(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juni 2006 (15.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/061040 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/28* (2006.01)
C22B 34/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013987

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **H. C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **LÖFFELHOLZ, Josua** [DE/DE]; Zum Sägemühlenfeld 22, 38685 Langelsheim (DE). **BEHRENS, Frank** [DE/DE]; Geheimrat-Ebert-Str. 1, 38640 Goslar (DE). **SCHMIEDER, Siegfried** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Ring 8, 38642 Goslar (DE).

(74) Anwalt: **BRAMER-WEGER, Elmar**; c/o Bayer MaterialScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2006/061040 A1

(54) **Title:** PRODUCTION OF VALVE METAL POWDERS

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG VON VENTILMETALLPULVERN

(57) **Abstract:** The invention relates to the production of valve metal powders, in particular, tantalum powders by reduction of a corresponding valve metal compound, for example, K_2TaF_7, with an alkali metal in the presence of a diluent salt, whereby the reduction is carried out in the presence of a particle diminution agent, preferably, Na_2SO_4, which is added to the reaction mixture continuously or in aliquots.

(57) **Zusammenfassung:** Herstellung von Ventilmetallpulvern, insbesondere Tantalpulvern, durch Reduktion einer entsprechenden Ventilmetallverbindung, beispielsweise K_2TaF_7, mit einem Alkalimetall in Gegenwart eines Verdünnungssalzes wobei die Reduktion in Gegenwart eines Kornverfeinerers, vorzugsweise Na_2SO_4, erfolgt, der portionsweise oder kontinuierlich dem Reaktionsgemisch zugegeben wird.

Herstellung von Ventilmetallpulvern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern, insbesondere von Tantalpulvern, durch Reduktion einer geeigneten Ventilmetallverbindung mit einem Alkalimetall, wobei die Reduktion in Gegenwart eines Kornverfeinerers erfolgt, der portionsweise oder kontinuierlich zugegeben wird.

Ventilmetalle, worunter insbesondere Tantal und dessen Legierungen, sowie andere Metalle der Gruppe IVb (Ti, Zr, Hf), Vb (V, Nb, Ta) und VIb (Cr, Mo, W) des Periodensystems der Elemente sowie deren Legierungen zu verstehen sind, finden bei der Bauteilherstellung vielfältige Verwendung. Besonders hervorzuheben ist der Einsatz von Niob oder Tantal zur Herstellung von Kondensatoren.

Bei der Herstellung von Niob- oder Tantalkondensatoren geht man üblicherweise von entsprechenden Metallpulvern aus, die zunächst verpresst und anschließend gesintert werden, um einen porösen Körper zu erhalten. Dieser wird in einem geeigneten Elektrolyten anodisiert, wobei sich ein dielektrischer Oxidfilm auf dem Sinterkörper ausbildet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten Metallpulver haben einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Kondensators. Entscheidende Charakteristika sind beispielsweise die spezifische Oberfläche und der Gehalt an Verunreinigungen.

Tantalpulver einer Qualität, die den Einsatz zur Herstellung von Kondensatoren erlaubt, wird üblicherweise durch Natriumreduktion von K_2TaF_7 hergestellt. Dabei wird K_2TaF_7 in einer Retorte vorgelegt und durch flüssiges Natrium reduziert. Der Kontrolle der Korngröße und damit der spezifischen Oberfläche kommt bei dieser Reaktion eine besondere Bedeutung zu, da durch diese Eigenschaften die spezifische Kapazität der daraus hergestellten Kondensatoren bestimmt wird. Je feiner das Korn, desto höher die spezifische Ladung.

Aus US-A 5 442 978 ist bekannt, dass die Kornfeinheit durch die folgenden Faktoren beeinflusst werden kann:

1. Eine hohe Reaktionstemperatur bewirkt ein schnelleres Kornwachstum und damit die Bildung eines gröberen Korns.

2. Ein Überschuss an Reduktionsmittel während der Reaktion führt zur Bildung vieler Kristallisationskeime. Eine schnelle Zugabe von Natrium ist daher vorteilhaft.

3. Eine hohe Verdünnung von K_2TaF_7 in einer Salzschmelze führt zu einer Bildung von vielen einzelnen Kristallisationskeimen und ist daher vorteilhaft.

US-A 5 442 978 schlägt daher vor, zur Herstellung von Tantalpulver mit hoher spezifischer Oberfläche hoch verdünntes K_2TaF_7 durch schrittweise Zugabe von Natrium herzustellen, wobei die Zugabe mit einer hohen Rate erfolgt. Angaben darüber, welche spezifischen Oberflächen mit diesem Verfahren erhalten werden können, fehlen. Bei dieser Umsetzung treten im Verlauf der Reaktion ungleichmäßige Konzentrationsverhältnisse der Reaktanden auf. Die K_2TaF_7 Konzentration ist anfangs hoch, nimmt mit Zugabe des Natriums aber beständig ab, so dass die Korngrößenverteilung des entstehenden Pulvers sehr breit ist.

Gemäß US-A 4 684 399 ist es vorteilhaft, die Tantalverbindung während der Reduktion kontinuierlich oder schrittweise zuzugeben. Durch diese Maßnahme bleibt die Konzentration an Tantalverbindung während des Reduktionsprozesses gleichförmiger. Vorzugsweise wird auch das Reduktionsmittel Natrium kontinuierlich oder schrittweise zugegeben.

Auch DE 33 30 455 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern mit dem Ziel, Pulver mit feiner Körnung und großer Oberfläche zu erhalten. Dazu wird eine Reaktionsmischung aus Reduktionsmetall und Doppelfluorsalz des Ventilmetalls in Gegenwart eines Dotierungselementes zur Umsetzung gebracht. Als Dotierungselement wird elementarer Schwefel oder eine Schwefelverbindung, beispielsweise Na_2SO_4, vorgeschlagen. Die Reaktionspartner werden gemeinsam vorgelegt und in einer Batch-Reaktion umgesetzt. Die erhaltenen Ventilmetallpulver weisen BET-Oberflächen von bis zu 0,64 m^2/g auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern zur Verfügung zu stellen, das sich durch einen hohen Durchsatz und gleichzeitig eine verbesserte Qualität, insbesondere eine hohe spezifische Oberfläche der erhaltenen Pulver auszeichnet.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Reduktion einer Ventilmetallverbindung in Gegenwart eines Kornverfeinerers durchgeführt wird, der portionsweise oder kontinuierlich zugegeben wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern durch Reduktion einer Ventilmetallverbindung mit einem Alkalimetall in Gegenwart eines Verdünnungssalzes, wobei die Reduktion in Gegenwart eines Kornverfeinerers erfolgt, der portionsweise oder kontinuierlich zugegeben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Ventilmetallpulvern mit hohem Durchsatz. Durch die portionsweise oder kontinuierliche Zugabe des Kornverfeinerers wird gewährleistet, dass die Schwankung der Konzentration an Konverfeinerer während des Reduktionsprozesses möglichst gering gehalten wird. Es hat sich gezeigt, dass dies entscheidend ist, um

Ventilmetallpulver zu erhalten, die sich durch eine hohe spezifische Oberfläche und eine enge Partikelgrößenverteilung auszeichnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung verschiedenster Ventilmetallpulver. Vorzugsweise werden jedoch Niob- oder Tantalpulver, insbesondere bevorzugt Tantalpulver hergestellt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Ventilmetall also um Tantal. Als tantalhaltige Ventilmetallverbindung können beispielsweise K_2TaF_7, Na_2TaF_7, $TaCl_5$ oder Mischungen davon eingesetzt werden. Bevorzugt kommt K_2TaF_7 zum Einsatz.

Geeignete Verdünnungssalze sind dem Fachmann bekannt. Beispielhaft seien NaCl, KCl, KF oder deren Mischungen genannt. Vorzugsweise wird das Verdünnungssalz im Reaktor vorgelegt, bevor es zur Umsetzung von Ventilmetallverbindung und Alkalimetall kommt. Das Verdünnungssalz wird vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Mengen an Ventilmetallverbindung, Alkalimetall und Verdünnungssalz eingesetzt.

Als Reduktionsmittel wird erfindungsgemäß Alkalimetall eingesetzt. Geeignete Alkalimetalle sind beispielsweise Na, K oder deren Mischungen oder Legierungen. Vorzugsweise wird mit Natrium reduziert. Die Gesamtmenge an eingesetztem Alkalimetall beträgt vorzugsweise das 0,9 bis 1,5-fache, insbesondere bevorzugt das 1 bis 1,05-fache der stöchiometrisch benötigten Menge zur vollständigen Reduktion der Ventilmetallverbindung.

Das Alkalimetall kann dem Reaktor in einer Portion vor Start der Reduktionsreaktion zugegeben werden. Vorzugsweise wird das Alkalimetall jedoch kontinuierlich oder portionsweise während der Reduktion zugegeben. Die Zugaberate des Alkalimetalls kann im Verhältnis zur Zugaberate an Ventilmetallverbindung gezielt gesteuert werden, um die gewünschten Pulvereigenschaften, insbesondere die Partikelgröße, einzustellen.

Auch die Ventilmetallverbindung kann dem Reaktor in einer Portion vor Start der Reduktionsreaktion zugegeben werden. Vorzugsweise wird jedoch auch diese kontinuierlich oder portionsweise während der Reduktion zugegeben.

Die Gesamtmenge an Ventilmetallverbindung und Alkalimetall beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Mengen an Ventilmetallverbindung, Alkalimetall und Verdünnungssalz.

Als Kornverfeinerer kann beispielsweise eine schwefelhaltige, eine phosphorhaltige, eine borhaltige und/oder eine siliciumhaltige Verbindung eingesetzt werden. Geeignete schwefelhaltige

Kornverfeinerer sind beispielsweise Schwefel, Kaliumsulfat, Kaliumsulfit, Kaliumsulfid, Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumsulfid oder Tantalsulfid. Geeignete phosphorhaltige Kornverfeinerer sind beispielsweise Natrium- oder Kaliumphosphate, Phosphor, Phosphide. Geeignete borhaltige Kornverfeinerer sind beispielsweise Borax, KBF_4, $NaBF_4$ oder Boride und geeignete siliciumhaltige Kornverfeinerer Kieselsäure, Silikate oder Siliciumnitrid.

Vorzugsweise werden als Kornverfeinerer Schwefel, Alkalimetallsulfat, Alkalimetallsulfit, Alkalimetallsulfid und/oder Tantalsulfid eingesetzt, insbesondere bevorzugt Na_2SO_4.

Die Gesamtmenge an eingesetztem Kornverfeinerer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Mengen an Ventilmetallverbindung, Alkalimetall und Verdünnungssalz.

Erfindungsgemäß wird der Kornverfeinerer portionsweise oder kontinuierlich zugegeben. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe portionsweise in mindestens 2 Portionen. Die erste Portion kann dem Reaktor schon vor Start der Reduktion zugegeben werden.

Besonders bevorzugt wird der Kornverfeinerer portionsweise in 2 bis 50 gleich großen Portionen zudosiert. Insbesondere bevorzugt erfolgt die Zugabe gemeinsam mit der Ventilmetallverbindung.

Bei Einsatz von Kornverfeinerern, die bei den Reduktionstemperaturen verdampfen, wie beispielsweise Schwefel oder Phosphor ist darauf zu achten, dass die Zugabe in eine Reaktionsmischung erfolgt, die einen Überschuss an Alkalimetall aufweist. In diesem Fall erfolgt die Zugabe des Kornverfeinerers vorzugsweise jeweils unmittelbar nach Zugabe des Alkalimetalls.

Soll das Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden, kann beispielsweise so vorgegangen werden, dass die umgesetzte Schmelze über einen Bodenablass oder ein beheiztes Heberrohr abgelassen wird.

Die Reduktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 800 bis 1000°C durchgeführt. Zunächst muss die Reaktionsmischung erhitzt werden, bis die Reduktion beginnt. Da die Reduktion stark exotherm verläuft, kann es notwendig werden, die Reaktionsmischung während der Reduktion zu kühlen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in bekannten Reaktoren, wie sie beispielsweise in US-A 4 684 399 und US-A 5 442 978 beschrieben sind, durchgeführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die gesamte Menge an Verdünnungssalz vorgelegt und eine erste Portion an Ventilmetallverbindung und

Kornverfeinerer zugegeben. Diese Mischung wird auf die Reduktionstemperatur gebracht, bevor durch Zugabe einer ersten Portion an Alkalimetall die Reduktion gestartet wird. Abwechselnd werden nun weitere Portionen an Ventilmetallverbindung und Alkalimetall zudosiert, wobei gleichzeitig mit der Zugabe der Ventilmetallverbindung auch weiterer Kornverfeinerer zugegeben wird. Die Reaktionstemperatur wird durch Erhitzen und/oder Abkühlen möglichst konstant gehalten. Die Menge und/oder Zugaberate wird vorzugsweise so gewählt, dass über den gesamten Reduktionszeitraum die Konzentration der drei Komponenten Ventilmetallverbindung, Alkalimetall und Kornverfeinerer möglichst wenig schwankt. Auf diese Weise wird ein Pulver erhalten, dass eine enge Korngrößenverteilung aufweist. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Komponenten Ventilmetallverbindung, Alkalimetall und Kornverfeinerer in gleichbleibend großen Mengen, wobei die Zugaberate so gewählt wird, dass eine weitere Portion einer Komponente immer dann zugegeben wird, wenn diese Komponente nahezu vollständig, beispielsweise zu 95 % umgesetzt ist. Diese Ausführungsform kann auch dahingehend abgewandelt werden, dass eine erste Portion Alkalimetall im Verdünnungssalz vorgelegt, und die Reduktion durch Zugabe von Ventilmetallverbindung und Kornverfeinerer gestartet wird. In diesem Fall ist die Zugabereihenfolge also vertauscht.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Reduktion semi-kontinuierlich durchgeführt, wobei das Verdünnungssalz in einem Reaktor vorgelegt und Ventilmetallverbindung und Alkalimetall abwechselnd zudosiert werden, wobei die zudosierte Menge der Ventilmetallverbindung stöchiometrisch jeweils einem Mehrfachen der Menge des zudosierten Alkalimetalls entspricht. Der Kornverfeinerer wird wiederum vorzugsweise gleichzeitig mit der Ventilmetallverbindung zudosiert.

Vorzugsweise wird dabei die jeweils zudosierte Menge an Ventilmetallverbindung und Kornverfeinerer proportional zur Menge der durch die Reduktion erhöhten Menge Verdünnungssalz im Reaktor erhöht oder die Dosierfrequenz entsprechend erhöht, wobei gegen Ende der Reduktion die Menge an jeweils zudosierter Portion Ventilmetallverbindung auf die stöchiometrische Menge zudosiertes Alkalimetall herabgesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Pulvern mit kleinen Primärteilchen, d.h. einer hohen spezifischen Oberfläche und enger Partikelgrößenverteilung. Es wird angenommen, dass dabei der folgende Mechanismus ausgenutzt wird:

1. Die Reduktion verläuft erheblich schneller als die Tantal-Kristallbildung, d.h. der Abbau der durch die Reduktion erzeugten Übersättigung an gelöstem Tantal in dem Verdünnungssalz.

2. Durch die stufenweise Dosierung von Doppelfluorid und Reduktionsmetall in das Verdünnungssalz wird eine periodische Übersättigung erzeugt, wobei unmittelbar im Anschluss an die Dosierung der Übersättigungsgrad für die Tantal-Kristallkeimbildung ausreichend sein sollte.

3. Der Kornverfeinerer besetzt auf bereits vorhandenen Tantal-Kristallen „Halbkristall-Lagen", d.h. Stellen auf der Kristalloberfläche, an denen das Wachstum stattfindet, so dass das weitere Kristallwachstum behindert wird.

4. Stärker gekrümmte Oberflächen, d.h. kleinere Kristalle, weisen, bezogen auf die Oberfläche, eine erheblich größere Zahl von Halbkristall-Lagen auf als größere Kristalle. Aufgrund der geringeren Konzentration des Kornverfeineres wird daher das Wachstum kleinerer Kristalle weniger behindert als das der großen Kristalle.

Dieser Mechanismus beruht auf theoretischen Überlegungen, die die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutern sollen. Unabhängig davon, ob diese Überlegungen zutreffend sind, soll der angegebene Mechanismus nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens verstanden werden.

Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsprodukts erfolgt auf bekannte Weise. Dazu wird das Reaktionsgut abgekühlt. Vorzugsweise erfolgt die Abkühlung in einer Argon-Atmosphäre, um die Aufnahme von Stickstoff oder Sauerstoff durch das Ventilmetallpulver zu vermeiden. Anschließend wird das Reaktionsgut gegebenenfalls nach einem Zerkleinerungsschritt mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, ausgelaugt und gewaschen, um Verdünnungssalz und soweit möglich Kornverfeinerer oder dessen Zersetzungsprodukte zu entfernen und das Ventilmetallpulver zu erhalten. Das Ventilmetallpulver kann anschließend getrocknet und in gewünschter Weise weiterverarbeitet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen spezifischen Oberflächen wurden nach dem bekannten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) mit einem Gerät Micrometrics Tristar 3000 bestimmt, die Sauerstoffgehalte wurden mittels Leco Gasanalysator TC-436 bestimmt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

150 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 300 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 50 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei 16 Portionen eine Menge von 3 kg und die letzte Portion eine Menge von 2 kg umfasste. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1,5 m^2/g, und einem O-Gehalt von 5000 ppm.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

150 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 600 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 50 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei 16 Portionen eine Menge von 3 kg und die letzte Portion eine Menge von 2 kg umfasste. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1,55 m^2/g, und einem O-Gehalt von 5200 ppm. Dieses Beispiel zeigt, dass durch Erhöhung der Menge des eingesetzten Kornverfeineres (Na_2SO_4) die BET-Oberfläche des erhaltenen Ta-Pulvers kaum größer wird.

Beispiel 3

150 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 300 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 50 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei 16 Portionen eine Menge von 3 kg und die letzte Portion eine Menge von 2 kg umfasste. Im Laufe der Reaktion wurden weitere 15 Portionen zu je 20 g des Kornverfeinerers Na_2SO_4 zudosiert, wobei die Zugabe jeweils nach einer Zugabe von Natrium erfolgte. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausge-

waschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1,9 m^2/g, und einem O-Gehalt von 5600 ppm. Dies Beispiel zeigt, dass durch die erfindungsgemäße portionsweise Zugabe des Kornverfeineres die BET-Oberfläche des Produkts deutlich erhöht werden kann.

Beispiel 4

250 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 450 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 75,6 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei 25 Portionen eine Menge von 3 kg und die letzte Portion eine Menge von 0,6 kg umfasste. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Zugabe der ersten 13 Portionen Natrium, wurde noch einmal 450 g Na_2SO_4 zugegeben. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 110 kg Ta-Pulver mit BET 1,5 m^2/g, O 5000 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass trotz deutlich erhöhter Menge an umzusetzender Ventilmetallverbindung ein Produkt mit gleicher BET-Oberfläche erhalten werden kann.

Beispiel 5

250 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 450 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 75,6 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei 25 Portionen eine Menge von 3 kg und die letzte Portion eine Menge von 0,6 kg umfasste. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach jeder zweiten Natrium-Zugabe wurde eine weitere Portion Kornverfeinerer zugegeben. Die Menge der Portion betrug zu Beginn der Reduktion 146 g und nahm mit weiterem Fortschritt kontinuierlich bis auf 12,3 g ab. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 110 kg Ta-Pulver mit BET 1,5 m^2/g, O 5000 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass trotz deutlich erhöhter Menge an umzusetzender Ventilmetallverbindung ein Produkt mit gleicher BET-Oberfläche erhalten werden kann.

Beispiel 6

150 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 300 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® mit 50 kg flüssigem Natrium zur Umsetzung gebracht. 15 kg K_2TaF_7, 30 g Na_2SO_4 und die gesamte Menge an KCl und KF wurden vorgelegt und auf 900°C erhitzt. Anschließend wurde die Reduktion durch Zugabe von 2,5 kg Natrium gestartet. Abwechselnd wurden nun 9 mal 15 kg K_2TaF_7 und 30 g Na_2SO_4 und 19 mal 2,5 kg Natrium zugegeben, wobei jeder Zugabe von Ventilmetallverbindung und Kornverfeinerer die

Zugabe von zwei Portionen Natrium folgte. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit BET 1,9 m^2/g, O 6000 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass bei Umsetzung gleicher Mengen das erfindungsgemäße Vorgehen zu Pulver deutlich höherer spezifischer Oberfläche führt.

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei das Natrium jedoch in 10 Portionen zu 5 kg zugegeben und die Zugabereihenfolge vertauscht wurde. Es wurden also 5 kg Natrium und die gesamte Menge an KCl und KF vorgelegt und auf 900°C erhitzt. Anschließend wurden 10 Portionen zu 15 kg K_2TaF_7 und zu 30 g Na_2SO_4 und weitere 9 Portionen zu 5 kg Natrium zugegeben, wobei K_2TaF_7 und Na_2SO_4 jeweils gemeinsam im Wechsel mit Natrium zugegeben wurde. Die Portionen wurden so dosiert, dass die Temperatur im Bereich von +/- 10°C konstant gehalten wurde. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit einer BET-Oberfläche von 2,3 m^2/g und einem O-Gehalt von 7500 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass auch bei Vorlage von Natrium das erfindungsgemäße Vorgehen zu Pulver deutlich höherer spezifischer Oberfläche führt.

Beispiel 8

125 kg K_2TaF_7, je 125 kg KCl und KF und 350 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® aufgeschmolzen und bei 900°C portionsweise mit 36 kg flüssigem Natrium umgesetzt, wobei jede Portion eine Menge von 3 kg umfasste. Anschließend wurden weitere 125 kg K_2TaF_7 und 350 g Na_2SO_4 nachdosiert und portionsweise mit 39,6 kg Natrium reduziert, wobei mit Ausnahme der letzten Portion jede Portion wiederum eine Menge von 3 kg umfasste. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 110 kg Ta-Pulver mit BET 1,5 m^2/g, O 5000 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass trotz deutlich erhöhter Menge an umzusetzender Ventilmetallverbindung ein Produkt mit gleicher BET-Oberfläche erhalten werden kann.

Beispiel 9

Beispiel 8 wurde wiederholt, wobei diesmal jedoch nur 2 x 300 g Na_2SO_4 eingesetzt wurden und die zweite Portion K_2TaF_7 nicht fest zugegeben wurde, sondern in einem separaten Behälter bei 800°C aufgeschmolzen und über eine Rohrleitung in den Reaktor überführt wurde. Man erhielt 110 kg Ta-Pulver mit BET 1,9 m^2/g, O 6800 ppm. Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt, dass trotz

deutlich erhöhter Menge an umzusetzender Ventilmetallverbindung ein Produkt mit höherer BET-Oberfläche erhalten werden kann.

Beispiel 10

150 kg K_2TaF_7, je 150 kg KCl und KF und 500 g Na_2SO_4 wurden in einem mit Nickel platierten Reaktor aus der Nickel-Chrom-Legierung Inconel® bei 850°C mit 50 kg flüssigem Natrium zur Umsetzung gebracht. K_2TaF_7 wurde in flüssiger Form zugegeben. Dazu wurde es in einem separaten Behälter bei 700°C aufgeschmolzen und über eine Rohrleitung in den Reaktor dosiert. Die Zugabe von K_2TaF_7, Na_2SO_4 und flüssigem Natrium erfolgte portionsweise in jeweils 10 gleichgroßen Portionen, wobei K_2TaF_7 und Na_2SO_4 jeweils gemeinsam und im Wechsel mit dem Natrium zudosiert wurden. Jede Portion von 15 kg K_2TaF_7 wurde jeweils innerhalb von 1-2 Minuten dosiert. Jeweils 5 kg flüssiges Natrium wurde innerhalb von 20 Sekunden zudosiert. Dabei wurde durch intensives Mischen gewährleistet, dass beide Reaktanden eindispergiert waren, bevor es zur Reaktion kam. Die Temperatur wurde durch intensive Kühlung und Pausen zwischen den einzelnen Dosierschritten bei 850°C +/- 10°C gehalten. Nach Erkalten des Reaktionsguts wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 65 kg Ta-Pulver mit einer BET-Oberfläche von 3,0 m^2/g und einem O-Gehalt von 10000 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern durch Reduktion einer Ventilmetallverbindung mit einem Alkalimetall in Gegenwart eines Verdünnungssalzes, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in Gegenwart eines Kornverfeinerers erfolgt, der portionsweise oder kontinuierlich zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetall um Tantal handelt und als Ventilmetallverbindung K_2TaF_7, Na_2TaF_7 oder Mischungen davon eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetall Na, K oder deren Mischungen oder Legierungen eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kornverfeinerer um eine schwefelhaltige, eine phosphorhaltige, eine borhaltige und/oder eine siliciumhaltige Verbindung handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kornverfeinerer um Schwefel, Alkalimetallsulfat, Alkalimetallsulfit, Alkalimetallsulfid und/oder Tantalsulfid handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kornverfeinerer um Na_2SO_4 handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kornverfeinerer portionsweise in mindestens 2 Portionen zudosiert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kornverfeinerer portionsweise in 2 bis 50 gleich großen Portionen zudosiert wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion semi-kontinuierlich durchgeführt wird, wobei das Verdünnungssalz in einem Reaktor vorgelegt und Ventilmetallverbindung und Alkalimetall abwechselnd zudosiert werden, wobei die zudosierte Menge der Ventilmetallverbindung stöchiometrisch jeweils einem Mehrfachen der Menge des zudosierten Alkalimetalls entspricht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kornverfeinerer jeweils zusammen mit der Ventilmetallverbindung zudosiert wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweils zudosierte Menge an Ventilmetallverbindung und Kornverfeinerer proportional zur Menge der durch die Reduktion erhöhten Menge Verdünnungssalz im Reaktor erhöht wird oder die Dosierfrequenz entsprechend erhöht wird, wobei gegen Ende der Reduktion die Menge an jeweils zudosierter Portion Ventilmetallverbindung auf die stöchiometrische Menge zudosiertes Alkalimetall herabgesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic ication No
PCT/EP2004/013987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22F9/24 C22B34/24 B22F9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B22F C22B H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 30 455 A1 (GFE GESELLSCHAFT FUER ELEKTROMETALLURGIE MBH; GFE GESELLSCHAFT FUER EL) 14 March 1985 (1985-03-14) cited in the application examples	1
A	US 5 442 978 A (HILDRETH ET AL) 22 August 1995 (1995-08-22) cited in the application abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 April 2005	02/05/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic ication No
PCT/EP2004/013987

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3330455 A1	14-03-1985	BE 900292 A1	03-12-1984
		JP 1370003 C	25-03-1987
		JP 60059005 A	05-04-1985
		JP 61037325 B	23-08-1986
		US 4582530 A	15-04-1986
US 5442978 A	22-08-1995	AT 176504 T	15-02-1999
		CA 2190603 A1	30-11-1995
		DE 69507698 D1	18-03-1999
		DE 69507698 T2	17-06-1999
		EP 0763141 A1	19-03-1997
		JP 10504603 T	06-05-1998
		WO 9532313 A1	30-11-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic tenzeichen
PCT/EP2004/013987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F9/24 C22B34/24 B22F9/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B22F C22B H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 30 455 A1 (GFE GESELLSCHAFT FUER ELEKTROMETALLURGIE MBH; GFE GESELLSCHAFT FUER EL) 14. März 1985 (1985-03-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1
A	US 5 442 978 A (HILDRETH ET AL) 22. August 1995 (1995-08-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. April 2005	02/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic enzeichen
PCT/EP2004/013987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3330455 A1	14-03-1985	BE 900292 A1	03-12-1984
		JP 1370003 C	25-03-1987
		JP 60059005 A	05-04-1985
		JP 61037325 B	23-08-1986
		US 4582530 A	15-04-1986
US 5442978 A	22-08-1995	AT 176504 T	15-02-1999
		CA 2190603 A1	30-11-1995
		DE 69507698 D1	18-03-1999
		DE 69507698 T2	17-06-1999
		EP 0763141 A1	19-03-1997
		JP 10504603 T	06-05-1998
		WO 9532313 A1	30-11-1995