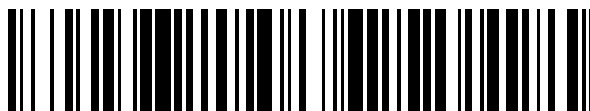


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 754**

51 Int. Cl.:

C01G 25/00 (2006.01)

C04B 35/491 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C04B 35/626 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2005 PCT/EP2005/013341**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2006 WO06063784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2005 E 05815590 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 1831107**

54 Título: **Partículas finas de titanatos de circonio y de plomo-circonio y procedimiento para su fabricación utilizando partículas de óxido de titanio hidratado**

30 Prioridad:

13.12.2004 EP 04029439

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

29.10.2018

73 Titular/es:

**VENATOR UERDINGEN GMBH (100.0%)
Rheinuferstrasse 7-9,
47829 Krefeld, DE**

72 Inventor/es:

**AUER, GERHARD;
GÜNNEL, HORST;
HIPLER FRANK;
HOFFMANN, MICHAEL J.;
WAGNER, SUSANNE y
KUNGL, HANS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 687 754 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

Partículas finas de titanatos de circonio y de plomo-circonio y procedimiento para su fabricación utilizando partículas de óxido de titanio hidratado

La invención hace referencia a un método o procedimiento para fabricar titanatos de circonio, un método para fabricar titanatos de circonato de plomo, un preparado que contiene partículas de óxido de titanio hidratado y un compuesto de circonio, titanato de circonio, titanato de circonato de plomo, un componente microelectrónico, que contenga titanato de circonato de plomo, así como un método de dicho componente microelectrónico.

5

Estado de la técnica:

El titanato de circonato de plomo (PZT) presenta un comportamiento de material ferroeléctrico. Las cerámicas de PZT se fabrican por tanto muchas veces en componentes electromecánicos, por ejemplo, en los llamados sensores para la medición o el registro de fuerzas mecánicas o bien oscilaciones o bien como actores para la producción de efectos o acciones mecánicas mediante el control eléctrico.

10

El polvo de PZT se fabrica en general a partir de los materiales brutos de óxido de plomo, dióxido de circonio y dióxido de titanio. Para los materiales corrientes de cerámica de PZT la composición suele corresponder a la fórmula $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ con $0 < x < 1$. Además habitualmente ciertas cantidades contienen elementos impurificadores (en total aproximadamente 1-3%). Los elementos impurificadores son el lantano, neodimio, estroncio, potasio, hierro, gadolinio y niobio.

15

El material de partida para este tipo de cerámicas PZT son los polvos de óxidos mixtos de PZT calcinados, que se comprimen para dar materiales moldeados o se manejan para conseguir revestimientos o láminas y luego se sinterizan para obtener cerámicas. Los polvos de óxidos mixtos de titanato de circonato de plomo se pueden fabricar mediante métodos de síntesis, que transcurren a través de reacciones de cuerpos sólidos (método de óxido mixto) y mediante métodos químicos en humedad (por ejemplo, procedimiento sol-gel, método de co-precipitación o bien método de reacción de pulverización).

20

25

La capacidad de sinterizado o bien la temperatura de sinterizado del polvo no es solamente dependiente de la composición, sino también de los antecedentes del material correspondiente, es decir del grado de activación, del tamaño de partícula, y de la distribución del tamaño de partícula, de la forma de la partícula así como de la densidad del cuerpo verde (es decir, después del moldeado y antes de la sinterización).

30

La calcinación de los polvos de partida (formación de cristales mixtos) se lleva a cabo en los polvos fabricados según los métodos convencionales a temperaturas de reacción relativamente altas, para obtener cristales mixtos de PZT casi puros en sus fases. Las temperaturas de calcinación disminuyen sin embargo la actividad de sinterización de los cristales mixtos de PZT.

35

Para la fabricación de una cerámica de PZT con una densidad relativa de aprox. el 98% a partir de estos polvos se deben emplear por tanto temperaturas de sinterización relativamente elevadas.

40

Las temperaturas de reacción (temperaturas de calcinación) utilizando reactantes oxidados se sitúan a aproximadamente 800-900°C, y si se utilizan reactantes que se fabrican según el método sol-gel se encuentran en el intervalo de 450 a 700°C. Las correspondientes temperaturas de sinterización son de unos 1100-1250°C (reactantes oxidados) o bien inferiores a 1000°C (reactantes del método sol-gel). A temperaturas claramente superiores a 1000°C se evaporan sin embargo cantidades notables de óxido de plomo, por lo que se deben tomar precauciones para evitar pérdidas de plomo y por tanto el mal funcionamiento de la estequiometría. Además como material de electrodos para cerámicas ferroeléctricas, como por ejemplo piezoactuadores de múltiples capas, habitualmente Ag/Pd(70/30), de manera que la temperatura de sinterización este limitada por el punto de fusión de esta aleación ($T_s=165^\circ\text{C}$). Temperaturas de sinterización superiores a 1150°C requieren por tanto una participación especialmente alta de paladio de alto punto de fusión y por ello de elevado coste. Los piezoactuadores de múltiples capas constan de capas de cerámica ferroeléctricas dispuestas a capas con un grosor de capa de 10 hasta 200 μm . Entre cada capa de cerámica se encuentra un electrodo metálico de aprox. 1-3 μm de grosor, que sirve para controlar el actuador. Estos piezoactuadores de varias capas poseen idealmente temperaturas de Curie elevadas, de manera que son posibles aplicaciones a altas temperaturas. Además se caracterizan por parámetros piezoeléctricos y electromecánicos y resistencia a la fatiga.

45

50

55

La WO02062724A2 publica un método para fabricar titanatos de plomo-circonio (PZT) mediante la mezcla de polvos de óxido de plomo, óxido de circonio y dióxido de titanio y mediante un tratamiento térmico posterior del polvo de mezcla de óxidos.

La patente de Japón Bd. 013, nr. 182 (C-591) & JP01009819A describe un método para la fabricación de titanatos de circonio mediante la reacción de una suspensión de TiO_2 con una solución de ZrOCl y la posterior adición de amoníaco.

5 La base de datos CA (online) del Servicio de Chemical Abstracts, Columbus, Ohio, US; Shirasaki, Shinichi et al: "Manufacture of modified zirconium powder for dielectric ceramic" publica un método para la fabricación de un compuesto de $\text{Pb} [\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5} \text{O}_3](\text{Zr}/\text{Ti}=1)$ $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1$ en el cual reaccionan un compuesto de circonio, dióxido de titanio y un compuesto de plomo. El compuesto de cerámica así obtenido tiene elevadas constantes dieléctricas y muestra pérdidas dieléctricas mínimas. Además se informa sobre un método en el cual el carbonato de circonio básico contenido en una solución acuosa y el TiCl_4 reaccionan con NH_4OH , para fabricar un titanato de circonio $\text{Ti}_{(0,2)}\text{Zr}_{(0,8)}\text{O}_2$ en polvo mediante poscalcificación. Este polvo de titanato de circonio se mezclará entonces con dióxido de titanio y óxido de plomo, para contener un $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$.

10 La patente US 2002/0135971 A informa sobre un óxido de titanio en polvo que consta de partículas de óxido de titanio con un compuesto de bario sobre la superficie así como un método para fabricar este tipo de partículas.

15 M. Oledzka y cols., Chem. Mater 2003, 15, 1090-1098 informa sobre titanatos de circonio hidratados, los cuales se han fabricado mediante la hidrólisis de los precursores orgánicos de titanio y circonio. Además publica la fabricación de un PZT por reacción de un *Spherical Amorphous Precursors (SAP)* y de *Nanostructured Amorphous Precursors (NAP)* con acetato de plomo (IV).

20 Chemical Processing of Ceramics, 2nd. Ed., editado por B. Lee y S. Kumaneni, Taylor y Francis, 2005 publica que un contenido elevado de cloruro es un inconveniente para las características electrónicas del titanato de circonio o del titanato de circonato de plomo.

25 N.S. Gejbhiye, P.K. Pandey, L. George, A. Kumar, J. Nanosci, Nanotechnol. 2007, 7(6), 1975-1979 publica que el titanato de circonato de plomo contiene cloruro como impureza al utilizar necesariamente TiCl_4 como fuente de titanio.

30 Resumen de la invención

La presente invención tiene el cometido de fabricar titanatos de plomo y circonio, hidratos de titanato de circonio así como titanato de circonio en partículas finas, activas en la sinterización, bien fabricadas y económicas como etapa previa a los titanatos de circonato de plomo, a partir de los cuales se pueden fabricar las cerámicas de PZT, que a temperaturas de sinterización bajas se comprimen bien. Además se debe preparar un método para su fabricación que utilice sustratos simples que contengan titanio, donde se utilice un método de fabricación simple y económico.

35 El cometido por un lado se resuelve mediante un procedimiento para fabricar titanatos de circonio, hidratos de titanato de circonio o bien titanatos de circonio y plomo por reacción de finas partículas de dióxido de titanio con una superficie específica mayor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ con un compuesto de circonio o bien un compuesto de plomo y circonio.

40 El cometido se resuelve además mediante la preparación de hidratos de titanio y circonio, titanatos de circonio y titanatos de circonato de plomo, que se fabrican mediante el método conforme a la invención.

45 La invención comprende además la preparación de un componente microelectrónico, en particular un actuador de múltiples capas, fabricado con ayuda de un material de titanato de circonato de plomo conforme a la invención.

Descripción exacta de la invención:

50 Las partículas de dióxido de titanio

Las finas partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención presentan una superficie BET superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente inferior a $450 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular mayor de 200 hasta $380 \text{ m}^2/\text{g}$, en especial de 250 a $350 \text{ m}^2/\text{g}$. La determinación de la superficie de BET se realiza pues conforme a DIN ISO 9277 por medio de N_2 a 77K en una muestra de partículas de dióxido de titanio desgasificada y secada durante 1 hora a 140°C . La evaluación se realiza por medio de una determinación de varios puntos (determinación de 10 puntos).

60 Las partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención son generalmente partículas de hidratos de óxido de titanio, es decir, las partículas contienen agua quimioadsorbida y SO_4 y/o otros componentes orgánicos y/o inorgánicos.

Preferiblemente las partículas de dióxido de titanio contienen 0,4 hasta 25% en peso, en particular 2 hasta 10% en peso de agua.

ES 2 687 754 T3

El contenido de SO_4 de las partículas de dióxido de titanio es preferiblemente inferior al 1% en peso, en particular entre 0,01 y 0,4% en peso, en especial entre 0,01 y 0,08% en peso, respecto a TiO_2 .

5 Los datos en porcentaje en peso indicados a continuación de los contenidos de dióxido de titanio hacen referencia a una muestra seca conforme a ISO 787 parte 2.

La determinación del contenido en H_2O de las partículas de dióxido de titanio puede realizarse según la ecuación siguiente:

10
$$\text{Contenido de H}_2\text{O (\%)} = \text{pérdida por calcinación (\%)} - \text{contenido en H}_2\text{SO}_4 (\%)$$

Por lo tanto la pérdida por calcinación aquí es la pérdida por calcinación de una muestra secada conforme a ISO 787 parte 2 tras un recocido de una hora a una temperatura de 1000°C . El contenido en SO_4 se averigua en base a la determinación analítica del contenido de azufre de la muestra secada conforme a ISO 787 parte 2.

15 La determinación del contenido en azufre se realiza mediante la combustión y detección mediante cromatografía de gas de los gases de combustión por medio de la detección de la capacidad conductora del calor (WLD).

20 De un modo aproximado se puede realizar una determinación exacta del contenido en H_2O de las partículas de dióxido de titanio, por ejemplo, mediante análisis por cromatografía de gas de los componentes volátiles, los cuales tras la calcinación a una temperatura de 1000°C durante una hora constituyen una muestra secada conforme a la ISO 787 parte 2.

25 El contenido en halogenuros de las partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención es preferiblemente inferior a 1000 ppm, especialmente menor de 500 ppm, en particular inferior a 50 ppm, respecto a TiO_2 . En particular el contenido en cloruro de las partículas es preferiblemente inferior a 20 ppm, respecto a TiO_2 .

30 El contenido en niobio de las partículas de dióxido de titanio puede ser de 10 hasta 2000 ppm, preferiblemente de 30 hasta 500 ppm, en particular de 50 hasta 300 ppm, especialmente de 50 hasta 120 ppm, respecto a TiO_2 .

El contenido en sodio y/o potasio de las partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención es preferiblemente inferior a 200 ppm, en particular menor de 50 ppm, respecto a TiO_2 .

35 El contenido en hierro de las partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención puede ser preferiblemente menor de 100 ppm, en particular menor de 10 respecto a TiO_2 . Las partículas de óxido de titanio hidratado empleadas conforme a la invención se pueden obtener por hidrólisis de compuestos de titanio, orgánicos e inorgánicos. Según el compuesto de titanio y las condiciones de la reacción se dan distintas propiedades de los dióxidos de titanio obtenidos.

40 Mediante la hidrólisis de la solución de sulfato de titanilo se pueden fabricar partículas de óxido de titanio hidratadas empleadas conforme a la invención, de buena calidad y a buen precio. Las partículas de óxido de titanio hidratadas se pueden fabricar, sin embargo, también a partir de tetracloruro de titanio o bien alcóxidos de titanio.

45 En el caso de óxido de titanio hidratado que se obtiene por hidrólisis de la solución de sulfato de titanilo, existe una composición especialmente preferida de propiedades, es decir una superficie altamente específica y una estructura de anatasa microcristalina. La estructura de anatasa se puede identificar gracias a los amplios reflejos del difractograma de rayos X (ver figura 1) como material microcristalino.

50 Las partículas empleadas conforme a la invención contienen preferiblemente menos del 10% en peso, en particular menos del 1% en peso de rutilo respecto a TiO_2 . Se prefieren especialmente las partículas de dióxido de titanio que muestran claramente una estructura de anatasa en el difractograma de rayos X.

55 Las partículas de óxido de titanio hidratado se pueden obtener por ejemplo mediante hidrólisis de una solución de sulfato de titanilo que contiene ácido sulfúrico. Según el origen y la composición de la solución de sulfato de titanilo que contiene ácido sulfúrico se obtiene una suspensión de ácido sulfúrico de óxido de titanio hidratado en la hidrólisis, que puede contener impurezas no deseadas, especialmente metales pesados. En general, se realizan una o varias etapas o turnos de limpieza para liberar el óxido de titanio hidratado de las impurezas no deseadas.

60 Se emplean preferiblemente partículas de óxido de titanio hidratado, que se forman por la hidrólisis del sulfato de titanilo, que ocurre en el método de fabricación para dióxido de titanio conforme al método del sulfato. Este método se ha descrito, por ejemplo, en Industrial Inorganic Pigments, 3. Edition, Editors Gunter Buxbaum, Gerhard Pfaff, Wiley-VCH, 2005.

Se prefiere especialmente el óxido de titanio hidratado obtenido tras la hidrólisis, liberado de impurezas, de forma que se filtra y se lava y si fuera preciso a la etapa del método mencionada se añade un tratamiento químico con medios de reducción para eliminar el hierro trivalente.

5 La fabricación altamente técnica de óxido de titanio hidratado en base al método del sulfato tiene la ventaja de que consigue una calidad de producto constante y una disponibilidad mantenida para la fabricación del dióxido de titanio.

10 Para obtener una pureza especialmente elevada es preferible no emplear la solución de sulfato de titanilo que contiene ácido sulfúrico, que contiene iones metálicos, sino una solución de sulfato de titanilo sintética que contenga ácido sulfúrico, que contenga únicamente pequeñas cantidades de impurezas. Dicha solución de sulfato de titanilo se puede fabricar por ejemplo por hidrólisis de $TiCl_4$ altamente puro o bien ésteres de titanio y disolver el precipitado obtenido con ácido sulfúrico. La fabricación de un óxido de titanio hidratado altamente puro se puede llevar a cabo o bien análogamente a los procesos técnicos convencionales o con desviaciones específicas.

15 Se prefiere el ácido sulfúrico adherido por reacción con una base (por ejemplo, NaOH, KOH, NH_3) y el posterior lavado del sulfato remanente.

20 En caso de necesidad se puede efectuar una eliminación posterior de los cationes introducidos por la reacción con la base mediante la reacción con ácidos que se descomponen fácilmente debido al calor (por ejemplo, ácidos carboxílicos o ácido nítrico) y el lavado subsiguiente.

Según la pureza deseada se pueden repetir varias veces las reacciones descritas con anterioridad.

25 En el óxido de titanio hidratado obtenido a partir del sulfato de titanilo se destaca su elevada pureza respecto al hierro y otros metales pesados así como su contenido extremadamente bajo en cloruro.

30 Puede ser preferible tratar las partículas de dióxido de titanio mediante un proceso o etapa de atemperado o calcinado para modificar su reactividad y el tamaño de partícula. En particular puede ser preferible la transformación de óxido de titanio hidratado microcristalino en unos cristalitas de anatasa algo mayores. Sin embargo para ello la etapa de calcinado o atemperado se debería realizar de manera que se perdieran las propiedades del óxido de titanio hidratado, es decir el porcentaje de agua quimioadsorbida (por ejemplo, en forma de grupos hidroxilo) debería ser menor del 0,4% en peso, preferiblemente del 2,0% en peso, para mantener una superficie reactiva a ser posible del óxido de titanio hidratado.

35 En el caso del óxido de titanio hidratado calcinado a altas temperaturas disminuye claramente la reactividad, mientras que el óxido de titanio hidratado se transforma en TiO_2 macrocristalino con un tamaño de cristal mayor de 100 nm en la modificación de la anatasa o del rutilo con un contenido en agua quimioadsorbida inferior al 0,4% en peso. Además, tal como se ha mencionado antes, mediante partículas más gruesas que contienen titanio se induce la formación de un titanato de circonio o de un titanato de circonio y plomo más basto.

40 De acuerdo con la invención se emplean preferiblemente partículas de óxido de titanio hidratado, las cuales tras el calcinado de una hora de una muestra secada previamente conforme a ISO 787 parte 2 a una temperatura de 1000°C presentan una pérdida de calcinación superior al 2%, preferiblemente mayor del 6% y/o las cuales tras la calcinación durante una hora a 500°C presentan una pérdida mayor del 0,8% en peso, preferiblemente mayor del 1,2% en peso.

45 Mediante las etapas del proceso conforme a la invención descritas, a través del cual se dispone de un proceso de producción mejorado desde el punto de vista técnico y económico en comparación con los procesos de fases de gas convencionales, para la formación de materiales a base de nanopartículas que contienen hidratos de óxido de titanio, se obtendrán partículas primarias del óxido de titanio hidratado con un tamaño de partícula medio de 3 hasta 15 nm, preferiblemente de 4 a 8 nm.

50 Las partículas primarias son partículas microcristalinas, en forma de bolas con una estructura de anatasa imperfecta. El tamaño de partícula se puede averiguar mediante el cálculo a partir de la superficie BET suponiendo una distribución del tamaño de partícula de las partículas en forma de bolas. La relación entre los tamaños de partícula medios d y la superficie específica S_{BET} (averiguada según BET) se averigua con la ecuación siguiente suponiendo una distribución monomodal y partículas en forma de bolas.

55

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

60

Con S_{BET} en m^2/g , ρ =densidad de la partícula en g/cm^3 , d en μm . Las densidades empleadas son: 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).

Sorprendentemente se ha observado que las partículas de dióxido de titanio empleadas conforme a la invención en combinación con los compuestos de circonio, en particular con compuestos de circonio en partículas finas hidroxidadas, presentan claras ventajas frente al dióxido de titanio convencional, en lo que se refiere a su aptitud para fabricar titanatos de circonio o titanatos de circonato de plomo, como por ejemplo los dióxidos de titanio técnicos comerciales con tamaño medio de partícula de unos 200 nm. Así probablemente debido a la elevada superficie específica, el tamaño de partículas pequeño del óxido de titanio hidratado y la elevada reactividad en la reacción con un compuesto de circonio, en particular con compuestos de circonio hidroxidados en partículas finas, o bien con un compuesto de plomo y un compuesto de circonio hidroxidado en partículas finas se obtienen titanatos de circonio o titanatos de circonato de plomo activos en la sinterización y finamente divididos.

Además el contenido mínimo de cloruro de partículas de óxido de titanio hidratadas conforme a la invención actúa positivamente sobre las propiedades del titanato de circonio o del titanato de plomo y circonio. El contenido mínimo de cloruro y de elementos traza metálicos actúa favorablemente sobre las propiedades de los titanatos de circonio o bien titanatos de circonato de plomo fabricados a base de óxido de titanio hidratado. En particular a temperaturas de reacción bajas para obtener el titanato de circonio o el titanato de circonato de plomo la presencia de halógenos es perjudicial.

Compuestos de circonio y de plomo

Las partículas de dióxido de titanio reaccionan conforme a la invención con uno o varios compuestos de circonio o bien de plomo. Se trata en general de óxidos o sales de plomo o de circonio. Las sales comprenden acetato, carbonato, oxalato, hidróxido, oxiclورو, sulfato oxidado, nitrato, halógenos como los cloruros, así como también compuestos orgánicos como son los alcóxidos y las sales de los ácidos carboxílicos.

Se prefieren en particular los compuestos de circonio y plomo finamente divididos, oxidados o solubles en agua. Como compuestos de circonio se emplean preferiblemente el óxido de circonio (ZrO_2), cloruro de circonio ($ZrOCl_2$) y sulfato de circonio ($ZrOSO_4$). Por compuestos de plomo se prefieren especialmente el óxido de plomo (PbO), nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$), acetato de plomo ($Pb(OAc)_2$) así como otros compuestos de plomo fácilmente descomponibles o bien mezclas de los mismos.

Las temperaturas de descomposición se pueden averiguar, por ejemplo, en aparatos de una termogravimetría combinada (TG) y de termoanálisis diferencial (DTA). Se prefiere en particular el empleo de compuestos de circonio, que se empleen en forma de un producto precipitado con una superficie BET superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente superior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, que se obtengan por neutralización de una solución de sal acuosa de circonio. Preferiblemente el producto de precipitación precipita sobre las partículas de dióxido de titanio.

La determinación de la superficie de BET se realiza análogamente a la de las partículas de dióxido de titanio conforme a DIN ISO 9277 por medio de N_2 a 77K en una muestra del producto precipitado desgasificada y secada a 140°C durante 1 hora.

Dicho producto de precipitación puede contener uno o varios de los compuestos de hidróxido de circonio, oxihidróxido de circonio o bien óxido de circonio.

Hacia el control de la reacción

Las partículas de dióxido de titanio hidratado caracterizadas con anterioridad se emplean conforme a la invención en un procedimiento para fabricar titanatos de circonio o titanatos de circonato de plomo con los compuestos de circonio o de plomo antes mencionados.

Por tanto la invención comprende un método para fabricar titanatos de circonio, donde los compuestos de circonio se hacen reaccionar con partículas de dióxido de titanio con una superficie BET superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, de forma que

- a) Las partículas de dióxido de titanio son trituradas en seco y seguidamente calcinadas o parcialmente calcinadas con óxido o hidróxido de circonio, o bien
- b) Las partículas de dióxido de titanio son suspendidas en agua en una solución que contiene circonio o bien junto con una sal de circonio soluble en agua, luego la suspensión se neutraliza, se seca y seguidamente se calcina.

La invención comprende además un procedimiento para fabricar titanatos de circonio de plomo, donde los compuestos de plomo y circonio reaccionan con partículas de dióxido de titanio con una superficie BET superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, donde

- a) Las partículas de dióxido de titanio con óxido o hidróxido de circonio y un compuesto de plomo son trituradas en seco y seguidamente calcinadas o parcialmente calcinadas, o bien

- b) Las partículas de dióxido de titanio son suspendidas en agua en una solución que contiene circonio o bien junto con una sal de circonio soluble en agua, luego la suspensión se neutraliza, se seca y seguidamente se calcina con un compuesto de plomo.

5 Para la fabricación de titanatos de circonio se pueden triturar las partículas de dióxido de titanio y de óxido de circonio o bien de hidróxido de circonio juntas en seco y seguidamente se calcinarán total o parcialmente. De un modo correspondiente los titanatos de circonato de plomo se pueden triturar en seco mediante la molienda conjunta de partículas de dióxido de titanio, óxido de circonio o hidróxidos de circonio y seguidamente ser calcinados o parcialmente calcinados. De un modo correspondiente los titanatos de circonato de plomo se pueden fabricar mediante la molienda conjunta de partículas de dióxido de titanio, óxido de circonio o hidróxido de circonio y un compuesto de plomo, por ejemplo, óxido de plomo, nitrato de plomo o acetato de plomo. Aquí también se añade una calcinación o calcinación parcial.

10 Alternativamente las partículas de dióxido de titanio pueden hacerse reaccionar con un compuesto de circonio soluble en agua (por ejemplo, cloruro o sulfato de circonio), de forma que las partículas ya estén suspendidas en agua en la solución ya preparada que contenga Zr o bien Zr y Pb o bien junto con la sal de Zr o sal de Zr y Pb. La reacción se realiza por la neutralización de la suspensión, por ejemplo, mediante la adición de amoníaco o hidróxido de sodio, donde el compuesto de circonio precipita en forma de compuestos oxidados y/o hidroxidados. Preferiblemente la neutralización se llevará a cabo hasta un valor de pH de 7 hasta 8.

15 La mezcla obtenida de ese modo se puede separar por filtración y si fuera preciso se lava y seca, de manera que se obtiene un material en polvo que se compone de dióxido de titanio y óxidos y/o hidróxidos de circonio precipitados, compuestos por dióxido de titanio y óxidos precipitados y/o hidróxidos de circonio y de plomo.

20 La mezcla obtenida se puede someter o bien antes del secado a un triturado en húmedo, preferiblemente a un triturado perlado, o bien tras el secado ser sometida a un triturado en seco, de forma que mejoren la actividad de calcinación o de sinterización.

25 Tras la separación y limpieza del producto por filtración y lavado, se seca el producto pobre en cloruro o sulfato. En el secado se incluye una calcinación o calcinación parcial a una temperatura de preferiblemente 650°C como máximo, preferiblemente de 600°C. La calcinación o calcinación parcial se realiza a una temperatura inferior a 400°C. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto de plomo y/o otros compuestos impurificadores, como compuestos de lantano o niobio, tras la calcinación se obtiene el titanato de circonato de plomo impurificado o no impurificado.

30 La fabricación de titanatos de circonato de plomo se puede llevar a cabo en dos etapas, de manera que en una primera etapa se fabriquen los titanatos de circonio del modo descrito y estos luego en una segunda etapa se trituren con un compuesto de plomo en un medio líquido. También en este caso al secado se añade una calcinación a una temperatura de máximo 650°C, preferiblemente de 600°C como máximo.

35 El titanato de circonio o el titanato de circonato de plomo se puede obtener directamente en condiciones hidrotermales mediante la reacción de las partículas de dióxido de titanio con un compuesto de circonio o bien con un compuesto de plomo y circonio.

40 En el método para la fabricación de titanatos de circonato de plomo se puede ajustar la proporción exacta de Zr/Ti mezclando dos eductos homogéneos de titanato de circonio hidratado con un porcentaje distinto de Zr/Ti, de forma que asimismo se añada el compuesto de plomo y los componentes impurificadores de esta mezcla. Pero también se puede ajustar el cociente exacto deseado de Pb/Zr/Ti mezclando dos eductos homogéneos de titanato de circonio hidratado con una proporción distinta de Zr/Ti así como un tercer educto, el cual además de titanato de circonio hidratado contenga el compuesto de plomo, y asimismo se añadan los componentes de impurificación de esta mezcla.

45 La calcinación de partículas de dióxido de titanio con el compuesto de circonio o bien el compuesto de circonio y de plomo se realiza preferiblemente no de forma isotérmica sino a una velocidad de conversión casi constante en titanato de circonio o bien titanato de circonio y plomo (método SCRT, descrito para BaTiO₃ en Gotor y cols., J. Europ. Cer. Soc.23 (2003), 505-513).

Al finalizar la calcinación el titanato de circonio o el titanato de circonio y plomo se tritura mediante molienda perlada.

50 Preferiblemente en la molienda tras la calcinación se emplea un aporte de energía específico de como máximo 80 kWh por tonelada de material sólido, preferiblemente de menos de 30 kWh por tonelada.

El tratamiento posterior tras la calcinación también se puede realizar sin una etapa de molienda intermedia.

Tras la calcinación se lleva a cabo una sinterización a una temperatura de 1050°C como máximo, en particular inferior a 950°C.

5 La calcinación y la sinterización se pueden realizar también en una única etapa en forma de un "sinterizado de reacción".

En el sinterizado se consigue preferiblemente una densidad relativa de al menos el 97%, en particular de al menos un 98,5%.

10 Los titanatos de circonio y plomo o los titanatos de circonio en forma de polvo conforme a la invención son finos, poco aglomerados, reactivos y presentan una distribución muy homogénea de cada uno de los elementos.

15 Las condiciones de compuesto de plomo/ compuesto de circonio/partículas de dióxido de titanio (y si fuera preciso otros elementos impurificadores) se ajustan mediante pesadas exactas. El cociente molar Pb:Zr:Ti se puede adaptar del modo correspondiente a un requisito concreto de aplicación del titanato de circonio y plomo o de titanato de circonio. Si se utilizan las condiciones conforme a la invención se puede ahorrar, debido a las bajas temperaturas de calcinación y a la escasa aglomeración de partículas de PZT obtenidas, la etapa de trituración tras la calcinación parcial o totalmente. Esto representa un ahorro económico notable frente al método convencional.

20 Además es posible hacer reaccionar los materiales de partida en lugar del método convencional (calcinación, trituración, sinterización) en una única etapa del proceso para obtener la cerámica (sinterización de reacción). Este procedimiento se caracteriza por un ahorro en costes notable.

25 La sinterización de titanato de circonato de plomo conforme a la invención produce, en comparación a los polvos convencionales, incluso a bajas temperaturas una aglomeración. Se pueden fabricar cerámicas a partir de estos materiales a temperaturas bajas de sinterización. Alternativamente a ello se pueden fabricar cerámicas con densidades superiores a temperaturas de sinterización mediante un método de compactación mejorado frente al polvo convencional.

30 La estructura de las cerámicas a partir de titanatos de circonato de plomo conforme a la invención es de grano fino. Los tamaños de grano pequeños son una ventaja para fabricar componentes con dimensiones muy pequeñas. Puesto que para un tamaño de grano pequeño un volumen determinado contiene un número superior de granos con distintas orientaciones cristalográficas, disminuirán las inhomogeneidades locales debidas a las propiedades anisótropas de los materiales. Para tamaños de grano pequeños las fuerzas del campo coercitivo son elevadas y las extensiones inducidas por el campo y otras propiedades electromagnéticas escasas. Para aplicaciones en las que los parámetros son de una importancia secundaria, puede conseguirse un crecimiento del grano por medio de las impurezas adecuadas. Mediante la combinación adecuada de impurezas se ajustarán el tamaño de grano y las propiedades electromecánicas a la temperatura de sinterización. Las propiedades eléctricas y electromecánicas pueden incrementarse y las fuerzas del campo coercitivo se reducen. El exceso de impurezas es determinante para los parámetros.

Preparados a base de partículas de óxido de titanio hidratado y compuestos de circonio o bien compuestos de circonio y de plomo

45 La invención comprende también un preparado que contiene partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor a 200 m²/g y un compuesto de circonio, donde la relación molar de circonio y titanio se sitúa entre 0,25 y 4.

50 Además la invención comprende un preparado, que contiene partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor a 200 m²/g así como un compuesto de circonio precipitado además de un compuesto de plomo, donde la relación molar de Pb, Zr y Ti es tal que $[Zr]/[Ti] = 0,25$ hasta 4, preferiblemente 1,0 hasta 1,5 y $[Pb]/([Zr]+[Ti]) = 0,95$ hasta 1,05, preferiblemente 0,95 hasta 1,0.

55 La invención dispone por tanto también de preparados que contienen partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor a 200 m²/g y un compuesto hidroxidado preferiblemente, que se obtiene de un compuesto de circonio soluble en agua o bien de un compuesto de plomo y circonio soluble en agua.

60 Dichos preparados se encuentran preferiblemente en forma seca. Se trata preferiblemente de preparados en forma de polvo.

65 Se prefiere especialmente añadir un compuesto de circonio soluble en agua o bien un compuesto de circonio y plomo soluble en agua o bien una solución acuosa de una sal de circonio o de una sal de circonio y plomo a óxido de titanio hidratado o bien a una suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado y esta suspensión se neutraliza, filtra y la torta de filtro obtenida se lava y seca. De ese modo se obtiene un óxido de titanio hidratado sobre cuya superficie se distribuyen de forma homogénea el compuesto de circonio o el compuesto de circonio y plomo. A

continuación se puede calcinar el óxido de titanio hidratado mezclado en su interior o revestido con el compuesto de circonio o el compuesto de circonio y plomo.

También es posible realizar el secado y la calcinación en una sola etapa del proceso.

Para compuestos de plomo o circonio se trata preferiblemente de compuestos oxidados y/o hidroxidados.

Si el preparado contiene partículas de óxido de titanio hidratado y un compuesto de circonio entonces el cociente titanio/circonio (relación molar) se sitúa preferiblemente entre 0,66 y 1,00 y en particular entre 0,75 y 0,9.

En los preparados, que contienen partículas de óxido de titanio hidratado así como un compuesto de circonio y un compuesto de plomo precipitado, la relación molar de Pb, Zr y Ti es tal que $[Zr]/[Ti] = 0,25$ hasta 4, preferiblemente 1,00 hasta 1,50 y $[Pb]/([Zr]+[Ti]) = 0,95$ hasta 1,05, preferiblemente 0,95 hasta 1,0.

En la fabricación de los preparados conforme a la invención como productos intermedios para el titanato de circonio o el titanato de circonio y plomo se pueden añadir si es preciso compuestos impurificadores.

Como compuestos de este tipo se pueden añadir sales de Nd, Sr, La, Nb, Ca, Na, K, Cu, Ni o Fe o bien los óxidos correspondientes.

El titanato de circonio o el titanato de circonio y plomo

La invención facilita un preparado que contiene partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor a 200 m²/g y un compuesto de circonio, donde la relación molar de circonio y titanio se sitúa entre 0,25 y 4.

Se prefiere un preparado en polvo, donde el compuesto de circonio se ha depositado sobre las partículas de óxido de titanio hidratado preferiblemente como compuesto oxidado y/o hidroxidado, y a continuación se ha secado la mezcla.

Mediante este revestimiento de partículas de TiO₂ con hidróxido de circonio se puede someter al menos parcialmente a temperaturas altas la reacción del plomo con el TiO₂ para dar titanato de plomo.

La superficie BET de este preparado en polvo es preferiblemente superior a 50 m²/g, preferiblemente superior a 100 m²/g, en particular superior a 150 m²/g.

El contenido en cloruro de este preparado en polvo es menor de 100 ppm, preferiblemente menor de 30 ppm.

La invención comprende además titanato de circonio, que se puede fabricar mediante el método conforme a la invención, donde presenta un contenido en cloruro menor de 10 ppm, un contenido en niobio entre 10 y 300 ppm, preferiblemente entre 20 y 50 ppm.

Además la invención comprende titanato de circonio y plomo, que se puede fabricar mediante el método conforme a la invención, donde presenta un contenido en cloruro menor de 10 ppm, un contenido en niobio entre 1 y 300 ppm, preferiblemente entre 10 y 300 ppm.

La invención facilita por tanto los titanatos de circonio y plomo o los titanatos de circonio como etapas previas a los titanatos de circonio y plomo, que se obtiene a partir del titanato de circonio hidratado (ZTH).

El titanato de circonio y plomo conforme a la invención se puede describir mediante la fórmula $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ con $0 < x < 1$, preferiblemente $0,4 < x < 0,8$.

El contenido en cloruro de los titanatos de circonio y titanatos de circonio y plomo es inferior a 10 ppm.

El contenido en niobio de los titanatos de circonio es de 10 a 300 ppm, preferiblemente de 15 a 100 ppm y en particular de 20 a 50 ppm. El contenido en niobio de los titanatos de circonio y plomo es de 1 a 300 ppm, preferiblemente de 10 a 300 ppm y en particular de 5 a 15 ppm.

Preferiblemente los titanatos de circonio y plomo o los titanatos de circonio conforme a la invención contienen menos del 1% de sulfato, en particular menos de 500 ppm y especialmente menos de 200 ppm.

Preferiblemente los titanatos de circonio y plomo o los titanatos de circonio conforme a la invención contienen menos de 200 ppm, en particular menos de 50 ppm de sodio o potasio.

Preferiblemente los titanatos de circonio y plomo o los titanatos de circonio conforme a la invención contienen además menos de 20 ppm de hierro, en particular menos de 5 ppm.

La pureza de la fase del producto conforme a la invención puede determinarse mediante difracción de rayos X del polvo (XRD).

- 5 La sinterización de los materiales fabricados sobre la base del polvo conforme a la invención para dar cerámicas con suficiente grosor se puede realizar a temperaturas relativamente bajas. Partiendo de polvo PZT no molido, calcinado (no impurificado con cociente Zr/Ti de 52,5/47,5) se pueden fabricar a una temperatura de sinterización de 950°C cerámicas con densidades relativas del 95% (sinterizado al aire). Las densidades conseguidas a la temperatura de sinterización indicada se pueden incrementar empleando aditivos adecuados.
- 10 Se prefiere moler especialmente partículas de dióxido de titanio conforme a la invención o solas o con los compuestos de circonio empleados. Se emplea preferiblemente un triturado en húmedo, preferiblemente un triturado perlado. Mediante el cual se obtiene un material todavía más fino, más homogéneo y capaz de reaccionar incluso mejor.
- 15 En esta etapa de molienda también están presentes los compuestos de plomo y/o otros componentes impurificadores.

Componentes microelectrónicos

- 20 Los titanatos de circonio y plomo conforme a la invención se pueden emplear para fabricar un componente microelectrónico, por ejemplo un piezo actuador de múltiples capas. Debido a la divisibilidad de precisión de los titanatos de circonio y plomo obtenidos se pueden fabricar capas especialmente finas y por tanto medidas pequeñas de componentes. En particular su empleo se tiene en cuenta en piezoactuadores cerámicos de múltiples capas, donde debido a la divisibilidad de precisión de los titanatos de circonio y plomo obtenidos se pueden obtener capas delgadas con un grosor de capa preferiblemente inferior a 100 µm, en particular menor de 80-50 µm, especialmente menor de 20µm y si es preciso menor de 10µm. Además la elevada actividad de sinterización o la baja temperatura de sinterización de los titanatos de circonio y plomo conforme a la invención facilita su uso en material para electrodos a buen precio y bajo punto de fusión. Así se pueden fabricar electrodos de una aleación de Ag/Pd con un porcentaje elevado de plata. A temperaturas de sinterización inferiores a 950°C se pueden emplear electrodos de plata pura o electrodos de Cu (Ts=1083°C).

- Dichos componentes se pueden fabricar por ejemplo a partir de titanatos de circonio y plomo o junto con aditivos orgánicos y según métodos distintos (fundición de láminas, método doctor-blade) para lograr láminas finas. Los correspondientes componentes se pueden también comprimir tras la mezcla de un titanato de circonio y plomo con un medio compresor (por ejemplo, aglutinante orgánico) para dar un cuerpo base, que se calcina previamente al proceso de sinterización.
- 35

- También es posible emplear los titanatos de circonio y plomo conforme a la invención en partículas finas en mezcla con titanatos de circonio de plomos convencionales, más gruesos. De este modo se puede modificar la microestructura de la cerámica formada. Así se puede ajustar una estructura que se caracteriza por una mezcla definida de granos pequeños y grandes, lo que de nuevo facilita un perfil específico de características.
- 40

- Por ejemplo, se puede incrementar la actividad de sinterización mediante la adición de material finamente dividido al material convencional, sin que se incremente el tamaño de grano de la cerámica sinterizada a una temperatura de sinterización prevista.
- 45

Ejemplos

- 50 La invención se aclara a continuación con ayuda de los ejemplos siguientes, estando la invención de ningún modo limitada a estos ejemplos.

Ejemplo 1a):

- 55 Óxido de titanio hidratado (8% en peso de componentes volátiles, anatasa, BET: aprox. 300 m²/g, corresponde a un tamaño de cristal de 6 nm; datos analíticos respecto al TiO₂: 700 ppm S, 89 ppm Nb, 12 ppm Fe) se suspende en agua y se mezcla con una solución de cloruro de circonio acuosa. Las cantidades de reactantes se eligen de manera que el cociente molar de Zr a Ti es de 0,525 frente a 0,475.

- 60 Mediante la adición de una solución de amoníaco hasta un pH de 7,8 el circonio disuelto precipita sobre las partículas de óxido de titanio hidratado. La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se seca.

Ejemplo 1b):

- 65 A una suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado, que se obtiene al fabricar dióxido de titanio según el método del sulfato tras la etapa de blanqueo del proceso (anatasa microcristalina, aprox. 7% en peso de % de sulfato

respecto a TiO_2 , BET: aprox. $300 \text{ m}^2/\text{g}$, corresponde a un tamaño de cristalito de 6 nm) se añade solución de cloruro de circonilo. Las proporciones de ingredientes de los reactantes se eligen de manera que el cociente molar de Zr respecto a Ti es de 0,525 respecto a 0,475.

- 5 Mediante la adición de la solución amoniacal hasta un pH de 7,8 el circonio disuelto precipita sobre las partículas de óxido de titanio hidratado. La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se seca.

Ejemplo 1c):

- 10 En una suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado, que se obtiene al fabricar dióxido de titanio según el método del sulfato tras la etapa de blanqueo del proceso (anatasa microcristalina, aprox. 7% en peso de % de sulfato respecto a TiO_2 , BET: aprox. $300 \text{ m}^2/\text{g}$, corresponde a un tamaño de cristalito de 6 nm) se añaden al mismo tiempo solución de cloruro de circonilo y solución de amoníaco, de manera que el circonio disuelto precipita sobre las partículas de óxido de titanio hidratado

- 15 Durante la fase de adición la suspensión se mantiene en un margen de pH de 6-8 y tras la adición de toda la solución de cloruro de circonilo con amoníaco se ajusta a pH 7,8. Las proporciones de ingredientes de los reactantes se eligen de manera que el cociente molar de Zr respecto a Ti es de 0,544 respecto a 0,456.

- 20 La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se seca mediante pulverización. El compuesto hidratado de circonio-titanio (ZTH) obtenido tiene los parámetros siguientes:

- 25 Cloruro < 20 ppm
Niobio 120 ppm
Sulfato 0,69%
Humedad residual 20,1%
Pérdida de calcinación 26,0% (1 h a 1000°C)
BET $396 \text{ m}^2/\text{g}$

- 30 Ejemplo 1d):

Hasta la fabricación de la suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado con circonio precipitado se elige el mismo modo de proceder al del ejemplo 1c.

- 35 La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se lava de nuevo con agua hasta tener una suspensión (aprox. 10% contenido en sólidos). Esta suspensión se tritura en un molino de perlas (LME 4 de la Firma Netzsch) con bolitas de ZrO_2 (0,4-0,7 mm) durante 3 min en cada pasada, en dos pasadas (tiempo total: 6 min; aporte energético aprox. 200 kWh/t de sustancia sólida, aumento de temperatura durante la molienda aprox. 19K). La suspensión molida obtenida se seca por pulverización. El compuesto de circonio-titanio hidratado (ZTH) presenta los parámetros siguientes:

- 45 Cloruro < 20 ppm
Niobio 120 ppm
Sulfato 0,72%
Humedad residual 9,9%
Pérdida de calcinación 18,4%
BET $251 \text{ m}^2/\text{g}$ (1 h a 1000°C)

- 50 Ejemplo 2

- Una mezcla en polvo triturada y secada en un Attritor que consta de PbO (Alfa AESAR, pureza 99,99%), Zr/Ti-hidratado (del ejemplo 1c) y La_2O_3 (elemento impurificador, Fa. Alfa AESAR, pureza 99,9%) que equivale a la composición estequiométrica siguiente $\text{Pb}_{0,97} \text{La}_{0,02} (\text{Zr}_{0,525} \text{Ti}_{0,475})\text{O}_3$ se tamiza y seguidamente se calcina a una temperatura de $T=400^\circ\text{C}$ en un horno de aire durante 2h en un crisol de óxido de aluminio saturado con PbO. Por tanto se tiene en cuenta el porcentaje de humedad en la pesada del polvo de Zr/Ti hidratado.

- 55 En el difractograma de rayos X se determina de forma prioritaria el titanato de circonato de plomo (PZT) tras la calcinación.

- 60 Ejemplo 3:

- El polvo calcinado durante 2 horas a 400°C que se ha obtenido en el ejemplo 2, se tritura de nuevo seguidamente en un molino de bolas planetarias durante 6h. Al triturado o la molienda en isopropanol se añade un secado nuevo y un tamizado. El polvo tamizado se comprime uniaxialmente en cuerpos de base y a continuación se redensifica en una prensa isostática en frío. El sinterizado de los cuerpos base se realiza a una temperatura de 1050°C (o bien de

950°C) y un tiempo de permanencia de 6h en el aire. Las muestras se encuentran en un crisol de óxido de aluminio saturado de PbO, cerrado durante el proceso de sinterización para evitar una pérdida de PbO importante. Las densidades relativas de las muestras sinterizadas se consiguen a una temperatura de sinterización de 950°C hasta del 95%; a una temperatura de 1050 °C se consiguen densidades relativas del 97-98%.

5

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo):

Una mezcla en polvo triturada y secada en un Attritor que consta de PbO (Fa. Alfa AESAR, pureza 99,99%), ZrO₂ (Fa. Tosoh), TiO₂ (TR-HP-2 de la firma Kerr-McGee) y La₂O₃ (elemento impurificador, Fa. Alfa AESAR pureza 99,9%) que corresponde a la composición estequiométrica Pb_{0,97} La_{0,02} (Zr_{0,525} Ti_{0,475})O₃ (compárese con ejemplo 2) se calcina a una temperatura de T=850°C en un horno de aire durante 2horas. Tras la calcinación el polvo se tritura en isopropanol, se seca, se tamiza y se manipula por presión uniaxial e isostática en frío hasta obtener los cuerpos de base. A continuación se lleva a cabo el sinterizado de los cuerpos base a una temperatura entre 950 y 1050°C durante 6 horas en el aire. Las muestras se encuentran en un crisol cerrado de óxido de aluminio (modo de proceder comparable al ejemplo 3). Las densidades relativas de las muestras sinterizadas se encuentran por debajo del 80% a una temperatura de sinterización de 950°C; la densidad relativa aumenta al 97% al aumentar la temperatura de sinterización a1050 °C.

10

15

20

Ejemplo 5:

La fabricación de cuerpos de prueba cerámicos se realiza hasta la calcinación como en el ejemplo 3, pero luego los polvos calcinados a 400°C sin molienda ni tamizado son inmediatamente tratados por presión uniaxial e isostática en frío hasta cuerpos de base y luego son sinterizados.

25

Para una sinterización del cuerpo base a una temperatura de 1050°C y un tiempo de 6 h al aire se obtiene una densidad del 97% de la densidad teórica.

30

En la sinterización de los cuerpos de base a una temperatura de 950°C y durante un tiempo de impregnación térmica de 6 h al aire se obtiene una densidad del 95% de la densidad teórica

Ejemplo 6:

35

Una mezcla en polvo secada y triturada en un Attritor, que consta de PbO, Zr/Ti-hidratado (del ejemplo 1b) y La₂O₃ (elemento impurificador) se manipula por presión uniaxial e isostática en frío hasta obtener los cuerpos de base y a continuación se efectúa el sinterizado. Eso significa que la sinterización y la calcinación se llevan a cabo en una etapa del proceso. Las densidades relativas de las muestras sinterizadas en la reacción corresponden al 92%.

Ejemplo 7:

40

El Ti-Zr hidratado secado obtenido del ejemplo 1d se calcina en un horno de mufla durante 2 horas a 1250°C. Se obtiene un titanato de circonio cristalino.

Ejemplo 8:

45

A una suspensión acuosa de óxido de titanio hidratado (9% en peso de componentes volátiles, anatasa, BET: 271 m²/g, corresponde a un tamaño de cristalito de 6 nm; datos analíticos respecto a TiO₂; 700 ppm S, <20 ppm Cl, 310 ppm Nb, 10 ppm Fe) se añade una solución acuosa de acetato de plomo y a continuación una solución acuosa de sulfato de circonio. Las proporciones de ingredientes de los reactantes se eligen de manera que los titanatos de circonio de plomo fabricados tienen una composición que corresponde a la fórmula Pb_{0,98}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O₃.

50

Mediante la adición de amoníaco hasta un pH de 7,0 precipitan los compuestos disueltos sobre las partículas de óxido de titanio hidratado. La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se seca.

Ejemplo 9:

55

El material obtenido del ejemplo 8 se calcina durante 30 minutos a una temperatura de 500°C. En un difractograma de rayos X se determinan el PbTiO₃ y el PbZrO₃; los reflejos de anatasa existentes antes de la calcinación han desaparecido totalmente.

60

Ejemplo 10:

Oxido de titanio hidratado en polvo (composición como en el ejemplo 8) se mezcla con óxido de circonio y óxido de plomo en finas partículas y se tritura. Las cantidades de reactantes se eligen de manera que los titanatos de circonio de plomo fabricados tengan una composición correspondiente a la fórmula Pb_{0,98}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O₃.

65

La mezcla en polvo obtenida reacciona a temperaturas bajas para dar el titanato de circonato de plomo como una mezcla en polvo fabricada de un modo análogo, en la cual en lugar de óxido de titanio hidratado se ha empleado un componente de dióxido de titanio con un tamaño de partícula de 200 nm.

5 Ejemplo 11 (ejemplo comparativo):

10 A una suspensión acuosa de dióxido de titanio en la modificación del rutilo con un tamaño de partícula de 200 nm y una superficie BET de 6 m²/g se añade una solución acuosa de acetato de plomo y a continuación una solución acuosa de sulfato de circonilo. Las proporciones de ingredientes de los reactantes se eligen de manera que los titanatos de circonato de plomo fabricados tienen una composición que corresponde a la fórmula $Pb_{0,98}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$. Mediante la adición de amoníaco hasta un pH de 7,0 precipitan los compuestos disueltos sobre las partículas de dióxido de titanio. La suspensión se filtra, lava y la torta de filtro obtenida se seca. El material así obtenido se calcina durante 30 minutos a una temperatura de 500°C.

15 El dióxido de titanio ha reaccionado a esta temperatura solo parcialmente; en difractograma de rayos X se detectan claros porcentajes de rutilo junto a otras fases distintas.

20

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la fabricación de titanatos de circonio, donde los compuestos de circonio se hacen reaccionar con partículas de dióxido de titanio con una superficie BET superior a 200 m²/g, donde o bien
- 10 a) El dióxido de titanio se tritura en seco con el óxido de circonio o el hidróxido de circonio y seguidamente se calcina o se calcina parcialmente, o bien
 b) Las partículas de dióxido de titanio se suspenden en una solución que contiene circonio o junto con una sal de circonio soluble en agua, luego se neutraliza la suspensión, se seca y seguidamente se calcina.
- 15 2. Método para la fabricación de titanatos de circonio y plomo, donde los compuestos de circonio y plomo se hacen reaccionar con partículas de dióxido de titanio con una superficie BET superior a 200 m²/g, donde o bien
- a) Las partículas de dióxido de titanio con óxido de circonio o bien hidróxido de circonio y un compuesto de plomo se trituran en seco y a continuación se calcina o calcinan parcialmente, o bien
 b) Las partículas de titanio se suspenden en una solución que contiene circonio o junto con una sal de circonio soluble en agua, luego se neutraliza la suspensión, se seca y seguidamente se calcina
- 20 3. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por que se emplean compuestos de circonio en forma de un producto de precipitación con una superficie BET mayor de 20 m²/g , preferiblemente mayor de 50 m²/g, en especial mayor de 100 m²/g, que se obtiene mediante neutralización de una solución salina acuosa de circonio .
- 25 4. Método conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por que mediante neutralización de una solución salina acuosa de circonio el producto de precipitación obtenido contiene uno o varios compuestos hidróxido de circonio, oxihidróxido de circonio o óxido de circonio.
- 30 5. Método conforme a una de las reivindicaciones 3 ó 4, que se caracteriza por que mediante neutralización de una solución salina acuosa de circonio el producto de precipitación obtenido precipita sobre las partículas de dióxido de titanio.
- 35 6. Método conforme a una de las reivindicaciones 3 ó 4, que se caracteriza por que mediante neutralización de una solución salina acuosa de circonio el producto de precipitación obtenido se mezcla con los otros componentes y esta mezcla asimismo se tritura.
- 40 7. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio contienen menos de 1000 ppm de halogenuro, respecto a TiO₂.
- 45 8. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio se presentan en una estructura cristalina de la anatasa.
9. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio presentan menos de 100 ppm de cloruro respecto a TiO₂.
- 50 10. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la superficie de BET de las partículas de dióxido de titanio es de 200 hasta 380 m²/g.
11. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio contienen menos de 200 ppm, preferiblemente menos de 50 ppm, de sodio y menos de 200 ppm, preferiblemente menos de 50 ppm de potasio respecto a TiO₂.
- 55 12. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio son partículas de óxido de titanio hidratado con un contenido en H₂O de 0,4 hasta un 25% en peso.
13. Método conforme a la reivindicación 12, que se caracteriza por que las partículas de óxido de titanio hidratado presentan un contenido en H₂O de 2 hasta 10% en peso respecto a TiO₂.
- 60 14. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio tienen un contenido en sulfato inferior al 1% en peso respecto a TiO₂.
15. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio contienen 10 hasta 2000 ppm de niobio respecto a TiO₂.

16. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio contienen menos de 10 ppm de hierro respecto a TiO_2 .
- 5 17. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio se obtienen por hidrólisis de sulfato de titanilo y se hacen reaccionar sin secado intermedio con un compuesto de circonio soluble en agua.
- 10 18. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 3 hasta 17, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio en suspensión se hacen reaccionar con un compuesto de circonio soluble en agua, de forma que el compuesto de circonio disuelto se neutraliza y precipita mediante la adición de compuestos alcalinos, de forma que al compuesto de circonio disuelto se añade al mismo tiempo un medio de neutralización de la suspensión.
- 15 19. Método conforme a la reivindicación 18, que se caracteriza por que la mezcla obtenida se separa por filtración y a continuación se lava y se seca, de manera que se obtiene un material en polvo, el cual contiene dióxido de titanio y un compuesto de circonio oxidado y/o hidroxidado precipitado.
- 20 20. Método conforme a una de las reivindicaciones 2 ó 3 hasta 17, que se caracteriza por que las partículas de dióxido de titanio en suspensión se hacen reaccionar con un compuesto de circonio soluble en agua y un compuesto de plomo soluble en agua, de manera que el compuesto de circonio y el compuesto de plomo son neutralizados y precipitan mediante la adición de compuestos alcalinos.
- 25 21. Método conforme a la reivindicación 20, que se caracteriza por que la mezcla obtenida mediante filtración se separa y si fuera preciso se lava y seca seguidamente, de manera que aparece un material en polvo compuesto por dióxido de titanio y óxidos y/o hidróxidos de circonio y de plomo precipitados.
- 30 22. Método conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 21, que se caracteriza por que la mezcla obtenida se somete a una molienda en mojado o húmedo antes del secado, preferiblemente a una molienda perlada o bien tras el secado a una molienda en seco.
- 35 23. Método conforme a una de las reivindicaciones 18 o 20, que se caracteriza por que tras el secado se lleva a cabo una calcinación o una calcinación parcial a una temperatura de $650^{\circ}C$ como máximo, preferiblemente a menos de $500^{\circ}C$, en particular a menos de $400^{\circ}C$.
- 40 24. Método conforme a la reivindicación 23, que se caracteriza por que la calcinación tiene lugar no de forma isotérmica, sino que a una velocidad de conversión aproximadamente constante en titanato de circonio o bien en titanato de plomo y circonio impurificado o no impurificado.
- 45 25. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que tras la calcinación se realiza una sinterización a una temperatura de como máximo $1050^{\circ}C$, preferiblemente inferior a $950^{\circ}C$.
- 50 26. Método conforme a una de las reivindicaciones 23 hasta 25, que se caracteriza por que tras la calcinación en la molienda se emplea un aporte energético específico de 80 kWh como máximo por tonelada de materia sólida, preferiblemente inferior a 30 kWh por tonelada.
- 55 27. Método conforme a una de las reivindicaciones 23 hasta 25, que se caracteriza por que tras la calcinación se realiza el procesamiento subsiguiente sin etapa intermedia de molienda.
- 60 28. Método conforme a una de las reivindicaciones 23 hasta 27, que se caracteriza por que la calcinación y la sinterización se llevan a cabo en una única etapa en forma de un "sinterizado de reacción".
29. Método conforme a la reivindicación 25, que se caracteriza por que en la sinterización se consigue una densidad relativa del al menos el 97%, preferiblemente de al menos el 98,5%.
30. Método conforme a una de las reivindicaciones 2, 3 hasta 17 o bien 20 hasta 29, que se caracteriza por que el cociente exacto deseado de Zr/Ti se ajusta mediante la mezcla de dos eductos homogéneos de hidrato de circonio y titanio con un cociente distinto de Zr/Ti y asimismo se añaden a esta mezcla el compuesto de plomo y los componentes impurificadores.
31. Método conforme a una de las reivindicaciones 2, 3 hasta 17 o bien 20 hasta 29, que se caracteriza por que el cociente exacto deseado de Pb/Zr/Ti se ajusta por la mezcla de dos eductos homogéneos de hidrato de circonio y titanio con un cociente distinto de Zr/Ti así como de un tercer educto, que contiene además del compuesto de plomo un hidrato de circonio y titanio y asimismo se añaden los componentes impurificadores de esta mezcla.

ES 2 687 754 T3

32. Método conforme a una de las reivindicaciones 18 hasta 31, que se caracteriza por que la suspensión o solución contiene uno o varios compuestos impurificadores distintos.
- 5 33. Preparado que contiene partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor de 200 m²/g y un compuesto de circonio, donde la relación molar de circonio y titanio se sitúa entre 0,25 y 4.
34. Preparado conforme a la reivindicación 33, que se caracteriza por que la relación o el cociente molar de titanio y circonio se sitúa entre 0,75 y 0,90.
- 10 35. Preparado conforme a una de las reivindicaciones 33 ó 34, que se caracteriza por que el preparado se encuentra en forma de polvo.
36. Preparado conforme a la reivindicación 35, que se caracteriza por que el compuesto de circonio se ha depositado preferiblemente como compuesto oxídico o bien hidroxídico sobre las partículas de óxido de titanio hidratado y a continuación se ha secado la mezcla.
- 15 37. Preparado conforme a una de las reivindicaciones 34 hasta 36, que se caracteriza por que la superficie BET del preparado corresponde a más de 50 m²/g, preferiblemente más de 100 m²/g, en particular más de 150 m²/g.
- 20 38. Preparado conforme a una de las reivindicaciones 35 hasta 37, que se caracteriza por que el contenido en cloruro es menor de 100 ppm, preferiblemente menor de 30 ppm.
39. Preparado que contiene partículas de óxido de titanio hidratado con una superficie BET mayor de 200 m²/g, así como un compuesto de circonio precipitado así como un compuesto de plomo, donde la relación molar de Pb, Zr, y Ti es de tal forma que $[Zr]/[Ti] = 0,25$ hasta 4, preferiblemente 1,0 hasta 1,5 y $[Pb]/[Zr]+[Ti] = 0,95$ hasta 1,05, preferiblemente 0,95 hasta 1,0.
- 25 40. Preparado conforme a la reivindicación 39, donde el compuesto soluble en agua de plomo y/o circonio se ha depositado sobre las partículas de óxido de titanio hidratado y seguidamente se ha secado la mezcla.
- 30 41. Titanato de circonio que se fabrica mediante un procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 1, 3 hasta 19 o 22 hasta 29, donde el contenido de cloruro es menor de 10 ppm y el contenido de niobio oscila entre 10 y 300 ppm, preferiblemente entre 20 y 50 ppm.
- 35 42. Titanato de circonato de plomo, el cual se fabrica mediante un procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 2, 3 hasta 17 o 20 hasta 31, donde el contenido de cloruro es menor de 10 ppm y el contenido de niobio oscila entre 1 y 300 ppm, preferiblemente entre 10 y 300 ppm.
- 40 43. Uso de un titanato de plomo y circonio conforme a la reivindicación 42 para la fabricación de un componente microelectrónico.
44. Método para la fabricación de un componente microelectrónico, donde se muele un titanato de plomo y circonio conforme a la reivindicación 42 y luego se presiona en un cuerpo verde y seguidamente se sinteriza.
- 45 45. Método para la fabricación de un componente microelectrónico, donde se muele un titanato de plomo y circonio conforme a la reivindicación 42 y luego se transforma en una lámina y seguidamente se sinteriza.
46. Método conforme a una de las reivindicaciones 44 ó 45, que se caracteriza por que la transformación en el cuerpo verde o en la lámina se realiza con ayuda de aditivos orgánicos.
- 50 47. Componente microelectrónico que consta de titanato de plomo y circonio conforme a la reivindicación 42.
48. Componente microelectrónico conforme a la reivindicación 47, donde el titanato de circonato de plomo se presenta en forma de una capa con un grosor menor de 100µm, preferiblemente inferior a 20 µm.
- 55
- 60