

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 109**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)

C04B 35/465 (2006.01)

C04B 35/468 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2005 PCT/EP2005/009868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2006 WO06029834**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2005 E 05791081 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 1789367**

54 Título: **Titanatos alcalinotérreos de tamaño de partícula fino y procedimiento para su producción mediante el uso de partículas de óxido de titanio**

30 Prioridad:

14.09.2004 EP 04021822

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

24.07.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN P&A UERDINGEN GMBH (100.0%)
Rheinuferstrasse 7-9
47829 Krefeld, DE**

72 Inventor/es:

**AUER, GERHARD;
SCHUY, WERNER;
RÖTTGER, ANNA;
VÖLTZKE, DIETER;
SCHWARZ, HARALD y
ABICHT, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 626 109 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

Titanatos alcalinotérreos de tamaño de partícula fino y procedimiento para su producción mediante el uso de partículas de óxido de titanio

5 La invención se refiere a titanatos alcalinotérreos de tamaño de partícula fino, a un procedimiento para su producción mediante reacción de compuestos de metales alcalinotérreos con partículas de dióxido de titanio. La invención se refiere además de ello, a un componente microelectrónico, el cual comprende un titanato alcalinotérreo.

10 Estado de la técnica

Los titanatos alcalinotérreos, en particular BaTiO_3 , se adecuan debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, para la producción de componentes microelectrónicos, como por ejemplo, condensadores cerámicos multicapa (MLCC, del inglés *Multi-Layer Ceramic Capacitor*).

15 Los titanatos alcalinotérreos pueden producirse mediante métodos de síntesis, los cuales se desarrollan mediante reacciones en estado sólido, y mediante métodos de procesos químicos húmedos.

20 Hennings (J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2777-2782) describe una reacción en estado sólido para la producción de BaTiO_3 a partir de TiO_2 con un tamaño de partícula de 200 nm mediante calcinación con BaCO_3 a de 900 a 1200 °C. El BaTiO_3 producido de esta manera está no obstante, muy fuertemente aglomerado con tamaños de cristalita de 200 nm hasta 1 μm , y ha de desintegrarse mediante molido.

25 De investigaciones referentes al mecanismo de formación a través de reacciones en estado sólido (A. Beauger, J.C. Mutin, J.C. Niepce, J. Mater. Sci. 18 (1983), 3543-3550; J.C. Niepce, G. Thomas, Solid State Ionics 43 (1990) 69-76; D.F. Hennings, B.S. Schreinemacher, H. Schreinemacher, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2777-2782) se conoce que la reacción de formación se produce principalmente mediante la difusión de iones de Ba^{2+} - y O^{2-} a las partículas de TiO_2 , esto quiere decir, que la morfología de las partículas de BaTiO_3 es determinada principalmente por la morfología de las partículas de TiO_2 . Por otro lado, los iones de bario y óxido han de estar presentes a aquellas

30 temperaturas, las cuales por un lado permiten la difusión, pero por otro lado permiten solo en una medida muy reducida procesos de crecimiento de cristales de las partículas de TiO_2 o BaTiO_3 .

35 El documento DE 3635532 (D. Hennings, H. Schreinemacher) divulga un procedimiento químico húmedo para la producción de BaTiO_3 mediante coprecipitación de compuestos de bario y de titanio y posterior calcinación. Este procedimiento es muy laborioso y caro, al igual que la producción hidrotérmica de BaTiO_3 a partir de Ba(OH)_2 o compuestos de Ba solubles y TiO_2 mediante el uso de mineralizadores, por ejemplo, KOH, NaOH (J. H. Lee, H.H. Nersiyani, C. W. Won, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1397-1401, J. Moon, J. A. Kerchner, H. Karup, J. H. Adair, J. Mater. Res. 14 (1999) 425-435).

40 En el documento US2004/0028601 A1 se describe una reacción de hidróxido de bario con dióxido de titanio con tamaño de partícula fino. En este caso se funde en primer lugar el hidróxido de bario octahidratado, resultando una solución acuosa altamente concentrada de iones de bario, los cuales se hacen reaccionar entonces con dióxido de titanio. En este caso no se trata por lo tanto de una reacción en estado sólido. El BaTiO_3 cúbico resultante en este caso ha de llevarse por lo tanto en un paso posterior, a la modificación tetragonal mediante calcinación.

45 En el documento EP1415955 se divulgan titanatos de bario altamente puros con una superficie BET de más de 0,1 y de no más de 9,7 m^2/g , así como su uso en un condensador cerámico dieléctrico.

50 El documento EP0250085 divulga un método, en el cual se hace reaccionar dióxido de titanio mediante reacción con hidróxido de bario en un disolvente prático a una temperatura de al menos 100 °C, dando lugar a titanato de bario.

55 En Fernández et al. (Fernández, Jose Francisco; Duran, Pedro; Moure, Carlos: "Reaction kinetics in the barium titanate (BaTiO_3 synthesis: influence of the titania crystalline structure and morphology", Materials Science Monographs, 1991, páginas 1973-1982, XP009042188)) se divulgan reacciones en estado sólido entre carbonato de bario y dióxido de titanio.

Resumen de la invención

60 Frente a los antecedentes de este estado de la técnica, la presente invención se basa en la tarea de poner a disposición titanatos alcalinotérreos de tamaño de partícula fino, altamente puros y que puedan producirse de manera económica, así como un procedimiento para su producción mediante el uso de substratos simples con contenido de titanio.

65 La tarea se soluciona según la invención mediante un procedimiento para la producción de titanatos alcalinotérreos mediante reacción de compuestos de metales alcalinotérreos con partículas de dióxido de titanio con una superficie

BET de más de 50 m²/g, presentando las partículas de dióxido de titanio un contenido de sulfato de < 1,5 % en peso, un contenido de cloruro de < 1000 ppm y un contenido de carbono de < 1000 ppm.

5 La tarea se soluciona además de ello, mediante la puesta a disposición de un titanato alcalinotérreo, el cual puede producirse mediante el procedimiento según la invención. El titanato alcalinotérreo puede presentar una superficie BET de 5 a 100 m²/g y ningún grupo hidroxilo incorporado en la red cristalina.

10 La invención comprende además de ello la puesta a disposición de un componente microelectrónico, el cual comprende un titanato alcalinotérreo según la invención.

Figuras

Fig. 1: difractograma de rayos X de óxido de titanio hidratado (BET: 271 m²/g)

15 Fig. 2: difractograma de titanato de bario de óxido de titanio hidratado (BET: 271 m²/g) y Ba(OH)₂ (calcinado a 400 °C)

20 Fig. 3: análisis térmico (DSC - *differential scanning calorimetry*, calorimetría diferencial de barrido, TG - termogravimetría, DTG – diferencial - TG) del material de partida Ba(NO₃)₂ (arriba) y de la mezcla con óxido de titanio hidratado (abajo)

Fig. 4: difractograma de rayos X de producto de óxido de titanio más grueso (BET: 6 m²/g) y Ba(OH)₂ (calcinado a 400 °C)

25 Fig. 5: resistencia específica de cerámicas de BaTiO₃, sinterizadas a 1400 °C, con diferente grado de compensación del Nb con Al

Descripción exacta de la invención

30 1.1 Las partículas de dióxido de titanio

35 Las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención, presentan una superficie BET de más de 50 m²/g, preferentemente de menos de 450 m²/g, de manera particularmente preferente de 200 a 380 m²/g, prefiriéndose en particular de 250 a 350 m²/g. La determinación de la superficie BET se produce en este caso según DIN ISO 9277 mediante N₂ a 77 K en una muestra de las partículas de dióxido de titanio desgasificada y secada durante una hora a 140 °C. La evaluación se lleva a cabo mediante determinación de varios puntos (determinación de 10 puntos).

40 Las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención son por lo general partículas de óxido de titanio hidratado, es decir, las partículas comprenden agua quimiosorbida y eventualmente H₂SO₄ y/u otros componentes inorgánicos y/u orgánicos.

Las partículas de dióxido de titanio comprenden preferentemente de 0,4 a 25 % en peso, de manera particularmente preferente de 2 a 10 % en peso de agua.

45 El contenido de H₂SO₄ de las partículas de dióxido de titanio es preferentemente de menos de 1,5 % en peso, de manera particularmente preferente de menos de 1,0 en peso, de manera más preferente aún de menos de 0,4 % en peso, de manera particularmente preferente de entre 0,01 a 0,3 % en peso, en particular preferentemente de entre 0,01 a 0,08 % en peso, referido respectivamente a TiO₂.

50 Las indicaciones de porcentaje en peso que se han indicado y todas las que serán mencionadas en lo sucesivo, de las sustancias del dióxido de titanio, se refieren a una muestra desecada según ISO 787 parte 2.

La determinación del contenido de H₂O de las partículas de dióxido de titanio puede basarse en la siguiente ecuación:

$$55 \quad \text{Contenido de H}_2\text{O (\%)} = \text{pérdida por calcinación (\%)} - \text{contenido de H}_2\text{SO}_4 (\%)$$

60 En este caso, la pérdida por calcinación es la pérdida de peso de una muestra desecada según ISO 787 parte 2 tras calcinación de una hora a una temperatura de 1000 °C. El contenido de H₂SO₄ se determina en base a la determinación analítica del contenido de azufre de la muestra desecada según ISO 787 parte 2. La determinación del contenido de azufre se produce mediante combustión y detección por cromatografía de gases de los gases de combustión mediante detección de conductividad térmica (WLD, el alemán *Wärmeleitfähigkeitsdetektion*).

65 El contenido de H₂O de las partículas de dióxido de titanio puede equipararse de forma aproximada también con la pérdida por calcinación tras calcinación de una hora de la muestra desecada según ISO 787 parte 2 a 500 °C.

La determinación exacta del contenido de H₂O de las partículas de dióxido de titanio puede realizarse por ejemplo, mediante análisis por cromatografía de gases de los componentes volátiles, los cuales resultan tras calcinación de una hora a una temperatura de 1000 °C de una muestra desecada según ISO 787 parte 2.

- 5 El contenido de carbono de las partículas de dióxido de titanio es preferentemente inferior a 1000 ppm, de manera particularmente preferente inferior a 500 ppm, en particular preferentemente inferior a 50 ppm, referido a TiO₂. La determinación del contenido de carbono se produce mediante combustión y detección por cromatografía de gases de los gases de combustión mediante detección de conductividad térmica (WLD).
- 10 El contenido de halogenuro de las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención es preferentemente inferior a 1000 ppm, de manera particularmente preferente inferior a 500 ppm, en particular preferentemente inferior a 50 ppm, referido a TiO₂. El contenido de cloruro de las partículas es en particular preferentemente inferior a 1000 ppm, en particular inferior a 200 ppm, de manera más preferente aún inferior a 100 ppm, en particular preferentemente inferior a 20 ppm, referido a TiO₂.
- 15 El contenido de niobio de las partículas de dióxido de titanio puede ser inferior a 2000 ppm, preferentemente de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 30 a 1000 ppm, en particular de 50 a 100 ppm, referido a TiO₂.
- 20 El contenido de sodio y/o de potasio de las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención es preferentemente inferior a 200 ppm, referido a TiO₂.
- El contenido de hierro de las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención es preferentemente inferior a 100 ppm, de manera más preferente aún inferior a 30 ppm, de manera particularmente preferente inferior a 10 ppm, referido a TiO₂.
- 25 Las partículas de óxido de titanio usadas según la invención pueden obtenerse mediante hidrólisis de compuestos de titanio, inorgánicos u orgánicos. Dependiendo del compuesto de titanio y de las condiciones de reacción resultan en este caso diferentes propiedades de los dióxidos de titanio contenidos.
- 30 Mediante la hidrólisis de solución de sulfato de titanilo pueden producirse las partículas de óxido de titanio usadas según la invención, con buena calidad y de forma económica. Las partículas de óxido de titanio hidratado pueden producirse no obstante también, a partir de tetracloruro de titanio o alcóxido de titanio.
- 35 En el caso de óxido de titanio hidratado, el cual se obtiene mediante hidrólisis de solución de sulfato de titanilo, existe una combinación de propiedades particular ventajosa, en concreto una superficie específica alta y una estructura de anatasa microcristalina. Esta estructura de anatasa puede identificarse debido a los amplios reflejos del difractograma de rayos X (véase la Fig. 1) como material microcristalino.
- 40 Las partículas usadas según la invención comprenden preferentemente por lo tanto, menos de un 10 % en peso, de manera particularmente preferente menos de un 1 % en peso, de rutilo, referido a TiO₂. Se prefieren en particular partículas de dióxido de titanio, las cuales muestran en el difractograma de rayos X claramente una estructura de anatasa.
- 45 Las partículas de óxido de titanio hidratado pueden obtenerse por ejemplo mediante hidrólisis de una solución de sulfato de titanilo con contenido de ácido sulfúrico. Dependiendo del origen y de la composición de la solución de sulfato de titanilo con contenido de ácido sulfúrico, se obtiene en la hidrólisis una suspensión de ácido sulfúrico de óxido de titanio hidratado, la cual puede contener aún impurezas no deseadas, en particular, metales pesados. Por lo general, se llevan a cabo por este motivo uno o varios pasos de limpieza, para liberar el óxido de titanio hidratado de impurezas no deseadas.
- 50 Se usan preferentemente partículas de óxido de titanio hidratado, las cuales resultan mediante hidrólisis de sulfato de titanilo, el cual se produce durante el proceso de producción de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato. Este procedimiento se describe por ejemplo, en Industrial Inorganic Pigments, 3ª edición, editores Gunter Buxbaum, Gerhard Pfaff, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- 55 De manera particularmente preferente, se libera en este caso el óxido de titanio hidratado obtenido tras la hidrólisis de impurezas adheridas, en cuanto que se filtra y se lava y eventualmente se somete también adicionalmente al paso de procedimiento del llamado blanqueamiento, un tratamiento químico con agentes reductores para la eliminación de hierro trivalente.
- 60 Como agentes reductores para el blanqueamiento se adecuan por ejemplo, (polvo de) aluminio, hidruro de titanio o hidroximetano-sulfonato de sodio dihidratado (denominación comercial: Brüggolith®).
- 65 La producción industrial de óxido de titanio hidratado basada en el procedimiento al sulfato para la producción de dióxido de titanio, tiene además de ello la ventaja, de una calidad de producto constante y de una disponibilidad continua.

Para obtener una pureza particularmente alta, es ventajoso no usar la solución de sulfato de titanilo con contenido de ácido sulfúrico con contenido de iones de metal industrial, sino una solución de sulfato de titanilo con contenido de ácido sulfúrico, sintética, la cual contiene solo cantidades reducidas de impurezas. Una solución de sulfato de titanilo de este tipo puede producirse por ejemplo, mediante hidrólisis de $TiCl_4$ altamente puro o ésteres de titanio o solución del precipitado obtenido con ácido sulfúrico. La producción de un óxido de titanio hidratado altamente puro de ello, puede producirse o bien de forma análoga a procesos industriales convencionales o con desviaciones específicas.

El ácido sulfúrico adherido se elimina preferentemente mediante reacción con una base (por ejemplo, NaOH, KOH, NH_3) y posterior lavado del sulfato resultante. Eventualmente puede llevarse a cabo una posterior eliminación de los cationes introducidos mediante la reacción con la base mediante reacción con ácidos térmicamente descomponibles fácilmente (por ejemplo, ácidos carbónicos o ácido nítrico) y posterior lavado.

Dependiendo de la pureza deseada, pueden repetirse varias veces las reacciones que se han descrito arriba.

En el óxido de titanio hidratado obtenido a partir del sulfato de titanilo son particularmente ventajosos su alta pureza en lo que se refiere a hierro, aluminio y otros metales, así como sus contenidos extremadamente bajos de cloruro y carbono.

Puede ser ventajoso tratar las partículas de dióxido de titanio mediante un paso de calcinación o de templado, para modificar de manera precisa el tamaño de partícula y la reactividad. Puede ser ventajosa en particular la transformación de óxido de titanio hidratado microcristalino en cristalitas de anatasa algo mayores. En este caso debería llevarse a cabo no obstante el paso de calcinación o de templado de tal manera, que no se perdiesen las propiedades especiales del óxido de titanio hidratado, es decir, la proporción de agua quimiosorbida (por ejemplo, en forma de grupos hidroxilos) no debería ser inferior a 0,4 % en peso, preferentemente 2,0 % en peso, para obtener un óxido de titanio hidratado en la medida de lo posible reactivo.

En el caso de óxido de titanio hidratado calcinado con altas temperaturas, la reactividad se reduce claramente, mientras que el óxido de titanio hidratado se transforma en TiO_2 macrocristalino con un tamaño de cristal superior a 100 nm en la modificación de anatasa o de rutilo con un contenido de agua quimiosorbida inferior a 0,4 % en peso. Además de ello, como ya se ha mencionado más arriba, mediante partículas con contenido de titanio más gruesas se induce la configuración de un titanato alcalinotérreo más grueso.

Según la invención se usan preferentemente partículas de óxido de titanio hidratado, las cuales presentan tras una calcinación de una hora de una muestra desecada según ISO 787 parte 2 a una temperatura de 1000 °C, una pérdida por calcinación de más del 2 % en peso, preferentemente de más del 6 % en peso y/o tras una calcinación de una hora a 500 °C, una pérdida por calcinación de más del 0,8 % en peso, preferentemente de más del 1,2 % en peso.

Mediante los pasos de procedimiento según la invención que se han descrito, mediante los cuales se pone a disposición en comparación con procesos en fase gaseosa convencionales, un proceso de producción mejorado técnica y económicamente, para la formación de materiales nanoparticulados con contenido de óxido de titanio hidratado, se obtienen partículas primarias del óxido de titanio hidratado con un tamaño de partículas medio de 3 a 15 nm, preferentemente de 4 a 8 nm.

Las partículas primarias son partículas microcristalinas pequeñas, aproximadamente en forma esférica, con una estructura de anatasa perturbada en red. El tamaño de las partículas puede determinarse mediante cálculo a partir de la superficie BET suponiendo una distribución de tamaño de grano monomodal de partículas con forma esférica. La relación entre el tamaño de partículas medio d y la superficie específica S_{BET} (determinada según BET) viene dada bajo la condición de una distribución de tamaño de grano monomodal y partículas en forma de esfera mediante la ecuación

$$d_{particulas} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}}$$

con S_{BET} en m^2/g , ρ = densidad de las partículas en g/cm^3 , d en μm . Las densidades usadas son: 6,02 g/cm^3 (para $BaTiO_3$), 3,90 g/cm^3 (para TiO_2 como óxido de titanio hidratado o anatasa), 4,26 g/cm^3 (para TiO_2 como rutilo).

En el análisis de tamaño de partículas mediante mediciones de dispersión luminosa se determinan por el contrario tamaños de partícula claramente más gruesos. Los valores determinados de esta manera (aproximadamente 0,5 – 1,5 μm) son mayores que aquellos de TiO_2 usados según el estado de la técnica con aproximadamente 0,25 μm (véase ejemplo de comparación 2).

Se descubrió sorprendentemente, que las partículas de dióxido de titanio usadas según la invención presentan con respecto a su adecuación para la producción de titanatos alcalinotérreos claras ventajas frente a dióxido de titanio convencional, como por ejemplo, dióxidos de titanio técnicos comerciales. De esta manera se obtienen probablemente a consecuencia de la superficie específica alta, del tamaño de partículas reducido de óxido de titanio

hidratado y de la alta reactividad en la reacción con compuestos alcalinotérreos, titanatos alcalinotérreos con tamaño de partícula particularmente fino.

5 El bajo contenido de cloruro y de carbono de las partículas de óxido de titanio hidratado según la invención tiene además de ello un efecto positivo en las propiedades de los titanatos alcalinotérreos. El bajo contenido en cloruro y de elementos traza metálicos tiene un efecto ventajoso en las propiedades eléctricas de los titanatos alcalinotérreos producidos a partir de óxido de titanio hidratado, mientras que el bajo contenido en carbono garantiza que no se produzcan ninguna reducción intermedia de TiO_2 ni ninguna formación intermedia de carbonatos alcalinotérreos y debido a ello puedan obtenerse titanatos alcalinotérreos de tamaño de partícula particularmente fino. En particular
10 en el caso de temperaturas de reacción bajas para dar lugar a titanato alcalinotérreo, es perturbadora la presencia de halogenuros o carbono.

1.2 El compuesto de metal alcalinotérreo

15 Las partículas de dióxido de titanio se hacen reaccionar según la invención con uno o con varios compuestos de metal alcalinotérreo. En este caso se trata por lo general de sales de uno de los metales alcalinotérreos magnesio, calcio, estroncio y/o bario, mezcladas eventualmente con plomo o itrio, y/o sus mezclas. Los compuestos de bario para la producción de titanato de bario (BaTiO_3) son particularmente preferentes. Las sales comprenden carbonatos, oxalatos, hidróxidos, óxidos, nitratos, halogenuros como cloruros, como también compuestos orgánicos, como
20 alcóxidos y sales de ácidos carbónicos, como por ejemplo, acetatos.

Son particularmente preferentes compuestos de metales alcalinotérreos o compuestos alcalinotérreos oxidicos, los cuales se descomponen a una temperatura por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (por ejemplo, mediante la conformación de óxido de metal alcalinotérreo). Entre las sales de bario son particularmente preferentes por lo tanto, hidróxido de bario,
25 nitrato de bario, así como otros compuestos de bario de fácil descomposición o mezclas de ello. El carbonato de bario conforma por el contrario óxido de bario solo a temperaturas más altas (aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Son también menos preferentes el oxalato de bario y el acetato de bario, dado que en primer lugar se descomponen en carbonato de bario.

30 Las temperaturas de descomposición pueden determinarse por ejemplo, en dispositivos combinados de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA, del inglés *Differential Thermal Analysis*).

1.3 Para el control de la reacción

35 Las partículas de dióxido de titanio caracterizadas anteriormente se usan según la invención en un procedimiento para la producción de titanatos alcalinotérreos con los compuestos de metal alcalinotérreo mencionados anteriormente. La invención pone a disposición en particular dos variantes de procedimiento:

40 En la primera variante según la invención, los titanatos alcalinotérreos se obtienen mediante reacción de compuestos de metales alcalinotérreos con las partículas de dióxido de titanio definidas en el apartado 1.1 en una reacción en estado sólido, produciéndose la reacción a temperaturas por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de reacción es de preferentemente $650\text{ }^\circ\text{C}$ o menos, de manera más preferente aún de $600\text{ }^\circ\text{C}$ o menos. Según la invención se entiende con reacción en estado sólido una reacción química entre dos o más sólidos en presencia de un agente disolvente, como por ejemplo, agua. Ésta se opone a procedimientos químicos húmedos
45 y también hidrotermales, en los cuales, se producen por ejemplo en primer lugar, soluciones con contenido de iones de bario.

Para la primera variante de reacción según la invención se tienen en consideración en particular aquellos compuestos de metales alcalinotérreos, los cuales se descomponen a una temperatura por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (por
50 ejemplo, mediante la conformación de óxido de metal alcalinotérreo). Entre las sales de bario son particularmente preferentes de esta manera el hidróxido de bario, el nitrato de bario, así como otros compuestos de bario de fácil descomposición o mezclas de ello.

La temperatura de reacción mínima, la cual es necesaria para la reacción completa al titanato puede determinarse mediante DTA. La difracción de rayos X de polvos (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) se adecúa bien para la
55 detección de la completitud de reacciones de descomposición. Con este método se detectan fases cristalinas y pueden determinarse mediante comparación con los compuestos en bases de datos, por ejemplo, JCPDS, el límite de detección se encuentra en aproximadamente 5 %. Como reacción completa a titanato alcalinotérreo se define una reacción, cuando tanto en el DTA está terminada la reacción, como también en la XRD no hacen su aparición
60 otros reflejos (picos) diferentes a los del compuesto objetivo. En este caso es aplicable como ausencia de otros reflejos, cuando ningún reflejo extraño presenta más del 5 % de la intensidad del reflejo principal del compuesto objetivo. La temperatura de la reacción completa es como consecuencia de ello la temperatura más baja, a la cual se ha producido completamente la reacción en el sentido de la definición anterior.

65 Según la invención es particularmente preferente llevar a cabo la reacción a como máximo $100\text{ }^\circ\text{C}$ (de manera particularmente preferente a como máximo $50\text{ }^\circ\text{C}$) por encima de esta temperatura de reacción mínima.

Si se usa hidróxido de bario (por ejemplo, hidróxido de bario octahidratado, monohidratado o libre de agua de cristalización), la temperatura de reacción es de preferentemente menos de 450 °C, de manera particularmente preferente de entre 350 y 450 °C. Si se usa nitrato de bario, la temperatura de reacción es de preferentemente menos de 650 °C, de manera particularmente preferente de entre 550 y 650 °C.

5 Para la producción de titanato alcalinotérreo (por ejemplo, BaTiO₃), las partículas de dióxido de titanio y el compuesto de metal alcalinotérreo (por ejemplo, nitrato de bario o hidróxido de bario) pueden molerse en seco conjuntamente, y a continuación, calcinarse a una temperatura por debajo de 700 °C (preferentemente por debajo de 600 °C). De forma alternativa, las partículas de dióxido de titanio y el compuesto de metal alcalinotérreo (por ejemplo, nitrato de bario o hidróxido de bario) pueden molerse en húmedo conjuntamente, entonces secarse, y a continuación, calcinarse a una temperatura por debajo de 700 °C (preferentemente por debajo de 600 °C).

15 La molienda húmeda se ofrece en particular, cuando las partículas de dióxido de titanio se presentan ya en fase acuosa (como suspensión). La molienda húmeda se produce preferentemente con molinos de bolas por agitación debido al aporte de energía específico alto. Para evitar contaminación no deseada (en particular Si, Fe y Al) del material molido debida a abrasión del cuerpo de molienda, puede ser ventajoso el uso de cuerpos de molienda de ZrO₂.

20 En la molienda húmeda, en primer lugar no se mejora el tamaño de partículas primarias de las partículas de dióxido de titanio, sino su estado de aglomeración. En particular en el caso de partículas primarias de dióxido de titanio o de óxido de titanio hidratado con un tamaño de partícula muy fino, éstas están fuertemente aglomeradas, de manera que el tamaño efectivo de los aglomerados puede ser de más de cien veces el tamaño de partícula primario. El tamaño de aglomerado se determina habitualmente mediante mediciones de dispersión luminosa (por ejemplo, con un Mastersizer de Malvern como es en general habitual en el ámbito de la tecnología de los pigmentos), mientras que el tamaño de partícula primaria se determina mediante microscopio de electrones o a través de determinaciones de superficie BET.

30 Puede ser particularmente ventajoso el uso de aditivos orgánicos como agentes auxiliares de dispersión. Su presencia, en particular durante el paso de molienda, provoca una clara mejora de la estructura de aglomerado del dióxido de titanio.

35 Al usarse aditivos de dispersión orgánicos puede obtenerse también una suspensión estable frente a sedimentación y usarse para el procesamiento posterior. El uso de ultrasonidos también puede continuar mejorando el estado de dispersión.

40 De manera particularmente preferente se añade un compuesto de bario soluble en agua o una solución de sal de bario acuosa a una suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado y se seca esta suspensión. La dispersión puede producirse bajo la influencia de ultrasonidos. En este caso se obtiene un óxido de titanio hidratado, sobre cuya superficie está distribuido uniformemente el compuesto alcalinotérreo. El óxido de titanio hidratado obtenido de esta manera y revestido del compuesto de metal alcalinotérreo puede someterse a continuación a la reacción en estado sólido, por ejemplo, calcinarse.

45 El secado se produce preferentemente mediante secado por pulverización. De esta manera se obtienen una distribución homogénea de los componentes y aglomerados de secado que pueden ser redispersados particularmente bien. El secado puede producirse alternativamente en el evaporador rotativo o mediante liofilización.

50 La invención pone a disposición de esta manera también una preparación en forma de polvo que contiene partículas de óxido de titanio con una superficie BET de más de 50 m²/g y un compuesto alcalinotérreo soluble en agua, encontrándose la proporción molar de titanio y metal alcalinotérreo entre 0,95 y 1,05. Una preparación de este tipo se presenta preferentemente en forma seca. En la producción de esta preparación como producto intermedio para el titanato, pueden añadirse eventualmente compuestos de enriquecimiento. Los titanatos alcalinotérreos enriquecidos semiconductores que pueden obtenerse a partir de ello mediante calcinación, son los componentes esenciales de resistencias dependientes de la temperatura.

55 Es posible también, llevar a cabo el secado y la calcinación en un paso de procedimiento único.

60 La calcinación de las partículas de dióxido de titanio con el compuesto de metal alcalinotérreo no se produce preferentemente de manera isotérmica, sino con velocidad de transformación casi constante a titanato alcalinotérreo (método SCRT, descrito en Gotor et al., J.Europ.Cer.Soc.23 (2003), 505-513).

65 Ha podido verse además de ello sorprendentemente, que es posible una calcinación a una temperatura, la cual se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición del compuesto de metal alcalinotérreo puro a óxido. En lo que se refiere a la finura del titanato obtenido, es posible según la invención llevar a cabo la calcinación a una temperatura, la cual se encuentra en el rango de 50 °C a 200 °C por debajo de la temperatura de descomposición del compuesto de metal alcalinotérreo usado a óxido.

A continuación de la calcinación, el titanato alcalinotérreo puede continuar triturándose o desaglomerizándose mediante molienda, por ejemplo, molienda con perlas.

5 Es particularmente ventajosa en el caso de las bajas temperaturas de calcinación posibles mediante el procedimiento según la invención, la sinterización reducida de las partículas de titanato alcalinotérreo obtenidas. Debido a ello, las partículas de titanato alcalinotérreo calcinadas a bajas temperaturas pueden molerse particularmente bien o puede renunciarse incluso en determinadas condiciones completamente a una molienda antes de continuar con el procesamiento.

10 En la segunda variante de reacción según la invención, la producción de titanatos alcalinotérreos se produce mediante reacción de compuestos de metales alcalinotérreos con partículas de dióxido de titanio con una superficie BET de más de 50 m²/g, presentando las partículas de dióxido de titanio un contenido de sulfato de 1,5 % en peso, un contenido de cloruro de < 1000 ppm y un contenido de carbono de < 1000 ppm. A diferencia de la primera variante de reacción, pueden usarse en este caso también compuestos de metal alcalinotérreo, los cuales hacen
15 reacción en estado sólido con las partículas de dióxido de titanio solo por encima de 600 °C o incluso 700 °C, como por ejemplo, carbonato de bario u oxalato de bario. La reacción no se produce además de ello forzosamente en la reacción en estado sólido descrita en relación con la primera variante de reacción, sino que puede producirse también mediante química húmeda o hidrotermalmente.

20 De esta manera pueden hacerse reaccionar según esta variante las partículas de dióxido de titanio con un compuesto de metal alcalinotérreo soluble en agua (por ejemplo, nitrato de bario o hidróxido de bario) a titanato alcalinotérreo (por ejemplo, BaTiO₃), suspendiéndose las partículas en la solución con contenido de Ba²⁺ ya producidas o junto con la sal Ba en agua, evaporándose a continuación el agente disolvente y calcinándose la mezcla por debajo de 600 °C.

25 El titanato alcalinotérreo puede obtenerse también en condiciones hidrotermales directamente mediante reacción de las partículas de dióxido de titanio con un compuesto alcalinotérreo. De esta manera puede hacerse reaccionar una solución de Ba(OH)₂ con pH > 13, una temperatura superior o igual a 100 °C durante un tiempo de preferentemente al menos 1 hora en un autoclave, con las partículas de dióxido de titanio, obteniéndose directamente titanato de bario. Para la variante de reacción hidrotermal es particularmente importante un contenido de sulfato reducido, ya
30 que en esta variante de reacción la conformación del titanato alcalinotérreo se produce a través de pasos intermedios solubles y con ello la presencia de sulfato conduce a la conformación de sulfatos alcalinotérreos.

35 En ambas variantes de reacción se ajustan las proporciones de cantidad compuesto alcalino térreo/partículas de dióxido de titanio, mediante peso exacto. La proporción molar Ba:Ti puede desviarse en este caso en correspondencia del requerimiento de uso concreto del titanato de bario de 1.

40 En ventajoso en particular para las propiedades del titanato alcalinotérreo producido según el presente procedimiento según la invención, cuando la proporción molar de niobio con respecto a aluminio en el titanato alcalinotérreo es de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 1,2, la cual puede obtenerse eventualmente mediante adición de una correspondiente cantidad de un compuesto de aluminio. Un material de este tipo se caracteriza por propiedades eléctricas particularmente buenas (por ejemplo, conductividad baja).

45 Como compuestos de enriquecimiento pueden añadirse por ejemplo, sales de La, Y, Nb o Sb en magnitudes de 0,05 a 1,0 % en moles referido a BaTiO₃.

50 Al usarse compuestos alcalinotérreos con temperatura de descomposición alta, no se aprovecha de forma óptima la ventaja del tamaño de partículas fino del componente de titanio. A las temperaturas necesarias para la descomposición del compuesto alcalinotérreo ya se ha producido una sinterización y un engrosamiento del componente de titanio. Aun así, puede lograrse también al usarse compuestos alcalinotérreos, los cuales se descomponen a alta temperatura (como por ejemplo, carbonatos alcalinotérreos), mediante componentes de titanio con tamaño de partícula fino, una cierta mejora del tamaño de partículas fino de los titanatos alcalinotérreos (véase también Hennings (J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2777-2782)).

55 Esto es válido en particular cuando los carbonatos alcalinotérreos se muelen en húmedo junto con el componente de titanio, debido a lo cual resultan mezclas muy homogéneas y reactivas.

1.4 El titanato alcalinotérreo

60 La invención pone a disposición un titanato alcalinotérreo, el cual puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

Los titanatos alcalinotérreos obtenidos según la invención presentan preferentemente una superficie BET de 5 a 100 m²/g, de manera particularmente preferente de 20 a 60 m²/g.

65

Los titanatos alcalinotérreos obtenidos según la invención presentan preferentemente en estado no molido, una superficie BET de más de 5 a 50 m²/g, de manera particularmente preferente de 15 a 40 m²/g. Mediante capturas de microscopía electrónica, el experto puede diferenciar por lo general entre polvos molidos y no molidos. Otro criterio para la diferenciación de polvos molidos y no molidos es la proporción del tamaño de partículas medio, que se obtiene a partir de la superficie BET y una determinación de dispersión luminosa del tamaño de partícula. En el caso de polvos molidos y desaglomerados, el cociente de los dos tamaños de partícula es aproximadamente igual a 1, mientras que en el caso de polvos no molidos, el método de dispersión luminosa da como resultado por lo general un tamaño de partículas medio esencialmente mayor, que el método BET.

En particular los titanatos alcalinotérreos que pueden obtenerse según el primer procedimiento según la invención no presentan grupos OH incorporados en la red cristalina. La presencia de grupos OH incorporados en la red cristalina puede determinarse mediante espectroscopia infrarroja. Debido a la baja concentración de los grupos OH en la red, las correspondientes señales infrarrojas son muy débiles, pero características (compárese G. Busca, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, Chem. Mater. 6 (1994) 955-61; D. Hennings, S. Schreinemacher, J. Eur. Ceram. Soc., 9 (1992) 41-46; así como H.-P. Abicht, D. Völtzke, A. Röder, R. Schneider, J. Woltersdorf, J. Mater. Chem. 7 (1997) 487-92). Una banda característica se da alrededor de 3500 cm⁻¹. En comparación con las bandas muy difusas, como provienen de grupos H₂O u OH adsorbidas en la superficie, las primeras son comparativamente fuertes. Esto se debe a la energía de enlace específica en la red frente a las diferentes posibilidades de enlace y con ello diferentes energías de enlace sobre la superficie. Esto está de acuerdo con una pérdida de masa de aparición acentuada en el rango de temperaturas ligeramente por encima de 400 °C. F. Valdivieso, M. Pijolat, C. Magnier, M. Soustelle, Solid State Ionics, 83 (1996) 283-96 indican para ello una temperatura de 415 °C.

El contenido de cloruro del titanato es preferentemente inferior a 100 ppm, de manera particularmente preferente inferior a 20 ppm.

El contenido de niobio del titanato es preferentemente de 10 a 300 ppm, de manera particularmente preferente de 15 a 100 ppm, de manera más preferente aún de 15 a 50 ppm.

La proporción molar de aluminio con respecto a niobio se encuentra preferentemente entre 0,5 y 1,5. La determinación de Nb y Al se produce mediante ICP.

El titanato alcalinotérreo según la invención comprende preferentemente además de ello, menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm, de sulfato.

El titanato alcalinotérreo según la invención comprende preferentemente menos de 200 ppm de sodio o de potasio.

El titanato alcalinotérreo según la invención comprende preferentemente además de ello, menos de 20 ppm de hierro, preferentemente menos de 5 ppm.

El BaTiO₃, el cual ha sido producido según uno de los procedimientos según la invención, presenta preferentemente un tamaño de partículas de menos de 250 nm.

El titanato alcalinotérreo según la invención presenta preferentemente de manera predominante una estructura de cristales tetragonal, es decir, en más del 50 % en peso, de manera más preferente en más del 70 % en peso, de manera más preferente aún en más de 90 % en peso y de manera particularmente preferente en más del 99 % en peso, siendo el resto, titanato alcalinotérreo cúbico y eventualmente impurezas. La pureza de fase del producto según la invención puede determinarse mediante difracción de rayos X de polvos (XRD), siendo posible la estimación cuantitativa de las correspondientes proporciones a través de un ajuste de curvas.

50 1.5 Componentes microelectrónicos

Los titanatos alcalinotérreos según la invención, en particular BaTiO₃, pueden usarse para la producción de un componente microelectrónico, por ejemplo, de un elemento capacitivo o PTC. Debido al tamaño de partículas fino de los titanatos alcalinotérreos obtenidos, pueden realizarse capas particularmente delgadas y debido a ello dimensiones de componente particularmente pequeñas. Se tiene en consideración en particular el uso en condensadores cerámicos multicapa (MLCC), pudiendo obtenerse debido al tamaño de partículas fino del titanato alcalinotérreo según la invención, capas particularmente delgadas (inferiores a 2,5 µm, de manera particularmente preferente de 0,1 a 1 µm). Este tipo de componentes pueden producirse en cuanto que se produce a partir del titanato alcalinotérreo, eventualmente junto con aditivos orgánicos, un polvo en emulsión y este se estira con diferentes métodos (recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión, método de cámara cerrada) dando lugar a películas delgadas. Los componentes PTC pueden comprimirse tras la mezcla del titanato alcalinotérreo con un medio auxiliar de compactación, dando lugar a un cuerpo verde, el cual a continuación se sinteriza.

Ejemplos

La invención se explica a continuación con mayor detalle mediante algunos ejemplos escogidos, no estando limitada la invención en ningún caso a estos ejemplos.

5

Ejemplo 1:

Titanato de bario a partir de óxido de titanio hidratado e hidróxido de bario

10 Se introducen 78,87 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, p.a.) y 21,95 g de óxido de titanio hidratado (9 % en peso de componentes volátiles, anatasa, BET: $271 \text{ m}^2/\text{g}$, se corresponde con un tamaño de cristalita de 6 nm; indicaciones analíticas referidas a TiO_2 : 700 ppm S, < 20 ppm Cl, 310 ppm Nb, 10 ppm Fe, < 0,1% C; la Fig. 1 muestra el difractograma de rayos X) junto con 1,5 litros de agua desgasificada destilada en un matraz 2 l. La mezcla se disuelve o suspende durante 1 hora a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante agitación. A continuación, se elimina a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante presión negativa el disolvente agua en el evaporador rotativo. El polvo obtenido se seca en el desecador. Para evitar la formación de BaCO_3 mediante reacción de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ con CO_2 del aire, se llevan a cabo los pasos de trabajo en atmósfera protectora.

15

20 La calcinación del polvo mediante formación de BaTiO_3 se produce a temperaturas T superiores o iguales a $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras el tratamiento térmico a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $27,6 \text{ m}^2/\text{g}$ (véase Fig. 2), tras el tratamiento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $12,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Como fase cristalina se identifica mediante difracción de rayos X (XRD) correspondientemente solo BaTiO_3 . Los tamaños de cristalita de BaTiO_3 calculados a partir de las superficies específicas son 36 o 78 nm. Tras el templado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 horas) la superficie BET es de $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$, esto se corresponde a un tamaño de cristalita de 310 nm.

25

Tras molienda con perlas de una suspensión del 25 % del producto calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 minutos de molienda con perlas discontinua con perlas de molienda de silicato de circonio de 0,4-0,6 mm de diámetro), el titanato de bario molido y secado obtenido presenta una superficie BET de $32,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Ejemplo 2:

Titanato de bario a partir de óxido de titanio hidratado y oxalato de bario

35 Se mezclan/muelen 56,34 g de BaC_2O_4 (producido por Alfa Aesar, Karlsruhe) y 21,95 g de óxido de titanio hidratado (composición como en el ejemplo 1) con 0,313 litros de agua destilada y 78 g de bolas de acero revestidas de PVC durante 24 horas en un tambor de PVC. Tras la aspiración y el secado, la mezcla de polvo se calcina. Para una reacción completa del BaCO_3 que se forma de manera intermediaria a partir del oxalato de bario, con TiO_2 , mediante formación de BaTiO_3 , se requieren temperaturas de $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras el templado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 horas), la superficie BET es de $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$, esto se corresponde a un tamaño de cristalita de BaTiO_3 de 350 nm.

40

Ejemplo 3:

Titanato de bario a partir de óxido de titanio hidratado y carbonato de bario

45

Se mezclan/muelen 49,34 g de BaCO_3 (Solvay, Sabed VL 600, Lot.-Nº. 325510) y 21,95 g de óxido de titanio hidratado (composición como en el ejemplo 1) con 0,280 litros de agua destilada y 70 g de bolas de acero revestidas de PVC durante 24 horas en un tambor de PVC. Tras la aspiración y el secado se calcina la mezcla de polvo. Para una reacción completa del BaCO_3 con TiO_2 , mediante formación de BaTiO_3 , se requieren temperaturas de $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras el templado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 horas) la superficie BET es de $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$, esto se corresponde a un tamaño de cristalita de BaTiO_3 de 450 nm.

50

Ejemplo 4:

Titanato de bario a partir de óxido de titanio hidratado y nitrato de bario

55

Se introducen 65,34 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (p.a.) y 21,71 g de óxido de titanio hidratado (8 % en peso de componentes volátiles, anatasa, BET: $331 \text{ m}^2/\text{g}$, se corresponde con un tamaño de cristalita de 5 nm; 6400 ppm S, < 20 ppm Cl, 78 ppm Nb, < 10 ppm Fe, < 1000 ppm C) con 1,0 litros de agua destilada en un matraz 2 l. La mezcla se disuelve o suspende durante 10 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante agitación. A continuación, se elimina a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante presión negativa el disolvente agua en el evaporador rotativo. El polvo obtenido se seca en el armario secado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

60

La calcinación del polvo mediante formación de BaTiO_3 se produce a temperaturas de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras el tratamiento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Como fase cristalina se obtiene BaTiO_3 . Tras el tratamiento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Como fase cristalina única se

65

identifica mediante difracción de rayos X (XRD) BaTiO_3 . Los tamaños de cristalita de BaTiO_3 calculados a partir de las superficies específicas son de 277 o 369 nm. Tras el templado a 1000 °C (2 hora) la superficie BET es de 1,5 m^2/g , esto se corresponde a un tamaño de cristalita de 664 nm. Tras molienda con perlas, las superficies BET de todas las muestras se encuentran por encima de 5 m^2/g .

5 Sorprendentemente, los procedimientos de descomposición de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en mezcla con TiO_2 se producen de manera notablemente más acentuada y clara que en la sustancia pura (véase Fig. 3). A aproximadamente 600 °C, la descomposición está casi completamente finalizada tras un paso. A diferencia de ello, la sustancia pura solo reacciona completamente a aproximadamente 750 °C a través del paso intermedio $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

10 Tras la calcinación de la muestra a 600 °C durante 2 horas se detectan además del BaTiO_3 cristalino, aún cantidades reducidas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sin descomponer, el cual puede transformarse a través de una extensión del tiempo de calcinación completamente en el BaTiO_3 .

15 Tras una calcinación a 400 °C se presenta solo la mezcla de las sustancias de partida.

Ejemplo 5:

Compensación de Nb con diferentes cantidades de Al:

20 Como sustancias de partida se usaron BaCO_3 (Solvay Sabed VL 600) y una muestra de óxido de titanio hidratado (9 % en peso de componentes volátiles, anatasa, BET: 316 m^2/g , se corresponde con un tamaño de cristalita de 5 nm; datos analíticos referidos a TiO_2 : 2300 ppm S, < 20 ppm Cl, 7 ppm Al, 6 ppm Fe, < 0,1 % C, y con un contenido de niobio de 810 ppm (proporción de masa) (se corresponde aproximadamente a 0,07 % en moles). Para la
25 compensación del niobio se añadió aluminio en forma de la sal soluble en agua $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Se molieron/mezclaron 148,126 g de BaCO_3 con 65,723 g de TiO_2 y 0,2142 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con 213,8 g de bolas de acero revestidas de material plástico en 856 ml de agua destilada en un molino de bolas durante 24 horas. A esta suspensión se le extrajo el medio de molienda agua en el evaporador rotativo (aproximadamente 50 °C, 60 mbar) mediante la precipitación del componente Al y a continuación se secó en el armario de secado a 120 °C. Tras ello se
30 produjo la calcinación de la mezcla durante dos horas a 1.100 °C. Los polvos obtenidos de ello se molieron en fino con bolas de acero y cuatro veces la cantidad de agua durante 24 horas, para destruir los aglomerados conformados durante la calcinación. Tras la aspiración de la suspensión se secó el polvo durante 24 horas a 120 °C, se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló ("preparó") con un medio auxiliar de compactación (mezcla de alcohol polivinílico, agua y glicerina) durante 24 horas en el molino de bolas. Este polvo preparado se comprimió a continuación en un
35 procedimiento de varios pasos, dando lugar a pastillas (los llamados "comprimidos"). Las pastillas se sinterizaron a continuación a cuatro temperaturas diferentes en el rango de entre 1.250 °C y 1.400 °C. Las pastillas sinterizadas se pulieron y a continuación fueron provistas de una aleación In-Ga sobre los lados frontales de las pastillas. La resistencia específica se determinó a temperatura ambiente. En la Fig. 5 se indica la resistencia específica de las cerámicas como función del grado de compensación.

40 Ejemplo 6:

Reacción hidrotermal de óxido de titanio hidratado con hidróxido de bario

45 Se introdujeron 12,62 g (0,04 moles) de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (p.A. Fluka Chemie GmbH) junto con 3,51 g de óxido de titanio hidratado (composición como en el ejemplo 1) y 150 ml de agua destilada y desgasificada en un vaso de teflón. La proporción de partida molar de Ti/Ba fue de 1.0. La reacción se produjo a 100 °C mediante agitación de la mezcla de reacción en un autoclave de laboratorio (Berghoff HR 200) con un tiempo de permanencia de una hora. Para evitar una posible formación de carbonato de bario, se usó agua desgasificada, libre de CO_2 . Con las
50 proporciones elegidas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /medio disolvente agua se ajusta un valor de pH de 13,7. Tras la reacción se aspiró la materia sólida a través de una frita de filtro G4, se lavó varias veces con agua destilada hasta que resultó un valor de pH de pH = 9, y a continuación se secó durante 24 h a 120 °C en el armario de secado. El producto de reacción obtenido presenta una superficie específica (según BET) de 20,7 m^2/g y puede caracterizarse mediante difractograma de rayos X inequívocamente como BaTiO_3 . Al usarse dióxido de titanio de partículas más gruesas
55 (rutilo altamente cristalino, BET: 6 m^2/g , como en el ejemplo de comparación 1) en lugar del óxido de titanio hidratado, no se produce apenas reacción a titanato de bario. En el difractograma pueden verse además de los reflejos de rutilo solo ligeros indicios de BaCO_3 (con $2\theta = 24^\circ$) y BaTiO_3 (con $2\theta = 31,6^\circ$).

Ejemplo de comparación 1:

60 1.6 Reacción de dióxido de titanio grueso con hidróxido de bario

Se introducen 78,87 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, p.a.) y 19,98 g de dióxido de titanio (rutilo altamente cristalino, BET: 6 m^2/g , se corresponde con un tamaño de cristalita de 250 nm) junto con 1,5 litros de agua desgasificada, destilada, en un matraz 2 l. La mezcla se disuelve o suspende durante 1 hora a 50 °C mediante agitación. A
65 continuación, se elimina a 50 °C mediante presión negativa en el evaporador rotativo el medio disolvente agua. El

polvo obtenido se seca en el desecador. Para evitar la formación de BaCO_3 mediante reacción de Ba(OH)_2 con CO_2 del aire, se llevan a cabo los pasos de trabajo en atmósfera protectora.

5 La calcinación del polvo se produce a temperaturas de aproximadamente $360\text{ }^\circ\text{C}$. Tras el tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $2,5\text{ m}^2/\text{g}$ (véase Fig. 4), tras el tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, se obtiene un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $2,2\text{ m}^2/\text{g}$ y tras el tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, un producto con una superficie específica (determinada según BET) de $1,9\text{ m}^2/\text{g}$.

10 A diferencia del ejemplo 1, la fase principal tras el templado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ es rutilo, además de Ba_2TiO_4 y BaTiO_3 , así como $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no transformado o hecho reaccionar de vuelta. Tras el templado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se comprueba igualmente una reacción no completa a BaTiO_3 . Hacen su aparición como fases secundarias rutilo y Ba_2TiO_4 .

15 Ejemplo de comparación 2:

1.7 Titanato de bario a partir de dióxido de titanio grueso y carbonato de bario

20 Se mezclan/muelen $98,67\text{ g}$ de BaCO_3 (producido por Solvay, Sabed VL 600, Lot.-Nº. 325510) y $39,95\text{ g}$ de dióxido de titanio (rutilo altamente cristalino, BET: $6\text{ m}^2/\text{g}$, se corresponde con un tamaño de cristalita de 250 nm) junto con $0,550$ litros de agua destilada y 139 g de bolas de acero revestidas de PVC durante 24 horas en un tambor de PVC. Tras la aspiración y el secado, las mezclas de polvo se calcinan. Para una reacción completa del BaCO_3 con TiO_2 formando BaTiO_3 son necesarias temperaturas de aproximadamente $950\text{ }^\circ\text{C}$. Tras el templado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (2 horas) la superficie BET es de $2,0\text{ m}^2/\text{g}$, esto se corresponde con un tamaño de cristalita de BaTiO_3 de 500 nm .

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de titanatos alcalinotérreos mediante la reacción de compuestos metálicos alcalinotérreos con partículas de dióxido de titanio, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio presentan una superficie BET de más de 50 m²/g, un contenido de sulfato de < 1,5 % en peso (referido a TiO₂), un contenido de cloruro de < 1000 ppm y un contenido de carbono de < 1000 ppm.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio presentan un contenido de H₂SO₄ de hasta 0,3 % en peso (referido a TiO₂).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio contienen referido a TiO₂ entre 30 ppm y 1000 ppm de niobio, preferentemente entre 50 y 100 ppm de niobio.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se convierten con un compuesto alcalinotérreo en condiciones hidrotermales directamente en un titanato alcalinotérreo.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se convierten en condiciones hidrotermales en una solución de Ba(OH)₂ directamente en BaTiO₃.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se hacen reaccionar con un carbonato alcalinotérreo, un hidróxido alcalinotérreo o un nitrato alcalinotérreo en una reacción en estado sólido.
- 25 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la producción de los titanatos alcalinotérreos se añade compuesto de aluminio en una cantidad tal, que la proporción molar de aluminio con respecto a niobio es de entre 0,5 y 1,5.
- 30 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio se presentan en la estructura cristalina de anatasa.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio contienen menos de 100 ppm de cloruro, preferentemente menos de 20 ppm de cloruro, referido respectivamente a TiO₂.
- 35 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie BET de las partículas de dióxido de titanio es de 200 a 380 m²/g.
- 40 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio contienen menos de 200 ppm de sodio y menos de 200 ppm de potasio, referido a TiO₂.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio son partículas de óxido de titanio hidratado con un contenido de H₂O de 0,4 a 25 % en peso.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que las partículas de óxido de titanio hidratado presentan un contenido de H₂O del 2 al 10 % en peso, referido a TiO₂.
- 50 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio comprenden menos de 30 ppm de hierro, preferentemente menos de 10 ppm de hierro, referido a TiO₂.
15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio pueden obtenerse mediante hidrólisis de sulfato de titanilo.
- 55 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio y el hidróxido de bario o el nitrato de bario se muelen en húmedo y se secan conjuntamente o se muelen en seco y se calcinan a continuación a una temperatura por debajo de 700 °C.
- 60 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que se produce una preparación a partir de una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio y un compuesto alcalinotérreo soluble en agua, que a continuación se seca y se calcina por debajo de 700 °C.
- 65 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado por que la calcinación de las partículas de dióxido de titanio con el compuesto metálico alcalinotérreo no se produce de manera isotérmica, sino a una velocidad de transformación casi constante, a titanato alcalinotérreo.

19. Preparación en forma de polvo, que contiene partículas de óxido de titanio con una superficie BET de más de 50 m²/g y un compuesto alcalinotérreo soluble en agua, estando la proporción molar de titanio y metal alcalinotérreo entre 0,95 y 1,05, definiéndose las partículas de dióxido de titanio como en una o varias de las reivindicaciones 1, 2 y 8 a 14.
- 5 20. Preparación según la reivindicación 19, habiéndose precipitado el compuesto alcalinotérreo soluble en agua sobre las partículas de óxido de titanio y secado a continuación la mezcla.
- 10 21. Titanato alcalinotérreo, el cual puede ser producido mediante un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 18.
- 15 22. Titanato alcalinotérreo según la reivindicación 21, caracterizado por que presenta un contenido de cloruro de menos de 100 ppm, preferentemente de menos de 10 ppm, y un contenido de niobio de 10 a 300 ppm, preferentemente de 15 a 50 ppm.
- 20 23. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 22, caracterizado por que presenta una superficie BET de 20 a 60 m²/g.
- 25 24. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que presenta un contenido de hierro de menos de 20 ppm.
- 30 25. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que contiene además aluminio, de manera que la proporción molar de aluminio con respecto a niobio es de entre 0,5 y 1,5.
- 35 26. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado por que la superficie BET de la muestra sin moler es tras la calcinación de 5 a 50 m²/g, preferentemente de 15 a 40 m²/g.
- 40 27. Titanato alcalinotérreo según la reivindicación 24, caracterizado por que contiene menos de 5 ppm de hierro.
- 45 28. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 26, caracterizado por que el titanato alcalinotérreo es piezoeléctrico.
- 50 29. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 28, caracterizado por que el titanato alcalinotérreo es BaTiO₃.
30. Titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 28, caracterizado por que el titanato alcalinotérreo presenta menos de 500 ppm de sulfato, preferentemente menos de 200 ppm de sulfato.
31. Uso de un titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 30 para la producción de un componente microelectrónico, en particular de un condensador cerámico multicapa (MLCC).
32. Procedimiento para la producción de un componente microelectrónico, moliéndose un titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 30 y comprimiéndose a continuación dando lugar a un cuerpo verde, el cual a continuación se sinteriza.
33. Componente microelectrónico que comprende un titanato alcalinotérreo según una o varias de las reivindicaciones 21 a 30.
34. Componente microelectrónico según la reivindicación 33, presentándose el titanato alcalinotérreo en forma de una capa con un grosor de menos de 2,5 μm, preferentemente con un grosor de menos de 1,0 μm.

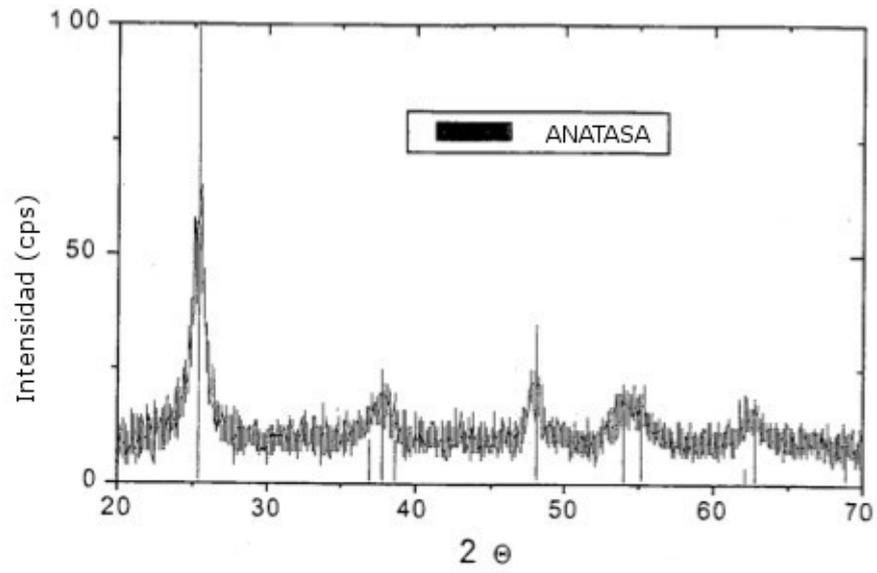


Fig. 1: difractograma de rayos X de óxido de titanio hidratado

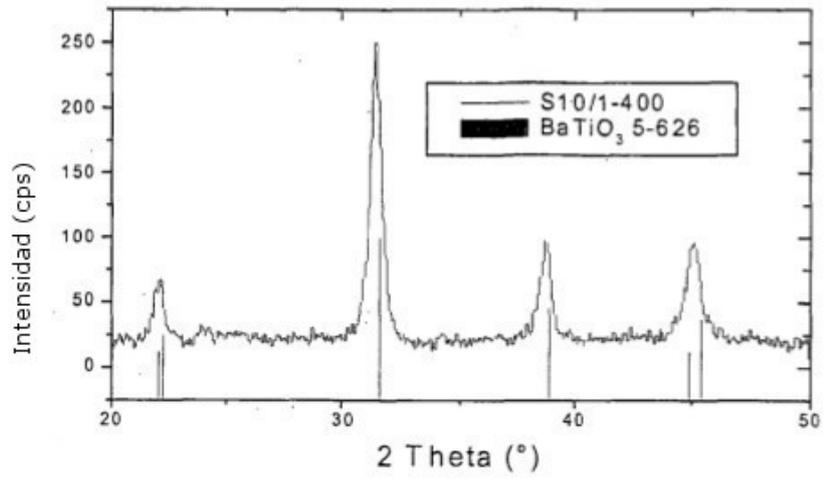


Fig. 2: titanato de bario de óxido de titanio hidratado (BET: 271 m²/g) y Ba(OH)₂ (calcinado a 400 °C)

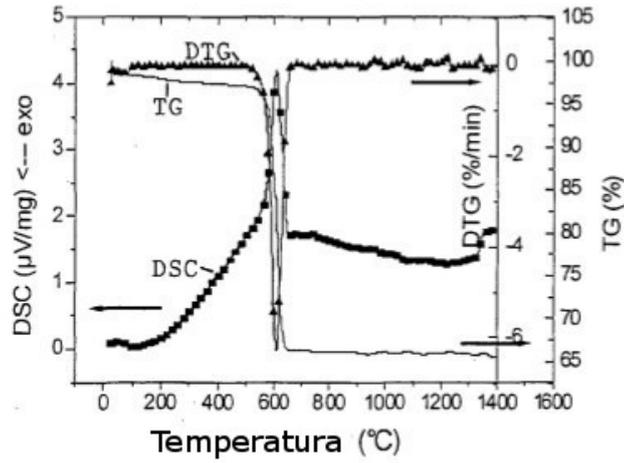
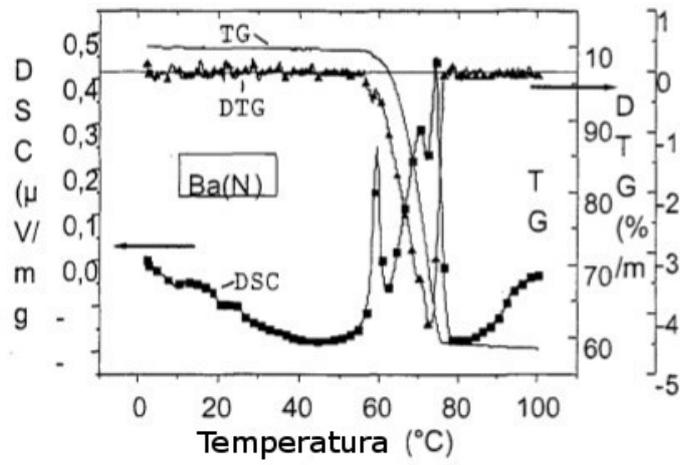


Fig. 3: análisis térmico (DSC - differential scanning calorimetry, calorimetría diferencial de barrido, TG - termogravimetría, DTG - diferencial - TG) del material de partida Ba(NO₃)₂ (arriba) y de la mezcla con óxido de titanio hidratado (abajo)

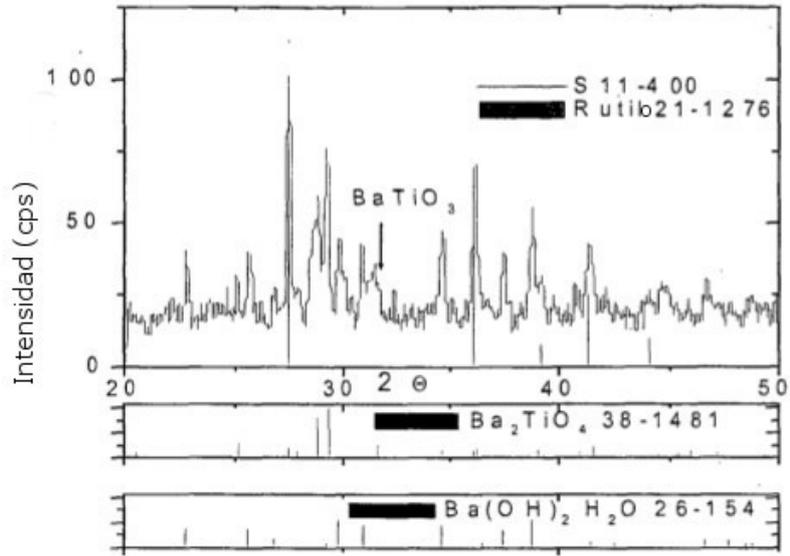


Fig. 4: titanato de bario de óxido de titanio (BET: 6 m²/g) y Ba(OH)₂ (calcinado a 400 °C)

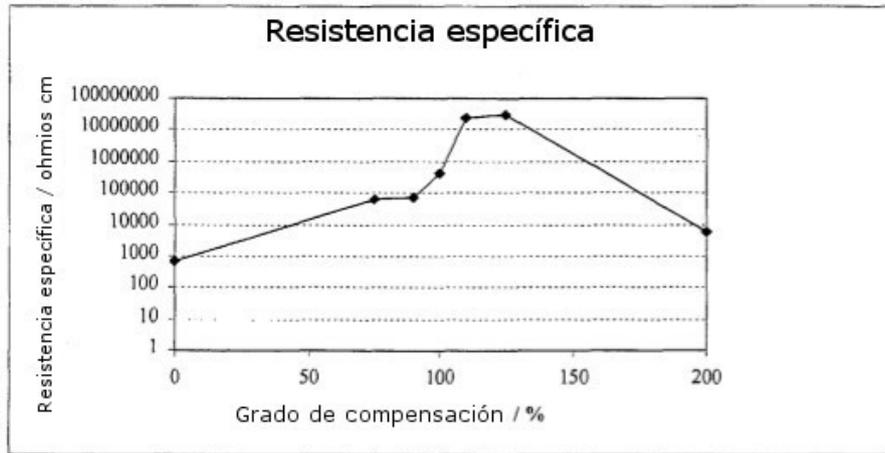


Fig. 5: resistencia específica de cerámicas de BaTiO₃ sinterizadas a 1400 °C, con diferente grado de compensación del Nb con Al