

SECRETARIA TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 201
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 668-Sp

3^A COPIA

388411

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de óxidos fibrosos.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de óxidos fibrosos, resistentes al fuego, denominados "whiskers". Bajo la denominación "whiskers" se entienden monocristales fibriformes con una relación de longitud a

ancho (grado de esbeltez) de 10:1 como mínimo (H.W. Rauch, W.H. Sutton, L.R. McCreight "Ceramic Fibers and Fibrous Composite Material" pág. 3, 1968, Academic Press New York, Londres).

5. Según un proceso más antiguo, el dióxido de titanio fibroso se obtiene mediante reacción de tetrahaluros de titanio con una fusión salina. Después se pone en contacto con un tetrahaluro de titanio o una mezcla de tetrahaluros de titanio, en caso
10. 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 como mínimo un haluro de metal, preferentemente cloruro de metal, y a continuación se separa de la mezcla de reacción el dióxido de titanio fibroso así obtenido.
15. Según la presente invención se obtienen whiskers de los óxidos de los elementos berilio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio, silicio,
20. estaño, circonio, antimonio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, de los metales de tierras raras o mezclas de los elementos anteriores, en caso dado también en mezcla con titanio.
25. El procedimiento según la presente invención para la obtención de óxidos fibrosos de los elementos Be, Mg, Ca, Zn, B, Al, Se, Si, Sn, Zr, Sb, V, Cr, Mn, Fe y sus mezclas, en caso dado también en mezcla con titanio, se caracteriza porque compuestos
30. transformables en el óxido bajo las condiciones del

5. ensayo de los elementos anteriormente mencionados, en caso dado en mezcla con uno o varios gases vehiculo, se ponen en contacto, a temperaturas superiores a 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, en caso dado, uno o varios haluros de metal, preferentemente cloruros de metal, y el óxido o bien la mezcla de óxidos fibrosos obtenidos se separan a continuación de la mezcla de reacción.
- 10.

- Los óxidos fibrosos obtenibles según la 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 ataques químicos, para múltiples finalidades, tales como, por ejemplo, como material aislante a temperaturas muy elevadas, como componente reforzador en materiales compuestos y en forma de mats enmarañados como material de filtro para líquidos y gases calientes y de efectos corrosivos.
- 15.
- 20.

Los compuestos a transformar en óxidos fibriformes se pueden poner en contacto con la fusión de sal en estado sólido, líquido o gaseoso o en una mezcla de estos estados.

25. Los compuestos no están limitados a una clase de compuestos determinados y pueden, según el caso, ser totalmente diferentes. En la obtención de dióxido de estaño, dióxido de silicio y óxido de aluminio fibrosos se han acreditado tanto los cloruros como también los fluoruros y sulfatos. Pero también
- 30.

se pueden emplear otros compuestos, tales como sulfuros, hidróxidos, sulfatos dobles, nitruros, nitritos, nitratos, carbonatos, carboxilatos, alcóxidos, tiocianatos, boratos o mezclas de estos compuestos.

5.

La fusión de sal debe ser capaz de suministrar el oxígeno en caso dado necesario para la transformación del compuesto en óxido. Como fusión son adecuados los sulfatos, disulfatos o bisulfatos así como otras sales de oxiácidos de azufre que se

10.

han de transformar en sulfato, tales como, por ejemplo, el sulfito, que por desproporcionamiento a temperaturas elevadas se puede transformar en sulfato. Pero también los sulfatos dobles son adecuados como fusión de sal, asimismo combinaciones de las sales mencionadas.

15.

Como componentes de la fusión se emplean en general aquellos sulfatos que bajo presión normal, en un margen de temperaturas determinado, son capaces de existir en forma líquida fundida sin una descomposición digna de mención. Si por el contrario se emplea un sulfato como compuesto de partida para la obtención de los óxidos fibrosos, entonces ha de ser descomponible al óxido bajo las condiciones del ensayo.

20.

25.

Entre los sulfatos se han acreditado, para la obtención de dióxido de estaño, el dióxido de silicio y el óxido de aluminio fibrosos o bien las mezclas de dióxido de titanio con estos óxidos, los siguientes representantes como fusión de sal: Li_2SO_4 ,

30.

Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , CaSO_4 , MnSO_4 y

- NiSO_4 . La fusión de sal suministra no solo el oxígeno necesario para la transformación del compuesto en el óxido sino que sirve simultáneamente como medio de cristalización para las fibras de óxido. El efecto fomentador de la cristalización se refuerza en casos determinados, especialmente al emplear haluros como material de partida, mediante la adición de haluros de metal, preferentemente cloruros de metal. La adición de haluros de metal a las fusiones influencia considerablemente el crecimiento en longitud de los whiskers. Evita, además, ampliamente la aglutinación o crecimiento juntos de las agujas a grandes aglomerados y la formación de dendritas.

- Para la realización del procedimiento no es imprescindible que todo el sulfato de una mezcla de sulfato-haluro se encuentre presente en estado líquido fundido. Es suficiente si una pequeña parte del mismo se encuentra disuelta en el haluro fundido y allí reacciona con el compuesto de partida al óxido fibroso. En la escala en que se consume el sulfato en la fusión por la reacción, se suministra más sulfato sólido según su solubilidad en el haluro fundido. Como componente de haluro de metal de la fusión se pueden emplear los haluros de metales mono-, bi- y polivalentes, siempre que a la temperatura de evaporación no tengan aún una presión de vapor demasiado elevada.

- Agujas especialmente largas y esbeltas - tal y como se han encontrado en los whiskers que contienen TiO_2 y SnO_2 - crecen en las fusiones que

como mínimo contengan un cloruro del grupo LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂ y CaCl₂.

5. Al emplear los compuestos en estado de vapor, por ejemplo, como vapor de SnCl₄, SiCl₄ ó AlCl₃, se observó que el proceso de cristalización se desarrolla principalmente en la superficie de la fusión. Para tener un buen desarrollo de la reacción se le ofrece por lo tanto al gas a reaccionar una superficie de fusión lo más grande posible.

10. La formación de las fibras de óxido se desarrolla sin dificultades con 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 un tiempo de reacción de aproximadamente una hora para desarrollar fibras largas en buen rendimiento.

15. El procedimiento se realiza ventajosamente a presión normal; pero también se puede aplicar una presión mayor o más reducida. La temperatura se encuentra entre los 600 y 1200°C y depende de la composición de la fusión y de la reacción química en la transformación del compuesto en el óxido. La oferta en TiCl₄, SnCl₄, SiCl₄ y AlCl₃ gaseoso como compuesto de partida puede variar entre amplios márgenes. El cloruro en exceso se puede recuperar mediante condensación y ser reciclado al proceso. Ventajosamente se emplean los compuestos de partida volátiles

20.

25.

30.

en mezcla con un gas vehículo.

Como gases vehículo sean mencionados, por ejemplo, el nitrógeno o el aire. Pero también es posible trabajar sin gas vehículo.

5. La ventaja en el presente procedimiento reside en que la fusión restante, una vez terminado el ensayo, se puede separar fácilmente de las fibras de óxido. Por ejemplo, la fusión se disuelve fácilmente en agua fría. Pero también es posible separar las fibras de óxido formadas a altas temperaturas de la fusión de baja viscosidad.

10. La elaboración de las fibras de óxido de metal es sencilla. La restante fusión se disuelve en agua fría o caliente y fácilmente se pueden separar las agujas obtenidas por filtración o decantación de la fase acuosa. En caso dado se pueden dividir las agujas por sedimentación o tamizado en las fracciones deseadas.

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

Ejemplo 1 -

20. A 950°C se pasó, en el transcurso de una hora, 16,3 g de vapor de SnCl_4 por encima de una fusión de 4,8 g de Na_2SO_4 , 3,2 g de MgSO_4 y 20 g de NaCl .
25. El gas vehículo era nitrógeno a 40 l/h. Después de la elaboración quedaron 0,25 g de agujitas finas de SnO_2 que casi no contenían partes isométricas. La longitud de las agujas fué de 700 μ con una anchura promedio de las agujas de unas 2 μ .

Ejemplo 2 -

5. Sobre una bandejita con una fusión de 10 g de Na_2SO_4 se condujo, en un horno tubular a 1000°C , en el transcurso de 2 horas, 7,3 g de cloruro de aluminio gaseoso, con nitrógeno como gas vehículo (20 l/h). Durante la reacción se formaron agujas de Al_2O_3 con una longitud de 20-50 μ y un ancho en promedio de 2 μ .

Ejemplo 3 -

10. Una mezcla de 6 g de Na_2SO_4 y 4 g de MgSO_4 se calentó en una bandejita a 900°C . Por encima de la fusión se pasó entonces 35 g de SiCl_4 gaseoso, con nitrógeno como gas vehículo (10 l/h). Después de una hora se interrumpió la reacción y la bandejita se sacó del horno tubular. Sobre la fusión solidificada había crecido una capa de fibras de unos 2 mm de altura. Terminado el tratamiento de la fusión con agua y ácido clorhídrico diluido quedaron fibras de SiO_2 en forma de lana.
- 15.

20.

N O T A

25. Describa 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 20 07 522.3 de 19 de febrero de 1.970 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios internacionales en vigor,
- 30.

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 OBTENCIÓN DE ÓXIDOS FIBROSOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª - Procedimiento para la obtención de óxidos fibrosos, en especial de los elementos Be, Mg, Ca, Zn, B, Al, SE, Si, Sn, Zr, Sb, V, Cr, Mn, Fe y sus mezclas, en caso dado también en mezcla con titanio, caracterizado porque compuestos transformables bajo las condiciones del procedimiento en el óxido de los elementos antes mencionados, en caso dado en mezcla con uno o varios gases vehículo, y a temperaturas por encima de los 600°C, se ponen en contacto con una fusión de una o de varias sales de oxiaácidos, que bajo las condiciones de reacción sean capaces de formar anhídridos volátiles, y en caso dado uno o varios haluros de metal, y el óxido o bien la mezcla de óxidos fibrosos así obtenidos se separan a continuación de la mezcla de reacción.

10.

15.

20.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos transformables en el óxido se emplean hidróxidos, haluros, sulfuros, sulfatos, sulfatos dobles, nitruros, nitritos, nitratos, carbonatos, carboxilatos, alcóxidos, tiocianatos, boratos o mezclas de estos compuestos en formas sólida, líquida o gaseosa.

25.

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

30.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque como sales de óxiácidos se emplean Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaHSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 , KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , CaSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 o las mezclas de estas sales.

5.

5ª - Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como haluros de metal se emplean LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 o CaCl_2 .

6ª - Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque como gas vehículo se emplea aire o nitrógeno.

10.

7ª - Procedimiento para la obtención de óxidos fibrosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15.

Madrid,

13 ABR. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODRY
c. n. Firmado: F. Hernández Ruiz