

388410

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*



"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIOXIDO  
DE TITANIO FIBROSO".

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alema  
na, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fede-  
ral Alemana.

\*\*\*\*\*

La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento para la obtención de "whiskers" de  $TiO_2$ . Bajo  
la denominación "whiskers" se entienden monocristales si-  
milares a filamentos con una relación de longitud a an-  
cho (grado de esbeltez) de 10:1 como mínimo (H.W. Rauch,  
5.



W.H. Sutton, L.R. McCreight, "Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials" pág. 3, 1968, Academic Press New York, Londres).

5. Según un proceso anterior, el dióxido de titanio fibroso se obtiene mediante reacción de tetrahaluros de titanio con una fusión de sal. Según éste se pone en contacto un tetrahaluro de titanio o una mezcla de tetrahaluros de titanio, en caso dado en mezcla con uno o varios gases vehículo, a temperaturas por encima de unos 600°C, con una fusión de una o varias sales de oxiácidos, que bajo las condiciones de reacción son capaces de formar anhídridos volátiles, y el dióxido de titanio fibroso obtenido se separa a continuación de la mezcla de reacción.

15. La presente invención se basa en la sorprendente comprobación de que, en la obtención de whiskers de  $TiO_2$  en lugar de los mencionados haluros de titanio fácilmente volátiles se pueden emplear ventajosamente otros compuestos del titanio, por regla general del tipo de sales.

20. Se reivindica por lo tanto un procedimiento para la obtención de dióxido de titanio fibroso mediante reacción de compuestos de titanio, a temperaturas por encima de unos 600°C, con una fusión de una o varias sales de oxiácidos, que bajo las condiciones de reacción son capaces de formar anhídridos volátiles, que se caracteriza porque en lugar de tetrahaluros de titanio se emplean otros compuestos de titanio preferentemente de tipo de sales.

30. Los whiskers de  $TiO_2$  que se obtienen según la presente invención se pueden emplear, debido a su estabilidad a la temperatura, su resistencia a la tracción, su módulo de elasticidad, así como su resistencia contra los a-



taques químicos, para múltiples finalidades, tales como, por ejemplo, como material aislante para altas temperaturas, como componente de refuerzo en los materiales compuestos y en forma de mechones enmarañados como material de filtro para líquidos y gases calientes y corrosivos.

5. Los compuestos de titanio a transformar en el  $TiO_2$  fibroso se pueden poner en estado sólido, líquido y/o gaseoso en contacto con la fusión. Los compuestos de titanio enlazados preferentemente en forma de sal no están limitados a una clase de compuestos determinados y pueden según el caso, muy diferentes. Se han acreditado especialmente los fluoruros binarios y complejos y los sulfatos de titanio. Pero también se pueden emplear otros compuestos, tales como sulfuros, hidróxidos, sulfatos dobles, nitruros, nitritos, nitratos, carbonatos, carboxilatos, alcoxidos, -

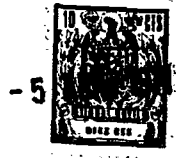
10. tiocianatos, boratos, ésteres o mezclas de estos compuestos.

La fusión de sal debe ser capaz de suministrar el oxígeno en caso dado necesario para la transformación del compuesto en un óxido. Como fusión son adecuados los sulfatos, disulfatos o bisulfato, así como otras sales de oxiacidos del azufre que se pueden transformar en sulfato, tales como, por ejemplo, el sulfito, que mediante desproporcionamiento a temperaturas altas se puede transformar en el sulfato. Pero también los sulfatos dobles son adecuados como fusión de sal, así como las combinaciones de las sales mencionadas.

20. Como componentes de la fusión se emplean por lo general aquellos sulfatos que bajo presión normal se pueden mantener durante un cierto margen de temperaturas

25.

30.



5. en estado líquido fundido sin descomponerse en forma esencial. Si por el contrario se emplea un sulfato como producto de partida para la obtención de los óxidos fibrosos, entonces éste se ha de poder descomponer al óxido bajo las condiciones del ensayo.

10. Entre los sulfatos se han acreditado especialmente los siguientes representantes, para la fusión de sal:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{NiSO}_4$ . La fusión de sal suministra el oxígeno no solo necesario para la transformación del compuesto en el óxido, sino que sirve simultáneamente como medio de cristalización para las fibras del óxido.

15. Al emplear compuestos de partida en forma de vapor se observó que el proceso de cristalización se desarrolla principalmente en la superficie de la fusión. Para garantizar un buen resultado de la reacción se le deberá ofrecer al gas a reaccionar por lo tanto una superficie de fusión lo más grande posible. La formación de las fibras de óxido se efectúa por regla general sin dificultades bajo  
20. una temperatura constante de la fusión. Un programa de temperaturas especial para la formación de gérmenes y el crecimiento de las agujas no es por lo tanto necesario. La velocidad de formación de las fibras de óxido en las fusiones a emplear según la presente invención es grande. Según la experiencia es suficiente una duración de la reacción de aproximadamente una hora para desarrollar fibras largas en buen  
25. rendimiento.

30. El procedimiento se efectúa convenientemente a presión normal, pero también se puede aplicar una presión más elevada o más reducida. Las temperaturas se encuentran



preferentemente entre los 600 y 1200° y depende de la composición de la fusión y de la reacción química en la transformación del compuesto en el óxido. Ventajosamente se emplean compuestos de partida volátiles en mezcla con un gas vehículo. Como gases vehículo son adecuados, por ejemplo, el nitrógeno o el aire. También es posible sin embargo trabajar sin gas vehículo.

Lo ventajoso en el procedimiento de la presente invención es que la fusión residual, una vez terminado el ensayo, se puede retirar fácilmente de las fibras de óxido. Por ejemplo, la fusión se disuelve fácilmente en agua fría. Pero también es posible separar la fibra de óxido formada de la fusión de baja viscosidad a temperaturas más altas.

La elaboración de las fibras de  $TiO_2$  es sencilla. La fusión residual se disuelve en agua fría o caliente y en forma sencilla se pueden separar las agujas obtenidas de la fase acuosa mediante filtración o decantación. En caso dado se pueden dividir las agujas por sedimentación o tamizado en las fracciones deseadas.

Los ejemplos siguientes explican con más detalle el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1

1,1 g de  $TiOSO_4$ , 1,5 g de  $NaHSO_4$  y 28 g de  $Na_2SO_4$  se mezclan íntimamente, en un crisol de platino se calienta en el plazo de tres horas a 1200°C y se deja enfriar en el horno. La torta de fusión solidificada se eluye con agua. El residuo contiene hasta un 97 % aproximadamente de agujas de rutilo con una longitud de 50 a 700 micras y una anchura en promedio de 2 a 5 micras. El resto se compone de mate-



rial isométrico.

Ejemplo 2

5. 1,35 g de  $K_2TiF_6$  se mezcla con 29,5 g de  $Na_2SO_4$  y en el crisol de platino se calienta en el plazo de 2 horas a  $1050^\circ C$ . Después de un tiempo de reacción de 3 horas a esta temperatura, se enfría la fusión, se disuelve en agua y se filtra. La torta del filtro se compone de agujas de rutilo.

NOTA

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 se ha
15. ce constar que el invento corresponde a la solicitud de patente presentada en Alemania bajo el nº P 20 07 521.2 de 19 de febrero de 1970, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
20. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio fibroso"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º.- Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio fibroso, mediante reacción de compuestos de titanio, a temperaturas por encima de unos  $600^\circ C$ , con una fusión de una o varias sales de oxiacidos, que bajo las condiciones de reacción son capaces de formar anhídridos volátiles, caracterizado porque como producto de partida se hacen reaccionar compuestos de titanio, transformables
30. en dióxido de titanio, diferentes a los tetrahaluros de ti

- 5 ABR. 1971



tanio volátiles.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos transformables en el óxido, se hacen reaccionar hidróxidos, haluros, sulfuros, sulfatos, sulfatos dobles, nitruros, nitritos, nitratos, carbonatos, carboxilatos, alcóxidos, tiocianatos, boratos o ésteres de titanio, sólidos, líquidos y/o gaseosos, y/o sus mezclas, con excepción de los tetrahaluros de titanio.

3º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 600 a 1200°C.

4º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque como sales de oxiacidos se hacen reaccionar  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  o mezclas de estas sales.

5º.- Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio fibroso, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 5 ABR. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz