

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 427**

51 Int. Cl.:

**B29C 48/00** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2014 PCT/EP2014/068671**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2014 E 14759149 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3044184**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cerámica de óxido beta de aluminio mediante extrusión de una mezcla que contiene un compuesto de sodio**

30 Prioridad:

**12.09.2013 EP 13184112**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DÜRR, ANNA, KATHARINA;  
HUBER, GÜNTHER;  
EICHHOLZ, CHRISTIAN;  
FREITAG, KATRIN y  
MEUER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 765 427 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de cerámica de óxido beta de aluminio mediante extrusión de una mezcla que contiene un compuesto de sodio

5 La presente invención se refiere al uso de una composición que contiene óxido de aluminio y un compuesto de sodio, para la fabricación de un artículo cerámico moldeado, un procedimiento para la fabricación de artículos cerámicos moldeados, así como una composición moldeable como se define en cada caso en las reivindicaciones.

10 El óxido de aluminio que contiene sodio, también denominado aluminato de sodio, es conocido. En círculos de expertos y en la literatura es denominado también como óxido  $\beta$  de aluminio o  $Al_2O_3 \beta$ , véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, entrega electrónica de 2000, Wiley, palabra clave: "Aluminium Oxide" punto 1.6. La relación molar de  $Na_2O:Al_2O_3$  en el aluminato de sodio está usualmente en el intervalo de 1:1 a 1:11.

El concepto de óxido  $\beta$  de aluminio es usado en círculos de expertos y en la literatura en particular para aluminatos de sodio, que tienen una estructura cristalina hexagonal, idealmente con el grupo espacial  $P6_3/mmc$ .

15 Sin embargo, el aluminato de sodio con una estructura cristalina hexagonal denomina idealmente un grupo espacial  $R\bar{3}m$  como óxido  $\beta$  de aluminio.

20 En lo sucesivo se usa el concepto "óxido beta de aluminio", el cual debería comprender tanto óxido  $\beta$  de aluminio como también óxido  $\beta$  de aluminio, siendo preferido este último. Además, el concepto usado en esta memoria de óxido beta de aluminio debería comprender cada mezcla o mezcla de fases de óxido  $\beta$  de aluminio y óxido  $\beta$  de aluminio, preferiblemente aquellas en las cuales la fracción de óxido  $\beta$  de aluminio es mayor a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente mayor a 95 % en peso.

Los artículos moldeados de óxido beta de aluminio son usados frecuentemente como electrolitos sólidos que conducen iones sodio, por ejemplo una celda electroquímica de sodio-azufre (denominada entre los expertos también como "batería de NaS"), una celda de sodio/cloruro de níquel (también denominada como "batería Zebra") o en la fabricación electroquímica de sodio elemental.

25 Tales artículos moldeados de óxido beta de aluminio son fabricados usualmente acuerdo con el siguiente esquema, como por ejemplo en el documento EP 0 074 274 A2:

30 Mezcla de los componentes de sodio, por ejemplo carbonato de sodio, el óxido  $\alpha$  de aluminio y eventualmente otros componentes, tratamiento térmico de la mezcla (también denominado "calcinación"), con formación de aluminato de sodio, fabricación de una masa moldeable a partir de este aluminato de sodio, moldeo, por ejemplo mediante compresión isoestática o extrusión, dado el caso otro tratamiento térmico del artículo moldeado.

Por motivos económicos del procedimiento, es deseable fabricar la masa moldeable directamente a partir del componente de sodio, óxido de aluminio - por ejemplo óxido  $\alpha$  de aluminio, óxido  $\gamma$  de aluminio - y dado el caso otros componentes, por consiguiente sin calcinar previamente esta mezcla.

35 El documento JP 08-034664 A (NGK Insulators Inc.) describe en el ejemplo 2 un procedimiento de fabricación de un electrolito sólido de óxido  $\beta$  de aluminio, en el cual se suspenden polvo de óxido  $\alpha$  de aluminio, oxalato de sodio, óxido de magnesio, se muelen y se secan por atomización hasta dar un granulado y se transforma el granulado mediante presión isoestática en partes moldeadas y se calcinan éstas a máximo 1600 °C hasta artículos sinterizados de óxido  $\beta$  de aluminio.

El documento JP 08-034664 A no divulga la extrusión como procedimiento de moldeo.

40 El documento EP 0 074 274 A (Ford Motor Company Limited) divulga la extrusión de un precursor de óxido  $\beta$  de aluminio, el cual fue obtenido mediante calcinación de carbonato de sodio, nitrato de litio y un determinado óxido  $\alpha$  de aluminio (ejemplo 21(a) y siguientes).

El documento EP 0 074 274 A no describe la extrusión de un precursor no calcinado ni el uso de oxalato de sodio.

45 Fue objetivo de la presente invención remediar las desventajas del estado de la técnica y poner a disposición un procedimiento simple o una composición moldeable para la fabricación de artículos cerámicos moldeados, mediante extrusión.

El objetivo fue logrado mediante el procedimiento definido en las reivindicaciones y el uso y composición moldeable definidos en las reivindicaciones.

La composición de acuerdo con la invención contiene como componente A) de 55 a 90 % en peso, preferiblemente

70 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 72 a 78 % en peso de óxido de aluminio, preferiblemente óxido  $\alpha$  de aluminio, referido en cada caso a la suma de los componentes A) a D). El óxido de aluminio es conocido. El óxido  $\alpha$  de aluminio es ofrecido por ejemplo bajo el nombre comercial Nabalox® de la compañía Nabaltec.

5 El tamaño de partícula del óxido de aluminio del componente A), preferiblemente óxido  $\alpha$  de aluminio, está usualmente en el intervalo de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en el intervalo de 0,5  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$ .

10 Como componente B) la composición de acuerdo con la invención contiene un compuesto de sodio, el cual a pH 7 y 20 °C tiene una solubilidad en agua de  $\leq 300$  g/l (es decir: 300 gramos o menos) y se deja transformar térmicamente, preferiblemente en presencia de oxígeno, de manera prácticamente exclusiva en óxido de sodio como único sólido, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 1200 a 1700 °C y preferiblemente sin que surjan productos secundarios corrosivos o de otro modo indeseados - por ejemplo óxidos de nitrógeno, halógenos, como flúor, cloro, deposiciones ricas en carbón como negro de humo. El componente B) incluye óxido de sodio como tal.

La solubilidad del compuesto de sodio del componente B) en agua a 20 °C y pH 7 está en el intervalo de 0 g/l, preferiblemente de 0,0001 g/l a 300 g/l inclusive, preferiblemente en el intervalo de 0,0001 g/l a 300 g/l inclusive.

15 Como componente B) la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente un compuesto de sodio elegido de entre el grupo consistente en: oxalato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, cianato de sodio.

Un compuesto B) de sodio preferido de modo particular es oxalato de sodio con o sin agua de cristalización. Los datos de cantidades del oxalato de sodio se refieren en esta memoria a la sustancia pura, por consiguiente por ejemplo sin agua de cristalización.

20 La cantidad del componente B), preferiblemente del oxalato de sodio sin agua de cristalización, referida a la suma de los componentes A) a D), está en el intervalo de 5 a 35 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 % en peso.

25 El oxalato de sodio es conocido y obtenible en el mercado. Sin embargo, para el uso de acuerdo con la invención, puede ser preparado en sitio por ejemplo a partir de ácido oxálico y la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio, preferiblemente solución acuosa de hidróxido de sodio.

Como componente C) la composición de acuerdo con la invención puede contener en el intervalo de 0 a 15 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 9 % en peso, referido a la suma de los componentes A) a D), de un compuesto de magnesio y/o un compuesto de litio, elegido de entre el grupo consistente en: óxido de magnesio, carbonato de magnesio, nitrato de magnesio, óxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio.

30 En una forma de realización, el componente C) contiene un compuesto de magnesio, como se definió anteriormente, preferiblemente óxido de magnesio, o un compuesto de litio como se definió anteriormente, preferiblemente óxido de litio - en cada caso en los intervalos de cantidades definidos anteriormente para el componente C).

35 La composición de acuerdo con la invención puede contener como componente D) de 0 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 5 % en peso dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), el cual puede ser estabilizado por ejemplo con iones itrio y/o iones magnesio.

En una forma preferida de realización, la composición de acuerdo con la invención contiene como componente D) dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), preferiblemente dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) estabilizado con iones itrio, en cada caso en los intervalos de cantidades definidos anteriormente para el componente D). El dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), y también el estabilizado con iones itrio, son conocidos y están disponibles comercialmente.

40 La suma de los componentes A) a D) da como resultado 100 % en peso

45 La composición de acuerdo con la invención es usada para la fabricación de un artículo cerámico moldeado, preferiblemente una cerámica que conduce iones sodio, mediante extrusión, en la cual la composición no es calcinada antes de la extrusión. Para ello, usualmente se suspende la composición de acuerdo con la invención, dado el caso añadiendo aditivos, en un agente de suspensión, usualmente agua y/o alcoholes como alcoholes  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , por ejemplo etanol, n-propanol, i-propanol, ciclohexanol, preferiblemente agua.

La cantidad de la composición A) a D) de acuerdo con la invención, referida a la mencionada suspensión, está por regla general en el intervalo de 20 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 40 a 50 % en peso.

50 La suspensión obtenida puede entonces ser procesada adicionalmente directamente hasta la composición moldeable, cuando el agente de suspensión elegido es agua y los componentes A) a D) fueron suspendidos añadiendo un aglutinante y dado el caso otro aditivo.

- 5 En otra forma de realización, la suspensión obtenida puede ser molida, preferiblemente en un molino de esferas, en la que después de la molienda la composición tiene preferiblemente una distribución  $D_{50}$  estrecha de tamaño de grano en el intervalo de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . La distribución de tamaño de grano es medida por ejemplo con el aparato de medición de tamaño de partícula Mastersizer 2000 de la compañía Malvern Instruments Ltd. o Malvern Instruments GmbH. El aparato Mastersizer 2000 mide el tamaño de las partículas mediante difracción de láser. Al respecto, se mide la intensidad de la luz dispersa de un rayo de láser, mientras éste penetra una muestra de partículas dispersas. Mediante estos datos se calcula entonces el tamaño de la partícula a partir del patrón generado de difracción.
- 10 Preferiblemente cuando la composición de acuerdo con la invención es suspendida y molida como se describió anteriormente, la suspensión así obtenida es secada usualmente con los procedimientos corrientes de secado, preferiblemente mediante secado por atomización, dado el caso con adición de un aglutinante y/u otro aditivo y está presente entonces usualmente como sólido en polvo o preferiblemente granular.
- 15 El sólido en polvo o preferiblemente granular así obtenido es suspendido en un agente de suspensión elegido que es agua, con adición de los denominados determinados "sistemas de aglutinante", que hacen amasable y extrudible la mezcla que se forma (en los círculos de los expertos denominado también como "ajuste").
- En esta memoria se entienden como sistemas aglutinantes los compuestos químicos y/o composiciones, que transforman la composición que contiene los componentes A) a D), usualmente en la suspensión descrita anteriormente, en una masa amasable y extrudible.
- 20 Los sistemas aglutinantes bien adecuados contienen compuestos químicos oligoméricos y/o poliméricos que contienen las unidades de monómero como homomonómero o comonómero, que contienen un heteroátomo o varios heteroátomos en la unidad de monómero, en los que los heteroátomos son elegidos de entre el grupo consistente en nitrógeno, oxígeno y azufre. Son ejemplos de tales compuestos químicos oligoméricos y/o poliméricos polivinilpirrolidona, polietilenglicol, derivados de celulosa.
- 25 Por ejemplo en EP 0 074 274 A2, en particular en la página 9, fila 17 a página 15, fila 6, se describen otras composiciones útiles como sistema aglutinante.
- Los sistemas aglutinantes muy bien adecuados son aquellos que mediante el componente B), preferiblemente oxalato de sodio, no "precipitan por salazón", lo cual significa que en la mezcla del sistema aglutinante con el componente B) de acuerdo con la invención en presencia o también en ausencia de otros componentes A) y/o C) y/o D) de acuerdo con la invención en un agente de suspensión como se describió anteriormente, el aglutinante no precipita parcial o completamente, usualmente con formación de una masa no amasable, que fluye fácilmente frecuentemente grasosa, sino que forma una masa amasable y extrudible.
- 30 La cantidad de la composición A) a D) de acuerdo con la invención en forma sólida, referida a la suspensión completa, descrita anteriormente, es elegida usualmente de modo que surge una masa moldeable, preferiblemente amasable, y está por ejemplo en el intervalo de 10 a 60 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso.
- 35 La masa moldeable, preferiblemente amasable descrita anteriormente es entonces transformada con el procedimiento de la extrusión en un artículo moldeado. La geometría de este artículo moldeado puede ser muy variada, por ejemplo artículos planos poligonales o barras macizas con geometría de corte transversal poligonal o redondo u oval o cuerpos huecos largos de cualquier geometría de corte transversal, por ejemplo rectangular, cuadrado, poligonal, oval, redondos que pueden ser abiertos, cerrados por uno o varios lados.
- 40 Son artículos moldeados bien adecuados por ejemplo barras con toda geometría de corte transversal, por ejemplo rectangular, cuadrada, poligonal, oval, redonda, preferiblemente las barras tienen geometría cilíndrica; además, como artículos moldeados se prefieren cuerpos huecos largos con toda geometría de corte transversal, por ejemplo rectangular, cuadrada, poligonal, oval, redonda, de modo particular se prefieren los tubos cilíndricos que pueden estar abiertos en ambos lados o cerrados en uno o ambos lados.
- 45 De modo muy particular, como artículos moldeados se prefieren tubos cilíndricos cerrados en un lado.
- Los artículos moldeados obtenidos mediante extrusión descritos anteriormente, son denominados en los círculos de expertos, como esporádicamente también en esta memoria, como "artículos base".
- Los procedimientos adecuados de extrusión para obtener un artículo moldeado descrito anteriormente o artículo base son conocidos y descritos por ejemplo en el documento EP 0 074 274 A2.
- 50 Dicho de manera simple, las masas moldeables descritas anteriormente, preferiblemente masas amasables, son extrudidas en un extrusor común en el mercado que está equipado con una boquilla para la geometría deseada del artículo moldeado, por ejemplo boquilla de rendija redonda.

El artículo base descrito anteriormente obtenido mediante extrusión con la composición de acuerdo con la invención, denominado en esta memoria también como "artículo base de acuerdo con la invención", es secado usualmente con procedimientos conocidos, por ejemplo sobre un secador de rodillos a temperaturas en el intervalo de 15 a 60 °C, preferiblemente de 20 a 35 °C y entonces es tratado térmicamente a una temperatura en el intervalo de 1200°C a 1700°C, preferiblemente en el intervalo de 1500 a 1650°C, preferiblemente en presencia de oxígeno, por ejemplo aire, así como preferiblemente encapsulado en un agente auxiliar de sinterización.

De acuerdo con el estado actual de conocimiento, de los artículos base mencionados anteriormente de acuerdo con la invención, por el tratamiento térmico mencionado anteriormente, se pasa a un artículo cerámico moldeado, con formación del óxido beta deseado de aluminio, preferiblemente óxido  $\beta$ " de aluminio.

Este artículo moldeado de óxido beta de aluminio, preferiblemente artículo moldeado de óxido  $\beta$ " de aluminio o también artículo cerámico moldeado, es preferiblemente una cerámica conductora de iones sodio, como se describen por ejemplo en J.L. Sudworth, R.H. Tilley, The Sodium Sulfur Battery, Chapman and Hall Ltd. 1985, ISBN 0 412 16490 6, páginas 19 a 79.

También es objetivo de la presente memoria un procedimiento para la fabricación de artículos cerámicos moldeados, en el que

i) 55 a 90 % en peso de óxido de aluminio como componente A),

ii) 5 a 35 % en peso de un compuesto de sodio que a pH 7 y 20 °C tiene una solubilidad en agua de  $\leq 300$  g/l y se transforma por vía térmica prácticamente en forma exclusiva en óxido de sodio como único sólido, como componente B),

iii) 0 a 15 % en peso de un compuesto de magnesio y/o un compuesto de litio elegidos de entre el grupo consistente en: óxido de magnesio, carbonato de magnesio, nitrato de magnesio, óxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio, como componente C),

y

iv) 0 a 30 % en peso de dióxido de zirconio como componente D), se mezclan con agua y/o alcoholes y se obtiene una suspensión, dado el caso

v) se muele la composición de la etapa iv), dado el caso

vii) se seca y

viii) por combinación con un agente de suspensión elegido que es agua, un aglutinante y dado el caso otros aditivos, se transforma en una composición moldeable,

ix) se extruye ésta y

x) se trata térmicamente en el intervalo de temperatura de 1200 °C a 1700 °C,

en el que la composición no es calcinada antes de la extrusión.

Para los componentes A) a D), sus intervalos de cantidades y todos los otros rasgos del procedimiento descrito previamente, es expresamente válido lo descrito en esta memoria.

Es objetivo de la presente invención también una composición moldeable, que es adecuada para la fabricación de artículos cerámicos moldeados, preferiblemente cerámicas conductoras de iones sodio, preferiblemente en forma de cilindros cerrados por un lado, de donde la composición moldeable es obtenible como se describió anteriormente bajo i) a viii) incluyendo todas las formas de realización. Para los componentes A) a D) es expresamente válido respecto a la composición moldeable, lo descrito en esta memoria.

La composición de acuerdo con la invención de los componentes A) a D), preferiblemente la composición moldeable como se describió anteriormente, tiene como ventaja que prácticamente no conduce a una "eflorescencia" del componente de sodio, en esta memoria el componente B), sobre la superficie del artículo base de acuerdo con la invención, tiene la consistencia "correcta" es decir tenacidad suficientemente alta para la extrusión, el componente B) no deja prácticamente ningún residuo, aparte de óxido de sodio, en el tratamiento térmico, así como el componente B) impide que el sistema aglutinante precipite desde la suspensión.

### Ejemplos

Luvitec®K90 es una marca registrada de la compañía BASF SE. El producto es un homopolímero de vinilpirrolidona

con una masa molar  $M_w$  de aproximadamente 1400 kDa y una masa molar  $M_n$  de aproximadamente 325 kDa. Del folleto "PVP and more ... LUVITEC®, LUVICROSS® y COL-LACRAL®VAL - Spezialpolymere für technische Anwendungen" (versión de 01/2010) de la compañía BASF SE se toman otros detalles del producto.

5 Methocel™ K4M Premium es una marca de DowWolff Cellulosics. El producto es un metiléster de celulosa, también conocido como Aditivo E 461.

Comparación de formiato de sodio y oxalato de sodio con polivinilpirrolidona (Luvitec® K90) en agua.

Ejemplo V1 (para comparación):

A 50 g de una solución al 1 % en peso de Luvitec® K90 en agua se dosificaron bajo agitación lentamente 18 g de formiato de sodio, hasta la saturación. Luvitec®K90 precipitó como residuo grasoso.

10 Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

A 50 g de una solución al 1 % en peso de Luvitec ®K90 en agua se dosificaron lentamente bajo agitación 6,8 g de oxalato de sodio. No se presentó ningún precipitado grasoso y en el fondo del recipiente se depositó oxalato de sodio insoluble.

15 Comparación de formiato de sodio y oxalato de sodio con metilcelulosa (Methocel™ K4M Premium de DowWolff Cellulosics) en agua.

Ejemplo V2 (para la comparación):

A 50 g de una solución al 1 % en peso de Methocel™ K4M Premium en agua se dosificaron lentamente bajo agitación 6,8 g de formiato de sodio, hasta la saturación. Ocurrió formación de espuma.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

20 A 50 g de una solución al 1 % en peso de Methocel™ K4M Premium en agua se dosificaron lentamente bajo agitación 6,8 g oxalato de sodio. No ocurrió formación de espuma y en el fondo del recipiente se depositó oxalato de sodio insoluble.

25 Los ejemplos y ejemplos de comparación muestran que las sales de sodio bien solubles en agua (formiato de sodio) conducen a precipitaciones o precipitaciones por salazón del sistema aglutinante, en contraste con sales de sodio con mala solubilidad en agua (oxalato de sodio).

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una composición que contiene
  - A) 55 a 90 % en peso de óxido de aluminio,
  - 5 B) 5 a 35 % en peso de un compuesto de sodio que a pH 7 y 20 °C tiene una solubilidad en agua de  $\leq 300$  g/l y se transforma por vía térmica prácticamente en forma exclusiva en óxido de sodio como único sólido,
  - C) a 15 % en peso de un compuesto de magnesio y/o un compuesto de litio elegidos de entre el grupo consistente en: óxido de magnesio, carbonato de magnesio, nitrato de magnesio, óxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio, y
  - D) 0 a 30 % en peso de dióxido de zirconio,
- 10 referido en cada caso a la suma de los componentes A) a D), para la fabricación mediante extrusión de un artículo cerámico moldeado, en la que la composición no es calcinada antes de la extrusión y es suspendida en un agente de suspensión seleccionado de agua, con adición de un aglutinante y dado el caso otros aditivos.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de sodio es elegido de entre el grupo consistente en oxalato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio y cianato de sodio.
- 15 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el artículo cerámico moldeado es una cerámica conductora de iones sodio.
4. Procedimiento para la fabricación de artículos cerámicos moldeados, en el que
  - i) 55 a 90 % en peso de óxido de aluminio como componente A),
  - 20 ii) 5 a 35 % en peso de un compuesto de sodio que a pH 7 y 20 °C tiene una solubilidad en agua de  $\leq 300$  g/l y se transforma por vía térmica prácticamente en forma exclusiva en óxido de sodio como único sólido, como componente B),
  - iii) 0 a 15 % en peso de un compuesto de magnesio y/o un compuesto de litio elegidos de entre el grupo consistente en: óxido de magnesio, carbonato de magnesio, nitrato de magnesio, óxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio, como componente C),
  - 25 y
  - iv) se mezclan con agua y/o alcoholes 0 a 30 % en peso de dióxido de zirconio como componente D), referido en cada caso a la suma de los componentes A) a D), y se obtiene una suspensión, dado el caso
  - v) se muele la composición de la etapa iv), dado el caso
  - vii) se seca y
  - 30 viii) por combinación con un agente de suspensión elegido que es agua y un aglutinante y dado el caso otros aditivos, se transforma en una composición moldeable,
  - ix) se extruye ésta y
  - x) se trata térmicamente en el intervalo de temperatura de 1200 °C a 1700 °C,
- en el que la composición no es calcinada antes de la extrusión.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que después de la molienda en v) la composición tiene una distribución  $D_{50}$  de tamaño de grano en el intervalo de 0,5 a 1,5 micrómetros.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 5, en el que en iii) se usa un compuesto de magnesio o un compuesto de litio.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 6, en el que en ii) el compuesto de sodio es elegido de entre el grupo consistente en oxalato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, y cianato de sodio.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 7, en el que en ii) se usa oxalato de sodio.
9. Composición moldeable, que es adecuada para la fabricación de artículo cerámicos moldeados, obtenible de

acuerdo con un procedimiento como se define en i) a viii) de las reivindicaciones 4 a 8, y en la que los componentes A) a D) están presentes en una cantidad en el intervalo de 10 a 60 % en peso, referida a la masa moldeable.