

404562

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE MD 24068 - SPAIN.

3.^a COPIA

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS DE OXIDOS
METALICOS MEZCLADOS.

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

Int. Cl.²: _____

D01F

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar fibras de óxidos metálicos y, más particularmente, para preparar fibras de óxidos metálicos mezclados, capaces de convertirse a una forma de espinela.

5. La espinela es por sí misma un óxido de magnesio-

- aluminio, $MgAl_2O_4$, pero el término "espinela" ha llegado a utilizarse más ampliamente (y de este modo se utiliza en esta memoria) para representar no solamente a la espinela misma sino también a otros óxidos metálicos mezclados que tienen estructuras análogas a la de $MgAl_2O_4$.
5. Las espinelas son relacionadas convenientemente teniendo la fórmula general AB_2O_4 aunque en la práctica la relación de A y B puede variar ampliamente. Por ejemplo, la espinela misma, $MgAl_2O_4$, retiene la estructura de espinela característica descrita más abajo cuando la relación de Al_2O_3 a MgO está comprendida entre 1 y 3,5. Al igual que en la espinela misma, A y B son en general divalente y trivalente respectivamente, aunque son también conocidas las espinelas en las cuales A es cuadrivalente y B es divalente, o A es hexavalente y B es monovalente.
10. En la estructura de espinela característica los iones oxígeno están dispuestos en una estructura cúbica cerrada compacta con iones del metal B que ocupan los puntos octaédricamente co-ordinados e iones del metal A que ocupan los puntos tetraédricamente co-ordinados.
15. El término espinela se utiliza en esta memoria para incluir las espinelas invertidas, las cuales pueden ser representadas por $BABO_4$ puesto que en los cristales de estos compuestos la mitad de los átomos B ocupan los puntos tetraédricamente co-ordinados mientras que los restantes átomos B junto con la totalidad de los átomos A ocupan los puntos octaédricamente co-ordinados. Los óxidos metálicos mezclados de estructura de espinela se presentan naturalmente y algunos de ellos pueden formarse sintéticamente mediante la fusión de óxidos de los metales A y B a elevada tem-
- 20.
- 25.
- 30.

temperatura. Dichos óxidos pueden caracterizarse como espinelas mediante fotografías por rayos X de su estructura cristalina.

5. La Patente Británica No. 1.098.595 describe la preparación de una fibra de espinela de magnesio-aluminio, mediante fibrilación de una solución acuosa que comprende cloruros de aluminio y magnesio y calentamiento de la fibra resultante a una temperatura elevada.

10. Sorprendentemente, se ha descubierto que pueden prepararse a bajas temperaturas fibras de óxidos mezclados, a partir de componentes de óxidos metálicos derivados de un precursor o precursores disueltos en un disolvente orgánico.

15. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una fibra de óxidos metálicos mezclados, que comprende las etapas de fibrilar una composición viscosa que comprende una solución en un disolvente orgánico de un precursor de un primer óxido metálico formador de espinela y un precursor de un segundo óxido metálico formador de espinela; separar el disolvente de la fibra así formada y descomponer el precursor al óxido metálico. Las fibras producidas mediante el procedimiento de la invención son generalmente no cristalinas, pero pueden ser cristalizadas por ulterior calentamiento. La invención, en consecuencia, proporciona además un procedimiento para preparar una fibra de espinela mediante calentamiento de la fibra de óxidos mezclados, producida anteriormente, a una temperatura de por lo menos 800°C.

30. Los precursores usados son compuestos de meta-

les cuyos óxidos pueden formar conjuntamente una espi-
nela. Como anteriormente se ha descrito, las espinelas
tienen la fórmula general AB_2O_4 en la que A es un metal
divalente (M^{II}), B es un metal trivalente (M^{III}), o A
5. es un metal cuadrivalente (M^{IV}), B es un metal divalente
(M^{II}), o A es un metal hexavalente (M^{VI}), B es un metal
monovalente (M^I).

Los metales conocidos para formar espinela son:

- en $M^{II}M^{III}_2O_4$ M^{II} =Be, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Ca.
10. M^{III} =Al, Ga, In, Fe, Co, Cr, Ti, V, Mn, Ni, Rh.
en $M^{IV}M^{II}_2O_4$ M^{IV} =Ti, V, Mo, Ge, Sn, Pb.
 M^{II} =Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
en $M^{VI}M^I_2O_4$ M^{VI} =Mo, W.
 M^I =Ag, Na, Li.

15. La invención es especialmente útil para la pre-
paración de fibras de óxidos mezclados y espinelas que
contienen los siguientes metales:

- en $M^{II}M^{III}_2O_4$ M^{II} =Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ca.
 M^{III} =Al, Fe, Cr, Ti, Rh.
20. en $M^{IV}M^{II}_2O_4$ M^{IV} =Ti
 M^{II} =Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Los metales divalentes preferidos son calcio y magnesio
y el metal trivalente preferido es aluminio.

25. Cada uno de los cationes anteriormente indica-
dos, es conocido para formar una espinela con al menos
uno de los cationes indicados, pero las combinaciones
implicadas no son necesariamente conocidas en su tota-
lidad. La combinación particular de metales que formará
un óxido mezclado capaz de proporcionar una espinela,
30. puede determinarse mediante un simple experimento de

acuerdo con la invención o mediante fusión a elevada temperatura de mezclas íntimas de los óxidos metálicos.

- Los precursores de los óxidos metálicos pueden ser compuestos que se descomponen para dar los óxidos metálicos, por ejemplo mediante calentamiento, si es necesario en presencia de oxígeno. Los compuestos precursores que contienen oxígeno, por ejemplo sales de ácidos orgánicos y compuestos organometálicos, que se descomponen a los óxidos a temperaturas moderadas, por ejemplo 600°C o menos, son en general adecuados para la invención. Los precursores preferidos son los alcóxidos metálicos, por ejemplo, alcóxidos en los cuales el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono y, preferiblemente, es un grupo etilo, propilo o butilo. Puede utilizarse un metóxido como precursor para el primer óxido metálico siempre que se utilice un alcóxido superior como precursor para el segundo óxido metálico, por ejemplo, un propóxido o butóxido.
- 5.
- 10.
- 15.

- En una versión preferida de la invención, un solo precursor, disuelto en el disolvente orgánico, sirve como precursor para el primero y segundo óxido metálico formador de espinela. Ejemplos de compuestos que son precursores para los dos óxidos metálicos, son los alcóxidos metálicos mezclados, en especial aquellos en los cuales el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, los etóxidos de aluminio con magnesio $Mg\sqrt{Al(OC_2H_5)_4}_2$ y los butóxidos de titanio con magnesio $Mg_2\sqrt{Ti(OC_4H_9)_8}$. Convenientemente, un sólo precursor de alcóxido puede derivarse de dos grupos alquilo, por ejemplo, $Mg(OCH_3)_2 \cdot \sqrt{Al(OC_4H_9)_3}_2$.
- 20.
- 25.
- 30.

- Puesto que el disolvente orgánico deberá disolver a los precursores de los óxidos metálicos y puesto que los precursores adecuados tienden a ser iónicos, el disolvente orgánico es preferiblemente un disolvente polar o como mínimo un disolvente de elevada constante dieléctrica. Los disolventes preferidos incluyen a los disolventes aromáticos, por ejemplo, benceno y tolueno, hidrocarburos halogenados, en especial hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloroformo y tricloroetileno. Los disolventes que contienen oxígeno son más preferidos, en especial los alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol; cetonas, por ejemplo, acetona, acetilacetona y metiletilcetona; y éteres, por ejemplo, éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano. Pueden emplearse mezclas de disolventes, en especial mezclas de alcoholes.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los precursores de óxidos metálicos formadores de espinela se utilizan convenientemente en las proporciones necesarias para dar la espinela estequiométrica AB_2O_4 . Sin embargo, y como antes se ha indicado, en ciertas espinelas, por ejemplo $MgAl_2O_4$, la relación de A y B puede variar ampliamente mientras se retiene aún la estructura de espinela. Cuando los metales usados forman una espinela "no estequiométrica", los precursores pueden ser utilizados en cualquier proporción que se traduzca en la formación de una estructura de espinela.
- 20.
- 25.

La concentración de precursor en la composición depende principalmente de la viscosidad deseada. Son típicas las concentraciones de 10 a 60 % en peso.

- La composición tiene preferiblemente una viscosidad de 0,1 a 1.000 poises ya que la mayor parte de
- 30.

- los métodos de fibrilación a continuación descritos requieren una composición con una viscosidad dentro de la gama indicada. Para los métodos de fibrilación que comprenden extrusión, estirado y separación del disolvente por evaporación, es preferible que la composición sea capaz de experimentar un rápido incremento en la viscosidad ya que la composición llega a ser más concentrada con respecto a su contenido en sólidos a medida que la fibra se estira y se pierde algo de disolvente. Estas condiciones se satisfacen más convenientemente cuando los precursores de los óxidos metálicos tienden a polimerizar en solución.

- 5.
- 10.
- 15.
- La fibrilación de composiciones de viscosidad relativamente baja, por ejemplo de 1 a 100 poises, se realiza preferiblemente mediante un proceso de soplado como más adelante se describe.

- 20.
- 25.
- 30.
- La viscosidad apropiada puede conseguirse fácilmente mediante concentración de la composición, por ejemplo, por evaporación del disolvente o por la adición de un aditivo incrementador de la viscosidad. Un aditivo incrementador de la viscosidad, especialmente útil, consiste en un polímero orgánico que es soluble en el disolvente orgánico empleado para preparar la composición de fibrilación. Se prefieren los polímeros lineales de elevado peso molecular, por ejemplo, poliésteres, poliamidas y polímeros vinílicos. Puesto que se utiliza normalmente un alcohol como disolvente en el proceso de la invención, son especialmente preferidos los polímeros solubles en alcoholes. Ejemplos de polímeros orgánicos preferidos son: polivinilpirrolidona (en especial con un peso mole-

cular de 700.000 aproximadamente), polivinilbutiral, metacrilato de polivinilo y óxido de polipropileno. La concentración de polímero orgánico en la composición se elige para producir la viscosidad adecuada para la fibrilación. Normalmente se emplean concentraciones de 0,1 a 10 % en peso de polímero orgánico, estando basadas estas concentraciones en el equivalente de óxidos de los precursores presentes en la composición.

5.

10.

15.

20.

La fibrilación puede realizarse mediante cualquier método conveniente, por ejemplo, mediante hilatura centrífuga, estirado, soplado o extrusión a través de una hilera. Se prefiere un proceso de fibrilación que comprende la separación del disolvente por evaporación. La fibrilación por extrusión a través de una hilera es especialmente útil para la producción de fibras continuas. La fibrilación se lleva a cabo más convenientemente a temperatura ambiente, pero si se desea puede realizarse a cualquier otra temperatura en la cual la composición sea estable. Por ejemplo, puede ser conveniente en algunas versiones variar la temperatura con el fin de producir la viscosidad de la composición que es apropiada para la fibrilación.

25.

30.

La fibrilación por soplado comprende extruir la composición de fibrilación a través de una o más aberturas en el interior de como mínimo una corriente gaseosa que tiene un componente de elevada velocidad en la dirección de transporte de la composición extruida. Las dimensiones y forma de dicha abertura pueden variar ampliamente. Se prefiere el empleo de una abertura que tenga como mínimo una dimensión superior a 50 micras e inferior a

- 500 micras. La corriente gaseosa es preferiblemente aire, y más preferiblemente aire a temperatura ambiente. Es conveniente el empleo de dos corrientes de gas que converjan en o cerca del punto en donde se extruye la composición desde la abertura; preferiblemente, el ángulo entre las corrientes gaseosas convergentes es de 30 a 60°.
5. Como mínimo parte del disolvente de la composición se separa por la corriente gaseosa y la velocidad de separación puede controlarse convenientemente mezclando el gas con el vapor de disolvente. Ventajosamente, la corriente gaseosa puede contener vapor de agua, el cual se cree que efectúa por lo menos la hidrólisis parcial de un precursor alcóxido para formar un gel. El vapor de agua puede mezclarse también convenientemente con el aire circundante en el cual se pasa eventualmente la fibra.
- 10.
- 15.

- La velocidad de la corriente gaseosa puede variar entre amplios límites, pero se prefiere el empleo de velocidades del orden de 60 a 450 m/segundo. La presión empleada para extruir la composición a través de las aberturas, dependerá de la viscosidad de la composición y de la velocidad deseada de extrusión. Se ha encontrado que las presiones de 1,12 a 7 kg/cm² absolutos son convenientes para las composiciones que tienen viscosidades de hasta 100 poises aproximadamente.
- 20.

25. Se prefiere que el disolvente se separe de las fibras formadas tras la fibrilación, mediante evaporación, por ejemplo, mediante calentamiento a una temperatura de 30 a 150°C, opcionalmente a presión reducida.

30. La descomposición del precursor o precursores del óxido u óxidos metálicos formadores de espinela,

se efectúa más convenientemente mediante calentamiento. La temperatura precisa requerida para formar el óxido u óxidos dependerá del precursor o precursores particulares empleados, pero normalmente será superior a 150°C y preferiblemente del orden de 200 a 800°C. Los tiempos de calentamiento de 1 minuto y 12 horas, en especial de 30 minutos a 3 horas son los preferidos.

- 5.
- Las fibras, en especial las fibras producidas a partir de precursores de alcóxidos, pueden someterse ventajosamente a la acción simultánea de calor y vapor de agua, con preferencia después de la separación del disolvente. Más convenientemente, dicho tratamiento hidrotérmico se efectúa mediante la aplicación a la fibra de vapor de agua a temperaturas de 200 a 500°C, generalmente a una temperatura de 350°C sustancialmente. El tiempo de calentamiento en vapor de agua puede variar en amplios límites, por ejemplo, de 2 minutos a 5 horas, normalmente de 10 minutos a 30 minutos.
- 10.
- 15.

- Si se desea cristalizar las fibras de óxidos mezclados a la forma cristalina de espinela, es preferible calentar la fibra a una temperatura de por lo menos 800°C. Son más convenientes los tiempos de calentamiento de 30 minutos a 2 horas. A esta temperatura, comienzan a aparecer los modelos típicos de espinela de rayos X.
- 20.

- Los modelos de rayos X llegan a definirse mejor a medida que se eleva la temperatura de calentamiento. Las fibras de espinela son grandemente cristalinas después de calentar a 1.100°C.
- 25.

- En las composiciones usadas para la fibrilación, pueden incluirse también otros aditivos que faci-
- 30.

litan la preparación de las fibras o que purifican las propiedades físicas o químicas de las fibras. Pueden incluirse también aditivos sobre la superficie de la fibra mediante cualquier proceso de tratamiento adecuado.

5. Ejemplos de aditivos que pueden ser incluidos son:

(a) Inhibidores del crecimiento de los granos, por ejemplo, silicato de tetraetilo o borato de trietilo,

(b) materiales catalíticos, por ejemplo, metales de transición.

10. De este modo, la invención proporciona fibras de óxidos mezclados capaces de convertirse a una forma de espinela, así como las fibras de espinela preparadas mediante el proceso anteriormente descrito.

15. Dichas fibras poseen muchas propiedades valiosas que las hacen útiles para diversas aplicaciones, por ejemplo, soportes catalíticos, aislamientos térmicos, refuerzos para resinas, metales y materiales cerámicos, cargas y filtros inertes.

20. Las fibras producidas mediante soplado son generalmente de pequeño diámetro, normalmente de 0,5 a 5 micras, y en general son de longitudes discontinuas, las cuales pueden tener sin embargo relaciones muy elevadas de longitud a diámetro, por ejemplo, superiores a 5.000. Las fibras pueden recogerse como fibras individuales o pueden recogerse en forma de un hilo, mat o fieltro. Si se desea, las fibras pueden unirse conjuntamente, por ejemplo, recogiendo las fibras antes de que sean secadas y calentando el mat o fieltro resultante. La unión o aglutinamiento de las fibras puede efectuarse mediante el empleo de un agente aglutinante.

25.

30.

Las fibras producidas de acuerdo con la invención poseen unas áreas superficiales específicas muy elevadas. Por ejemplo, las fibras de $MgAl_2O_4$ preparadas a partir de un etóxido de aluminio-magnesio mezclado

5. $Mg[Al(OC_2H_5)_4]_2$, las cuales fueron calentadas durante 1 hora a diversas temperaturas, tenían las siguientes áreas superficiales:

	<u>Temperatura</u> (°C)	<u>Area superficial</u> (m ² /g)
10.	600	61
	750	85
	900	74
	1050	17

15. De este modo, incluso a 1050°C, se retiene una considerable área superficial, lo que demuestra la elevada resistencia de la fibra a la sinterización.

20. El tamaño de poros está comprendido entre 30 y 100 Angstroms para las fibras de $MgAl_2O_4$ calentadas a 750°C. Para las fibras calentadas a 1050°C, el tamaño de poros está comprendido entre 30 y 300 Angstroms.

25. Las fibras de $MgAl_2O_4$ preparadas de acuerdo con la invención y calentadas a 800°C, son solubles en ácidos y álcalis. Sin embargo, el calentamiento a 1100°C durante 1 hora las hace no reactivas en relación con el ácido clorhídrico 3 M ó potasa hirviendo. Su resistencia es inafectada por dicho tratamiento.

30. Las fibras de espinela son fuertes y refractarias y exhiben unos pocos cambios de fases tras el calentamiento. Dichas fibras se aglutinan fácilmente a óxidos catalíticos.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

5. Se prepara una solución de etóxido de magnesio-aluminio refluendo 88,8 g de hoja metálica de aluminio y 40 g de polvo de magnesio en 1750 ml de etanol seco, durante 72 horas, en presencia de 1 g de cloruro mercúrico.

10. A 25 g de esta solución, se añaden 15,9 g de una solución etanólica que contiene 18,5 % en peso de polivinilpirrolidona (peso molecular, 700.000) y la solución se concentra a una viscosidad de 3 poises (50 % en peso de alcóxido). La solución se conforma en fibras mediante extrusión a través de una serie de pequeños

15. agujeros en una corriente paralela de aire húmedo que se mueve a velocidad elevada. Las fibras sin secar resultantes tienen diámetros comprendidos entre 1 y 6 micras. Las fibras se secan a temperatura ambiente, se tratan con vapor de agua a 350°C durante 15 minutos y se calientan a 800°C durante 15 minutos más. La fibra final de $MgAl_2O_4$ es blanca, de buena resistencia y tiene un diámetro comprendido entre 1 y 3 micras. Las fotografías con rayos X de la fibra muestran que estaba presente la totalidad de las líneas principales de espinela características.

20. El tamaño medio de las cristalitas es de 150 Å aproximadamente y el área superficial es de 40 m²/g.

25.

EJEMPLO 2

30. La solución de etóxido de magnesio-aluminio empleada en el ejemplo 1, se fibrila en la forma descrita en el ejemplo 1, pero después de secar y tratar con

vapor de agua a 350°C, las fibras se calientan a 650°C. La fibra resultante es amorfa a los rayos X, blanca y de buena resistencia. El área superficial es de 30 m²/g aproximadamente.

5.

EJEMPLO 3

Se prepara una fibra de titanato de magnesio en la forma siguiente. Se refluje una lechada de 13,9 g de etóxido de magnesio con 50 ml de n-butanol seco y se destila el etanol. De este modo, se forma una lechada de n-butóxido de magnesio. Se añaden 17,0 g de tetrabutóxido de titanio en 50 ml de butanol y la mezcla se refluje para formar una solución. Se añade polivinilpirrolidona para preparar una solución al 6 % (basado en el equivalente de MgTiO₄ presente en solución) y la solución se concentra a 3 poises. La solución se hila mediante hilatura por soplado como en el ejemplo 1, para dar una fibra que, después de secar a 120°C, se trata con vapor de agua a 350°C durante 15 minutos y se calienta a 600°C durante 1 hora. La fibra de MgTiO₄ tiene un diámetro comprendido entre 1 y 3 micras y posee una buena resistencia.

10.

15.

20.

EJEMPLO 4

La solución de etóxido de magnesio-aluminio empleada en el ejemplo 1, se fibrila en la forma descrita en dicho ejemplo, pero después de secar y tratar con vapor de agua a 350°C, las fibras se calientan a 1100°C. La fibra de MgAl₂O₄ resultante proporciona un modelo de difracción a los rayos X que contiene la totalidad de las líneas principales características de las espinelas, es blanca y tiene una buena resistencia. Dicha fibra es

25.

30.

insoluble en potasa 3M y ácido clorhídrico 3M hirviendo.

N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
5. 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 Inglaterra con el nº 31419/71
10. de 5 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concedan los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
15. DE FIBRAS DE OXIDOS METALICOS MEZCLADOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de fibras de óxidos metálicos mezclados, caracterizado porque comprende las etapas de fibrillar una composición viscosa
20. que comprende una solución, en un disolvente orgánico, de un precursor de un primer óxido metálico formador de espinela y un precursor de un segundo óxido metálico formador de espinela; separar el disolvente de la fibra así formada; y descomponer el precursor al óxido metálico.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer óxido metálico se elige entre los óxidos de los metales divalentes magnesio, zinc, manganeso, hierro, cobre, cobalto, níquel y calcio y el segundo óxido metálico se elige entre los óxi-
30. dos de los metales divalentes aluminio, hierro, cromo,

titanio y rutenio.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer óxido metálico es dióxido de titanio y el segundo óxido metálico se elige entre los óxidos de los metales divalentes magnesio, hierro, cobalto, níquel, cobre y zinc.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque uno o ambos precursores es un alcóxido del metal del óxido metálico formador de espinela.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el grupo alquilo del alcóxido es un grupo etilo, propilo o butilo.

15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el precursor es un alcóxido mezclado de los metales del primer y segundo óxidos metálicos.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el alcóxido mezclado tiene grupos alquilo que contienen de 2 a 4 átomos de carbono.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el alcóxido mezclado es el etóxido mezclado de aluminio y magnesio o el butóxido mezclado de titanio y magnesio.

25. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente orgánico comprende un alcohol.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el alcohol es metanol, etanol, propanol o butanol, o una mezcla de los anteriores.

- 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las cantidades relativas de precursores en la composición son sustancialmente proporcionales a la relación estequiométrica de los metales en el óxido mezclado.
5. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad de la composición es de 0,1 a 1.000 poises.
10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la viscosidad es de 1 a 100 poises.
- 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición comprende un polímero orgánico.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el polímero orgánico es polivinilpirrolidona, polivinilbutiral, metacrilato de polivinilo u óxido de polipropileno.
20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición se fibrila mediante extrusión a través de una o más aberturas en al menos una corriente de aire que tiene un componente de elevada velocidad en la dirección de transporte de la composición extruida.
25. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la fibra se pasa en el aire que contiene vapor de agua de modo que se efectúa por lo menos la hidrólisis parcial del precursor.
30. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente se separa de la fibra por calentamiento a una tem-

peratura de 30 a 150°C.

5. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el calentamiento de la fibra se hace a una temperatura de como mínimo 150°C.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque la fibra se calienta a una temperatura de 200 a 800°C.

10. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras se someten a la acción de vapor de agua a una temperatura de 200 a 500°C después de la separación del disolvente.

15. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fibra se calienta además para cristalizar el óxido mezclado.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque la fibra se calienta a una temperatura de por lo menos 800°C.

20. 24.- Procedimiento para la obtención de fibras de óxidos metálicos mezclados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 JUL. 1972

25.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Ingenieros de Minas y Geología

