuesto.
- 10.

15. Un ejemplo de un complejo de fosfato conteniendo agua químicamente ligada es el fosfato complejo que contiene agua químicamente ligada de la fórmula $AlPClH_{11}O_9$. Las características infrarrojas y de rayos X del compuesto son aquellas descritas más adelante. Este compuesto se designa como hidrato de aluminio cloro-fosfato, referido por conveniencia como ACPH, pero debe entenderse que esta designación no implica de ninguna manera una estructura molecular en particular para el compuesto.
- 20.

25. Un ejemplo ulterior de un fosfato complejo es aquél que contiene bromo y alcohol etílico y que presenta una fórmula empírica $AlPBrH_{25}O_8$. Las características infrarrojas y de rayos X del compuesto son las descritas más adelante. Este compuesto se designa como etanolato de aluminio bromofosfato, designado por conveniencia como ABPH, pero debe entenderse que esta sigla no implica ninguna estructura molecular en particular para el compuesto.

30. Los fosfatos complejos, que contienen al menos una

- 5 -
380701



- molécula químicamente ligada de un compuesto hidróxido orgánico, son generalmente solubles en agua y en solventes orgánicos, especialmente solventes orgánicos polares. Los fosfatos complejos que contienen moléculas de agua químicamente ligadas son solubles en agua. Su solubilidad en mezclas solventes aumenta conforme a la proporción de solvente polar en la mezcla de solventes. Los solventes que comprenden agua y un solvente orgánico miscible en agua resultan especialmente convenientes para disolver los fosfatos complejos. La solubilidad generalmente aumenta a medida que disminuye el pH de la solución, y se prefiere establecer un pH inferior a 2,5 en las soluciones acuosas a fin de mantener una solubilidad máxima. Los compuestos del invento generalmente dan en agua soluciones viscosas.
5. Su solubilidad en mezclas solventes aumenta conforme a la proporción de solvente polar en la mezcla de solventes. Los solventes que comprenden agua y un solvente orgánico miscible en agua resultan especialmente convenientes para disolver los fosfatos complejos. La solubilidad generalmente aumenta a medida que disminuye el pH de la solución, y se prefiere establecer un pH inferior a 2,5 en las soluciones acuosas a fin de mantener una solubilidad máxima. Los compuestos del invento generalmente dan en agua soluciones viscosas.
10. Se provee además, entonces, una composición homogénea que comprende un fosfato de aluminio y un solvente orgánico derivado de un fosfato complejo del invento y un solvente orgánico. La composición puede contener agua o puede ser sustancialmente anhidra. El solvente orgánico es, de preferencia, un líquido a temperaturas ordinarias. El solvente orgánico es preferentemente un solvente polar, especialmente un solvente polar que contiene oxígeno. Especialmente útiles son los alcoholes alifáticos que contienen hasta 10 átomos de carbono, ésteres, alcoholes polihídricos, y ésteres glicólicos. Los más preferidos son los alcoholes alifáticos que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono, por ejemplo el metanol o etanol. El solvente puede ser una mezcla de solventes. La relación entre el número de átomos gramo de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

380701



aluminio al número de átomos gramo de fósforo en la composición, puede variar en un amplio margen, por ejemplo desde 1:2 a 1,5:1, pero de preferencia es sustancialmente 1:1, debido a que el fosfato de aluminio formado por descomposición de un compuesto que tiene esta relación, resulta particularmente estable.

5.

Los fosfatos complejos del invento o una mezcla conteniendo a dichos fosfatos complejos, por ejemplo sus soluciones, puede ser preparada por ejemplo haciendo reaccionar aluminio o un compuesto de aluminio, preferentemente un haluro, con un compuesto hidróxido R-OH y un ácido fosfórico, un éster de ácido fosfórico o un compuesto capaz de formar ácido fosfórico o un éster de ácido fosfórico. El haluro de aluminio puede ser un

10.

haluro simple o un oxihaluro o un alcoxi haluro de aluminio, por ejemplo etoxi cloruro de aluminio. Otros compuestos de aluminio apropiados incluyen a los alcóxidos de aluminio, por ejemplo etóxido de aluminio. Cuando se emplea aluminio o un compuesto de aluminio distinto al

15.

haluro, la presencia de un ácido de halógeno resulta necesaria. Pueden emplearse mezclas de compuestos hidróxidos. Sustancias capaces de formar ácido fosfórico o un éster de ácido fosfórico incluyen al pentóxido de fósforo, oxihaluros de fósforo y haluros de fósforo. Puede

20.

emplearse una solución acuosa de ácido fosfórico, convenientemente en solución acuosa al 88 %. Aún cuando se prefiere asegurar que no más de aproximadamente 5 % en peso de agua basada en el peso total de la mezcla de reacción se halle presente cuando un fosfato complejo

25.

conteniendo un compuesto hidróxido orgánico debe prepararse

30.



se, impidiendo con esto una pérdida en el rendimiento.

- El orden en el cual se agregan los reactivos entre sí no es crítico; se prefiere agregar el compuesto de aluminio al compuesto hidróxido y luego hacer reaccionar el ácido fosfórico o éster de ácido fosfórico con la mezcla resultante. Puede ser conveniente disolver el compuesto de aluminio en un solvente apropiado, que puede ser tanto el compuesto hidróxido cuanto un solvente inerte, antes de hacerlo reaccionar ulteriormente. Esto es especialmente conveniente cuando el compuesto hidróxido es un sólido a la temperatura en la cual se lleva a cabo la reacción o cuando es un solvente pobre para el compuesto de aluminio.
- 5.
- 10.

- Los mayores rendimientos del producto se obtienen cuando la relación molar de aluminio a fósforo en la reacción es de sustancialmente 1:1.
- 15.

- La reacción puede llevarse a cabo en un amplio margen de temperaturas, pero generalmente se prefiere emplear una temperatura inferior a los 60°C y, preferentemente, entre 0°C y 50°C, para obtener rendimientos óptimos.
- 20.

- Se prefiere, por ejemplo cuando se desea mantener las condiciones anhidras, llevar a cabo la reacción en una atmósfera de gas inerte seco, por ejemplo, nitrógeno.
- 25.

- Los fosfatos complejos de acuerdo con el invento y que contienen moléculas de agua químicamente ligadas o una mezcla conteniendo dichos fosfatos complejos puede también prepararse mediante la hidrólisis de otro fosfato complejo del invento que contiene un compuesto hidroxilo
- 30.

orgánico químicamente ligado, o llevando a cabo las reacciones anteriormente descritas en presencia de agua, Mediante esto es posible reemplazar, total o parcialmente, el compuesto hidroxil orgánico con moléculas de agua.

5. Resulta especialmente conveniente emplear como material de partida el fosfato complejo que tiene la fórmula empírica $AlPClH_{25}C_8O_8$. El producto parcialmente hidrolizado puede ser una sustancia simple que contiene simultáneamente agua químicamente ligada y el compuesto hidroxil orgánico o puede ser una mezcla de, por ejemplo, moléculas totalmente hidrolizadas y no hidrolizadas del fosfato complejo original. La polimerización del producto de hidrólisis puede acompañar a la hidrólisis de manera que se formen productos del invento de mayor peso molecular.
10. La hidrólisis puede ser realizada por medio de cualquier forma conveniente, pero para muchos de los compuestos del invento resulta suficiente agregar agua a temperatura ambiente o mantener los compuestos en contacto con aire húmedo durante un tiempo suficiente.
15. Esto puede hacerse convenientemente fluidificando el compuesto en una corriente de aire húmedo, preferentemente a una temperatura inferior a los $80^{\circ}C$.

Los fosfatos complejos pueden ser utilizados sin aislarlos de la mezcla en la cual se forman, o luego de eliminar parte de los productos de reacción. De tal manera, la mezcla en bruto de los productos de reacción del procedimiento empleado pueden utilizarse directamente para al menos ciertas aplicaciones que se describen más adelante, por ejemplo, el revestimiento de metales.

20. Alternativamente, un sólido que comprende al fos

- 9 - 380701



- fato complejo puede ser separado desde la mezcla de reacción y empleado como tal, así como opcionalmente puede purificarse luego antes de su utilización. La separación del producto puede realizarse por cualquier medio conveniente, por ejemplo mediante precipitación por enfriamiento, evaporación de los constituyentes volátiles o agregado de un componente ulterior, seguido de filtración o por cromatografía. En algunos casos ocurre una precipitación espontanea del producto desde la mezcla de reacción, y la separación se efectúa simplemente por filtración. El producto puede ser lavado, por ejemplo con etanol. El licor madre que queda luego de la separación del producto puede ser descartado o reciclado para usos ulteriores, preferentemente luego de la purificación de productos secundarios indeseables de la reacción.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Los fosfatos complejos de acuerdo con el invento se descomponen por calentamiento para dar fosfato de aluminio bajo forma cristalina diversas o bajo forma amorfa. La temperatura a la cual se forma el fosfato de aluminio depende del fosfato complejo que ha sido calentado, pero normalmente se encuentra entre 80°C y 500°C , y con frecuencia es inferior a los 100°C . Resulta conveniente calentar el fosfato complejo a una temperatura entre 100°C y 150°C para formar el fosfato de aluminio. De manera sorprendente, es posible obtener formas cristalinas del fosfato de aluminio a temperaturas bajas y que son comúnmente obtenidas solamente mediante calentamiento de fosfato de aluminio a temperaturas superiores a los 800°C . El fosfato de aluminio puede ulterioresmente
- 20.
 - 25.
 - 30.



ser calentado, por ejemplo para modificar su forma cristalina. Cuando la relación de aluminio a fósforo en el fosfato complejo es de 1:1, el fosfato de aluminio producido tiene la misma relación de aluminio a fósforo, y, por consiguiente, es particularmente estable desde el punto de vista químico.

5. La invención provee entonces un método para producir fosfato de aluminio bajo muchas formas apropiadas y a temperaturas bajas, convenientemente desde soluciones de los fosfatos complejos en agua o solventes orgánicos. Los fosfatos complejos del invento son, entonces, particularmente útiles en proporcionar medios para la producción de, por ejemplo, cuerpos conformados, revestimientos y ligantes que comprenden fosfato de aluminio.

10. Las propiedades del fosfato de aluminio son adecuadas para conferir a estos materiales propiedades tales como resistencias, refractabilidad o inercia química.

15. Las soluciones de fosfato complejos de acuerdo con el invento pueden incluir, convenientemente, componentes adicionales, por ejemplo materiales que colaboran en el procesado ulterior de las soluciones o que afectan deseablemente los productos formados desde las soluciones. De tal manera, los materiales orgánicos, especialmente polímeros, pueden ser disueltos en la solución de fosfato complejo, especialmente en casos donde el solvente es orgánico. Componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes o rellenos, pueden también ser dispersados en las soluciones de los fosfatos complejos. Se prefiere especialmente que la solución de fosfato complejo comprenda un material o materiales que controlen la

20.

25.

30.



- naturaleza física de la fase sólida del fosfato de aluminio que se produce desde la solución, por ejemplo mediante calentamiento. Cuando el solvente comprende agua se prefiere emplear un estabilizador de cristalización, por ejemplo sílice o alúmina finamente dividida, o un activador de nucleamiento o un catalizador, por ejemplo peróxido de dibutilo, o cloruro de calcio, magnesio o sodio. Cuando la solución del fosfato complejo no es acuosa, por ejemplo cuando el solvente es etanol, se prefiere el empleo de un éster de ácido bórico, así como un éter del mismo o un éster o éter de ácido silícico, por ejemplo borato de metilo, trimetoxi boroxina o silicato de etilo, para reprimir la cristalización del fosfato de aluminio.
5. Cuando la solución del fosfato complejo no es acuosa, por ejemplo cuando el solvente es etanol, se prefiere el empleo de un éster de ácido bórico, así como un éter del mismo o un éster o éter de ácido silícico, por ejemplo borato de metilo, trimetoxi boroxina o silicato de etilo, para reprimir la cristalización del fosfato de aluminio.
10. Cuando la solución del fosfato complejo no es acuosa, por ejemplo cuando el solvente es etanol, se prefiere el empleo de un éster de ácido bórico, así como un éter del mismo o un éster o éter de ácido silícico, por ejemplo borato de metilo, trimetoxi boroxina o silicato de etilo, para reprimir la cristalización del fosfato de aluminio.
15. Las soluciones de los fosfatos complejos, especialmente las soluciones acuosas, son viscosas, de manera que las fibras pueden ser preparadas desde ella por alguno de los procesos de fibrilación convencionales tales como estirado, soplado, extrusión a través de un extruidor o hilado centrífugo. Se prefiere que la solución tenga una viscosidad comprendida entre 20 y 5000 poises, preferentemente una viscosidad entre 200 y 3000 poises. La viscosidad de las soluciones no acuosas de los fosfatos complejos puede convenientemente incrementarse disolviendo en ella un polímero adecuado, por ejemplo hidroxipropil celulosa o una poliamida.
20. Las soluciones de los fosfatos complejos, especialmente las soluciones acuosas, son viscosas, de manera que las fibras pueden ser preparadas desde ella por alguno de los procesos de fibrilación convencionales tales como estirado, soplado, extrusión a través de un extruidor o hilado centrífugo. Se prefiere que la solución tenga una viscosidad comprendida entre 20 y 5000 poises, preferentemente una viscosidad entre 200 y 3000 poises. La viscosidad de las soluciones no acuosas de los fosfatos complejos puede convenientemente incrementarse disolviendo en ella un polímero adecuado, por ejemplo hidroxipropil celulosa o una poliamida.
25. Las soluciones de los fosfatos complejos, especialmente las soluciones acuosas, son viscosas, de manera que las fibras pueden ser preparadas desde ella por alguno de los procesos de fibrilación convencionales tales como estirado, soplado, extrusión a través de un extruidor o hilado centrífugo. Se prefiere que la solución tenga una viscosidad comprendida entre 20 y 5000 poises, preferentemente una viscosidad entre 200 y 3000 poises. La viscosidad de las soluciones no acuosas de los fosfatos complejos puede convenientemente incrementarse disolviendo en ella un polímero adecuado, por ejemplo hidroxipropil celulosa o una poliamida.
30. Las fibras pueden secarse mediante, por ejemplo, un tratamiento al vacío y/o calentamiento, comúnmente a una temperatura comprendida entre 20°C y 100°C, y pueden ser empleadas bajo la forma seca en, por ejemplo, un ma-



5. terial compuesto, o pueden ser calentadas, preferé-
tamente a una temperatura superior a los 100°C, más prefe-
réntemente a una temperatura entre 100° y 500°C, para
producir una fibra químicamente inerte. La duración
del calentamiento es preferéntemente entre 10 minutos y
1200 minutos. Puede omitirse el secado al vacío en los
casos donde se calientan las fibras.

10. Resulta ventajoso aplicar tensión a las fibras
durante la etapa de hilado para lograr un mayor grado
de orientación de los cristales en la fibra. También
puede aplicarse tensión a la fibra lo cual resulta ven-
tajoso cuando ésta es calentada.

15. Las fibras así producidas puede, convenientemente
tener diámetros medios comprendidos entre 1 micrón y 25
micrones; se prefiere que las fibras sean producidas con
un diámetro medio inferior a los 10 micrones. En casos
donde la fibra se calienta a una temperatura superior a
los 100°C luego de ser fibrilada, y los compuestos de
partida tienen una relación de átomos gramo de aluminio
20. a fósforo igual a la unidad, dicha fibra comprende fos-
fato de aluminio que tiene una relación de átomos gramo
de aluminio a fósforo similar y que se encuentra tanto
bajo la forma amorfa cuanto en una de sus modificaciones
cristalinas, Berlinita, Tridimita, o Cristobalita. Las
25. fibras que han sido calentadas a una temperatura superior
a los 100°C, pueden ser sometidas a una temperatura mayor
a aquélla de su punto de fusión, por ejemplo haciéndolas
pasar a través de una antorcha de plasma y enfriándolas
rápidamente para producir una fibra bajo forma vitrea.

30. La orientación de los cristales en la fibra puede

- 13 380701



incrementarse estirándola durante el hilado.

- Las soluciones de los fosfatos complejos pueden ser filtradas, por ejemplo a través de un filtro micro poroso, antes de que las fibras se formen a partir de ellos, de manera que puedan eliminarse los núcleos adventicios e impedir que afecten la cristalización del fosfato de aluminio. Pueden emplearse aditivos para controlar la cristalización del fosfato de aluminio de soluciones acuosas de los fosfatos complejos, tal como se ha descrito anteriormente.
- Los fosfatos complejos ACEPE, ACPH y ABPE resultan especialmente útiles para la preparación de fibras, por ejemplo de soluciones acuosas.
- Pueden incorporarse a las fibras diversos aditivos, por ejemplo agregándolos a la solución desde la cual se forman éstas. Los ejemplos de aditivos que pueden ser centajosamente empleados son:
- (a) inhibidores del crecimiento granular, por ejemplo óxido fino de magnesio o aluminio,
 - (b) fosfato fino de aluminio,
 - (c) estabilizadores de cambio de fase,
 - (d) partículas de refuerzo tales como sílice o grafito, y
 - (e) agentes supresores de cristalización, por ejemplo sílice coloidal.
- Las fibras inorgánicas son térmicamente estables, usualmente al menos hasta 1600°C, y también son químicamente inertes pudiendo ser empleadas como aislación refractaria, o bajo sus formas resistentes, como fibras de refuerzo para resinas, metales del tipo del aluminio, ce



rámica, utensilios de arcilla horneados y vidrio.

Una fibra que comprende fosfato de aluminio y un material orgánico puede ser obtenida fibrilando una solución del fosfato complejo que contiene un compuesto orgánico disuelto; por ejemplo una solución en metanol que comprende etanolato de aluminio cloro-fosfato y una poliamida soluble en alcohol, que puede ser hilada y la fibra resultante calentada a 100°C - 200°C para producir una fibra compuesta.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Pueden emplearse soluciones del fosfato complejo en agua o solventes orgánicos para producir revestimientos de fosfato de aluminio para un gran número de superficies, mediante eliminación del solvente y, preferentemente, calentamiento de la capa depositada. La duración del calentamiento es de preferencia al menos de 10 minutos. La forma de fosfato de aluminio producida dependerá, entre otras cosas, de la temperatura a la cual se calienta el revestimiento, aún cuando una temperatura de por lo menos 80°C es comúnmente suficiente para formar una capa de fosfato de aluminio. De preferencia el revestimiento se calienta a una temperatura de 100°C . El revestimiento puede ser ulteriormente calentado para polimerizar el depósito o cambiar la forma cristalina del fosfato de aluminio. Especialmente en revestimientos producidos desde una solución de fosfato complejo en solventes orgánicos, puede impedirse la cristalización del fosfato de aluminio mediante el empleo de ésteres de ácido bórico así como éteres del mismo y ésteres o éteres de ácido silícico, de la manera descrita anteriormente. Pueden disolverse en las soluciones de las cuales se



- producen los revestimientos, materiales orgánicos y de preferencia polímeros, para dar revestimientos que comprenden un material orgánico y fosfato de aluminio. Resulta ventajoso el agregado de un agente humectante apropiado a la solución de revestimiento a fin de colaborar para la formación de un revestimiento uniforme. Pueden incorporarse además otros compuestos, por ejemplo pigmentos, al revestimiento incluyéndolos en la solución de revestimiento.
- 5.
10. El invento provee entonces un método para revestir cualquier substrato, por ejemplo vidrio, carbón, metales, cerámica o polímeros orgánicos, con una película estable al calor, inerte, transparente y dura, de fosfato de aluminio. Resulta preferible que el substrato sea capaz de soportar una temperatura de al menos 80°C; para substratos que no resistan esta temperatura, es preferente calentar el revestimiento por un método que no caliente la superficie a la cual se deposita, por ejemplo, mediante calentamiento por ondas ultracortas.
- 15.
20. El revestimiento de fosfato de aluminio resulta útil bajo una pluralidad de formas, por ejemplo en la protección del substrato contra la corrosión, calor, o abrasión. Puede revestirse cualquier forma deseada que tenga la superficie del substrato, por ejemplo fibras, películas, y objetos pulverulentos así como manufacturados. El ACPE, especialmente cuando se halla disuelto en un solvente polar, resulta especialmente útil proveer una solución de revestimiento. Las superficies revestidas con fosfato de aluminio pueden ser también revestidas con un componente ulterior, por ejemplo con un me-
- 25.
- 30.

380701



tal del tipo del aluminio.

Las soluciones de los fosfatos complejos son especialmente útiles para revestir vidrio dado que la unión entre la superficie de vidrio y el fosfato de alu-

5. minio es muy buena. Esto resulta particularmente ventajoso si se aplica al revestimiento inmediatamente después que se forma el vidrio desde el fundido. La ligazón de fibras de vidrio mediante soluciones de los fosfatos complejos también es particularmente útil. La solución se aplica preferentemente a la fibra de vidrio inmediatamente luego de que esta ha sido extruida. Luego de la aplicación, la solución es secada sea por vacío, por calentamiento, o por una combinación de ambos. El calentamiento del revestimiento para formar fosfato de aluminio, y que de aquí en adelante se referirá como curado, puede ser combinado con la etapa de secado. Por ejemplo si se emplea etil celulosa como solvente para el fosfato complejo, puede realizarse el curado y secado al punto de ebullición del solvente, que es de 135°C . No obstante,
10. cuando se elimina el solvente a una temperatura inferior a aproximadamente 80°C , es necesario un calentamiento ulterior del revestimiento a una temperatura de por lo menos 80°C a fin de efectuar el curado. Las soluciones de los fosfatos complejos en solventes orgánicos pueden comprender materiales tales como órgano-silanos o resinas orgánicas tales como hidroxipropil celulosa, resinas epoxi o resina de urea-formaldehído de bajo peso molecular para ayudar a la formación de una capa impermeable; la resina debe ser capaz de soportar una temperatura de por lo menos 100°C y debe, ventajosamente, ser capaz de una
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



degradación a esta temperatura. Los aditivos para el control de la cristalización pueden ser incorporados en las soluciones de revestimiento, y estar constituidos por borato de metilo o silicato de metilo, por ejemplo.

5. Pueden aplicarse otros revestimientos al vidrio recubierto, por ejemplo, una resina. El vidrio recubierto con fosfato de aluminio puede ser tratado con un agente, por ejemplo un compuesto órgano-silícico, a fin de colaborar en la incorporación de la fibra de vidrio a matrices de resina.
10. El vidrio revestido de esta manera es considerablemente más fuerte que el vidrio sin revestir, al tiempo que es resistente a la abrasión. Es también más resistente al ataque químico de, por ejemplo, materiales alcalinos y puede entonces ser empleado puesto en contacto con materiales que normalmente dañan al vidrio, por ejemplo el cemento.
15. Otras formas de vidrio distintas a las fibras pueden ser revestidas de la manera antes descrita, por ejemplo vidrio en lámina y artículos de vidrio en general. El vidrio revestido con fosfato de aluminio puede ulteriormente ser recubierto con un material que se adhiera al fosfato de aluminio, por ejemplo aluminio. La fibra de vidrio revestida de tal manera con aluminio puede formar fácilmente materiales compuestos útiles de fibra de vidrio y aluminio, por ejemplo mediante compresión, preferentemente a una temperatura elevada, de una masa de fibra de vidrio revestida.
20. El empleo de fosfatos complejos para proveer un revestimiento de fosfato de aluminio para fibra de carbón
- 25.
- 30.



- también resulta especialmente ventajoso. La fibra de carbón puede, por ejemplo, sumergirse en soluciones de los fosfatos complejos en agua o solvente orgánicos, por ejemplo solventes polares tales como etanol, se drena la solución en exceso y la fibra se seca, convenientemente mediante calentamiento de la misma en aire a temperaturas comprendidas entre 90°C y 250°C, opcionalmente, la fibra puede ser desengrasada, por ejemplo, en tricloroetileno antes de aplicarse la solución. El revestimiento puede ser curado por calentamiento, preferentemente en un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, a una temperatura superior a los 100°C, convenientemente entre 100°C y 500°C, aún cuando si se ha realizado el secado a una temperatura superior a los 100°C, el curado no es siempre necesario. Un revestimiento de fosfato de aluminio así obtenido sobre fibra de carbón aumenta apreciablemente la resistencia de ésta a la oxidación y protege la superficie de la fibra de la interacción entre ella y otros materiales con los cuales se ponga en contacto. Puede así obtenerse una protección a la fibra de carbón cuando se la incorpora a materiales tales como metales fundidos, por ejemplo aluminio, para proveer un refuerzo en el metal sólido. El revestimiento de fibra de carbón con fosfato de aluminio permite que la fibra sea ulteriormente revestida con una película de aluminio metálico o vidrio. Pueden producirse materiales compuestos comprimiendo montones de fibras así revestidas, a altas temperaturas. El revestimiento también produce una ligadura más fuerte entre la fibra de carbón y un material silícico a la cual se la incorpora.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- Los fosfatos complejos pueden ser aplicados como un vidriado o revestimiento decorativo a los artículos de arcilla u objetos cerámicos, y resultan útiles en general para revestir cualquier cuerpo que forma una ligadura fuerte con el fosfato de aluminio, aún cuando debe entenderse que su uso no se encuentra restringido a los ejemplos donde dicha ligadura fuerte sea posible. Las fibras cerámicas pueden convenientemente ser revestidas, por ejemplo asbesto, fibra de carburo de silicio y fibra de boro.
5. 10.
- El fosfato de aluminio aplicado a superficies metálicas mediante los fosfatos complejos, provee revestimientos que son resistentes a la corrosión, al calor y aisladores eléctricos. El revestimiento de aluminio y acero resulta particularmente útil. Los alambres metálicos pueden convenientemente ser protegidos por medio de los revestimientos. En la solución de revestimiento pueden incluirse inhibidores de corrosión, tales como el monolaurato de glicerilo.
15. 20.
- Los materiales orgánicos poliméricos, por ejemplo fibras sintéticas de nylon o un poliéster, pueden ser convenientemente revestidas con fosfato de aluminio o una mezcla que comprenda fosfato de aluminio y un material orgánico. El secado y curado del revestimiento puede ser realizado por cualquier medio conveniente de calentamiento si el polímero resiste una temperatura de por lo menos 80°C.
25. 30.
- En una realización del invento, puede emplearse una solución que comprenda uno o más de los fosfatos complejos, como un adhesivo o ligante para una amplia varie

- 20
380701



- dad de materiales. Resulta especialmente útil como un adhesivo o ligante para materiales silícicos, por ejemplo arena o vidrio; metales especialmente polvos metálicos y materiales cerámicos en general, por ejemplo
5. alúmina o carbón. La unión adhesiva puede ser fortificada mediante calentamiento, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 200°C y 1000°C , luego de eliminar el solvente y un curado inicial entre 100°C y 200°C del adhesivo o ligante.
10. Pueden prepararse materiales compuestos fuertes, térmicamente estables y químicamente inertes incorporando fibras ordenadas o al azahar incorporando fibras alineadas o al azahar, por ejemplo fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras de carburo de silicio o asbesto, con
15. una cantidad deseada de una solución de los fosfatos complejos en agua o un solvente polar, eliminación del solvente, un curado inicial entre 100°C y 200°C y, preferentemente, calentamiento ulterior, por ejemplo a una temperatura entre 200°C y 1000°C .
20. Los fosfatos complejos pueden ser empleados también para la preparación de pequeñas partículas de fosfato de aluminio mediante calentamiento rápido del material grueso a una temperatura superior a los 900°C , y moliendo la masa resultante. Las partículas pequeñas producidas de esta manera pueden ser ventajosamente empleadas como un relleno de refuerzo en polímeros tales como cloruro de polivinilo, o pueden ser incorporadas al vidrio fundido como un agente de nucleamiento en la preparación de vidrio nucleado.
- 25.
30. El invento queda ilustrado pero no limitado en los



siguientes ejemplos:

380701

Ejemplo 1

- Se agregaron 40 g de cloruro de aluminio anhidro a 300 g de alcohol etílico puro. La solución resultante se enfrió a 0°C y se agregaron 18,6 ml de ácido orto fosfórico de 88 % por gotas, y la mezcla de reacción fué agitada. La reacción fué llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco. El material cristalino blanco que se formó fué separado de la mezcla, lavado con etanol y secado bajo vacío a una temperatura de 0°C. Se obtuvieron 70 g del producto.

El compuesto del producto tenía una fórmula empírica $AlPClH_{25}C_8O_8$ y en forma seca rindió el siguiente análisis químico (expresado como un porcentaje en peso):

15.	Al	P	Cl	C	H
	7,87	9,04	10,34	28,03	7,35

y contenía 53,76 % en peso de alcohol etílico químicamente ligado. El espectro de absorción infrarrojo del compuesto que contenía trazas de agua se midió empleando la técnica de mezclado en parafina líquida. Las posiciones principales de las bandas son expresadas en la Tabla I, la cual indica las fuerzas relativas de estas bandas.

T A B L A I

Posiciones de banda en centímetros recíprocos

3450	fuerte	970	débil
1920	débil	935	débil
1635	débil	900	mediánamente fuerte
1230	muy fuerte	870	mediánamente fuerte
1100	fuerte	800	débil
1075	fuerte	715	mediánamente fuerte
1030	muy fuerte		

380701



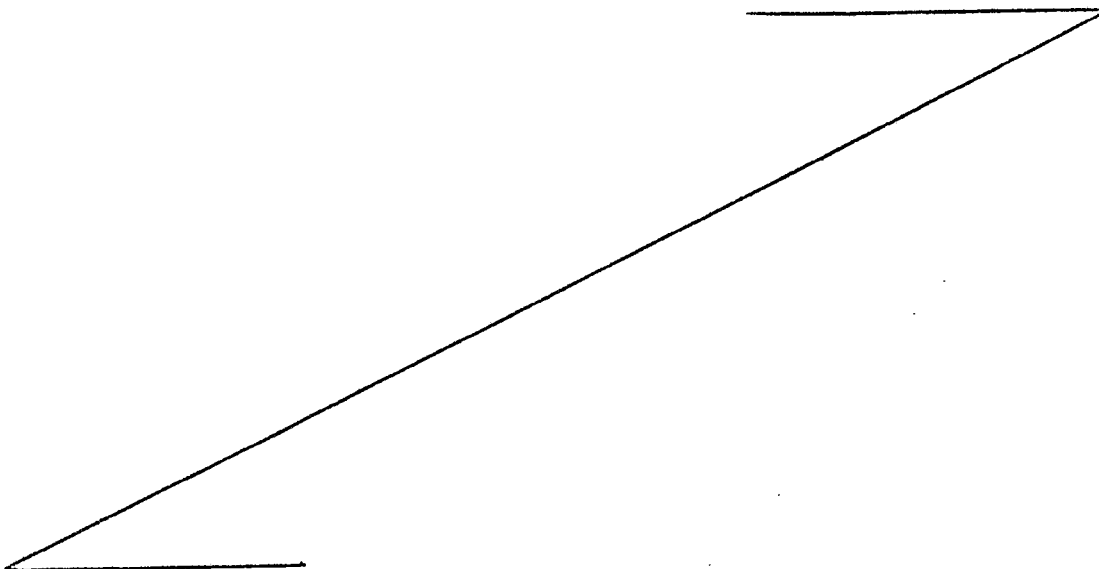
Una mezcla especialmente secada dió las posiciones de banda del espectro de absorción infrarrojo mostrada en la Tabla II:

T A B L A II

Posiciones de banda en centímetros recíprocos

3450	mediánamente fuerte	905	fuerte
3100	fuerte	880	fuerte
1235	muy fuerte	660	mediánamente fuerte
1110	muy fuerte	625	mediánamente fuerte
1095	} mediánamente fuerte	520	fuerte
1085			
1045	muy fuerte	390	mediánamente fuerte

5. Los datos de cristalización pulverulenta bajo rayos X fueron también obtenidos para el compuesto que contenía trazas de agua, empleando una cámara Philips para polvos, radiación $CuK\alpha$ y un filtro de níquel. Las intensidades se obtuvieron por observación visual. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla III:





T A B L A III

Datos de polvo bajo rayos X

dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
10,7	vs	2,94	vw	2,097	vvw
7,2	vw	2,89	vvw	2,034	vvw
6,25	w	2,81	w	1,967	vvw
5,24	w	2,72	vvw	1,951	vvw
4,87	w	2,64	vw	1,899	vvw
4,57	vw	2,60	vvw	1,866	vvw
4,04	m	2,54	vvw	1,786	vvw
3,62	s	2,489	vw	1,660	vvw
3,44	s	2,460	vvw	1,627	vvw
3,25	vvw	2,279	vw	1,594	vvw
3,18	vw	2,236	vvw	1,553	vvw
3,11	vvw	2,174	vvw	1,528	vvw
3,02	w	2,132	vvw		

s = fuerte; v = muy; w = débil; m = medianamente.

Se llevó a cabo un análisis diferencial térmico en una muestra del compuesto que contenía una pequeña cantidad de agua. El termograma cubrió el rango 0-800°C y fué realizado bajo nitrógeno. Se observaron picos endotérmicos agudos a los 82°C y 96°C y una amplia inflexión endotérmica aproximadamente a los 175°C.

Ejemplo 2

Se colocó en una bandeja 10 gramos del compuesto producido en el Ejemplo 1 con una profundidad de 6 cm, y



5. fué dejado durante 24 horas a una temperatura de 20°C y humedad relativa de 75 %. El compuesto perdió 16 % de su peso para dar otro compuesto que era amorfo. El contenido de alcohol etílico químicamente ligado decayó al 26 % en peso y la cantidad de agua químicamente ligada se incrementó al 22 % en peso. El compuesto contenía 10,84 % en peso de aluminio, 12,25 % en peso de fósforo y 12,75 % en peso de cloro.

Ejemplo 3

10. Se repitieron las condiciones empleadas en el Ejemplo 2 con la excepción de que el ensayo se continuó durante 48 horas. El producto amorfo resultante contenía 12,4 % en peso de alcohol etílico químicamente ligado y 32 % en peso de agua químicamente ligada. El compuesto contenía 11,34 % en peso de aluminio, 12,82 % en peso de fósforo y 12,61 % en peso de cloro.

Ejemplo 4

20. Se repitieron las condiciones empleadas en el Ejemplo 2, con la excepción de que el ensayo se continuó durante 6 días. El producto amorfo resultante contenía 0,1 % en peso de alcohol etílico químicamente ligado y 35,1 % en peso de agua químicamente ligada. El compuesto contenía 11,32 % en peso de aluminio, 12,70 % en peso de fósforo y 11,84 % en peso de cloro.

Ejemplo 5

25. Se colocaron 300 gramos del compuesto $AlPClH_{25}O_8$ O_8 preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, en un tubo de 10 cm de diámetro que llevaba una gota de vidrio número G2 cerca de su base. Se sopló aire comprimido a través del compuesto a un régimen de 20 litros

30.



por hora durante 92 horas. Se formó un polvo amorfo seco conteniendo 12,4 % en peso de aluminio, 11,6 % en peso de cloro, 14,5 % en peso de fósforo y 30 % en peso de agua químicamente ligada.

5. El análisis térmico diferencial de una mezcla fué llevado a cabo, y el termograma mostró dos picos endotérmicos aproximadamente a los 108°C y 160°C.

Ejemplo 6

10. Se agregaron 15,2 gramos de cloruro de aluminio anhidro lentamente a 40 ml de agua destilada. La solución resultante fué enfriada a temperatura ambiente y se agregaron 7,4 ml de una solución al 88 % de ácido ortofosfórico, con agitación. La solución fué entonces concentrada mediante calentamiento hasta un volumen de aproximadamente 20 ml.
15. Se formó un líquido viscoso marrón amarillento el cual, luego de un reposo de varios días en un disco de cristalización produjo una cosecha de cristales. Se filtraron los cristales, fueron lavados con etanol y secados en un secador al vacío. El análisis químico de los cristales dió aluminio 10,6 % en peso, cloro 14,5 % en peso, fósforo 12,4 % en peso, agua 40,1 % en peso. Este análisis correspondía bien con la fórmula empírica $AlP_2Cl_7 \cdot 11H_2O$.
20. El patrón pulveru lento de rayos X se obtuvo para los cristales empleando una cámara Philips de polvo, radiación $CuK\alpha$ y un filtro de níquel. Las intensidades se obtuvieron mediante observación visual y los datos se muestran en la Tabla IV.
- 25.

380701



T A B L A IV

<u>Intensidad</u>	<u>Valor</u>
s	9,20
vw	7,31
w	6,68
vw	5,78
vvw	5,50
yw	5,02
wm	4,55
w	4,24
w	4,08
wm	3,931
w+	3,705
x-	3,504
w	3,411
w	3,276
w+	3,184
w+	3,123
m	3,030
m-	2,966
w	2,886
w	2,824
w-	2,676
w-	2,600
w+	2,427
w	2,263
w	2,225
vw	2,141
m	2,094
vw	2,062



TABLA IV (Continuación)

<u>Intensidad</u>	<u>Valor</u>
vw	2,023
w-	1,979
w	1,914
vw	1,850
wm	1,819

s = fuerte; v = muy; w = débil; m = medianamente.

Ejemplo 7

- Se disolvieron 26,7 gramos de bromuro de aluminio anhidro en una mezcla de 100 ml de alcohol etílico absoluto y 9,8 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %.
5. Se calentó suavemente la mezcla para facilitar la disolución y el líquido transparente final se dejó enfriar. Al cabo de un corto periodo de tiempo se formó un precipitado cristalino. Este fué filtrado y secado en un secador al vacío. El análisis químico de los cristales fué el siguiente:
- 10.

	Al	Br	P	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
% en peso	6,8	20,3	7,6	47,0	0,7

- En forma seca, los cristales tienen una fórmula empírica
15. $AlPBrH_{25}C_8O_8$. Los datos pulverulentos bajo rayos X de los cristales se obtuvieron empleando una cámara Philips para polvo, radiación $CuK\alpha$ y un filtro de níquel, obteniéndose las intensidades mediante observación visual. Los datos se muestran en la Tabla V:



T A B L A V

<u>Intensidad</u>	<u>Valor</u>
s++	10,773
vvvw	8,927
w	7,824
w	7,339
w-w+	6,189
vvw	5,786
m-	5,368
w-w+	4,911
w-w-	4,692
vvw-	4,414
m-m-	4,130
m+-m++	3,682
vw	3,573
m++	3,490
w-w+	3,241
w	3,151
m--	3,066
m--	2,996
vw	2,967
w-vw	2,892
w-w+	2,838
vw	1,564

s = fuerte; v = muy; w = débil; m = medianamente.

Se llevó a cabo un análisis térmico diferencial que abarcaba el rango de 0-800°C bajo nitrógeno. Se observaron un pici endotérmico agudo a 108°C y una inflexión endotérmica amplia aproximadamente a los 175°C.

5.

El espectro de absorción infrarroja del compuesto



se midió empleando la técnica de mezclado en parafina líquida. Las principales posiciones de banda se muestran en la Tabla VI:

T A B L A VI

Posición de banda en centímetros recíprocos

3450	mediánamente fuerte	1038	muy fuerte
3140	fuerte	902	fuerte
1414	mediánamente fuerte	880	fuerte
1240	muy fuerte	615	mediánamente fuerte
1112	muy fuerte	520	fuerte
1090	} mediánamente fuerte	385	débil-mediánamente fuerte
1080			

Ejemplo 8

5. Se disolvieron 26,7 gramos de cloruro de aluminio anhidro en 700 ml de alcohol n-propílico y a esta solución se agregaron 19,6 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %, para dar una solución transparente. Se agregó a esta solución un gran exceso de éter dietílico especialmente secado.
10. Se formó un precipitado amorfo blanco, que fué filtrado y secado. El material tenía el siguiente análisis:

	Al	Cl	P	H ₂ O	alcohol n-propílico
% en peso	10,7	7,6	12,1	9,6	32,2

15.

Ejemplo 9

- Se disolvieron 13,4 gramos de cloruro de aluminio anhidro en 100 ml de n-decanol, y se agregaron a la solución 9,8 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %. La mezcla de reacción fué filtrada. Se agregó un gran exceso de éter dietílico al filtrado y precipitó un producto blanco, que tenía el siguiente análisis:
- 20.



	Al	Cl	P	H ₂ O	n-decanol
% en peso	10,4	10,7	13,4	20,8	10,7

Ejemplo 10

5. Se disolvieron 40,05 gramos de cloruro de aluminio anhidro en 250 ml de alcohol isopropílico. Se agregaron 29,4 gramos de ácido ortofosfórico al 88 % para dar una solución transparente. El agregado de un gran exceso de éter dietílico a esta solución resultó en la precipitación de un sólido amorfo blanco que tenía el siguiente análisis:

	Al	Cl	P	H ₂ O	alcohol isopropílico
% en peso	10,9	13,7	12,3	22,7	13,5

10. Cuando se empleó éter dietílico especialmente secado el producto tenía el siguiente análisis:

	Al	Cl	P	H ₂ O	alcohol isopropílico
% en peso	10,7	8,3	11,9	15,2	31,7

Ejemplo 11

20. Se disolvió el compuesto preparado en la forma descrita en el Ejemplo 1, en diversos solventes y cada solución saturada fué analizada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VII:

T A B L A VII

Solvente	Solubilidad g sólido/100 ml solvente	Análisis				
		Al	PO ₄	Cl	C ₂ H ₅ OH	Solvente
N-pentanol	10	0,86	3,04	1,13	5,90	89,07
Etanol	11	0,96	3,39	1,26	94,39	-
Isopropanol	26	1,96	6,90	2,57	13,37	75,20
Metanol	90	4,19	14,75	5,50	28,60	46,96
Agua	1000	7,15	25,19	9,40	48,88	9,38



Ejemplo 12

5. Se obtuvo una solución transparente disolviendo 26,7 gramos de cloruro de aluminio anhidro en 200 ml de metanol y agregando 19,6 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %. Esta solución fué concentrada por evaporación para formar un jarabe espeso, útil como una solución de recubrimiento en la forma anteriormente descrita.

Ejemplo 13

10. Se disolvieron 6,64 gramos de gas ácido clorhídrico en 185 gramos de alcohol isopropílico y 33,1 gramos de alcohol etílico. Se agregó a esta solución 17,9 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %. A esta solución resultante se agregaron 37,25 gramos de isopropóxido de aluminio y se agitó para disolver. La solución fué filtrada y el filtrado tenía el siguiente análisis químico:

	Al	Cl	P	H ₂ O	Solvente orgánico
% en peso	2,1	2,2	2,1	2,6	86,7

Ejemplo 14

20. Se disolvieron 400 gramos de cloruro de aluminio anhidro en 3000 ml de etanol absoluto y la solución fué enfriada en hielo hasta una temperatura de 0°C. Se agregaron lentamente y con agitación 325 gramos de ácido ortofosfórico al 88 %, a esta solución. Se filtraron 370 gramos de un sólido cristalino blanco con la fórmula empírica $AlPCLH_{25}C_8O_8$, que fueron secados al vacío en un

25. horno a 20°C durante 2 horas.

Se preparó una solución de 800 gramos de este sólido en 100 gramos de agua, esta solución tenía una viscosidad de 700 poises.

30. Se hilaron desde esta solución monofilamentos en



- aire a una temperatura de 20°C. Los monofilamentos recolectados fueron secados a 120°C y transferidos a un horno a 500°C en donde se mantuvieron durante 4 horas. El producto resultante consistía de fibras transparentes de esencialmente fosfatos de aluminio.
- 5.

Ejemplo 15

El sólido cristalino de la fórmula empírica $AlPO_4 \cdot H_2O$ fué preparado conforme a lo descrito en el Ejemplo 5.

10. Se disolvieron 800 gramos del sólido en 150 ml de agua para dar una solución que tenía una viscosidad de 20 poises.

Esta solución fué introducida en un dispositivo de hilado centrífugo en la cual fué hilada. Se produjeron fácilmente fibras de un diámetro comprendido entre 5 micrones y 15 micrones. Estos fueron colocados en un horno a 500°C durante 30 minutos, al cabo de cuyo tiempo se transformaron en fibras transparentes que consistían esencialmente de fosfato de aluminio.

- 20.

Ejemplo 16

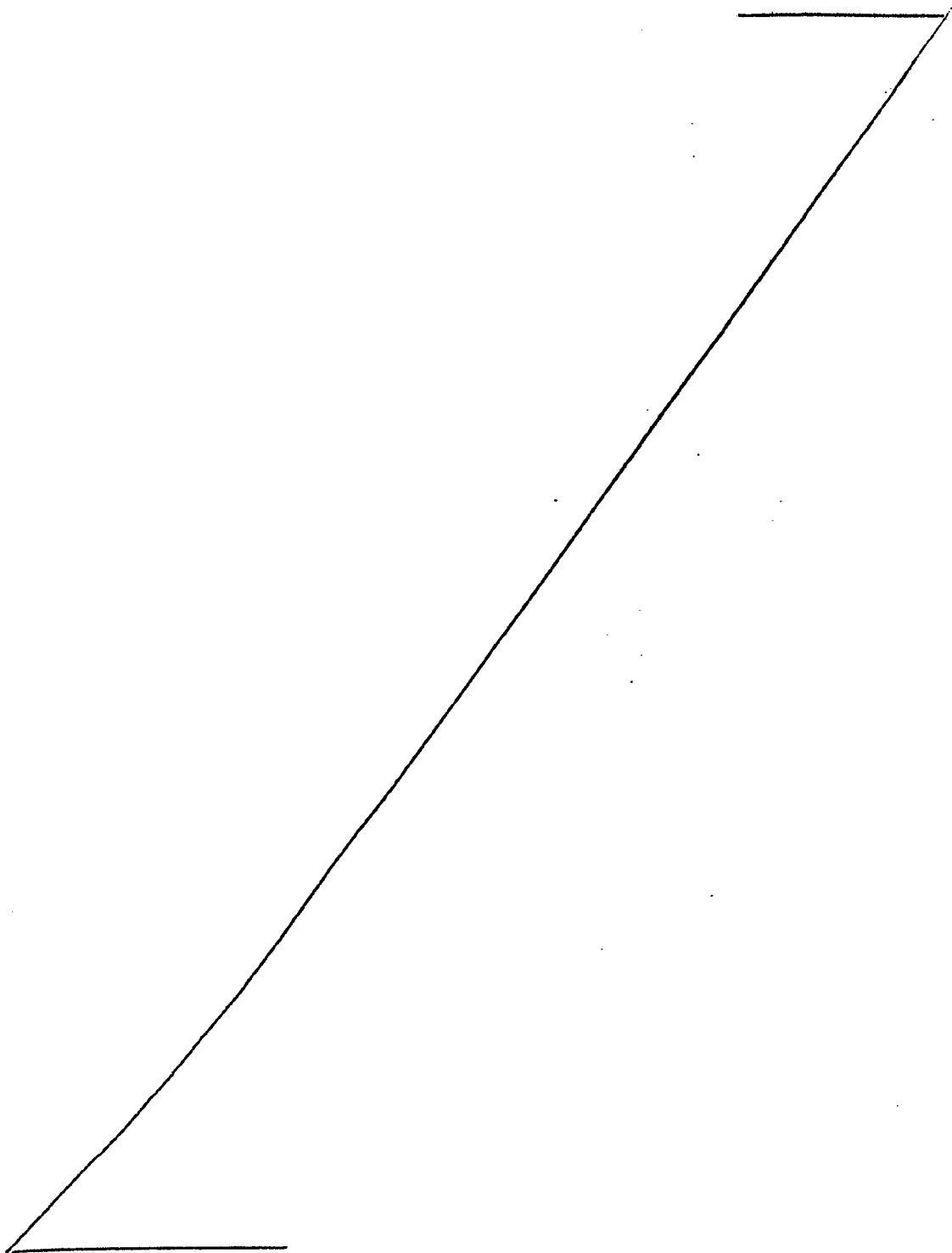
Se hizo una solución acuosa concentrada (aproximadamente 5 molar) del compuesto preparado de acuerdo al Ejemplo 5. Esta tenía una viscosidad de 2600 poises, y se obtuvieron de ella monofilamentos continuos desde una hiladora. Al calentar, los monofilamentos perdieron aproximadamente 45 % en peso. Los monofilamentos (diámetro medio 15 micrones) eran transparentes y mostraron bajo un análisis de rayos X estar esencialmente constituidos por fosfato de aluminio cristalino. La Tabla VIII muestra el análisis de los filamentos producidos y los

25.

30.



resultados del tratamiento térmico particular hecho para
cada muestra.



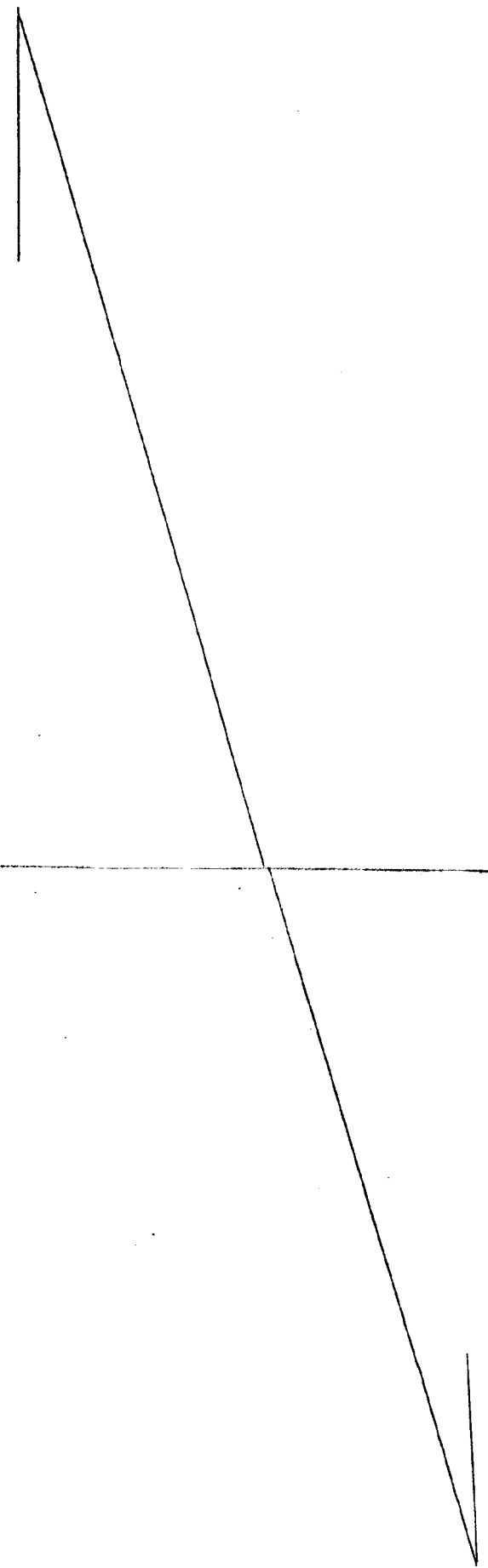
380701

T A B L A VIII

380701



Muestra	Peso % Al	Peso % PO ₄	Peso % Cl	Tratamiento térmico Tiempo horas	Temperatura OC	Examen por rayos X	Comentarios	Pérdida de peso por tratamiento térmico %
A	18,2	68,0	2,0	2	250	Fase mayor cristobalita Fase menor tridimita	Fibras finas claras	No determinado
B	17,56	70,05	2,86	16 1/2	250	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	44,03
C	20,97	75,33	0,25	2	500; 550	Fase mayor cristobalita Fase menor tridimita	Fibras finas claras	46,21
D	21,00	72,87	0,28	5	700	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	45,13
E	19,86	79,49	No detectado	4	900; 950	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	46,29



380701

- 34 -

T A B L A VIII

Muestra	Peso % Al	Peso % PO ₄	Peso % Cl	Tratamiento térmico		Exe
				Tiempo horas	Temperatura °C	
A	18,2	68,0	2,0	2	250	Fase II Fase II
B	17,56	70,05	2,86	16 $\frac{1}{2}$	250	Fase II Fase II
C	20,97	75,33	0,25	2	500; 550	Fase II Fase II
D	21,00	72,87	0,28	5	700	Fase II Fase II
E	19,86	79,49	No detectado	4	900; 950	Fase II Fase II



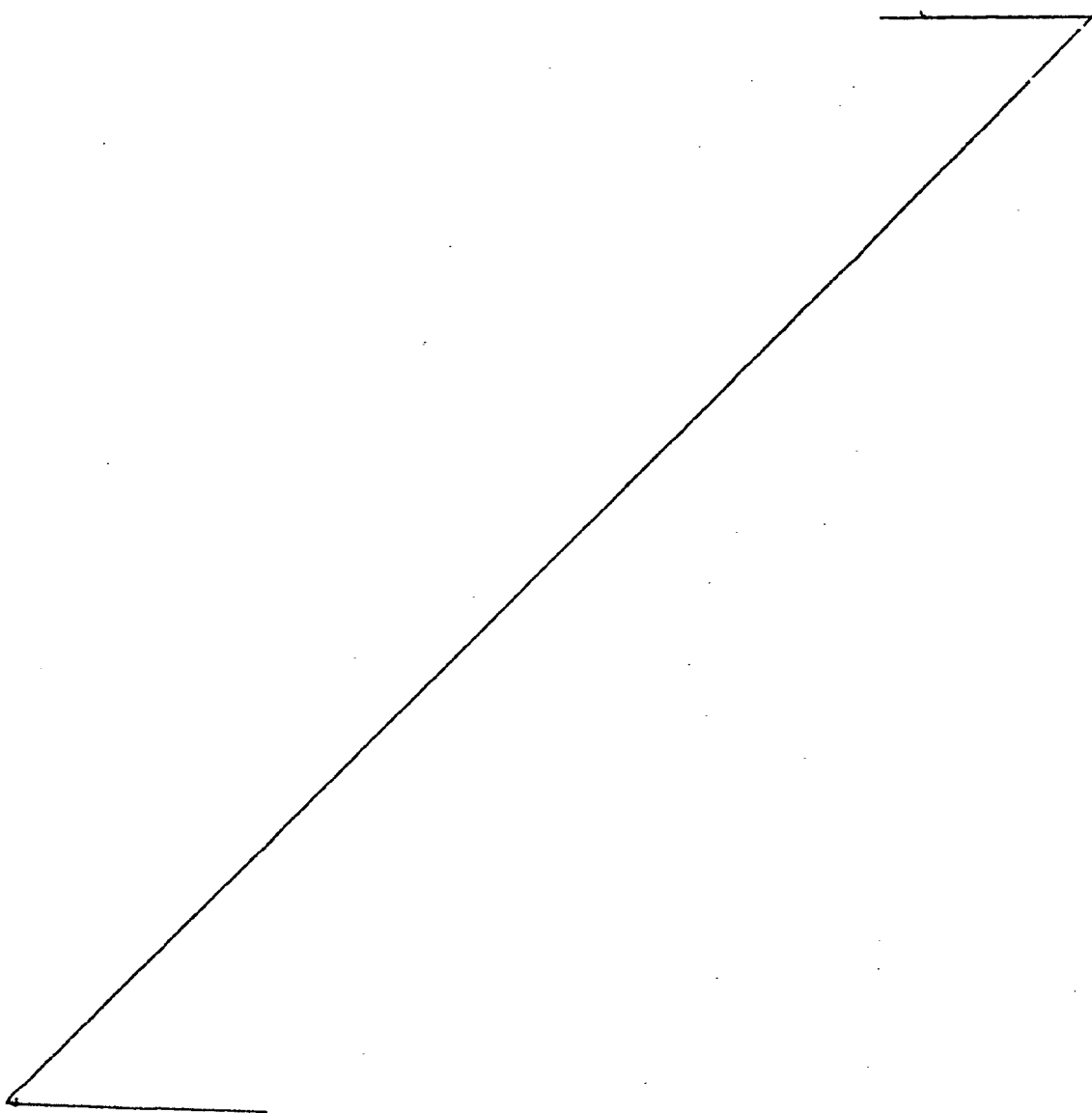
380701

Ítem	Examen por rayos X	Comentarios	Pérdida de peso por tratamiento térmico %
	Fase mayor cristobalita Fase menor tridimita	Fibras finas claras	No determinado
	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	44,03
0	Fase mayor cristobalita Fase menor tridimita	Fibras finas claras	46,21
0	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	45,13
0	Fase mayor tridimita Fase menor cristobalita	Fibras finas claras	46,29



Ejemplo 17

Se preparó una solución de acuerdo con el Ejemplo 16, agregándose diversos componentes adicionales a porciones de esta solución. Se obtuvieron filamentos de aproximadamente 10 micrones de diámetro desde cada porción y se calentaron mezclas durante tiempos distintos. Los filamentos fueron examinados por difracción bajo rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IX:





T A B L A IX

Efecto de Diversos Aditivos en la Cristalización de Fibras de $AlPO_4$

Agregado a la solución	Temp. de calentamiento °C	Tiempo de calentamiento horas	Examen de Rayos X
Nada	200	3	Principálmente no cristalino + trazas de tridimita
	400	3	Principálmente no cristalino + trazas de tridimita
	800	3	Parte no cristalina + tridimita (fase mayor) + cristobalita (fase menor)
	1000	3	Fundamentalmente cristalina, principálmente cristobalita + algo de no cristalino
5% $AlCl_3$	200	3	No cristalina
	400	3	Principálmente no cristalina + trazas cristalininas muy débiles para identificar
	800	3	Principálmente no cristalina + trazas de tridimita
	1090	3	Algo no cristalina + tridimita y cristobalita ($> 10^{-5}$ cm)
Hidrato de Alúmina	200	3	Principálmente no cristalina ($\ll 10^{-5}$ cm) + trazas de tridimita ($> 10^{-5}$ cm)
	400	3	Principálmente no cristalina + ligeramente mas tridimita que a 200°C
	800	3	Principálmente no cristalina + tridimita ($> 10^{-5}$ cm)
	1090	3	Algo no cristalina + tridimita y cristobalita ($> 10^{-5}$ cm) Mas cristalinidad que a 200 y 400°C
5% H_3PO_4	200)	3	Material no cristalino presente. Cristobalita + Berlinita presente
	-200)	3	Algo no cristalino presente. Fase cristalina presente en Berlinita ($> 10^{-5}$ cm)
	400	3	Altamente cristalino, cualquier fase no cristalina en baja concentración. La fase cristalina principal Berlinita + Cristobalita.
	800	3	Altamente cristalino, la fase mayor Cristobalita + trazas de Berlinita + trazas de fase sin identificar ($> 10^{-4}$ cm)
5% SiO_2 Solución de sílice	200	3	Principálmente no cristalino ($\ll 10^{-5}$ cm) + trazas de tridimita ($> 10^{-5}$ cm)
	400	3	Gran proporción de no cristalino + tridimita ($> 10^{-5}$ cm)
	800	3	Algo no cristalino. Fase mayor es tridimita + una cantidad muy pequeña de cristobalita ($> 10^{-5}$ cm)
	1090	3	Algo no cristalino + tridimita y cristobalita ($> 10^{-5}$ cm) (similar a ACPH + 5% de alúmina con una proporción ligeramente inferior de material cristalino)



380701

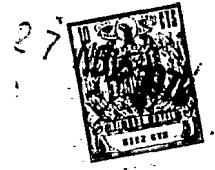
Ejemplo 18

- Se preparó una suspensión acuosa de grafito coloidal al 30 % en peso. A 100 ml de ésta se agregaron 50 gramos del compuesto preparado en la forma descrita en el Ejemplo 5, y la suspensión se mezcló bien. Esta suspensión fué extruída a 25°C a través de un hilador que tenía una apertura de 0,25 mm y el monofilamento resultante fué estirado a 10 micrones. Se calentó el filamento estirado durante 1 hora a 150°C y luego a 800°C durante 3 horas bajo nitrógeno. El filamento final comprendía fosfato de aluminio bajo la forma de cristobalita y aproximadamente 60 % en peso de escamas de grafito alineadas.
- 5.
- 10.

Ejemplo 19

- Se hicieron soluciones del compuesto preparado en la forma descrita en el Ejemplo 1, en metanol y alcohol isopropílico. A porciones de cada solución se agregó silicato de etilo y se disolvió. Las soluciones con y sin silicato de etilo se evaporaron a sequedad a 120°C, y los sólidos formados se molieron hasta formar un polvo fino. Este polvo fué calentado a diversas temperaturas durante también diversos periodos de tiempo, y los productos se examinaron mediante técnicas de difracción por rayos X. Los resultados de la inclusión del silicato de etilo sobre la cristalización del fosfato de aluminio en las soluciones, se muestran en la Tabla X:
- 15.
- 20.
- 25.

- 38¹ - 380701



T A B L A X

Efecto del Silicato de Etilo en la Cristalización de AlP_4

Temperatura de calentamiento °C	Tiempo de calentamiento Hrs.	Soluciones de alcohol isopropílico		Soluciones de metanol	
		Conteniendo silicato de etilo	Sin silicato de etilo	Conteniendo silicato de etilo	Sin silicato de etilo
200	2	Principalmente no cristalino. (tamaño $\ll 10^{-5}$ cm)	no cristalino	-	-
300	3	-	-	No cristalino	No cristalino
400	2	No cristalino	No cristalino	-	-
600	3	-	-	No cristalino	No cristalino
800	2	No cristalino	Principalmente no cristalino + trazas de tridimita ($\leq 10^{-5}$ cm)	-	-
1000	2/3	Principalmente no cristalino + trazas de un material cristalino muy débil para identificar	Cristobalita de $AlPO_4$ altamente cristalino + fase tridimita. Tamaño medio de los cristales $\geq 10^{-5}$ cm	No cristalino	Cristobalita de $AlPO_4$ altamente cristalina + formaciones de tridimita. Tamaño medio de los cristales $\geq 10^{-5}$ cm



Ejemplo 20

- Una solución al 10 % en peso del compuesto preparado de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1 y en metanol fué aplicada a una fibra de vidrio inmediatamente de haberse hilado ésta. La fibra de vidrio revestida fué luego calentada durante 1 hora a 150°C. La resistencia a la tracción de la fibra de vidrio revestida era 50 % superior como promedio a aquella de la fibra de vidrio sin revestir hilada al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones.
- 5.
- 10.

Ejemplo 21

- Una solución conteniendo 2 % en peso del compuesto preparado en la forma descrita en el Ejemplo 1, fué hecha en alcohol etílico y a la cual se agregó 0,1 % en peso de un agente humectante. Luego se sumergieron en la solución placas de vidrio, se dejaron escurrir y fueron calentadas a las siguientes temperaturas: 120°C, 250°C, 350°C, 450°C y 550°C durante 2 horas. Las placas se sumergieron en una suspensión de cemento en agua. No ocurrió ninguna reducción del espesor de la película de fosfato de aluminio sobre vidrio, cuando se examinó microscópicamente y gravimétricamente, luego de 65 horas de inmersión a 20°C.
- 15.
- 20.

Ejemplo 22

- El sólido cristalino de la fórmula empírica $AlPO_4 \cdot H_2O$ se preparó de la manera descrita en el Ejemplo 5.
- 25.

- Se disolvieron 10 gramos del sólido en 100 ml de etanol. Se sumergieron fibras de carbón en esta solución luego se retiraron y secaron, priméramente en aire y luego
- 30.



a 150°C durante 15 minutos. La fibra, que había absorbido 5 % de su peso luego de este tratamiento, se calentó a 950°C durante 5 horas en una atmósfera de nitrógeno seco.

5.

Ejemplo 23

Se desengrasó fibra de carbón mediante inmersión en tricloroetileno, y se la hizo pasar a través de soluciones del compuesto preparado de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 1 en tres solventes distintos, agua, alcohol etílico y metanol. La fibra fué secada a 250°C y el revestimiento curado mediante calentamiento ulterior a 500°C. El incremento de resistencia a la oxidación de la fibra de carbón como consecuencia del revestimiento, se muestra en la Tabla XI:

10.

T A B L A X I

Solución de Revestimiento	Depósito % p/p *	Pérdida de peso % al cabo de calentar en aire durante 2 horas		
		500°C	600°C	700°C
Complejo al 2 % en agua	-	1,3	12,9	99,8
" " 10 % " "	2	0,7	99,1	89,4
" " 2 % " metanol	0,1	1,3	27,5	96,9
" " 10 % " "	2	0	18,5	97,3
" " 2 % " etanol	0,6	1,1	12,5	98,8
" " 8,7% " "	4,7	1,1	21,7	97,6
Doble revestimiento con solución al 2 % de complejo en etanol	4,4	0	14,1	91,6
FIBRA SIN TRATAR	-	56,4	100	100

* luego de secar a 250°C.



Ejemplo 24

5. Se revistió fibra de carbón con 4 % en peso de fosfato de aluminio mediante tratamiento de acuerdo a lo descrito en el Ejemplo 23, con una solución al 2 % en peso de fosfato complejo en alcohol etílico. La pérdida de peso de la fibra revestida comparada con aquella de una fibra sin revestir cuando ambas son calentadas a 600°C en aire, se registró a intervalos de tiempo. Los resultados se muestran en la Tabla XII, indicando que el régimen de oxidación se reduce muy considerablemente por la presencia del revestimiento.

10.

T A B L A XII

Tiempo a 600°C en aire (minutos)	Pérdida de peso % p/p	
	fibra sin revestir	fibra revestida
15	60,6	5,4
30	97,1	7,9
45	98,5	9,0
60	99,6	10,1
75	100	10,1

15. Pesos similares de fibra de carbón sin tratar y fibra de carbón revestida de la manera indicada se trataron durante 2 horas en una corriente de aire. La Tabla XIII muestra la pérdida de peso de las muestras de fibra de carbón cuando se calientan a cuatro temperaturas distintas e ilustran la protección contra la degradación oxidante que provee el revestimiento.



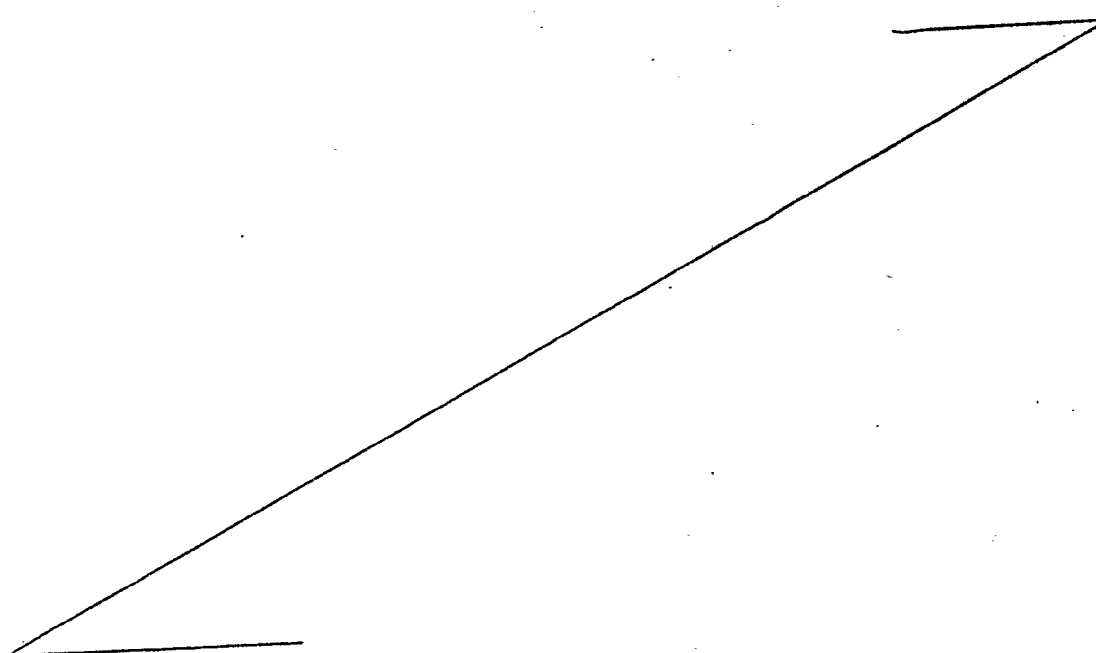
T A B L A XIII

Pérdida de peso de fibra de carbón revestida y sin revestir

Temperatura °C	Pérdida de peso % de las fibras sin revestir en 2 horas	Pérdida de peso % de la fibra revestida en 2 horas
300	0	0
400	0	0
500	19	1,3
700	100	3,9

Ejemplo 25

Las propiedades mecánicas de fibra de carbón sin revestir y recubierta de la manera descrita en el Ejemplo 24, se compararon midiendo sus respectivos módulos de Young's y resistencia a la tracción. Los resultados mostrados en la Tabla XIV, fueron obtenidos, indicando el efecto beneficioso del revestimiento sobre las propiedades mecánicas luego de exponer a la fibra a condiciones oxidantes.





T A B L A XIV

Fibra y tratamiento	Módulo Kgm/cm ²	Resistencia a la tracción Kgm/cm ²
(1) Fibra sin revestir	55-62 x 10 ⁴	62-64 x 10 ²
(2) Fibra sin revestir calentada en aire durante 10 minutos a 600°C	--muy frágil para ensayar--	--muy frágil para ensayar--
(3) ALPO ₄ revestido (4 %)	48-55 x 10 ⁴	46-77 x 10 ²
(4) Tal como en (3) pero calentado en aire durante 10 minutos a 600°C	64 x 10 ⁴	44 x 10 ²
(5) ALPO ₄ revestido (3,6 %)	50-73 x 10 ⁴	40-75 x 10 ²
(6) Tal como en (5) pero calentando en aire durante 10 minutos a 600°C	46-50 x 10 ⁴	26-31 x 10 ²

Ejemplo 26

Se pasó fibra de carbón a través de aluminio fundido. Sólomente se adhirieron a la fibra unos pocos y aislados glóbulos de aluminio. La fibra revestida con 2 % de fosfato de aluminio mediante el proceso descrito en el Ejemplo 24 fué igualmente pasada a través de aluminio fundido. Emergió con una película continua y adherente de aluminio metálico en su superficie.

- N O T A -

10. 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
15. se hace constar que el invento corresponde a una Solici-



tud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 12 de junio de 1969, bajo el número 29862/69, acogándose 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:

5. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFATOS COMPLEJOS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de fosfatos complejos, caracterizado porque comprende la interacción de un compuesto de aluminio con un compuesto hidroxilo R-OH y un compuesto elegido entre ácido fosfórico, éster de ácido fosfórico así como un compuesto capaz de formar uno de los anteriores ácido fosfórico y éster de ácido fosfórico.

15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el radical R del compuesto hidroxilo es un grupo hidrocarburo alifático.

20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el radical R del compuesto hidroxilo es un grupo hidrocarburo alifático sustituido.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto hidroxilo es un alcohol alifático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el alcohol alifático contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol alifático es alcohol etílico.

hij.



- 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol alifático es metanol.
- 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto hidroxilado es agua.
- 5. 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una mezcla de agua y un compuesto hidroxilado orgánico.
- 10. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de aluminio es un haluro de aluminio.
- 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el haluro de aluminio es cloruro de aluminio.
- 15. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el haluro de aluminio se elige entre bromuro y yoduro de aluminio.
- 20. 13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de aluminio se agrega al compuesto hidroxilado y tanto el ácido fosfórico, como el éster de ácido fosfórico, se hacen reaccionar con la mezcla resultante.
- 25. 14^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de aluminio se disuelve antes de la reacción en un disolvente apropiado.
- 15^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de aluminio a fósforo en la reacción es sustancialmente 1:1.
- 30. 16^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de reacción

Handwritten signature or initials.

380701



se lleva a cabo a una temperatura inferior a 60°C.

17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

5. 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, para preparar un fosfato complejo que contiene por lo menos una molécula químicamente enlazada de agua o una mezcla que contiene dicho fosfato complejo, caracterizado porque comprende hidrolizar un fosfato complejo preparado según el procedimiento reivindicado en una de las reivindicaciones 1 a 17 que contiene por lo menos una molécula químicamente enlazada de un compuesto hidroxilo orgánico.

10.

15. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el fosfato complejo de partida tiene la fórmula empírica $AlPClH_{25}C_8O_8$.

20ª.- Procedimiento para la preparación de fosfatos complejos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 NOV. 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER

En Firma

[Handwritten signature]