

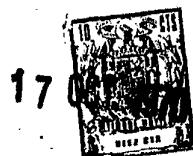
384641

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 531-Sp

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAS. 608 - Bot
ABRILAS. f

Doi
f



17

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de fibras inorgánicas
a partir de agentes líquidos.

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

Para la obtención de fibras inorgánicas ya se conoce una serie de procedimientos. Uno de los más antiguos consiste en la obtención de fibras de vidrio mediante hilado de un fundido de vidrio. Las

5. temperaturas a utilizar representan una solicitud muy



-2-384641 17 OCT 1971

elevada para los aparatos a emplear. Por esta razón se tiene la tendencia a efectuar el proceso de hilado a partir de soluciones según los métodos convencionales de la fabricación de fibras sintéticas.

- 5. Condición previa para el proceso de hilado a partir de soluciones, por ejemplo, de sistemas acuosos, es la hilabilidad de la solución correspondiente, lo que se comprueba si, al extraer una varilla de vidrio de una solución de éstas, el líquido es arrastrado en forma de un hilo más o menos largo, o si al fluir una solución de éstas a través de una tobera, en lugar de una serie de gotas, se forma un hilo de líquido coherente más o menos largo. Esta propiedad se encuentra normalmente solo en las soluciones de
- 10. sustancias orgánicas polímeras y no en las soluciones de sal inorgánicas o en salmueras. Así, uno mismo se puede convencer de que, por ejemplo, una solución de acetato de magnesio o de nitrato de cerio no es hilable, así como tampoco una sal muera de ácido silícico, hidróxido de aluminio o pentóxido de vanadio. La hilabilidad de las soluciones está ligada a un estado muy determinado de las mismas y se debe ajustar mediante procesos de fabricación especiales.
- 15.
- 20.

- 25. En la patente US 2.969.272 se describe la obtención de materiales silícicos mediante un proceso de hilado a partir de una solución acuosa. La hilabilidad se logra debido a que mezclas de salmueras de ácido silícico y silicatos alcalinos se polimerizan mediante adición de sustancias de efecto polimerizante, tales como por ejemplo, B_2O_3 , Al_2O_3 ó ZnO ,
- 30.

38464



-3-

a temperaturas más elevadas, por extracción de agua, a fibrilas poliméricas lineales de silicato, con un peso molecular superior a 5.000, con lo cual se forma una salmuera hilable.

5. 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 polimeriza a una solución viscosa, hilable, formándose polímeros en forma de cadena con 1.000 hasta 10.000 unidades por cadena. La atmósfera del ácido carboxílico y el exceso de ácido
10. son necesarios para evitar una disociación de una segunda fase insoluble. Las cantidades de ácido a emplear en proporción con el óxido disuelto se encuentran, según el óxido, entre 2:1 y 8:1.
- 15.

20. En la patente US 3.322.865 se describe un procedimiento en el que soluciones de sales metálicas inorgánicas, acuosas, se concentran hasta una viscosidad de 1 a 1.000 poises, pudiendo ascender el contenido en materia sólida hasta un 50%, las cuales se hilan a continuación y se recuecen al óxido. Como sales se mencionan los sulfatos, los cloruros, los oxiclорuros, los fosfatos y los nitratos de Al, Be, Cr, Mg, Th, U y Zr.
- 25.

30. Las soluciones de sal solo se pueden concentrar normalmente hasta que se ha alcanzado el producto de solubilidad; si bien es posible una ulterior



- concentración, se forman sin embargo entonces soluciones sobresaturadas, inestables. Así, una solución saturada a 20°C de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ contiene 36,5 mg de MgSO_4 en 100 g de H_2O un 8,8% de MgO , y una solución
5. de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ contiene 36,3 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Calendario químico 1956). De los ejemplos que figuran en la patente antes mencionada se desprende, sin embargo, que para lograr la viscosidad mencionada deben existir concentraciones de un 25 a un 38% en óxido.
10. Esto se logra debido a que se parte de sales hidrolizables, tales como, por ejemplo, acetatos o cloruros que, al concentrar, se transforman en una salmuera o bien agregando sustancias de reacción alcalina, tales como hidróxidos de metales, CaO ó MgO o
15. bién directamente metales, tales como Al ó Mg , es decir que se emplean aquellos procedimientos que son usuales para la obtención de salmueras inorgánicas, con lo que, después de concentrar, se obtienen salmueras viscosas que, en casos especiales, muestran la
20. propiedad de hilabilidad necesaria para un proceso de hilado. Con soluciones salinas acuosas puras, sin las medidas especiales mencionadas, no se pueden lograr soluciones hilables.
- Lo mismo sucede en forma similar con el
25. procedimiento descrito en la patente británica 1.030.232 en la que soluciones de sal de circonio, tales como acetatos, lactatos u oxiclорuros, por concentración a un 40 a 48% de óxido se transforman en una salmuera hilable. Para obtener buenas fibras se
30. han de hilar inmediatamente las salmueras.

384641 17



-5-

- Para obtener soluciones inorgánicas hilables se necesitan por lo tanto, para cada sustancia individual, unas medidas especiales en parte bastante costosas, tales como, por ejemplo, procesos de
5. polimerización a temperaturas más elevadas, procesos de policondensación, tal y como se desarrollan al concentrar, y procesos de hidrólisis regulados. Estas se deben realizar según la sustancia de partida y propiedades de la salmuera a preparar en distinto modo y forma. La hilabilidad se logra, según la sustancia, solo después de un grado de concentración de un 25 a 48%, calculado como óxido. Tales soluciones altamente concentradas son desventajosas para el proceso de hilado, ya que son difíciles de desgasificar (la ausencia de burbujas gaseosas es sin embargo extraordinariamente importante en el proceso de hilado) y las filtraciones previas son muy costosas debido, a las altas presiones necesarias.
- 10.
- 15.
20. La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras inorgánicas a partir de un medio líquido mediante hilado de soluciones, salmueras y/o dispersiones, entendiéndose bajo dispersiones tanto las suspensiones como también las emulsiones, que contienen sistemas formadores de hilos, a
25. temperaturas de unos 15 hasta 60°C y en caso dado un tratamiento térmico ulterior a temperaturas de 300 a 3000°C, que se caracteriza porque las fibras se hilan a partir de un medio acuoso que, además de los sistemas inorgánicos deseados, formadores de las fibras, contiene sustancias polímeras lineales cuya concentración
- 30.

38.4641



-6-

se encuentra por debajo de la concentración de las sustancias inorgánicas formadoras de las fibras.

5. El procedimiento de la presente invención simplifica considerablemente la fabricación de soluciones hilables para hilos inorgánicos, se puede aplicar para un gran número de sustancias y permite también el hilado de dispersiones.

10. Como sistemas formadores de fibras se pueden emplear aquí los óxidos, carburos y/o nitruros, o bien los compuestos que formen óxidos, carburos y/o nitruros.

15. Sorprendentemente, se ha comprobado que no es necesario provocar la hilabilidad de las salmueras inorgánicas mediante un tratamiento especial, sino que la hilabilidad se puede provocar simplemente mediante la presencia de pequeñas cantidades de sustancias de alto peso molecular, orgánicas o inorgánicas, constituidas de moléculas de hilos. El procedimiento no está en forma alguna limitado a las

20. soluciones acuosas de nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, cloruros, oxiclорuros, etc. de metales, semimetales, no metales. También se pueden elaborar salmueras y hasta dispersiones, tanto en medio acuoso como también en medios orgánicos. Las salmueras,

25. tales como las salmueras de hidróxido, óxido, fosfato, silicato, borato, tungstenato o molibdato se pueden emplear en la forma usual en el mercado e hilar después de agregar los polímeros de alto peso molecular adecuados. De igual manera se pueden hacer hilables también las dispersiones. Los compuestos linea-

30.

384641



-7-

les, de alto peso molecular, se emplean ventajosamente en cantidades de un 0,001 a 5, preferentemente un 0,01 a 2% en peso.

5. Si bien se pueden emplear sin más, concentraciones más elevadas, éstas, sin embargo, pueden repercutir, bajo ciertas circunstancias, en forma desfavorable, sobre el proceso de recocido ya que por la combustión del material orgánico se pueden formar fibras ricas en poros y quebradizas. Además, el
10. empleo de mayores concentraciones de sustancia polímera implica mayores gastos.
15. Para todos los casos que entran en consideración en la práctica son suficientes concentraciones por debajo de un 5% para lograr la hilabilidad. Se ha descubierto que después de agregar los compuestos polímeros de alto peso molecular se puede suprimir cualquier ulterior tratamiento previo de la solución o bien de la salmuera o de las dispersiones a hilar. Las etapas de procedimiento, hasta ahora
20. usuales para la polimerización, policondensación, hidrólisis regulada etc. ya no son necesarias. También es ventajoso que la concentración en sustancia sólida, en comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos, ya no esté limitada a concentraciones
25. altas. La concentración en sustancia sólida de la solución puede encontrarse -calculado como óxido- entre un 5 y 60, preferentemente entre un 5 y 40% en peso. De esta manera se puede trabajar en muchos casos por debajo del límite de saturación de los sistemas
30. empleados en cada caso, evitándose así con seguridad



la formación de cristalizaciones en el exterior.

- Mediante el procedimiento de la presente invención es posible obtener una gran variación de hilos inorgánicos, entre estos hilos de óxidos
5. de los metales Be, Mg, Ca, Sr, Ba, tierras raras, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zb, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, hilos que se componen de mezclas o de compuestos de los óxidos mencionados y también aquellos que adicionalmente contienen otros
10. elementos, tales como Li, Na, K, Rb, Cs, Re, Ru, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Cu, Ag, Au, Cd, In, Tl, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se ó Te. Pero también es posible obtener hilos que se componen de carburos o nitruros de los elementos mencionados. En el caso de los hilos de carburo
15. se hilan simultáneamente carbono o materiales carbonosos, tales como, por ej. hollín, grafito o compuestos orgánicos solubles, que se disocian a carbono, como participantes en la reacción. En forma análoga se pueden obtener por co-hilado de compuestos nitrogenosos los hilos de nitruro. La reacción a carburos y nitruros se puede efectuar, sin embargo, también mediante reacción de los hilos de óxido con atmósferas carbonosas o nitrogenosas. Preferentemente se preparan hilos inorgánicos a base de óxidos, nitruros y/o
20. carburos del Be, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al y/o Si.
- 25.

- Los polímeros de alto peso molecular, que se emplean según la presente invención, se caracterizan, además de por su estructura polímera lineal, por el nivel del grado de polimerización - P- o bien del peso molecular. Solo por encima de un grado de po-
- 30.

384641 17



-9-

- limerización mínimo - 2000 - muestran las soluciones de los polímeros de alto peso molecular, en una concentración inferior a un 5%, la propiedad de influenciar la hilabilidad. Los polímeros de alto peso molecular pueden ser de naturaleza orgánica ó inorgánica, su selección depende de los disolventes existentes. Para soluciones de sal acuosa, salmueras o dispersiones se emplean polímeros de alto peso molecular solubles en agua, preferentemente óxido polietilénico,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Las soluciones de sustancias polímeras lineales ya se emplean desde hace tiempo en los procesos de hilado, en la industria de las fibras sintéticas, para la obtención de las fibras sintéticas. También estas soluciones muestran la propiedad de la hilabilidad pero los pesos moleculares o bien los grados de polimerización de las sustancias allí empleadas no son, ni mucho menos, tan elevadas como en las sustancias empleadas según la presente invención. Una hilabilidad suficiente se logra solo en los márgenes de concentración de 25 a 45%. Así se hila, por ejemplo, para la obtención de fibras de nitrilo poliacrílico, una solución al 26% de un poliacrilnitrilo con un peso molecular de 35000 hasta 50000, lo que corresponde a un grado de polimerización de 660 a 950, en dimetilformamida



5. [Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Tomo 7 (1956) 7. Si de estas sustancias se preparan soluciones al 0,001 a 5% en un disolvente adecuado, éstas, sin embargo, no son hilables; al salir de una tobera se forma solo una secuencia de gotas pero no un hilo coherente.

10. La hilabilidad de las soluciones de polímeros de alto peso molecular en las concentraciones, tal y como se emplean en el procedimiento de la presente invención, depende decisivamente del grado de polimerización de las sustancias empleadas. Para aclarar esta cuestión se explican las condiciones de los medios acuosos y orgánicos en algunos ejemplos. Para medir la hilabilidad se emplea un procedimiento que está descrito en la literatura y que se apoya en el procedimiento usual para el hilado en seco.

15. El líquido a comprobar se exprime, a presión, a través de una tobera y se mide la longitud del hilo de líquido ininterrumpido hasta el punto donde se descompone en gotas individuales [Kolloid-Zeitschrift 61 (1932), pág. 2587. En las presentes mediciones se exprimieron las soluciones bajo una presión de 0,5 atmósferas de sobrepresión a través de una tobera de 400 micras de diámetro y una longitud del canal de tobera de 17 mm.

20. Soluciones acuosas al 2% de óxido polietilénico pudieron alcanzar aquí, según el nivel del peso molecular o bien del grado de polimerización distintos valores de hilabilidad. La solución de un óxido polietilénico A con un grado de polimerización P

25.

30.

384641



-11-

- de 5450 alcanza solo 30 cm, la solución de un óxido polietilénico B (P = 17000) alcanza 130 cm. óxido polietilénico C (P = 68200) 225 cm y la hilabilidad de un óxido polietilénico D con P = 136400 se encuentra ya por encima de los 300 cm. Para la caracterización de las sustancias se indica además la viscosidad límite $[\eta]$, medida en H₂O a 35°C, con una tensión de empuje $\gamma = 12,5$ dyn/cm² (Tabla 1).

T A B L A 1

10.	Preparado	Viscosidad límite $[\eta]$, 35°C H ₂ O $\gamma = 12,5$ dyn/cm ²	Grado de polimerización P	Hilabilidad de soluciones al 25% cm
	Oxido polietilénico A	2,0	5450	30
	Oxido polietilénico B	4,81	17000	130
15.	Oxido polietilénico C	7,1	68200	225
	Oxido polietilénico D	9,15	136400	mas de 300

- Con un grado de polimerización de 136400 ($[\eta] = 9,15$) muestra ya una solución acuosa al 1,5% de óxido polietilénico una hilabilidad de 300 cm. Si un 1,5% de este óxido polietilénico están contenidos en la solución de una sal inorgánica u orgánica, en una salmuera o en una dispersión, entonces también éstas tienen una hilabilidad de varios metros. La hilabilidad de la solución del óxido polietilénico de alto peso molecular ha sido transmitida sobre las soluciones correspondientes, pues las soluciones de sal, las salmueras, las emulsiones o las dispersiones

- por sí solas no son hilables. Si se quieren alcanzar valores similares de altos de hilabilidad con un óxido polietilénico de grado de polimerización más bajo, entonces deberá ser la concentración correspondientemente más elevada. Así alcanzará, por ejemplo, una hilabilidad de 300 cm. también un óxido polietilénico de grado de polimerización 6800, si la solución acuosa contiene un 2,5%.
5. Condiciones similares se presentan también en las soluciones acuosas de las sales de Kurrol, por ejemplo, en un compuesto de la composición $\left[(K,Na)PO_3 \right]_P$ (tabla 2). Una solución acuosa al 0,5% de esta sal con un valor $\frac{\ln \eta_r}{c}$ de 28,13 y un grado de polimerización de 4650 tiene una hilabilidad de 30 cm. un producto con un grado de polimerización de 8000 y un valor $\frac{\ln \eta_r}{c}$ de 39,13 muestra, como solución al 0,5%, una hilabilidad de 300 cm. El valor de viscosidad $\frac{\ln \eta_r}{c}$ se midió en soluciones acuosas al 0,05% a 25°C, pH = 7 bajo adición de un 0,1% de NaCl con una tensión de empuje de $\mathcal{T} = 0,98\%$ dyn/cm², significando c la concentración en gramos por 100 cc de disolvente.
- 10.
- 15.
- 20.

384641



-13-

T A B L A 2

Preparado	$\frac{\ln \eta_r}{c}$; solución al 0,05% 25°C, pH = 7, + 0,1% NaCl, $\gamma = 0,98$ dyn/cm ²	Grado de poli- merización P	Hilabilidad solución al 0,5% en H ₂ O
$\angle(K,Na)PO_3-P$	28,13	4650	30
$\angle(K,Na)PO_3-P$	39,13	8000	300

- Para sistemas acuosos son también adecuadas las poliacrilamidas o bien los copolímeros de poliacrilamida/ácido poliacrílico. Así tiene por ejemplo un copolímero de poliacrilamida-ácido poliacrílico, que se compone en un 85% de poliacrilamida y tiene un grado de polimerización de 14080, como solución al 1,7%, una hilabilidad de 300 cm. Un producto de peso molecular más elevado con un grado de polimerización de 70400 tiene, ya como solución al 0,25% en agua, una hilabilidad de 300 cm. El valor de viscosidad $\frac{\ln \eta_r}{c}$ (determinado en H₂O, 25°, pH = 7, solución al 0,05% con un 0,1% de NaCl con $\gamma = 0,98$ dyn/cm²) de este producto asciende a 35. La proporción entre acrilamida y ácido acrílico en los copolímeros puede asumir aquí valores arbitrarios entre 0 : 1 y 1 : 0. También un copolímero con un 2,5% de acrilamida (un 97,5% de ácido acrílico) tiene como solución al 0,8% una hilabilidad de 210 cm. Una hilabilidad similar de buena se logra también cuando los grupos carboxílicos del copolímero se neutralizan por la formación de la sal. Como
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

384641



-14-

sales entran en consideración las sales de Li, K, NH_4 o las sales amónicas sustituidas.

En soluciones al 3% del poliestireno en CH_2Cl_2 se observan los siguientes fenómenos: la hilabilidad de una solución al 3% es clara con grados de polimerización por encima de unos 10000 y aumenta con el grado de polimerización. Con productos de peso molecular especialmente alto, tales como por ejemplo el poliestireno F, con un grado de polimerización de 125000, se puede lograr una hilabilidad de 300 cm como mínimo ya con una solución al 0,15% en CH_2Cl_2 (Tabla 3).

Tabla 3

Preparado	Grado de polimerización	Concentración % en peso en CH_2Cl_2	Hilabilidad cm.
Poliestireno A	1038	3	1
" B	20200	3	10
" C	25000	3	20
" D	27900	3	50
" E	34600	3	110
" F	125000	0,15	300

Condiciones similares se presentan también en otros polímeros de alto peso molecular tal como, por ejemplo, en soluciones de poliisobutileno en tricloroetileno (Tabla 4).

15.

3846411



-15-

T A B L A 4

Preparado	Grado de polimerización	Concentración % en peso en tricloroetileno	Hilabilidad cm
Polisobutileno A	6900	3	4
" B	23600	3	20
" C	49000	3	60
" D	85500	1,5	300

6. La solución al 3% de un polimetacrilato de metilo del grado de polimerización 3600 en CH_2Cl_2 muestra una hilabilidad de 10 cm. con un grado de polimerización de 15000 como solución al 2% en CH_2Cl_2 ya 300 cm. Asimismo se pueden hilar soluciones al 3% del poliisopreno, por ejemplo, en tolueno o tricloroetileno (Grado de polimerización P = 25000).

10. El óxido polietilénico, que es hilable en solución acuosa, muestra esta propiedad también en disolventes orgánicos, por ejemplo, CH_2Cl_2 . También aquí se observa un incremento de la hilabilidad con el grado de polimerización. La eficacia en CH_2Cl_2 es hasta mayor que en agua. El óxido polietilénico con el grado de polimerización 6800 alcanza una hilabilidad de 300 cm ya como solución al 0,2%.

15. La obtención de los sistemas estirables a hilos se puede producir también con otros polímeros



- de alto peso molecular que tienen estructura de cadena, tales como, por ejemplo, con otros diferentes a los polímeros y copolímeros de vinilo mencionados, polímeros de diolefinas, poliésteres, así como politioésteres sustituidos, poliésteres, poliamidas, polipéptidos, polisacáridos, polisiloxanos, cloruros de nitrilo polifosfórico $(\text{PNCl}_2)_n$ ó polifosfatos de peso molecular extremadamente alto, tales como las sales de Kurrol de fórmula general
- 5.
10.
$$\left[(\text{K}, \text{M}) \text{PO}_3 \right]_P$$
 en la que $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ o un ión amónico sustituido y P tiene un valor superior a 2000, así como las mezclas de los polímeros mencionados.
15. Aquí se pueden encontrar los límites para la presentación de la hilabilidad algo desplazados, según la naturaleza del polímero de alto peso molecular y del disolvente empleado. En todos los casos se observa sin embargo en tales sustancias en la zona de altas viscosidades límite $\left[\eta \right]$ o bien de grados de
20. polimerización altos, una hilabilidad en soluciones de concentración muy baja, que se puede transmitir a las soluciones de sal, salmueras o dispersiones. Por el contrario, mediante el empleo de sustancias polímeras de bajo grado de polimerización, tal y como se
25. presentan en la mayoría de los productos usuales en el mercado, no se podía provocar una hilabilidad en las soluciones diluídas, así como tampoco era esto posible con un óxido polietilénico por debajo de un grado de polimerización de 2000.
30. Para la obtención de soluciones hilables

384641

-17-



- se procede mezclando las soluciones de sal, la salmuera o la dispersión con una solución concentrada de un polímero de alto peso molecular hasta que se presenta una hilabilidad suficiente, lo que es el caso en una zona entre un 0,01 y un 2% de polímero, referido a la solución total. Las sales se pueden disolver también directamente en la solución de polímero de alto peso molecular. Aquí se puede variar entre amplios márgenes la concentración de la sal y con ello el contenido en óxido. Con un elevado contenido en óxido se necesita una concentración de polímero de alto peso molecular más reducida, con contenido en óxido reducido se han de aplicar cantidades mayores. La cantidad depende, sin embargo, de la constitución de la solución; por lo general necesitan las soluciones más viscosas menos polímero de alto peso molecular que las líquidas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las soluciones de hilado obtenidas de esta manera muestran una serie de propiedades deseables. Además de una buena hilabilidad lo es ante todo la reducida viscosidad y el manejo más fácil que esto implica. La viscosidad de estas soluciones puede oscilar entre 1 y 100 Poises, preferentemente, sin embargo, 1 a 10 Poises, encontrándose por lo tanto por debajo de los valores que son necesarios en otros casos para los procesos de hilado. Las soluciones de hilado se pueden, por lo tanto, filtrar con facilidad, son fáciles de desgasificar y se pueden bombear muy fácilmente a través de las tuberías de alimentación.
- 20.
- 25.

30. Como procesos de hilado entran en consi-



deración los procesos en seco y en húmedo. En el

proceso húmedo se hilan los hilos en un baño de precipitación adecuado y una vez cuagulados se tratan térmicamente. El hilado en seco se puede efectuar en

5. una máquina de hilado por fuerza centrífuga. Aquí son arrojados los hilos por la periferia de un recipiente de hilado en rotación, pasan a través de una zona de secado y son a continuación recogidos. Este método es adecuado, por ejemplo, para la preparación de fibras de mechón, que entonces se alimentan en forma continua ó discontinua al tratamiento térmico.
- 10.

Se dá preferencia sin embargo al procedimiento de hilado seco convencional. Las soluciones se hilan aquí esencialmente a temperatura ambiente sa-

15. liendo de una cabeza de hilado provista de muchas toberas, los hilos pasan por un tubo hilador, que en su parte inferior puede mostrar una temperatura de varios cientos de grados, donde son estirados hasta un diámetro de 50 a 1 micras pudiéndose enrollar a continuación. Los hilos se pueden pasar sin embargo también, inmediatamente después de abandonar el tubo de hilado, a través de la zona de alta temperatura. Aquí existe a la entrada una temperatura de 300 a 400°C; la temperatura final depende ampliamente del comportamiento de sinterización y del punto de fusión del compuesto que se forma, en sustancias de alto punto de fusión, tales como por ejemplo ZrO_2 ó ThO_2 será correspondientemente superior que en los compuestos de punto de fusión más bajo, tales como por ejemplo TiO_2 , SnO_2 y similares, donde son suficientes tempe-
- 20.
- 25.
- 30.

384641



-19-

5. raturas de 800 a 1100°C. Mientras los hilos pasan a través del tubo de hilado se retira ya la mayor parte del disolvente. El hilo, por lo pronto líquido, se concentra y pasa a través de un estado viscoso el estado gelatinado. En este estado pueden contener los hilos aún un 10 a 40% de disolvente.

10. La formación gelatinosa del hilo se puede acelerar si a la solución de hilado se le añade un gas que actúe como solubilizante sobre la sustancia a hilar, tal como por ejemplo, SO_2 sobre AlPO_4 ó $\text{Al}(\text{OH})_3$, que después del hilado se sale sin embargo rápidamente del hilo y bajo formación de nuevo de la sustancia, ahora insoluble, produce la formación gelatinosa. En igual forma se pueden emplear otros gases de efecto solubilizante, tales como CO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2S , HF , HCl , HBr ó HJ .

15. En otros casos se puede acelerar la transformación de la salmuera en hilo gelatinado mediante la variación del pH. Así tiene por ejemplo una solución amoniacal de una salmuera de ácido silícico, que se mezcló con óxido polietilénico una buena fluidez mientras la misma solución en zona neutra forma una gelatina viscoso-elástica. Al hilar la solución amoniacal disminuye por la evaporación del NH_3 rápidamente el pH en el hilo de manera que este gelifica. Al hilar compuestos de fácil descomposición térmica, tales como acetales, oxalatos, sales orgánicas, nitratos, nitritos, carbonatos y sulfitos se alimenta preferentemente NH_3 al tubo de hilado con lo cual se realiza un secado más rápido, solidificación y parcialmente

20.

25.

30.



también una descomposición al hidróxido o bien al óxido.

5. En el ulterior tratamiento térmico se disocian los restos de disolventes que aún quedan en el hilo, así como todos los componentes volátiles. Los componentes orgánicos se pueden retirar por la oxidación del aire. Mediante selección adecuada de las condiciones de sinterización se tiene en la mano en obtener, por una parte, hilos porosos, por ejemplo, para catalizadores y soportes de catalizadores
10. y por otra parte, hilos más densos, por ejemplo, para fines de refuerzo.

A continuación se explica la invención con más detalle a base de ejemplos.

15. Ejemplo 1 Hilos de MgO

- En 125 g de una solución al 2% de un copolímero de ácido poliacrílico/poliacrilamida ($\frac{\ln r}{c} = 35,0$) con un 60% de acrilamida se disolvieron bajo calentamiento 100 mg de $Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4 H_2O$.
20. Se formó una solución hilable que contenía un 8,5% de MgO y un 1,14% del copolímero ácido poliacrílico/poliacrilamida. La solución se pudo hilar sin aplicación de presión desde un recipiente de hilado que tenía toberas con un diámetro de 400 micras. Los hilos se condujeron a través de un tubo calentado a
25. 200°C que se ventilaba con aire seco amoniacal, y se recogieron. Los hilos obtenidos se calentaron a continuación en corriente de NH_3 a 300°C y después con aire a 2000°C formándose así hilos de MgO policristalinos, blancos.
- 30.

384641 17



-21-

Ejemplo 2 Hilos de CeO_2

172 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 37,3 g de H_2O y 40,7 g de una solución al 2,7% de óxido polietilénico ($[\eta] = 9,15$) se agitaron hasta obtener una solución clara. La solución de hilado, que contenía un 0,44% de óxido polietilénico y un 26,0% de Ce_2O_3 , se hiló como indicado en el ejemplo 1, los hilos se secaron en corriente de amoníaco a 800°C y a continuación en corriente de N_2 a 1100°C transformándose así en hilos de CeO_2 .

5.

10.

Ejemplo 3 Hilos de Al_2O_3

50 g de una gelatina de hidróxido de aluminio, adquirible en el mercado (así llamado DH-Sol de la firma Giulini), se dispersaron en 100 g de metanol, presentándose por evaporación del agente de dispersión una disminución del peso a 146 g. 50 g de esta dispersión se mezclaron con una solución al 2% de óxido polietilénico ($[\eta] = 9,15$) en metanol y se obtuvo una dispersión hilable que contenía un 6,0% de Al_2O_3 y un 1% de óxido polietilénico. La dispersión se hiló y los hilos se transformaron por recocido en hilos de Al_2O_3 .

15.

20.

Ejemplo 4 Hilos de TiO_2

TiCl_4 puro se goteó en agua hasta que se formó una solución que contenía un 36,8% de TiO_2 . 80 g de esta solución se mezclaron con 3,92 g de una solución al 1% de óxido polietilénico ($[\eta] = 7,1$) y 14,23 g de H_2O . La solución de hilado terminada, que contenía un 30% de TiO_2 y un 0,04% de óxido polietilénico, se hiló en la forma ya descrita y los hilos

25.

30.



de hilado se transformaron por recocido en hilos de TiO_2 .

Ejemplo 5 Hilos de SiO_2 con hollín

5. A 45 g de una dispersión de hollín con un 40% de carbono se agregaron 100 g de salmuera de SiO_2 al 30% y 78,1 g de solución al 2% de óxido polietilénico ($[\eta] = 9,15$) y mediante introducción de NH_3 se ajustó un pH de 10,0. La solución de hilado, obtenida de esta manera, contenía un 13,5% de SiO_2 ,
10. un 8,1% de carbono como dispersión de hollín y un 0,7% de óxido polietilénico. Hilando y tratando térmicamente a $900^\circ C$ se obtuvieron hilos negros, conteniendo hollín, de SiO_2 que por recocido bajo condiciones inertes se pudieron transformar en SiC.

15. Ejemplo 6 - Hilos de Al_2O_3 conteniendo boro.

- De 3,2 g de borato de tri-2-etilhexilo, 8,4 g de H_2O , 0,5 g de sulfonato de dinaftilmetano y 1,3 g de sulfonato de lignina amónica como agente auxiliar de emulsión se preparó, bajo adición de 4,5 g
20. de solución al 2% de óxido polietilénico ($[\eta] = 9,15$) y 12,2 g de solución al 8,5% de oxalato de aluminio, una emulsión hilable. Los hilos obtenidos de ella se transforman, por recocido bajo atmósfera, en hilos de Al_2O_3 con la composición $Al_2O_3 \cdot 0,39 B_2O_3$.

25. Ejemplo 7 - Hilos de TiO_2

- 100 g de etanol se mezclan bajo calor con 100 g de $TiCl_4$. A 50 g de esta solución etanólica de $TiCl_4$ se agregan 100 g de una solución saliente al 0,3% de óxido polietilénico ($[\eta] = 9,15$) en etanol y 70 g de etanol en exceso se extraen en vacío.
- 30.

384641



-23-

- La solución hilable que queda contenía un 13,1% de TiO_2 y un 0,38% de óxido polietilénico. Se hiló en un tubo calentado a $100^{\circ}C$, gasificado con aire y los hilos se recoció en TiO_2 . Una parte de los hilos se transformaron por reacción en atmósfera de gas de metano a $1500^{\circ}C$ en carburo de titanio.
- 5.

Ejemplo 8 Hilos de TiO_2

- Mediante condensación hidrolítica se preparó de tetrabutylato de titanio un éster de titanio policondensado de la composición $Ti_{10}O_9(OC_4H_9)_{22}$. 20 g de este titanato de butilo polímero se mezclaron con 60 g de una solución al 1% de un poliestireno del grado de polimerización 125000 en CH_2Cl_2 y se obtuvo una solución hilable con un 25% de titanato de butilo polímero y un 0,75% de poliestireno. Los hilos de hilado se transformaron por recocido en TiO_2 .
- 10.
- 15.

Ejemplo 9 Hilos de TiO_2

- 20 g del titanato de butilo polímero del ejemplo 8 se elaboraron con 60 g de una solución al 2% de poliisobutileno (grado de polimerización 85500) en tricloroetileno a una solución de hilado con un 25% de titanato de butilo polímero y un 1,5% de poliisobutileno, se hiló y recoció a TiO_2 .
- 20.

Ejemplo 10 Hilos de TiO_2

- 20 g del titanato de butilo polímero del ejemplo 8 se mezclaron con 60 g de una solución al 4,7% de un polimetilmetacrilato (grado de polimerización 15000) en CH_2Cl_2 . La solución de hilado contenía un 25% de titanato de butilo polímero y un 3,5% de poli-
- 25.
- 30.



metilmetacrilato. Se hiló y los hilos de hilado se recocieron a TiO_2 .

Ejemplo 11 Hilos de $Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$

- 24,75 g de H_3BO_3 se disuelven en 500 cc de H_2O y se mezcla con una solución de 195 g de $Al_2(OH)_5Cl \cdot 3H_2O$ en 200 cc de H_2O . Después se concentra la mezcla por evaporación a un contenido correspondiente a un 20% de $9 Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, 63,5 g de esta solución se mezclan con 6,5 g de H_2O y 30 g de una solución acuosa, al 1%, de óxido polietilénico ($[\eta] = 7,1$) y se elabora a una solución de hilado con un contenido correspondiente a un 13% de $9 Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ y un 0,3% de óxido polietilénico. Después de hilar se calentaron los hilos en 2 horas bajo aire a $1000^\circ C$ y de esta manera se transformaron en hilos de la composición $9 Al_2O_3 \cdot 2 B_2O_3$.

N O T A

- 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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 19 52 398.9 de 17 de octubre de 1.969 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE

30.



FIBRAS INORGANICAS A PARTIR DE AGENTES LIQUIDOS; ca-
racterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª - Procedimiento para la obtención de
fibras inorgánicas a partir de agentes líquidos, me-
diante hilado de soluciones, salmueras y/o dispersio-
nes, que contienen sistemas formadores de fibras,
a temperatura de unos 15 - 60°C y en caso dado un ul-
terior tratamiento térmico a temperaturas de 300 -
3.000°C, caracterizado porque las fibras se hilan a
- 10. partir de una solución fluida, una salmuera y/o una
dispersión que, además de los sistemas formadores de
fibras, inorgánicos, deseados, contienen disueltas
sustancias polímeras lineales cuyas concentraciones
se encuentran por debajo de la de las sustancias in-
- 15. orgánicas formadores de fibras.

- 20. 2ª - Procedimiento según la reivindica-
ción 1, caracterizado porque como sistemas formadores
de fibras se emplean óxidos, carburos y/o nitruros
o bien compuestos que forman óxidos, carburos y/o

- 25. 3ª - Procedimiento según la reivindica-
ción 1 y 2, caracterizado porque los polímeros de alto
peso molecular en el medio a hilar se encuentran en
unas concentraciones de 0,001 a un 5% en peso.

- 30. 4ª - Procedimiento según una de las rei-
vindicações 1 a 3, caracterizado porque los políme-
ros de alto peso molecular se encuentran en una con-
centración de 0,01 a un 2% en peso.

- 5ª - Procedimiento según una de las rei-
vindicações 1 a 4, caracterizado porque los políme-

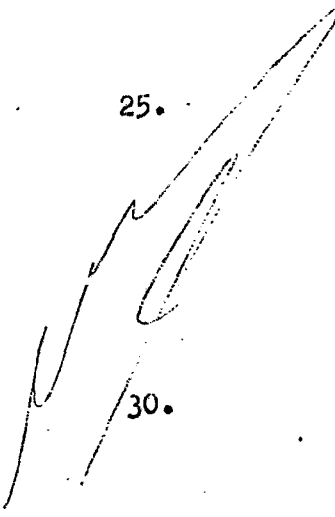


ros de alto peso molecular a emplear según la presente invención tienen un grado de polimerización superior a unos 2000.

- 5. 6ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímeros de alto peso molecular con estructura de cadena se emplean polímeros de vinilo, copolímeros de vinilo, polímeros de diolefinas, poliéster, politioéster, poliéster, poliamidas, polipéptidos, polisacáridos,
- 10. polisiloxanos, cloruro de nitrilo de fósforo polímeros, polifosfatos y mezclas de los polímeros mencionados.

- 15. 7ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímeros de alto peso molecular se emplean sales de Kurrol de la composición $\left[(K,M)PO_3 \right]_p$ con un valor de viscosidad $\frac{\ln \eta_r}{c}$ superior a 15 (medido con una tensión de empuje $\gamma = 0,98 \text{ dyn/cm}^2$, 25°C , $\text{PH} = 7$, con una concentración de un 0,05% en solución al 1% de NaCl) siendo M = Li, Na, NH_4 , Rb, Cs ó un ión amónico sustituido.
- 20.

- 25. 8ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular se emplea un óxido poli-etilénico con un grado de polimerización de 2000 como mínimo, lo que corresponde a una viscosidad límite $[\eta]$ de 0,76 (medido a 35°C , $\gamma = 12,5 \text{ dyn/cm}^2$), preferentemente con un grado de polimerización superior a 5000 lo que corresponde a una viscosidad límite $[\eta]$ superior a 1,8.
- 30.





5. 9ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular se emplea una poliacrilamida o bien un copolímero de acrilamida-ácido acrílico con un contenido en ácido acrílico de un 0 - 100% o bien sus sales de litio, sodio, potasio, amonio o amonio sustituido, poseyendo los polímeros de alto peso molecular un valor de viscosidad $\frac{\ln \eta_r}{c}$ superior a 4, medido en una tensión de empuje $\gamma = 0,98 \text{ dyn/cm}^2$, 25°C, pH = 7 en solución al 0,05% con un contenido en NaCl de un 0,1%.
- 10.

15. 10ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular, se emplea un poliestireno con un grado de polimerización superior a aproximadamente 10000.

20. 11ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular se emplea poliisobutileno con un grado de polimerización superior a aproximadamente 5000.

25. 12ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular se emplea polimetacrilato de metilo con un grado de polimerización superior a aproximadamente 2000.

30. 13ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como polímero de alto peso molecular se emplea isopreno con un grado de polimerización superior a aproximadamente

384641



1000.

5. 14ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la concentración del sistema formador de fibras, calculado como óxido, asciende a un 5 a 60, preferentemente 5 a 40%.

10. 15ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque durante el hilado se alimentan al tubo de hilado compuestos de fácil descomposición térmica, tales como acetatos, oxalatos, sales orgánicas, nitratos, nitritos, carbonatos y sulfitos, amoniacó.

15. 16ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la formación gelatinosa del hilo de hilado se acelera agregando a la solución de hilado un gas que actúe como disolvente sobre la sustancia a hilar, tal como CO_2 , NO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S , HF , HCl , HBr ó HJ que al hilar se sale de nuevo del hilo.

20. 17ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se obtienen fibras inorgánicas compuestas de óxidos, carburos y/o nitruros de los metales Be, Mg, Ca, Sr, Ba, de las tierras raras, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta. Cr. Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge y/o Sn.

30. 18ª - Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque se obtienen fibras inorgánicas que adicionalmente pueden contener los elementos Li, Na, K, Rb, Cs, Re, Ru, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Cu, Ag, Au, Cd, In, Tl, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se y/o

384641

-29-

17



Te o bien sus óxidos, carburos y/o nitruros.

19ª - Procedimiento para la obtención de fibras inorgánicas a partir de agentes líquidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5.

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

Madrid,

17 OCT. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
- n. Firmado: F. Hernández Ruiz