

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 365**

51 Int. Cl.:

H01B 13/00 (2006.01)

H01B 12/06 (2006.01)

C04B 35/45 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

H01L 39/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2010 E 10741121 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2398024**

54 Título: **Composición para formación de film grueso de óxido superconductor y proceso para producción de film grueso de óxido superconductor en forma de cinta**

30 Prioridad:

16.02.2009 JP 2009032490

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

11.02.2014

73 Titular/es:

**ADEKA CORPORATION (100.0%)
2-35, Higashiogu 7-chome Arakawa-ku
Tokyo 116-8554, JP**

72 Inventor/es:

**GOTO, TOMOTAKA;
YOSHINAKA, ATSUYA y
YAJIMA, AKIMASA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 442 365 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

Composición para formación de film grueso de óxido superconductor y proceso para producción de film grueso de óxido superconductor en forma de cinta.

Campo Técnico

- 5 Esta invención se refiere a una composición para formación de un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu (RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho) y un proceso para producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta que utiliza la composición. La composición es adecuada para un método húmedo de deposición en el cual una composición precursora aplicada sobre un sustrato se calienta y/o se somete a cochura para formar un material cerámico (al que se hace referencia a veces en lo sucesivo como método MOD) y capaz de fabricar un film uniforme a velocidad elevada.

Técnica Anterior

Los óxidos superconductores, cuya temperatura crítica (T_c) excede de la temperatura del nitrógeno líquido, se han sometido a estudios extensos en la expectativa de aplicación a conductores y dispositivos.

- 15 Con objeto de que pueda aplicarse un óxido superconductor a conductores, es necesario producir un óxido superconductor que tenga una densidad crítica de corriente elevada (J_c) y una longitud continua. Para producir un óxido superconductor de longitud continua en forma de cinta, tiene que conformarse un óxido superconductor sobre una cinta metálica desde el punto de vista de resistencia y flexibilidad.

- 20 Dado que un óxido superconductor es cristalográficamente anisótropo, se requiere establecer una técnica de deposición en la cual se deje crecer epitaxialmente un óxido superconductor sobre un sustrato texturizado para conseguir la mejora de J_c .

El proceso MOD (proceso de deposición metal-orgánico) ha sido estudiado como método para fabricar un film de óxido superconductor en forma de cinta y basado en Re-Ba-Cu.

- 25 El proceso MOD es un método que implica pirólisis de una sal ácida metal-orgánica, en la cual se aplica una solución uniforme de un compuesto orgánico que contiene metal a un sustrato y se piroliza subsiguientemente para formar un film grueso sobre el sustrato. El proceso MOD tiene las ventajas de sistema sin vacío, J_c alta, bajo coste, y alta velocidad de fabricación, y es adecuado por tanto para la producción de un óxido superconductor en forma de cinta.

- 30 De acuerdo con el proceso MOD, la pirólisis del material de partida (sal ácida metal-orgánica) da generalmente como resultado la producción intermedia de un carbonato de un metal alcalinotérreo (v.g., Ba). Se produce un óxido superconductor por una reacción en fase sólida del carbonato. Esta reacción requiere un tratamiento a temperatura elevada de 800°C o mayor. Otro problema importante es una reducción en J_c con un aumento en el espesor del film.

- 35 Para abordar los problemas anteriores, los documentos de patente 1 a 3 enumerados más adelante dan a conocer una técnica para fabricación de un óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu, en la cual se utiliza una sal de un ácido orgánico alifático (v.g., un octilato o naftenato) o una sal de un ácido orgánico que contiene flúor representado por ácido trifluoroacético como material de partida para calcinar y someter a cochura.

- 40 Por ejemplo, el documento de patente 3 da a conocer una composición para film grueso de óxido superconductor que contiene una sal de un ácido carboxílico alifático saturado ramificado con 6 o más átomos de carbono o un ácido carboxílico alicíclico con 6 o más átomos de carbono como compuesto precursor de cobre; una sal de un ácido carboxílico alifático saturado ramificado con 6 o más átomos de carbono, un ácido carboxílico alicíclico con 6 o más átomos de carbono, o un ácido trifluoroacético como un compuesto precursor de itrio; y trifluoroacetato de bario como un compuesto precursor de bario. De acuerdo con la descripción, los compuestos precursores tienen solubilidad satisfactoria; la composición exhibe propiedades de revestimiento excelentes para proporcionar un film grueso en forma de cinta con grosor y características eléctricas uniformes a una velocidad elevada; y se obtiene un óxido superconductor uniforme en forma de cinta a un ritmo de aumento de temperatura de aproximadamente 5°C/min durante la calcinación.

- 45 Con objeto de establecer la producción en escala industrial de cinta de longitud continua, es necesaria una mejora adicional en la eficiencia de producción y, desde este punto de vista, se ha demandado aumentar adicionalmente el ritmo de aumento de temperatura durante la calcinación. No obstante, si el ritmo de aumento de temperatura durante la calcinación de la composición para un film grueso de óxido superconductor del documento de patente 3 se incrementa, la cinta podría tener un espesor mayor a lo largo de los bordes que en la porción lateral central, lo cual puede dar como resultado problemas tales como falta de uniformidad en las características eléctricas y desarrollo de grietas.

El documento de patente 4 da a conocer una sal de un ceto-ácido, tal como ácido acetoacético, ácido propionilbutírico, o ácido benzoilfórmico, como material de partida del MOD, (sal ácida metal-orgánica) para un de óxido superconductor.

Lista de Citas

5 Documentos de Patente

Documento de Patente 1: US 5231074A

Documento de Patente 2: US 2002/076567A

Documento de Patente 3: US 2006/043347A

Documento de Patente 4: JP 63-277770A

10 Sumario de la Invención

Problema Técnico

Un objeto de la invención es proporcionar una composición para formar un film grueso de óxido superconductor de un óxido basado en RE-Ba-Cu (RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho), composición que es adecuada para producción de un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu por MOD y susceptible de deposición de film uniforme de alta velocidad así como un proceso para producir de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta que utiliza la composición.

Solución al Problema

Los autores de la presente invención han encontrado que el objeto anterior se consigue por el uso de una sal de un ceto-ácido con 4 a 8 átomos de carbono como componente RE.

20 La invención se ha logrado basándose en el descubrimiento anterior. La invención proporciona una composición para formar un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu (RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho). La composición contiene esencialmente una sal de RE de un ceto-ácido que tiene 4 a 8 átomos de carbono como componente RE, trifluoroacetato de bario como
25 componente Ba, al menos una sal de cobre seleccionada del grupo constituido por una sal de cobre de un ácido carboxílico alifático saturado ramificado que tiene 6 a 16 átomos de carbono y una sal de cobre de un ácido carboxílico alicíclico que tiene 6 a 16 átomos de carbono como componente Cu, y un disolvente orgánico que disuelve estos componentes de sales metálicas. En la composición, la ratio molar de Re a Ba a Cu es 1:1,3 a 2,2:2,4 a 3,6, y el contenido del disolvente orgánico es 25% a 80% en peso.

30 La invención proporciona también un proceso para producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta. El proceso incluye los pasos de aplicar la composición para formar un film grueso de óxido superconductor a un sustrato de, someter la composición aplicada a tratamiento térmico para calcinación a fin de formar un precursor del óxido superconductor sobre el sustrato de, y someter el precursor del óxido superconductor a tratamiento térmico para cristalización a fin de formar un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu sobre el sustrato.

35 Efectos Ventajosos de la Invención

La composición para formación de un film grueso de óxido superconductor de la invención es adecuada para producir un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu por MOD capaz de deposición de film uniforme a alta velocidad. La composición permite la fabricación de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta sin implicación de problemas, tales como agrietamiento, aun cuando el tratamiento térmico durante la
40 calcinación se lleva a cabo a un ritmo de aumento de temperatura de 10°C/min o mayor. El film grueso de óxido superconductor en forma de cinta obtenido por el proceso de la invención exhibe características eléctricas satisfactorias.

Descripción de las Realizaciones

La invención se describirá en detalle.

45 Como se utiliza en esta memoria, la expresión "de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu" (en donde RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho) denota un superconductor constituido por un óxido complejo de RE, Ba y Cu e incluye un superconductor que tiene una composición conocida como $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, en donde RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho; x es un número que satisface la condición $0 \leq x \leq 0,4$; e y es un
50 número que satisface la condición $6,5 \leq y \leq 7,0$. El de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu en el cual RE es Y se prefiere en términos de facilidad de control de la composición superconductora.

El componente RE de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención comprende al menos una sal RE de un ceto-ácido C₄-C₈. La sal RE está representada por L¹₃RE·mH₂O, en donde L¹ es un residuo de un ceto-ácido C₄-C₈; RE es Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho; y m es cero o el número de aguas de hidratación. La sal RE se obtiene generalmente como un anhídrido o un mono- a trihidrato. Si el número de átomos de carbono del ceto-ácido que forma una sal RE es menor que 4, no se obtiene solubilidad suficiente, dando como resultado un fallo en cuanto a proporcionar un film grueso de óxido superconductor uniforme. Si el número de átomos de carbono es mayor que 8, no se obtiene solubilidad suficiente, o el contenido de metal de la sal RE es demasiado pequeño, dando como resultado una concentración reducida de equivalentes metálicos. Ejemplos del ceto-ácido formador de la sal RE incluyen ácido acetoacético, ácido benzoilfórmico, ácido levulínico, ácido propionilpropanoico, ácido butirilpropanoico, y ácido propionilbutírico. Se prefieren ceto-ácidos que tengan el grupo cetona en la composición y debido a su solubilidad particularmente alta y sus efectos satisfactorios sobre la mejora del ritmo de aumento de temperatura. *Inter alia*, el ácido levulínico es más preferido por su bajo precio.

El componente RE, es decir, la sal RE del ceto-ácido C₄-C₈, puede sintetizarse utilizando reacciones conocidas. Por ejemplo, el componente RE puede obtenerse por la reacción entre un acetato u óxido de RE y el ceto-ácido en un disolvente o por la reacción de doble descomposición entre una sal inorgánica de RE, tal como un cloruro o un nitrato de, y una sal de sodio, potasio o litio del ceto-ácido.

El componente Ba de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención es trifluoroacetato de bario, representado por (CF₃COO)₂Ba·nH₂O, en donde n es cero o el número de aguas de hidratación. El mismo se obtiene generalmente como un anhídrido o un monohidrato. Hasta ahora se ha conocido un trifluoroacetato útil como compuesto precursor de un de óxido superconductor. La ventaja de la utilización de un trifluoroacetato reside en que el mismo no produce un carbonato de bario que precise una temperatura elevada para conversión en un óxido superconductor. Esta ventaja puede obtenerse del modo más eficaz cuando el componente de Ba es trifluoroacetato. Cuando se utiliza un trifluoroacetato no como componente Ba sino como componente RE, no se consiguen los efectos de la invención. Cuando el mismo se utiliza como componente Cu, no se obtiene el efecto mejorador de la solubilidad descrito más adelante en esta memoria.

El componente Cu de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por una sal de cobre de un ácido carboxílico alifático saturado y ramificado C₆-C₁₆ y una sal de cobre de un ácido carboxílico alicíclico C₆-C₁₆. Las sales de cobre se representan por L²₂Cu·pH₂O, en donde L² es un residuo de un ácido carboxílico alifático saturado y ramificado C₆-C₁₆ o un residuo de un ácido carboxílico alicíclico C₆-C₁₆; y p es cero o el número de aguas de hidratación. El mismo se obtiene usualmente en la forma de un anhídrido o un mono- o dihidrato. Ejemplos del ácido carboxílico alifático saturado ramificado C₆-C₁₆ que forma la sal de cobre incluyen ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, y ácido neodecanoico. Ejemplos del ácido carboxílico alicíclico C₆-C₁₆ formador de la sal de cobre incluyen ácido ciclohexanocarboxílico, ácido metilciclohexanocarboxílico, y ácido nafténico. De estos ácidos carboxílicos, los de origen natural, tales como ácido nafténico, que pueden estar disponibles comercialmente, contienen a veces un componente que tiene un número de átomos de carbono fuera del rango arriba especificado, o un componente que no tiene ramificación alguna o no tiene grupo alicíclico alguno. Usualmente, tales ácidos carboxílicos disponibles comercialmente pueden utilizarse en la invención si los mismos contienen dicho componente fuera de especificación.

Las sales de cobre de los ácidos carboxílicos sintéticos, tales como neodecanoato de cobre, 2-etilhexanoato de cobre, e isononanoato de cobre, se prefieren en términos de eficiencia y calidad estables. Se prefieren neodecanoato de cobre, 2-etilhexanoato de cobre, isononanoato de cobre, y naftenato de cobre; los mismos no sólo son altamente solubles en disolventes orgánicos, sino eficaces en la mejora de la solubilidad de la sal RE y la sal de bario.

El contenido total de los componentes RE, Ba, y Cu en la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención es preferiblemente 10% a 60%, más preferiblemente 30% a 50%, en peso, y la concentración molar total de los tres componentes es preferiblemente 0,5 a 2,0 moles/l, más preferiblemente 0,7 a 1,5 moles/l. los componentes RE, Ba, y Cu están presentes en una composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención en una ratio molar de RE a Ba a Cu de 1:1,3 a 2;2:2,4 a 3,6. La ratio molar se selecciona dentro del rango descrito como apropiado para la composición RE-Ba-Cu deseada.

El disolvente orgánico que puede utilizarse de la invención no está limitado particularmente con tal que el mismo sea capaz de disolver los componentes RE, Ba, y Cu y pueda seleccionarse como apropiado para la eficiencia deseada, tal como eficiencia de revestimiento, propiedades disolventes, viscosidad, y estabilidad en solución. Pueden utilizarse dos o más disolventes orgánicos en combinación.

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen disolventes alcohol, disolventes diol, disolventes cetona, disolventes éster, disolventes éter, disolventes hidrocarbonados alifáticos o alicíclicos, disolventes hidrocarbonados aromáticos, disolventes hidrocarbonados que contienen grupos ciano, disolventes hidrocarbonados aromáticos halogenados, y otros.

Ejemplos de los disolventes alcohol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, isobutanol, 2-

5 butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, 2-pentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-hexanol, heptanol, 2-heptanol, octanol, 2-etilhexanol, 2-octanol, ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, metilciclopentanol, metilciclohexanol, metilcicloheptanol, alcohol bencílico, etilenglicol monometiléter, etilenglicol monoetiléter, propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, trietilenglicol monometiléter, trietilenglicol monoetiléter, 2-(N,N-dimetilamino)etanol, y 3-(N,N-dimetilamino)propanol.

Ejemplos de los disolventes diol incluyen, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, isoprenoglicol (3-metil-1,3-butanodiol), 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,2-octanodiol, octanodiol (2-etil-1,3-hexanodiol), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, y 1,4-ciclohexanodimetanol.

10 Ejemplos de los disolventes cetona incluyen acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil amilo cetona, metil hexil cetona, etil butil cetona, dietil cetona, dipropil cetona, diisobutil cetona, metil amilo cetona, ciclohexanona, y metilciclohexanona.

Ejemplos de los disolventes éster incluyen formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de terc-butilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, acetato de terc-amilo, acetato de fenilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de isopropilo, propionato de butilo, propionato de isobutilo, propionato de sec-butilo, propionato de terc-butilo, propionato de amilo, propionato de isoamilo, propionato de terc-amilo, propionato de fenilo, 2-etilhexanoato de metilo, 2-etilhexanoato de etilo, 2-etilhexanoato de propilo, 2-etilhexanoato de isopropilo, 2-etilhexanoato de butilo, lactato de metilo, lactato de etilo, metoxipropionato de metilo, etoxipropionato de metilo, metoxipropionato de etilo, etoxipropionato de etilo, monometiliteracetato de etilenglicol, monometiliteracetato de dietilenglicol, monoetiliteracetato de etilenglicol, monopropiliteracetato de etilenglicol, monoisopropiliteracetato de etilenglicol, monobutiléter acetato de etilenglicol, mono-sec-butiliteracetato de etilenglicol, monoisobutiliteracetato de etilenglicol, mono-terc-butiliteracetato de etilenglicol, monometiliteracetato de propilenglicol, monoetiliteracetato de propilenglicol, monoisopropiliteracetato de propilenglicol, monobutiliteracetato de propilenglicol, mono-sec-butiliteracetato de propilenglicol, monoisobutiliteracetato de propilenglicol, mono-terc-butiliteracetato de propilenglicol, monometiliteracetato de butilenglicol, monoetiliteracetato de butilenglicol, monopropiliteracetato de butilenglicol, monoisopropiliteracetato de butilenglicol, monobutiliteracetato de butilenglicol, mono-sec-butiliteracetato de butilenglicol, monoisobutiliteracetato de butilenglicol, mono-terc-butiliteracetato de butilenglicol, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, oxobutanoato de metilo, oxobutanoato de etilo, γ -lactona, malonato de dimetilo, succinato de dimetilo, diacetato de propilenglicol, y δ -lactona.

Ejemplos de los disolventes éter incluyen tetrahidrofurano, tetrahidropirano, morfina, etilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter, dibutiléter, dietiléter, and dioxano.

35 Ejemplos de los disolventes hidrocarbonados alifáticos o alicíclicos incluyen pentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, etilciclohexano, heptano, octano, decalina, nafta disolvente, aceite terpénico, D-limoneno, pineno, aguarrás mineral, Swasol 310 (de Cosmo Matsuyama Oil), y Solvesso 100 (de Exxon Chemical).

Ejemplos de los disolventes hidrocarbonados aromáticos incluyen benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, mesitileno, dietilbenceno, cumeno, isobutilbenceno, cimeno, y tetralina.

40 Ejemplos de los disolventes hidrocarbonados que contienen grupo ciano incluyen acetnitrilo, 1-cianopropano, 1-cianobutano, 1-cianohexano, cianociclohexano, cianobenceno, 1,3-dicianopropano, 1,4-dicianobutano, 1,6-dicianohexano, 1,4-dicianociclohexano, y 1,4-dicianobenceno.

Ejemplos de los disolventes hidrocarbonados halogenados incluyen tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno, y cloruro de metileno.

45 Los otros disolventes orgánicos incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetil-sulfóxido, dimetilformamida, anilina, trietilamina, y piridina.

De estos disolventes orgánicos, son preferibles aquéllos que tienen un punto de ebullición de 80°C o mayor en términos de proporcionar propiedades de revestimiento uniformes. Se prefieren los disolventes alcohol por su humectación satisfactoria sobre diversos sustratos. Son particularmente adecuados disolventes alcohólicos con 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-butanol, isobutanol, 2-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, 2-pentanol, neopentanol, terc-pentanol, hexanol, 2-hexanol, heptanol, 2-heptanol, octanol, 2-etilhexanol, 2-octanol, etilenglicol monoetiléter, propilenglicol monometiléter, propilenglicol monoetiléter, y dietilenglicol monometiléter.

55 El contenido del disolvente orgánico en la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención es 25% a 80% en peso. El mismo es preferiblemente 40% a 70% en peso teniendo en cuenta las propiedades de revestimiento, la concentración de los componentes metálicos, y la estabilidad de la solución. Si se desea, la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención puede contener adicionalmente

componentes opcionales, tales como un solubilizador, un agente de nivelación, un espesante, un estabilizador, un agente tensioactivo, y un dispersante. El contenido de estos componentes opcionales en la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención es preferiblemente no mayor que 10% en peso. Los componentes opcionales se ilustran por ácidos orgánicos que funcionan como solubilizador y como agente de nivelación. Tales ácidos orgánicos son preferiblemente ácidos orgánicos C6-C30 que tienen opcionalmente un grupo hidroxilo, una estructura ramificada, y/o un enlace insaturado. Ejemplos de los ácidos orgánicos son ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido obtusílico, ácido lindérico, ácido tsuzuico, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linólico, ácido linoelaídico, ácido γ -linolénico, ácido linolénico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido metilciclohexanocarboxílico, ácido nafténico, ácido resínico, y ácido abiético, siendo preferido el ácido abiético.

La viscosidad de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención no está limitada particularmente, y puede seleccionarse adecuadamente de acuerdo con el método de revestimiento. Cuando se selecciona un método de revestimiento que requiere que una solución de revestimiento sea capaz de fluir, tal como revestimiento rotativo, revestimiento por inmersión, o revestimiento a brocha, la viscosidad está comprendida deseablemente en el rango de 10 a 50 mPa·s.

El proceso para formación de un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu en forma de cinta utilizando la composición arriba mencionada para un film grueso de óxido superconductor de la invención se describirá a continuación. El film grueso de óxido superconductor en forma de cinta se produce por utilización de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención de acuerdo con la técnica MOD convencional.

En el primer paso de la producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta de acuerdo con la invención, la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención se aplica a un sustrato.

El sustrato, que no está limitado particularmente, se selecciona adecuadamente de sustratos conocidos que permiten la formación de un film grueso de óxido superconductor sobre ellos por el proceso de deposición en fase húmeda, que incluye cinta metálica y cinta metálica que tiene una capa intermedia. El tamaño del sustrato no está limitado particularmente, y se selecciona según sea apropiado para el uso propuesto del de óxido superconductor. Por ejemplo, el sustrato puede medir 1 a 100 mm de anchura, 0,05 a 3 mm de espesor, y 0,1 a 1000 m de longitud.

El sustrato puede ser un sustrato cristalino simple o un sustrato policristalino. El sustrato cristalino simple se ilustra por sustrato monocristalino LaAlO_3 (100) (sustrato monocristalino LAO). El sustrato policristalino se ilustra por un sustrato Ni texturizado y un sustrato compuesto obtenido por deposición asistida por haces iónicos (IBAD).

El método de revestimiento del sustrato con la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención no está limitado particularmente y puede seleccionarse adecuadamente de métodos de revestimiento conocidos empleados convencionalmente en la formación de un film grueso de óxido superconductor por deposición en fase húmeda, tales como revestimiento por inmersión y revestimiento a brocha. Se prefiere el revestimiento por inmersión. En el revestimiento por inmersión, la velocidad de desplazamiento del sustrato está comprendida preferiblemente en el rango de 5 a 30 m/h.

La composición para un film grueso de óxido superconductor aplicado sobre el sustrato se somete luego a tratamiento térmico para calcinación a fin de obtener un precursor de óxido superconductor. Condiciones preferidas para el tratamiento térmico durante la calcinación se describirán a continuación.

La utilización de la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención permite aumentar el ritmo de aumento de temperatura en el tratamiento térmico para la calcinación, formando con ello un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta a mayor velocidad. Cuando se utiliza una composición convencionalmente conocida para un film grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu, el ritmo de aumento de temperatura durante la calcinación es por regla general aproximadamente 5°C/min. Se deja aumentar la velocidad hasta 10°C/min o mayor aún por el uso de la composición de la invención. En el proceso de la invención, el ritmo de aumento de temperatura es preferiblemente 20°C/min o mayor. El límite superior de la velocidad no está limitado particularmente con tal que sea posible la formación de film, pero usualmente es aprox. 40°C/min.

El tratamiento térmico para la calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 250°C o mayor, más preferiblemente 300°C a 500°C, en una atmósfera que tiene un contenido de vapor de agua de 2,1% en volumen o menos, más preferiblemente 0,1 a 1,0% en volumen.

Es posible aumentar el producto de la velocidad de desplazamiento del sustrato y el gradiente de temperatura en el tratamiento térmico durante la calcinación, lo cual permite la formación de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta en un horno eléctrico de pequeño tamaño. El producto de la velocidad de desplazamiento del sustrato y el gradiente de temperatura es preferiblemente 2°C/min o mayor, más preferiblemente 5°C min o mayor. El límite

superior del producto no está limitado particularmente, con tal que sea posible la formación de film, pero usualmente es aprox. 10° a 50°C/min.

En caso necesario, la operación de revestimiento seguida por tratamiento térmico para calcinación puede repetirse dos o más veces a fin de proporcionar un óxido superconductor que tenga un espesor deseado.

- 5 El precursor del óxido superconductor así obtenido se somete luego a tratamiento térmico para cristalización a fin de obtener un grueso de óxido superconductor basado en RE-Ba-Cu en forma de cinta compuesto del sustrato y un film grueso de óxido superconductor. El tratamiento térmico durante la cristalización puede llevarse a cabo de manera usual. Por ejemplo, el tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 725° y 775°C en una atmósfera con un contenido de vapor de agua de 2,1 a 20% en volumen. El tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente durante 1 a 5 horas.

10 El proceso arriba descrito proporciona un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta con un espesor uniforme. El espesor del film grueso de óxido superconductor en forma de cinta no está limitado particularmente, y se selecciona de manera adecuada de acuerdo con el uso propuesto. El espesor está comprendido usualmente en el intervalo de 0,5 a 10 µm. La diferencia entre el espesor máximo y el espesor mínimo está comprendida preferiblemente dentro de 1 µm, más preferiblemente 0,5 µm o menos.

15 En el proceso de producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta de la invención, el paso de tratamiento térmico para la cristalización permite reducir la variación en la densidad de corriente crítica. La variación de la densidad de corriente crítica está comprendida preferiblemente en el intervalo de ± 0,5 MA/cm².

20 Las aplicaciones del film grueso de óxido superconductor en forma de cinta obtenido por el proceso de la invención incluyen conductores, dispositivos, y equipo eléctrico, tal como cables de potencia, transformadores, y limitadores de corriente de pérdidas.

EJEMPLOS

25 La invención se ilustrará a continuación con mayor detalle haciendo referencia a ejemplos, pero debe entenderse que la invención no debe interpretarse como limitada a los mismos. A no ser que se indique otra cosa, todos los porcentajes se expresan en peso.

Ejemplo de Síntesis 1 - Preparación de levulinato de itrio

30 Se cargó un matraz de reacción de 2 litros con 202,9 g de acetato de itrio tetrahidratado, y se añadieron a ello 500 g de agua y 240 g de etanol. Se añadieron a la mezcla 229,92 g de ácido levulínico mientras se agitaba, y la mezcla se agitó a 50°C durante 2 horas. La solución resultante se concentró por evacuación gradual del sistema. El líquido resultante se retiró en una corriente de nitrógeno a fin de obtener 280 g (rendimiento: 99%) de un líquido viscoso, que se identificó como levulinato de itrio como resultado del análisis IR, la determinación del contenido de itrio (titulación utilizando EDTA), y el análisis térmico-diferencial (DTA) en aire. Los resultados de los análisis se muestran a continuación.

Resultados de los análisis:

35 Absorción IR (cm⁻¹): 3100, 2666, 1715, 1409, 1402, 1369, 1208, 1165, 1054, 1022, 988, 930, 800, 771, 661, 612, 571, 505, 500

Contenido de itrio: 18,3% (valor teórico: 20,47%)

DTA (desde 30° to 600°C, 10°C/min): 510°C (-79%; óxido de itrio)

40 Ejemplo 1 - Preparación de la composición para film grueso de óxido superconductor Se mezclaron etilenglicol-monoetiléter y alcohol 1-pentílico en una ratio en volumen de 2:1 para preparar un disolvente mixto. El disolvente mixto, el levulinato de itrio obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1, trifluoroacetato de bario, octilato de cobre, y ácido abiético se mezclaron para preparar una solución uniforme que contenía un total de 42,5% en peso de las tres sales metálicas, 52% del disolvente mixto, y 5,5% de ácido abiético, que era una composición para un film grueso de óxido superconductor. Las tres sales metálicas se utilizaron en una ratio de Y a Ba a Cu de 1:1,5:3,05. La composición resultante, designada composición No. 1, tenía una viscosidad de 34 mPa·s (25°C).

45 Ejemplo Comparativo 1 - Preparación de una composición comparativa para film grueso de óxido superconductor

50 El mismo disolvente mixto utilizado en el Ejemplo 1, trifluoroacetato de itrio, trifluoroacetato de bario, octilato de cobre, y ácido abiético se mezclaron para preparar una solución uniforme que contenía un total de 42,5% de las tres sales metálicas, 52% del disolvente mixto, y 5,5% de ácido abiético, que era una composición comparativa para un film grueso de óxido superconductor. Las tres sales metálicas se utilizaron a una ratio molar de Y a Ba a Cu de 1:1,5:3,05. La composición resultante, designada composición comparativa No. 1, tenía una viscosidad de 30 mPa·s (25°C).

Ejemplo de Evaluación 1

5 Sobre una cinta de Hastelloy que medía 10 m de longitud, 10 mm de anchura, y 0,1 mm de espesor se depositó $Zr_2Gd_2O_7$ por IBAD a fin de formar una primera capa intermedia de 1 μm de espesor. Se depositó luego sobre la primera capa intermedia CeO_2 por sublimación catódica a fin de formar una segunda capa intermedia de 0,5 μm de espesor, para producir con ello un sustrato compuesto de IBAD que tenía una estructura Hastelloy/ $Zr_2Gd_2O_7/CeO_2$. El sustrato se cortó en longitudes de 10 mm para proporcionar un sustrato para testado.

La composición No. 1 obtenida en el Ejemplo 1 o la composición comparativa No. 1 obtenida en el Ejemplo Comparativo 1 (véase Tabla 1 más adelante) se aplicó al sustrato para testado por revestimiento rotativo en las condiciones descritas más adelante.

10 La composición aplicada se calcinó por calentamiento a una velocidad de 5°C/min o 25°C/min (véase Tabla 1) hasta 500°C en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 2,1% en volumen y un contenido de oxígeno de 97,9% en volumen, seguido por enfriamiento en horno en una atmósfera que tenía una concentración de oxígeno de 100%. Los pasos de aplicación y calcinación se repitieron 6 veces de la misma manera descrita para obtener un precursor de Y-Ba-Cu.

15 El precursor Y-Ba-Cu se calentó a una velocidad de 5°C/min hasta una temperatura del sustrato de 750°C, y se sometió a cochura a dicha temperatura durante 1 a 3 horas en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 6,3% en volumen y un contenido de oxígeno de 93,7% en volumen. Subsiguientemente, se purgó el horno con gas seco y se mantuvo como tal durante 10 minutos para completar el tratamiento térmico durante la cristalización, seguido por enfriamiento en el horno para obtener un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta.

20 Se depositó plata en forma de vapor sobre el film grueso de óxido superconductor en forma de cinta para fabricar un electrodo, que se trató luego térmicamente a 450°C durante 1 hora en una atmósfera de oxígeno para preparar una muestra para evaluación. La J_c de la muestra se determinó en nitrógeno líquido. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 Condiciones de revestimiento rotativo:

Cantidad de composición vertida sobre el sustrato: 0,2 ml

Programa de revestimiento rotativo: 2500 rpm, 90 segundos.

Tabla 1

| | Ritmo de Aumento de la Temperatura durante la calcinación (°C/min) | Grosor de película (μm) | J_c (MA/cm^2) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Composición No. 1 | 5 | 1,03 | 2,46 |
| Composición No. 1 | 25 | 1,19 | 2,61 |
| Compos. Comparativa No. 1 | 5 | 1,54 | 2,64 |
| Compos. Comparativa No. 1 | 25 | 1,49 | 1,74 |

30 Los resultados de la Tabla 1 demuestran que la composición No. 1, que es una composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención, proporciona un film grueso de óxido superconductor sin reducción alguna de J_c , la característica eléctrica del film superconductor, incluso cuando se calcina a una velocidad de 25°C/min. En contraste, la composición comparativa No. 1 exhibe una reducción en J_c cuando se calcina a una velocidad de 25°C/min.

35 Ejemplo 2 - Fabricación de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta

40 Se utilizó como sustrato un sustrato compuesto de IBAD que tenía una estructura Hastelloy/ $Zr_2Gd_2O_7/CeO_2$. El sustrato compuesto de IBAD se preparó por deposición de $Zr_2Gd_2O_7$ por IBAD sobre cinta Hastelloy que medía 10 m de longitud, 10 mm de anchura, y 0,1 mm de espesor para formar una primera capa intermedia de 1 μm de espesor y aplicar por sublimación catódica CeO_2 sobre la primera capa intermedia a fin de formar una segunda capa intermedia de 0,5 μm de espesor.

Se aplicó la composición No. 1 al sustrato compuesto IBAD por revestimiento de inmersión a la velocidad de desplazamiento (del sustrato) que se muestra en la Tabla 2 y se calcinó por calentamiento al ritmo de aumento de

temperatura que se muestra en la Tabla 2 hasta 500°C en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 2,1% en volumen y un contenido de oxígeno de 97,9% en volumen, seguido por enfriamiento en horno en una atmósfera que tenía una concentración de oxígeno de 100% a fin de obtener un precursor Y-Ba-Cu.

- 5 El precursor Y-Ba-Cu se calentó a una velocidad de 5°C/min hasta una temperatura del sustrato de 750°C y se sometió a cocción a dicha temperatura durante 1 a 3 horas en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 6,3% en volumen y un contenido de oxígeno de 93,7% en volumen. Subsiguientemente, se purgó el horno con gas seco y se mantuvo en tales condiciones durante 10 minutos para completar el tratamiento térmico durante la cristalización, seguido por enfriamiento en el horno para obtener un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta.
- 10 Se depositó plata en forma de vapor sobre el film grueso de óxido superconductor en forma de cinta para fabricar un electrodo, que se trató luego térmicamente a 450°C durante 1 hora en una atmósfera de oxígeno para preparar una muestra para evaluación. Se midió el espesor del film en la parte lateral central, y se inspeccionó la cinta en cuanto a agrietamiento a lo largo de sus bordes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2 - Fabricación de un film grueso de óxido superconductor comparativo en forma de cinta

- 15 Se preparó un film grueso de óxido superconductor comparativo en forma de cinta de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó la composición comparativa No. 1 como composición para un film grueso de óxido superconductor. Se realizaron la determinación del espesor del film y la inspección de grietas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

| | Composición para el Film de Óxido Superconductor Grueso | Velocidad de Desplazamiento (m/h) | Ritmo de Aumento de Temperatura en la Calcinación (°C/min) | Espesor de Película (µm) | Agrietamiento |
|-------------------------|---|-----------------------------------|--|--------------------------|---------------|
| Ejemplo 2-1 | Composición No. 1 | 2,0 | 4,0 | 0,20 | no |
| Ejemplo 2-2 | Composición No.1 | 5,0 | 10 | 0,38 | no |
| Ejemplo 2-3 | Composición No. 1 | 7,0 | 14 | 0,47 | no |
| Ejemplo 2-4 | Composición No. 1 | 10 | 20 | 0,56 | no |
| Ejemplo Comparativo 2-1 | Compos. Comparativa No. 1 | 1,2 | 2,4 | 0,26 | no |
| Ejemplo Comparativo 2-2 | Compos. Comparativa No. 1 | 1,7 | 3,7 | 0,30 | no |
| Ejemplo Comparativo 2-3 | Compos. Comparativa No. 1 | 2,4 | 4,8 | 0,32 | si |
| Ejemplo Comparativo 2-4 | Compos. Comparativa No. 1 | 3,7 | 7,4 | 0,36 | si |

- 5 La Tabla 2 demuestra que la composición No. 1, que es la composición para un film grueso de óxido superconductor de la invención, permite aumentar la velocidad de desplazamiento a fin de conseguir una productividad mejorada. En el Ejemplo 2-4, por ejemplo, se obtuvo un film grueso exento de grietas con un espesor de 0,56 μm a una velocidad de desplazamiento de 10 m/h y un ritmo de aumento de temperatura de 20°C/min. En la utilización de la composición comparativa, en contraste, la mejora en la productividad es limitada, debido a que el aumento de la velocidad de desplazamiento da como resultado desarrollo de grietas a lo largo de los bordes de la cinta. Por ejemplo, en el Ejemplo Comparativo 2-3, aunque se obtuvo un film grueso con un espesor de 0,32 μm a una velocidad de desplazamiento de 2,4 m/h y un aumento de temperatura de 4,8°C/min, la cinta sufrió agrietamiento a lo largo de sus bordes.
- 10 Ejemplo 3 - Fabricación de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta
- 15 La composición No. 1 preparada en el Ejemplo 1 se diluyó con el mismo disolvente mixto utilizado en el Ejemplo 1 (es decir, una mixtura 2:1 en volumen de etilenglicol-monoetiléter y alcohol 1-pentílico) para preparar la composición No. 2 que tenía una viscosidad de 15 mPa·s (25°C). La composición No. 2 contenía un total de 39% de las tres sales metálicas, 55,5% del disolvente mixto, y 5,5% de ácido abiético. El contenido total (sobre una base molar) de los metales Y, Ba, y Cu era 1,1 moles por litro.
- 20 La composición No. 2 se aplicó al mismo sustrato compuesto IBAD utilizado en el Ejemplo 2, excepto en lo que respecta a que medía 20 m de longitud, por revestimiento de inmersión a una velocidad de desplazamiento de 10 m/h y se calcinó por calentamiento a un ritmo de aumento de temperatura de 20°C/min hasta 450°C en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 2,1% en volumen y un contenido de oxígeno de 97,9% en volumen, seguido por enfriamiento en el horno en una atmósfera que tenía una concentración de oxígeno de 100%. Los pasos de aplicación y calcinación se repitieron 6 veces de la misma manera que se ha descrito para obtener un precursor Y-Ba-Cu.
- 25 El precursor Y-Ba-Cu se calentó a una velocidad de 5°C/min hasta una temperatura del sustrato de 760°C y se sometió a cochura a dicha temperatura durante 1 hora en una atmósfera que tenía un contenido de vapor de agua de 13,4% en volumen y un contenido de oxígeno de 0,1% en volumen. Subsiguientemente, el horno se purgó con gas seco y se mantuvo en dichas condiciones durante 10 minutos para completar el tratamiento térmico para cristalización, seguido por enfriamiento en el horno a fin de obtener un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta que tenía un espesor de film de 1,55 μm .
- 30 Se depositó plata en estado de vapor sobre el film grueso de óxido superconductor en forma de cinta a fin de producir un electrodo, que se trató luego térmicamente a 450°C durante 1 hora en una atmósfera de oxígeno para preparar una muestra. Se midieron los valores I_c y J_c de la muestra por el método de la sonda de cuatro puntas con un criterio de voltaje de 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$. Como resultado, se encontró que la cinta de 10 m de longitud tenía una I_c de 225 A/cm anchura y una J_c de 1,45 MA/cm².
- 35 El ejemplo 3 demuestra que se produce un film grueso de óxido superconductor continuo en forma de cinta incluso en condiciones de alta productividad, es decir, una velocidad de 10 m/h y un ritmo de aumento de temperatura de 20°C/min.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para formación de un film grueso de óxido superconductor, siendo el óxido un óxido basado en RE-Ba-Cu, en donde RE es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, Nd, Sm, Gd, Eu, Yb, Pr y Ho,
- 5 comprendiendo la composición una sal de RE de un ceto-ácido que tiene 4 a 8 átomos de carbono como componente RE, trifluoroacetato de bario como componente Ba, al menos una sal de cobre seleccionada del grupo constituido por una sal de cobre de un ácido carboxílico alifático saturado ramificado que tiene 6 a 16 átomos de carbono y una sal de cobre de un ácido carboxílico alicíclico que tiene 6 a 16 átomos de carbono como componente Cu, y un disolvente orgánico que disuelve estos componentes de sales metálicas,
- 10 siendo la ratio molar RE a Ba a Cu 1:1,3 a 2,2:2,4 a 3,6, y
siendo el contenido del disolvente orgánico 25% a 80% en peso.
2. La composición para formación de un film grueso de óxido superconductor según la reivindicación 1, en donde el componente RE comprende una sal de itrio de un ceto-ácido que tiene 4 a 8 átomos de carbono.
3. La composición para formación de un film grueso de óxido superconductor según la reivindicación 1 ó 2, en donde el componente RE comprende una sal de RE de un ceto-ácido que tiene el grupo cetona en la posición γ del mismo.
- 15 4. La composición para formación de un film grueso de óxido superconductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente orgánico comprende un disolvente alcohol que tiene 4 a 8 átomos de carbono.
- 20 5. Un proceso para producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta que comprende los pasos de aplicar la composición para formación de un film grueso de óxido superconductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a un sustrato de, someter la composición aplicada a tratamiento térmico para calcinación a fin de formar un precursor de óxido superconductor sobre el sustrato de, y someter el precursor de óxido superconductor a tratamiento térmico para cristalización a fin de formar un film grueso de óxido superconductor
25 basado en RE-Ba-Cu sobre el sustrato.
6. El proceso para producción de un film grueso de óxido superconductor en forma de cinta según la reivindicación 5, en donde el tratamiento térmico para calcinación se lleva a cabo a un ritmo de aumento de temperatura de 10°C/min o mayor.