(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 994**

(51) Int. Cl.:
C01G 23/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **03008675 .5**
(86) Fecha de presentación : **16.04.2003**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1362830**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2003**

(54) Título: **Procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio con diámetros medios menores de 10 nanómetros.**

(30) Prioridad: **14.05.2002 DE 102 21 499**
18.07.2002 DE 102 32 791

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

(73) Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Sterzel, Hans-Josef**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio con diámetros medios menores de 10 nanómetros.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio con un diámetro medio de partícula de menos de 10 nm mediante reacción de alcoholatos de titanio con hidróxidos hidratado y anhidro de bario o estroncio en un alcohol o un éter glicólico a temperatura elevada.

Gracias al J. Am. Ceram. Soc., Vol 52, nº 10, página 523 a 526 (1969) se conoce la elaboración de titaniato de bario en polvo a partir de isopropóxido de bario y tetra-tert.-amilóxido de titanio en un disolvente con reflujo y siguiente en gotitas adición de agua. El tamaño del grano del material cristalino tras secado a 50°C asciende a entre 5 y 15 nm. Para la extracción de radicales orgánicos es necesario un calentamiento a por lo menos 900°C, permaneciendo carbono en el titaniato, lo que es causa para altas corrientes de fuga y resulta inconveniente en el empleo como material del condensador.

Gracias al High Tech Ceramics, 1987, página 1459 a 1468 se conoce un procedimiento para la elaboración de titaniatos de bario libres de carbono mediante aporte de una disolución acuosa de hidróxido de bario octahidratado en una disolución de titanio-tetra-n-butilato en butanol, produciéndose un gel, que se seca a 100°C y se sinteriza a 1350°C. El tamaño del grano asciende a aprox. 1 μm.

En estos procedimientos resulta inconveniente el tamaño de los granos obtenidos y/o el contenido en carbono que permanece.

La presente invención establece, por tanto, el objetivo de remediar los inconvenientes antes citados.

Conforme a todo lo mencionado se descubrió un procedimiento nuevo y mejorado para la elaboración de titaniato de bario o estroncio con un diámetro medio de partícula de menos de 10 nm, caracterizado porque se hacen reaccionar alcoholatos de titanio con hidróxidos hidratado y anhidro de bario o estroncio a una temperatura de 50 a 150°C, introduciéndose mediante el agua de cristalización un total de 2 a 4 moles de agua por mol de titaniato, en un alcohol C_1- a C_8- o un éter glicólico, presentando la disolución alcohólica de alcoholato de titanio una concentración de 50 a 800 g/l.

El procedimiento conforme a la presente invención se puede llevar a cabo como sigue:

Se pueden introducir los alcoholatos de titanio en un alcanol C_1- a C_8-, en un éter glicólico o sus mezclas y hacerlos reaccionar a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C, prefiriéndose especialmente de 70 a 110°C, particularmente a la temperatura de reflujo y una presión de 0,1 a 3 bar, preferentemente de 0,5 a 2 bar, prefiriéndose especialmente a presión atmosférica (presión normal) con hidróxidos hidratado y anhidro de bario o estroncio.

La concentración de la disolución alcohólica de alcoholato de titanio se encuentra, conforme a la invención, entre 50 y 800 g/ l, preferentemente de 100 a 600 g/l, prefiriéndose especialmente de 200 a 400 g/l.

Resultan apropiados como alcoholatos de titanio, por ejemplo: el tetrametanolato, tetraetanolato, tetra-n-propanolato, tetra-iso-propanolato, tetra-n-butanolato, tetra-isobutanolato, tetra-sec.-butanolato, tetra-tert.-butanolato, tetra-n-pentanolato y tetra-iso-pentanolato de titanio; preferentemente el tetraetanolato, tetra-n-propanolato, tetra-iso-propanolato, tetra-n-butanolato, tetra-isobutanolato, tetra-sec.-butanolato y tetra-tert.-butanolato de titanio; prefiriéndose especialmente el tetra-n-propanolato, tetra-iso-propanolato, tetra-n-butanolato y tetra-iso-butanolato de titanio o sus mezclas.

Como hidróxidos hidratados de bario o estroncio resultan apropiados los hidróxidos hidratados conocidos, por ejemplo, el hidróxido de bario o estroncio octahidratado. En adelante se emplea hidróxido de bario o estroncio, conforme a la invención. En este caso se introducen vía el agua de cristalización sólo de 2 a 4 moles en total de agua por mol de titaniato. Este procedimiento conlleva una suspensión estable y capaz de fundir de las partículas de titaniato en el alcohol o éter glicólico.

Como alcoholes, resultan apropiados los alcanoles C_1- a C_8-, preferentemente los alcanoles C_1- a C_4- como el metanol, etanol, n- propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol o tert.-butanol; prefiriéndose especialmente los alcanoles C_1- a C_3- como el metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, particularmente el metanol o etanol.

Como éter glicólico resultan apropiados todos los éteres glicólicos conocidos, como por ejemplo: mono-metiléter, mono-etiléter, mono-n-propiléter, mono-iso-propiléter, mono-n-butiléter, mono-iso-butiléter, mono-sec.-butiléter, tert.-butiléter, mono-metiléter, mono-etiléter, mono-n-propiléter, mono-iso-propiléter, mono-n-butiléter, mono-iso-butiléter, mono-sec.-butiléter, tert.-butiléter de etilenglicol; preferentemente el mono-etiléter, mono-n-propiléter, mono-iso-propiléter, mono-n-butiléter, mono-iso-butiléter, mono-sec.-butiléter, tert.-butiléter, mono-etiléter, mono-n-propiléter, mono-iso-propiléter, n-butiléter, mono-iso-butiléter, mono-sec.-butiléter y tert.-butiléter de etilenglicol; prefiriéndose especialmente los mono-n-propiléteres, mono-isopropiléteres, mono-n-butiléteres, mono-iso-butiléteres, mono-sec.-butiléteres, tert.-butiléteres de etilenglicol y dietilenglicol; particularmente los mono-isopropiléteres, mono-iso-butiléteres, tert.-butiléteres de etilenglicol y dietilenglicol.

Puede resultar beneficioso reforzar la introducción del hidróxido de bario o estroncio octahidratado con agitación fuerte.

Un modo beneficioso de ejecución consiste en no introducir en la reacción ningún agua adicional salvo el agua del hidróxido hidratado.

En cada caso se pueden añadir elementos donadores como Mg, Ca, Zn, Zr, V, Nb, Ta, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Ce o sus mezclas; preferentemente Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Pb o sus mezclas, por ejemplo, en forma de sus hidróxidos, óxidos, carbonatos, carboxilatos o nitratos.

Los titaniatos de bario y estroncio elaborados conforme a la invención tienen un diámetro medio de partícula de menos de 10 nm, preferentemente de 0,5 a 9,9 nm, prefiriéndose especialmente de 0,6 a 9 nm, particularmente de 1 a 8 nm.

Los titaniatos de bario y estroncio o sus mezclas resultan apropiados como dieléctricos y poseen constantes dieléctricas relativas hasta 5.000. Resultan apropiados como dieléctricos en condensadores, particularmente en condensadores cerámicos.

Es posible recubrir películas metálicas comercia-

les como las películas de níquel con las dispersiones conformes a la invención en espesores de capa inferiores a 0,5 μm, evaporar el alcohol o éter glicólico y crear, preferentemente bajo exclusión de oxígeno, una capa de titaniato correspondientemente fina sobre la película metálica y preparar con ella un condensador bobinado.

Ejemplos

Ejemplo 1

Bajo atmósfera de nitrógeno se calentaron con reflujo 716 g de etanol anhidro y 284 g (1 mol) de tetraisopropóxido de titanio (tetra-iso-propanolato de titanio) y se añadió una mezcla de 107,1 g (5/8 moles) de hidróxido de bario anhidro y 118,3 g (3/8 moles) de hidróxido de bario octahidratado. Tras 10 h de ebullición bajo reflujo se enfrió la suspensión fluida.

El estudio de la muestra mediante microscopía electrónica dio por resultado partículas muy uniformes de titaniato de bario de aprox. 2 nm de diámetro. El titaniato de bario exhibió una estructura cristalina cúbica; la constante de retícula a_o ascendió a 0,4054 nm.

Una parte de la suspensión se secó por atomizado a una temperatura de aprox. 180°C. Se obtuvo un polvo muy fino de titaniato de bario con una razón Ba/TiO de 0,139.

A partir del polvo seco se elaboró mediante prensado un cuerpo verde con la densidad 2,12 g/cm^3. La muestra se sinterizó con aire a 1000°C durante 5 h para dar una estructura compacta con la densidad 5,92 g/cm^3.

Ejemplo 2

De forma análoga al ejemplo 1, se calentaron 203,8 g de etilenglicol- mono-n-butilbutiléter y 71 g (250 mmol) de tetraisopropóxido de titanio (tetra-iso-propanolato de titanio) a 100°C y se añadió una mezcla de 27,9 g (156 mmol) de hidróxido de bario anhidro y 29,6 g (94 mmol) de hidróxido de bario octahidratado. Tras 21 h a 100°C se enfrió la suspensión fluida.

El estudio de la muestra mediante microscopía electrónica dio por resultado partículas de titaniato de bario de aprox. 3 a 10 nm de diámetro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio con un diámetro medio de partícula de menos de 10 nm, **caracterizado** porque se hacen reaccionar alcoholatos de titanio con hidróxidos hidratado y anhidro de bario o estroncio a una temperatura de 50 a 150°C, introduciéndose mediante el agua de cristalización un total de 2 a 4 moles de agua por mol de titaniato, en un alcohol C_1- a C_8- o un éter glicólico, presentando la disolución alcohólica de alcoholato de titanio una concentración de 50 a 800 g/l.

2. Procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque como hidróxido hidratado de bario o estroncio se emplea el octahidrato.

3. Procedimiento para la elaboración de titaniato de bario o estroncio según al menos una de las Reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se emplean mezclas de hidróxido de bario o estroncio y sus octahidratos.