
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001098**

Nederland

⑱ NL

- ⑤4 **Vezelachtige titaanzuurmetaalzouten en werkwijze voor de bereiding ervan.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01G23/00// C04B35/46, H01G4/12, H01L41/18, H01L45/00.
- ⑦1 Aanvrager: Kyushu Refractories Co., Ltd. te Bizenshi, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8001098.
- ②2 Ingediend 22 februari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 26 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 21563/79 .
- ②3 - -
- ⑥1 - -
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 28 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O.28.698

Vezelachtige titaanzuurmetaalzouten en werkwijze voor de bereiding ervan.

Vezelachtige titaanzuurmetaalzouten met een verhouding lengte tot diameter van ten minste 10 en werkwijzen voor de bereiding ervan worden beschreven.

Tweewaardige metaalzouten van titaanzuur zijn bekend. Echter
5 is niet bekend, dat deze bekende zouten bestaan als vezelachtige
verbindingen, maar slechts als poeders of gegranuleerde zouten.
Tot de bekende verpoederde of gegranuleerde zouten behoren barium-
titanaat, loodtitanaat, calciumtitanaat en strontiumtitanaat.
Deze verbindingen zijn geschikt als dielektricum in condensatoren,
10 in ultrasone vibratoren in de vorm van keramische piezo-elementen,
in keramische filters en in automatische ontstekingsinrichtingen.
Bovendien zijn onlangs verschillende toepassingsvormen voor deze
verbindingen ontwikkeld in keramische halfgeleiders. Vanwege hun
toepassingen is er een commerciële massaproductie van deze verbin-
15 dingen voor hun opname als onzuivere keramische materialen.

De werkwijze volgens de stand der techniek ter bereiding van
deze verbindingen omvat twee calcineringsstrappen, waarvan er één is
bij temperaturen boven 1300°C . Na calcineren is fijnmaken, opnieuw
mengen en granuleren noodzakelijk voorafgaande aan de vorming van
20 deze materialen tot de uiteindelijke keramische produkten. Omdat
deze materialen gevormd worden als poeders of granules is het eind-
produkt verkregen na een calcineringsstrap vatbaar voor barsten.
Bovendien is het, omdat deze produkten gevormd worden als poeders
of granules, noodzakelijk bindmiddelen of andere speciale middelen
25 te gebruiken om de vormen van het verse produkt te handhaven vooraf-
gaande aan de verhitting ervan.

Titaandioxideverbindingen zijn bekend vanwege hun slechts sin-
terend vermogen. Dit slechte sinterende vermogen wordt toegeschreven
aan de bekende tweewaardige metaalzouten van titaanzuur, wanneer
30 het titaanzuur bereid wordt uit de dioxideverbindingen volgens de
bekende methoden. Vormmoeilijkheden worden eveneens ontmoet.
Keramische produkten bereid onder toepassing van deze bekende ver-
bindingen zijn vatbaar voor kristalvorming binnen het produkt, die
wordt uitgedrukt als een willekeurige multikristal aggregatie.
35 De willekeurigheid van het kristal vermindert of vernietigt aldus
eventuele anisotrope kenmerken binnen het eindprodukt.

Met het oog op de voorafgaande bespreking is het een ruim

800 10 98

oogmerk van de onderhavige uitvinding tweewaardige metaalzouten van titaanzuur te bereiden, die vezelachtig zijn en een verhouding lengte tot diameter van ten minste 10 bezitten. Het is een verder oogmerk van de onderhavige uitvinding barium-, strontium-, calcium-,
 5 magnesium-, kobalt-, lood-, zink-, beryllium- en cadmium-zouten van titaanzuur te bereiden, die de hiervoor vermelde vezelachtige aard en de hiervoor vermelde verhouding van lengte tot diameter hebben. Het is een verder oogmerk van de onderhavige uitvinding vezelachtige tweewaardige metaalzouten van titaanzuur te bereiden,
 10 die kunnen worden opgesteld om in het bezit te zijn van een ge-fixeerde kristalrichting, waardoor het dus mogelijk wordt, anisotrope kenmerken te bereiken, die dichtbij die van enkelvoudige kristallen liggen. Het is een verder oogmerk tweewaardige metaalzouten van titaanzuur te bereiden, die vanwege hun vezelachtige vorm
 15 met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 een verbeterde sinterbaarheid bezitten en in staat zijn gesinterd te worden bij temperaturen boven 1000°C .

Deze en andere oogmerken, zoals duidelijk zullen worden in de rest van de beschrijving, worden bereikt door vezelachtige verbin-
 20 dingen te bereiden met een verhouding van lengte tot diameter van ten minste 10 met de formule $\text{MO} \cdot \text{TiO}_2$, waarin M een tweewaardig metaal is. M kan gekozen worden uit de groep bestaande uit barium, strontium, calcium, magnesium, kobalt, lood, zink, beryllium en cadmium. Bij voorkeur is M barium.

25 De hiervoor vermelde verbindingen worden bereid volgens een werkwijze, die de reactie inhoudt van een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit vezelachtig kaliumtitanaathydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, waarin x 2 tot 13 is en y nul tot 6 is en x en y
 30 niet beperkt zijn tot gehele getallen en vezelachtig titaandioxide-hydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule $\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, waarin z kleiner is dan 5 en z niet beperkt is tot gehele getallen met een water bevattende oplossing van een tweewaardig metaalion in een gesloten reservoir onder
 35 hydrothermische omstandigheden gedurende ten minste 30 minuten. Voorts worden zij bereid volgens een andere werkwijze, die de reactie inhoudt van een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit vezelachtig kaliumtitanaathydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, waarin
 40 x 2 tot 13 is en y nul tot 6 is en x en y niet beperkt zijn tot

gehele getallen en vezelachtig titaniumdioxidehydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule $\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, waarin z kleiner is dan 5 en z niet beperkt is tot gehele getallen met een water bevattende oplossing, die een tweewaardig metaalion
 5 bevat, bij omgevende atmosferische druk bij een temperatuur van ongeveer omgevingstemperatuur tot het kookpunt van de water bevattende oplossing gedurende ten minste 30 minuten en het verzamelen van het vezelachtige tussenprodukt en verhitting van het tussenprodukt bij een temperatuur van ongeveer 400°C tot een temperatuur
 10 beneden de smelttemperatuur van het tussenprodukt en het verzamelen van de vezelachtige verbinding.

Korte beschrijving van de tekening.

De tekening toont het röntgenstraal diffractiepatroon (Cu K α -straal) van poeders van bariumtitanaatvezels bereid volgens
 15 de uitvinding.

In het Amerikaanse octrooischrift 4.179.496 worden bepaalde kaliumtitanaathydraatvezels beschreven. Deze kaliumtitanaathydraatvezels werden bereid door behandeling van kaliumtitanaatanhydridevezels door calcineren. De anhydridevezels worden beschreven in
 20 de Japanse octrooiaanvragen 53-32406, 53-26298 en 53-28100. Naast het hiervoor vermelde Amerikaanse octrooischrift beschrijven de Japanse octrooiaanvragen 53-139826 en 53-137462 de werkwijze voor het behandelen van de anhydridevezels met water of zuren voor het verkrijgen van de vermelde kaliumtitanaathydraatvezels. Verdere
 25 reactie van de hydraatvezels tot vezelachtige verbindingen van het anatase of rutiel type door hydrothermische behandeling wordt beschreven in de Japanse octrooiaanvragen 53-28099, 53-41518 en 53-52737.

Als uitgangsprодукten voor de verbindingen van de uitvinding
 30 bereid volgens de werkwijzen van de onderhavige uitvinding worden bij voorkeur vezels toegepast van kaliumtitanaathydraat met de formule $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ waarin x een waarde heeft van 2 tot 13, y een waarde heeft van nul tot 6 en zowel x als y niet noodzakelijk gehele getallen behoeven te zijn en de vezels een lengte tot dia-
 35 meter verhouding van ten minste 10 bezitten of vezels van titaandioxidehydraat met de formule $\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, waarin z 5 of minder is, evenwel niet noodzakelijk een geheel getal en de vezels een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 bezitten. Het vezelachtige titaandioxidehydraat wordt verkregen door zure behandeling van het
 40 vezelachtige kaliumtitanaathydraat.

De hiervoor vermelde uitgangsprодукten worden omgezet tot de tweewaardige metaalzouten van titaanzuur volgens de uitvinding door hydrothermische behandeling bij verhoogde drukken in een autoclaaf of dergelijke bij aanwezigheid van een water bevattende oplossing van een tweewaardig metaalion of koken onder terugvloei-
 5 koeling in een water bevattende oplossing, die tweewaardige metaalionen bevat, gevolgd door calcinering. Bij het eerstvermelde proces worden de titaanzuurmetaalzouten van de uitvinding direct bereid uit de druk-reactie.

10 Als uitgangsprодукt voor het tweewaardige metaalion, verdienen tweewaardige metaalionzouten, die in water oplosbaar zijn bij omgevingstemperatuur, de voorkeur. Echter kunnen andere onoplosbare zouten (bij omgevingstemperatuur) gebruikt worden. Voor het vergemakkelijken van het gebruik van deze andere zouten wordt de oplos-
 15 baarheid vergroot door de toevoeging van complex zout vormende middelen of geleringsmiddelen zoals kaliumhydroxide, kaliumcyanide of ethyleendiaminetetraacetaat (EDTA).

Voor de onder druk uitgevoerde werkwijze voor de bereiding van de verbindingen volgens de uitvinding wordt de reactie uitge-
 20 voerd onder verhoogde druk in een gesloten reservoir onder hydrothermische omstandigheden bij een temperatuur van ongeveer omgevingstemperatuur tot ongeveer 600°C. Bij voorkeur dient de temperatuur ongeveer 100 tot 500°C te zijn. De reactie wordt uitgevoerd gedurende ten minste 30 minuten en de titaanzuurmetaalzouten van de
 25 uitvinding worden direct verkregen uit deze onder druk uitgevoerde reactie.

De andere bereiding van de tweewaardige metaalzouten van de uitvinding wordt uitgevoerd bij atmosferische druk in een water bevattende oplossing vanaf omgevingstemperatuur tot het kookpunt van de water bevattende oplossing. De reactie wordt uitgevoerd
 30 gedurende een tijdsperiode die groter is dan 30 minuten en vervolgens wordt het tussenprодукt of voorprодукt van de vezelachtige titaanzuurmetaalzouten door filtratie verzameld en daarna onderworpen aan een thermische behandeling bij een temperatuur vanaf
 35 ongeveer 400°C tot een temperatuur beneden de smelttemperatuur van de reactiemediā. Bij voorkeur zal deze temperatuur van ongeveer 500°C tot ongeveer 1100°C bedragen.

De titaanzuurmetaalzouten bereid volgens elk van de hiervoor vermelde werkwijzen zijn in de vorm van lange vezels of "whiskers"
 40 met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10. Gewoonlijk

800 10 98

is deze verhouding van lengte tot diameter in de orde grootte van 40 tot 50. Grotere verhoudingen van ten minste 500 worden eveneens verkregen. Na elk van de hiervoor vermelde processen worden de titaanzuurmetaalzouten in hun vezelachtige vorm gehandhaafd.

- 5 Vanwege deze vezelachtige vorm met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 is de sinterbaarheid van de titaanzuurmetaalzouten voor toepassing bij de vervaardiging van keramiek aanzienlijk verbeterd. Voorts maakt de vezelachtige vorm van de titaanzuurmetaalzouten de bereiding mogelijk van een keramisch produkt eruit
 10 bij een relatief lage sinteringstemperatuur van ongeveer 1000°C . De vezelachtige aard van de verbindingen van de onderhavige uitvinding verbetert het daaruit bereide keramiek door verlaging van de gevoeligheid van dit keramiek voor scheuren en verbetert alsmede allerlei vormingstechnieken voor de vervaardiging van het verse
 15 keramiek.

De vezelachtige aard van de verbindingen van de onderhavige uitvinding is geschikt, omdat de vezels ontvankelijk zijn om te worden verward tezamen met het hechten ervan en andere middelen in een massa tijdens het vormen. Deze verwarring of hechting van de
 20 vezels maakt het mogelijk af te zien van bindmiddelen tijdens het vormen.

Omdat de produkten van de onderhavige uitvinding vezelachtig zijn, kunnen de vezels worden opgesteld tot een gefixeerde kristalrichting.

- 25 De volgende representatieve voorbeelden lichten de bereiding van representatieve voorbeelden van de verbindingen van de onderhavige uitvinding toe, zoals bereid volgens elk van de werkwijzen van de uitvinding.

Voorbeeld I

- 30 Aan een mengsel van 2,0 kg verpoederd titaandioxide en 1,1 kg verpoederd watervrij kaliumcarbonaat werden 800 ml water toegevoegd. Het mengsel werd goed gekneet, 48 uren bij 80°C gedroogd en 24 uren bij 1000°C gecalcineerd. Na het koelen werd het produkt toegevoegd aan 4 liter water en geroerd voor het verkrijgen van een suspensie
 35 van vezelachtige aard. De vezels werden door filtratie verzameld, gewassen en bij 60°C gedroogd, waarbij 1,8 kg vezelachtig kaliumtitanaathydraat verkregen werd met de formule $2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ met een lengte tot diameter verhouding van de vezels, die ten minste
 10 bedraagt.

Voorbeeld II

In een Moley autoclaaf van 23 ml werden 2,0 g vezelachtig kaliumtitanaathydraat verkregen zoals beschreven in voorbeeld I, 4,4 g bariumhydroxide en 12,0 ml water gebracht. Het mengsel werd
 5 20 uren op 500°C gehouden. Na voltooiing van de reactie werd de autoclaaf snel gekoeld en het produkt gefiltreerd, met water gewassen en 24 uren bij 80°C gedroogd. De reactie gaf 3,0 g produkt, dat volgens röntgenstraaldiffractie alleen bestond uit bariumtitanaat. Het produkt werd microscopisch waargenomen en openbaarde,
 10 dat het volledig de vezelachtige vorm van de uitgangskaliumtitanaathydraatvezels behield. Het röntgenstraal diffractiepatroon van poeders van dit bariumtitanaat vezelachtige produkt is aangegeven in de tekening.

Voorbeeld III

15 Volgens dezelfde methode zoals in voorbeeld II beschreven, werden 2,0 g vezelachtig kaliumtitanaathydraat omgezet met 2,2 g bariumhydroxide en 13,0 ml water bij 150°C gedurende 5 uren in een autoclaaf. Het aanwezige vezelachtige produkt bestond in hoofdzaak uit bariumtitanaat, dat volledig de vezelachtige vorm behield van
 20 de uitgangskaliumtitanaathydraatvezels.

Voorbeeld IV

2,0 g vezelachtig kaliumtitanaathydraat verkregen zoals beschreven in voorbeeld I, werden onder terugvloei-koeling gedurende 3 uren gekookt met 63,1 g bariumhydroxide en 170 ml water. Na filtratie werd het tussenprodukt 1 uur bij 1000°C gecalcineerd, met
 25 0,1 mol/l salpeterzuur gewassen en opnieuw nog 1 uur bij 1000°C gecalcineerd. De calcinerings gaf 2,2 g produkt, dat bestond uit vezelachtig bariumtitanaat, dat volledig de vezelachtige vorm behield van de uitgangskaliumtitanaathydraatvezels gemengd met een
 30 kleine hoeveelheid vezelachtig titaandioxide.

Voorbeeld V

Vezelachtig kaliumtitanaathydraat werd behandeld met zoutzuur voor het verkrijgen van titaandioxidehydraatvezels, die volledig de vezelachtige vorm behielden. 2,0 g van deze titaandioxidehydraat-
 35 vezels werden volgens dezelfde methode als in voorbeeld IV onder terugvloei-koeling gekookt. De bovenstaande laag werd verwijderd en gelijke hoeveelheden bariumhydroxide en water werden opnieuw aan het residu toegevoegd en de reactie werd opnieuw onder terugvloei-koeling gekookt. Deze behandeling werd vier maal herhaald. Het ver-
 40 kregen produkt werd gecalcineerd en behandeld met een zuur zoals in

voorbeeld IV, waarbij 3,4 g bariumtitanaatvezels verkregen werden, die volledig de vezelachtige vorm van de uitgangstitaandioxidehydraatvezels behielden.

Voorbeeld VI

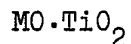
- 5 Volgens dezelfde methode als in voorbeeld II werden 2,0 g vezelachtig kaliumtitanaathydraat omgezet met 3,7 g strontiumhydroxide en 12 ml water bij 500°C gedurende 2,0 uren in een autoclaaf, waarbij 3 g vezelachtig produkt verkregen werden, die in hoofdzaak bestonden uit strontiumtitanaat, dat volledig de vezel-
- 10 achtige vorm behield van de uitgangskaliumtitanaathydraatvezels gemengd met kaliumhexatitanaat.

Voorbeeld VII

- Volgens dezelfde methode als in voorbeeld VI, evenwel onder vervanging van strontiumhydroxide door 1,0 g calciumhydroxide,
- 15 werd een vezelachtig produkt verkregen, dat in hoofdzaak uit calciumhydroxide bestond, dat volledig de vezelachtige vorm behield van de uitgangskaliumtitanaathydraatvezels.

C O N C L U S I E S

1. Vezelachtige verbindingen met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule

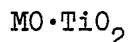


5 waarin M een tweewaardig metaal voorstelt.

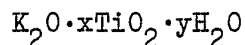
2. Verbinding volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat M gekozen is uit de groep bestaande uit barium, strontium, calcium, magnesium, kobalt, lood, zink, beryllium en cadmium.

10 3. Verbinding volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat M barium is.

4. Werkwijze ter bereiding van vezelachtige verbindingen, met het kenmerk, dat men vezelachtige verbindingen met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de
15 formule



waarin M een tweewaardig metaal is, bereidt, doordat men een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit vezelachtig kaliumtitanaathydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten
20 minste 10 met de formule



waarin x 2 tot 13 is, y nul tot 6 is en x en y niet beperkt zijn tot gehele getallen en vezelachtig titaandioxidehydraat met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule



waarin z kleiner is dan 5 en z niet beperkt is tot gehele getallen, omzet met een water bevattende oplossing van een tweewaardig metaalion in een gesloten reservoir onder hydrothermische omstandigheden gedurende ten minste 30 minuten.

30 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de hydrothermische omstandigheden worden uitgevoerd bij een temperatuur van omgevingstemperatuur tot 600°C.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat men een temperatuur van ongeveer 100°C tot ongeveer
35 550°C toepast.

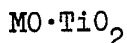
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat men als tweewaardig metaalion barium, strontium, calcium, magnesium, kobalt, lood, zink, beryllium en/of cadmium toepast.

40 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het ken-

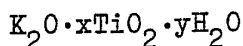
m e r k, dat men als tweewaardig metaalion barium toepast.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men een verbinding toepast waarin x gelijk is aan 11
en y gelijk is aan 3.

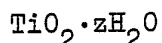
5 10. Werkwijze ter bereiding van vezelachtige verbindingen,
m e t h e t k e n m e r k, dat men vezelachtige verbindingen
met een lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de
formule



10 waarin M een tweewaardig metaal voorstelt bereidt, doordat men
een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit vezelachtig
kaliumtitaanaathydraat met een lengte tot diameter verhouding van
ten minste 10 met de formule



15 waarin x 2 tot 13 is, y nul tot 6 is en x en y niet beperkt zijn
tot gehele getallen en vezelachtig titaandioxidehydraat met een
lengte tot diameter verhouding van ten minste 10 met de formule



20 waarin z kleiner is dan 5 en z niet beperkt is tot gehele getallen,
omzet met een water bevattende oplossing, die een tweewaardig
metaalion bevat bij atmosferische druk van de omgeving bij een tem-
peratuur vanaf ongeveer omgevingstemperatuur tot het kookpunt van
de water bevattende oplossing gedurende ten minste 30 minuten en
het vezelachtige tussenprodukt verzamelt en het tussenprodukt ver-
25 hit bij een temperatuur van ongeveer 400°C tot een temperatuur
beneden de smelttemperatuur van het tussenprodukt en de vezelachtige
verbinding verzamelt.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men het tussenprodukt verhit bij een temperatuur van
30 ongeveer 500°C tot 1100°C.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men het tussenprodukt verhit gedurende ten minste 1 uur.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men de verhitte van het tussenprodukt onderbreekt en
35 het tussenprodukt wast met een water bevattend zuur en de verhittings-
trap voortzet.

=====

8601008

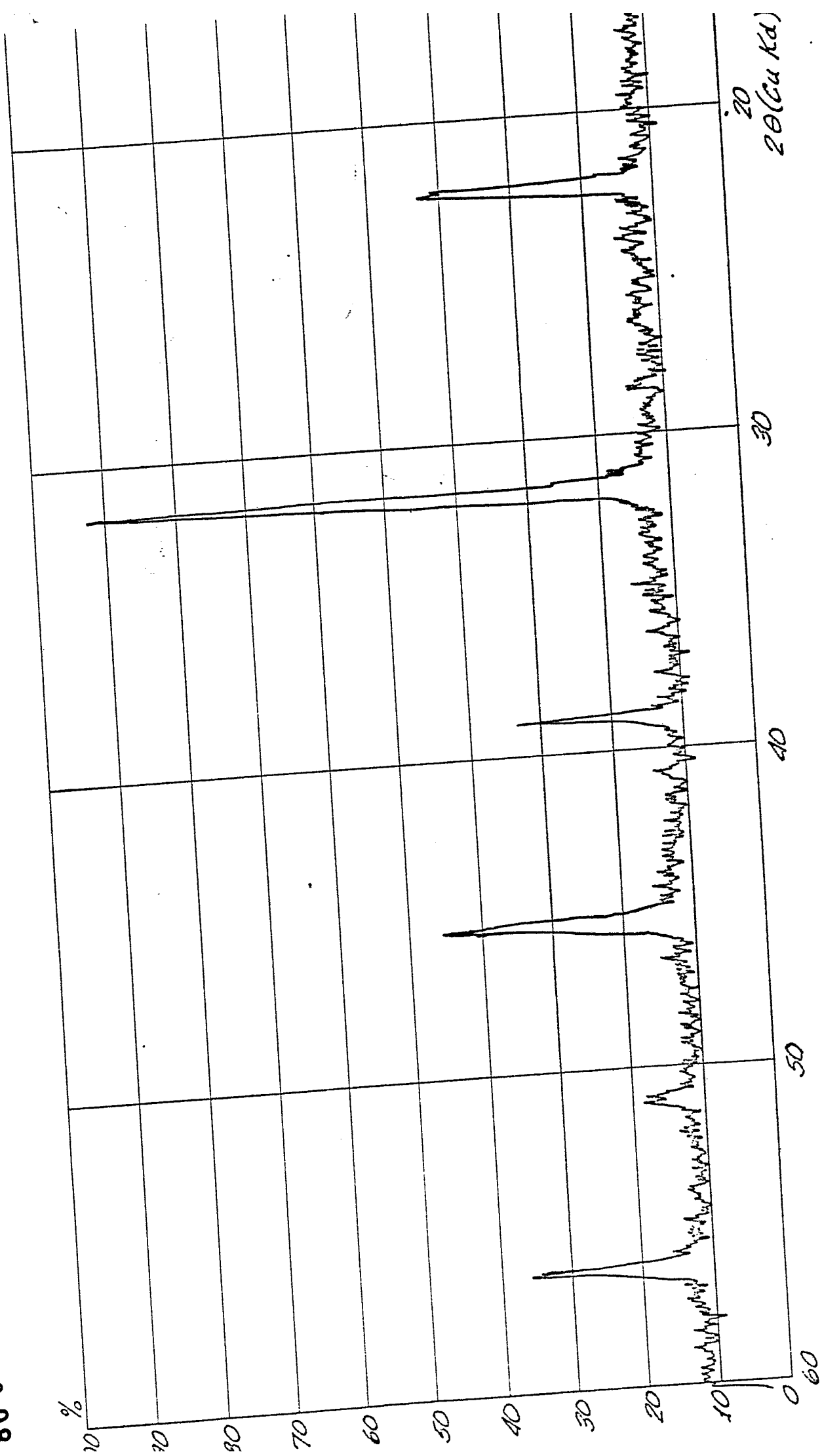


Fig. 1



Fig. 2

800 10 98