

公告

208693

申請日期	81年9月4日
案 號	81107029
類 別	C01B 13/66

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	混合金屬氧化物粉末之製造方法以及彼在獲得企求製造電容器及電阻器之粉末上的用途
	英 文	Process for manufacturing a mixed metal oxide powder and its use to obtain a powder intended for the manufacture of electric capacitors and resistors
二、發明人	姓 名	1. 亨利·華提爾 Wautier H. 2. 佛·雷格蘭 Legrand F. 3. 馬利安·柯文柏 van Cauwenbergh Marianne
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所	1. 比利時布藍科馬特B7090路易斯卡塔拉路19號 Rue Louis Catala, 19, B-7090 Braine-le-Comte, Belgium 2. 比利時魁爾儂B7390瓦西路71號 Rue des Vaches, 71 B-7390 Quaregnon, Belgium 3. 比利時B-1851休畢克·多普街51號 Dorpsstraat, 51, B-1851 Humbeek, Belgium
三、申請人	姓 名 (名稱)	首威公司 SOLVAY
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所 (事務所)	比利時布魯塞爾B1050·普林斯亞伯特路33號 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium
	代表人 姓 名	保羅·安東尼 Anthoine Paul

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種製造混合金屬氧化物粉末的方法及其用途，以製得用於製造電容器及電阻器之粉末。

一種供生存具有四方結構鈦鈦礦型式的細微陶瓷粒子的方法，此方法包括將醇溶液（由鈦醇塩及草酸所組成）與醋酸水溶液（含有其他金屬醋酸塩）混合，且方法為習知的（日本專利未審查申請案JP-A-64/3019，在NIPPON CEMENT Co之名下）。然而，由於使用許多不同的溶劑，此習知的方法的缺點為太複雜，此外，由它生成的粉末具有相當寬廣的晶粒大小，且粉末含有高比例的粒徑超過 $1\mu\text{m}$ 的粒子。此外，草酸的醇溶液及鈦醇塩並不穩定且於沈澱出草酸鈦時快速地變得混濁。

法國專利申請案第FR-A-2617151號（SOLVAY CO.）亦描述一種供製混合型金屬氧化物粉末的方法，此方法中，在金屬氧化物或氫氧化物及含有超過6個碳原子的有機羧酸之存在下金屬醇塩被水解。

藉提供新方法，本發明的目的是改進習知製法的缺點，此新方法使得經濟簡單地製得混合型金屬氧化物（具有正常的晶粒大小）的非凝聚次微米結晶成為可能。

本發明係關於一種製造混合型金屬氧化物粉末的方法此方法中，醇溶液（A）（由草酸及至少一種金屬醇塩所組成）與溶液（B）（由至少一種不同於溶液（A）的金屬的至少一衍生物所組成）混合，然後，醇被蒸發以收集所形成的沈澱物，其被乾燥且焙燒。

依據本發明

五、發明說明(2)

a) 在使用溶液(A)之前,先將草酸的醇溶液(C)加入至金屬醇鹽的醇溶液(D)而製得溶液(A),以及

b) 溶液(B)是一種金屬(不同於溶液(A)之金屬)的至少一氫氧化物或醋酸鹽的醇溶液。

混合型金屬氧化物意指包含有氧化物(含有至少兩種不同的金屬)的粉末。

依據本發明,金屬醇鹽是化學式 $R-O-Me$ 的化合物,式中 Me 示金屬原子,且 R 代表可為飽和或含有一個以上不飽和鍵的線性或支鏈型脂族或脂環族芳香族烴基,其可為未經取代或可具有一個以上烴基取代基(在主鏈中隨意地包含有一個以上雜原子。衍生自飽和的隨意地取代的線性脂族醇的金屬醇鹽較好為(例如)衍生自低級脂族醇(包含有低於5個碳原子)的醇鹽,即相似於金屬醇鹽,式中, R 示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或異丁基。可公平地使用單一金屬醇鹽或數種醇鹽的混合物。

通常,草酸以結晶型式(兩個水分子與其分子連合)被使用。

依據本發明,在使用之前,先製備溶液(A),即將在醇中的草酸溶液(C)與至少一種金屬醇鹽的醇溶液(D)混合。草酸溶液(C)之溶劑及金屬醇鹽溶液(D)的溶劑為隨意地經取代脂族或脂環族醇類或兩種以此種醇類(其以大比例彼此可混合)的混合物。飽和線性脂族醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

類被稱為“低級”，也就是說，在烴鏈中包含有1至6個碳原子的醇類，其為適用的。含有1至4個碳原子（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或異丁基醇類）的醇類為最適用的。在後者之中，甲醇獲得最佳之結果。在溶液（D）中當做溶劑用的醇或醇類的混合物可不同於草酸溶液（C）之醇或醇類混合物，且不同於溶液（B）者。相同的醇或相同的醇混合物亦能用於三種溶液之兩者或二種溶液皆用相同者。

做為所使用金屬的函數，溶液（A）中草酸之濃度必須小心地選用。所經常使用的溶液（A）中含有每公升超過0.1莫耳的草酸，且以超過0.2莫耳為較佳。相似地，所經常使用的溶液（A）含有每公升少於2.5莫耳的草酸，以少於每公升1.2莫耳為較佳。濃度為每公升0.5莫耳草酸時獲得極佳的結果。所使用草酸的總量必須足以確保在反應混合物中存在的所有金屬（在混合型金屬草酸鹽狀態）能確保完全沈澱。實際上，建議調整草酸之數量，以使得所用草酸之數量係大於所有金屬衍生物（存在於溶液（A）中）之總莫耳數的0.8倍，以大於此數目莫耳的0.9倍為較佳，相似地，建議使用草酸之總數量是低於在溶液（A）中所有金屬衍生物之總莫耳數的兩倍以下，以低於此莫耳數的1.6倍為較佳。

依據本發明之方法，溶液（B）是至少一種金屬（此金屬不同於在醇或醇類混合物中的溶液（A）之金屬）的至少一種氫氧化物或醋酸鹽之溶液。在溶液（B）中用做

五、發明說明(4)

為溶劑的醇類係相似於溶液(C)及(D)者。因此，關於溶液(C)及(D)的已在本文中述說的此些醇類的描述亦可適用於溶液(B)。在溶液(B)中，金屬氫氧化物或醋酸塩亦可以其結晶型式被使用且其帶有1個以上的水分子。

在實施本發明之一特殊方法時，(用此方法係因為要簡化裝置而為較佳的方法)，特別是希望能回收溶劑的方法，溶液(C)及(B)的溶劑被選為相同的溶劑。醇類有利地選自低級脂族醇類。甲醇、乙醇或異丙醇為特別適合的，甲醇已產生優良的結果。

將各種金屬的沈澱出混合型草酸塩煅燒之後，以希望在氣體碳酐中的草酸塩陰離子被熱解而自爐出散溢出來，且希望按此方式製得非聚集型次微米粒子型式的混合型金屬氧化物的粉末。混合型草酸塩的沈澱物係有利地在爐中以單一步驟進行乾燥及隨後的煅燒，而溫度逐漸地上升。最高煅燒溫度係取決於所製得氧化物的型式，且必須足以導致草酸塩陰離子的熱解及導致所製得混合氧化物的轉變成為結晶各向同性種類，然而，它必須低於混合氧化物的開始熔合(incipient fusion)的溫度。可是，它通常高於攝氏400度。最高煅燒溫度達600至900℃之程度已獲致極優良的結果。在爐中維持此最高溫度一段時間至能確定草酸塩陰離子完全熱解且確定氧化物結晶出來。適當的期間為至少30分鐘，且以至少60分鐘為較佳。期間120分鐘能獲至極優良的結果。

五、發明說明(5)

依據本發明，在煅燒期間爐中的氣氛不需要含有特殊之試劑，它能有利地簡單地由周圍空氣所組成。

依據本發明的較佳變通方法係選用溶液(d)之金屬為元素週期表第IV B族的金屬。元素週期表之意義係描述在“Condensed Chemical Dictionary” 10th edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981, pages 788 and 789。

依據本發明之此變通方法，溶液(D)可隨意地含有溶液(D)之金屬的至少一種可溶性塩，其其總莫耳數量是少於第IV b族金屬衍生物的總莫耳數量之70%。較佳地，此種塩類選自短鏈脂族羧酸的塩類，諸如甲酸塩、醋酸塩、丙酸塩、葡糖酸塩及檸檬酸塩、醋酸塩已產生優良的結果。然而，在某種兩性金屬(諸如矽的情況下，較好使用一種酯，此酯係源自此種金屬的酸與低級脂族醇(例如，四鄰矽酸乙酯或甲酯)之反應。

依據本發明之另一較佳的變通方法，在醇溶液中，金屬醇塩在溶液(D)中的溶解度改良了，此改良方法係以一定數量的醋酸塩陰離子加入至溶液中，以使得在溶液(D)中它們的濃度是高於每原子克數的金屬0.1離子克，以高於每原子克的金屬0.2離子克。此種醋酸根陰離子的數量有利地選擇為低於每金屬原子克數1.5離子克，且以低於每金屬原子1.3離子克為較佳。此種醋酸根陰離子可以醋酸或金屬醋酸塩之型式公平地使用。

在溶液(B)及(D)中金屬衍生物的濃度不是很重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫A)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

要。相對於存在的整套金屬衍生物的每一種金屬衍生物的相對濃度必須要調整為在醇(被選用為溶劑)中各種金屬衍生物溶解度之函數,且亦為混合氧化物(所欲求生產的)的理想調製物的函數。藉例行的實驗室實驗能輕易地發現各種金屬衍生物的最佳濃度。一般而言,金屬衍生物的總用量是大於每公升0.1原子克的金屬,以大於每公升0.2原子克為較佳。相似地,通常在溶液(B)中總金屬衍生物含量不超過每公升1.5金屬原子克,且以每公升1.2原子克為較佳。

依據本發明的另一變通的方法(亦為較佳的),溶液(B)之金屬氫氧化物或醋酸塩係選自元素週期表第II a族金屬的氫氧化物或醋酸塩。

與依據本發明方法一致,溶液(B)亦可含有至少一種金屬(屬於第IV a、V a、II b、III b及VII b族之至少一種金屬)的氫氧化物或醋酸塩。

本發明的方法係特別適於製造混合型金屬氧化物粉末,其中,第IV b族金屬係選自鈦且/或鋯,相似地,此方法極適合用於製造混合型金屬氧化物粉末,其中,第II a族金屬選自、鋁、鈣、鎂及它們的混合物。此方法亦極適合用於製造混合型金屬氧化物粉末,其中,第IV a、V a、II b、III b及VII b族金屬係選自鉛、矽、銻、鉍、鋅、鎘、鉍、銻、錳及它們的混合物。在製備鈦酸鋁粉末及製備混合型金屬氧化物(含有鋁連同一種以上選自鉛、矽、銻及錳之金屬)時獨得最佳之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

本發明的方法的優點在於以細微粉末且缺少聚集體之型式生成混合型金屬氧化物結晶，其平均粒徑是小於1微米。然而，依本方法所製得的粒子通常的平均直徑是大於 $0.05\mu m$ 。

總之，本發明之另一目的是使用該方法以製備一種缺少聚集體的次微米粉末狀組合物，其係用於製備電容器及電阻器，值得注意的電阻器是屬於正型溫度係數族（PTC電阻器）。此種組合物已描述於專利申請BE-9001056（SOLVAY & CO.）。

下列實例係用於說明本發明而決非限定本發明之範圍，實例1R結予的目的是供比較之用。實例2及3已依據本發明實施。

實例1R：（不符合本發明）製備鈦酸鋇粉末

33.3毫升的 $0.502M$ 的在甲醇中單水合型氫氧化鋇溶液，先過濾以移除用周圍空氣的 CO_2 所形成的少量不溶性 $BaCO_3$ ，再引入燒杯中。

然後在劇烈攪拌下將5毫升的純異丙醇鈦緩慢地加入。觀察形成白色沈澱物，其逐漸地再溶解且完全因攪拌而溶解。

最後，加入25毫升草酸於甲醇中的 $1M$ 溶液。觀察到形成膠凝。在真空乾燥之後，在 $850^\circ C$ 下煅燒2小時，所製得的粉末極聚集一起。

五、發明說明(8)

實例 2：(如本發明)製備鈦酸鋇粉末

下列連續地引入至燒杯中：

27 毫升草酸於甲醇中的 1 M 溶液，

及 36 毫升異丙醇鈦在甲醇中的 0.5 M 溶液，含有每莫耳的鈦 0.5 莫耳的醋酸。

藉用磁棒劇烈地攪拌混合物，然後，加入單水合型氫化鋇於甲醇中的 0.72 M 溶液，其使得混合型草酸鋇及草酸鈦快速沈澱。

經攪拌 30 分鐘後，將沈澱物濃縮，且於真空下乾燥，然後，於爐中煅燒，其逐漸地自周圍溫度上升至 850℃，且溫度上升梯度為 100℃/小時。溫度維持在 850℃ 2 小時，然後，所製得的混合型 BaTiO₃ 氧化物粉末讓其冷卻。

檢視粉末以藉用腐蝕法使用過量的塩酸稀釋水溶液（約 0.1 N）測定游離 BaO 含量，且用氫氧化鈉水溶液滴定。在所製得粉末中測得游離 BaO 的含量低於 2%，而因此証實結晶 BaTiO₃（其不與塩酸反應）之存在。

所製得粉末的平均直徑在 MALVERN Mastersizer 測粒計測量為 0.752 且缺少聚集物。

實例 3：(如本發明)

五、發明說明(9)

製備 P T C 電阻器之粉末

下列連續地引入燒杯：

16.02 毫升的 0.021 M 的單水合型醋酸鈣在甲醇中的溶液，

53.14 毫升 0.081 M 的三水合型醋酸鉛在甲醇中的溶液，

2.01 毫升 0.020 M 的單水合型醋酸銻在甲醇中的溶液，

0.81 毫升的 0.010 M 單水合型醋酸錳在甲醇中的溶液，

0.67 毫升的 0.100 M 四鄰矽酸乙酯在甲醇中的溶液，及 4 毫升的純異丙醇鈦。

用磁棒劇烈攪拌下將下列隨後加入，

40 毫升的 0.500 M 二水合型草酸於甲醇中的新製得的溶液，然後，17.3 毫升的 0.50 μ m 單水合型氫氧化鋇在甲醇中的溶液。

在形成沈澱物時，攪拌持續 30 分鐘，然後，濃縮沈澱物，真空加熱法加以乾燥。

在沈澱物乾燥之後，後者在乾燥空氣爐中煅燒至 750℃，且維持 2 小時，溫度上升梯度為 100℃/小時。

在冷卻至室溫之後，收集到非聚集的混合型金屬氧化

208688

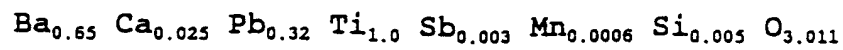
A6

B6

五、發明說明(10)

物粉末，粉末在MALVERN Mastersizer 測粒計測量平均直徑為 $0.7\mu\text{m}$ ，且游離BaO的含量少於2%。

所製得的組合物適於製造PTC電阻器且等於下列化學：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

混合金屬氧化物粉末之製造方法以
及彼在獲得企求製造電容器及電阻
器之粉末上的用途

一種混合型金屬氧化物粉末的方法，其中，新製成的醇溶液(A)(由草酸及至少一種金屬醇鹽組成)與溶液(B)(由至少一種其他金屬的至少一種衍生物組成)混合，然後，醇被蒸發，以收集所形成的沈澱物，此沈澱物被乾燥後，接著，在燒爐中焙燒。

本方法之用途定製得一次微米粉末狀組成物，其用於製造電容器及具有正型溫度係數的電阻器(PTC電阻)

。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

Process for manufacturing a mixed metal oxide powder
and its use to obtain a powder intended for the
manufacture of electric capacitors and resistors

Process for manufacturing a mixed metal oxide powder, in which a freshly prepared alcoholic solution (A) of oxalic acid and of at least one metal alcoholate is mixed with a solution (B) of at least one derivative of at least one other metal, then the alcohol is evaporated to collect the precipitate formed which is dried and calcined in an oven.

Use of the process to obtain a submicronic pulverulent composition intended for the manufacture of electric capacitors and resistors having a positive temperature coefficient (PTC resistors).

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

比利時

1991.9.9

09100836

修正
補正

82.5.26

208696

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍
附件一(A)：

第 81107029 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 82 年 5 月修正

1. 一種製備混合型金屬氧化物粉末的方法，其中，將由草酸及至少一種金屬醇鹽所組成的醇溶液 (A) 與由至少一種金屬 (不同於溶液 (A) 者) 之至少一種衍生物的溶液 (B) 混合，然後，將醇蒸發，以收集所形成的沈澱物，並將其乾燥及焙燒，此方法的特徵在於：

- a) 溶液 (A) 係在正要使用前製備，製法為將草酸的醇溶液 (C) 加入至第 IV b 族金屬醇鹽的醇溶液 (D)，以及
- b) 溶液 (B) 是一種醇溶液，其含有至少一種元素週期表第 II a 族之金屬的氫氧化物或醋酸鹽以及非必要之至少一種第 IV a、V a、II b、III b 及 VII b 族金屬的至少一種氫氧化物或醋酸鹽。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於被選做為溶液 (B) 之溶劑的醇是等於溶液 (C) 之溶劑的低級脂族醇。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於用做為溶液 (C) 及 (B) 之溶劑的醇係選自甲醇、乙醇及異丙醇。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於用於製備溶液 (A) 的溶液 (D) 含有溶液 (B) 之金屬的至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

少一種可溶性塩類，其總莫耳數少於IV b族金屬衍生物之總莫耳數的70%。

5．如申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於用於製備溶液(A)的溶液(D)含有濃度為每一金屬原子克0.2至1.5離子克的醋酸根離子。

6．如申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於金屬於第IV b族的金屬是鈦及／或鉛。

7．如申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於第II a族的金屬係選自鋇、鋇、鈣及鎂及它們之混合物。

8．如申請專利範圍第4項的方法，其特徵在於可溶性金屬塩係選自鉛、矽、銻及錳及它們混合物的塩類。

9．如申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於溶液(A)含有每公升0.1至2.5莫耳的草酸，且溶液(b)含有每公升0.1至1.5原子克之金屬。

10．如申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於用於將沈積物煅燒的爐係填滿不包含空氣的氣體氣氛。

11．如申請專利範圍第1項的方法，其係用於製造次微米粉末組合物，該粉末組合物係供製造電容器及具有正型溫度係數之電阻器(PTC電阻)。