



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005382A3

NUMERO DE DEPOT : 09100837

Classif. Internat. : C04B H01C

Date de délivrance le : 13 Juillet 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Septembre 1991 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS SOLIDES D'OXYDES METALLIQUES MIXTES, PROCEDE DE FABRICATION DE TELLES COMPOSITIONS ET RESISTANCES ELECTRIQUES OBTENUES PAR FRITTAGE D'UNE POUDRE D'OXYDES METALLIQUES MIXTES.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 13 Juillet 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS
Directeur

Compositions solides d'oxydes métalliques mixtes, procédé de fabrication de telles compositions et résistances électriques obtenues par frittage d'une poudre d'oxydes métalliques mixtes

L'invention concerne des compositions solides d'oxydes métalliques mixtes destinées à la fabrication de résistances électriques à coefficient de température positif, un procédé pour la fabrication d'une telle composition et des résistances
5 électriques à coefficient de température positif obtenues par frittage d'une poudre d'oxydes métalliques mixtes.

Les résistances électriques à coefficient de température positif (résistances PTC) présentent une augmentation importante de leur résistivité dans une plage étroite de température et sont
10 utilisées dans un grand nombre d'applications diverses telles que les appareils de chauffage, l'automobile et les appareils électroniques de grande consommation. Leur fabrication implique la réalisation de céramiques obtenues par frittage de compositions à base de titanate de baryum dopé par des oxydes métalliques. On sait que par incorporation de plomb dans la composition, il a été possible d'obtenir des températures de basculement (température à laquelle la résistivité s'accroît brusquement de plusieurs ordres de grandeur) aussi élevées que
15 300 °C. (R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker Inc. New-York 1986, page 326 à 352). On connaît aussi l'intérêt d'incorporer dans de telles compositions des petites quantités d'agents dopants constitués par des oxydes de métaux divalents tels que le calcium et le manganèse, de métaux tétravalents tels que le silicium ou de métaux pentavalents tels que
20 l'antimoine (pages 333 à 339). Un excès de titane par rapport aux autres métaux s'est révélé avantageux pour obtenir des densités plus élevées, réduire les températures de frittage et mieux contrôler la structure microcristalline (page 339).

Ces compositions connues présentent cependant le désavantage
30 de donner lieu à un phénomène de volatilisation du plomb lors de l'opération de frittage à haute température.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des compositions connues en fournissant de nouvelles compositions qui permettent d'obtenir par frittage des céramiques qui présentent un effet PTC important, ainsi qu'une pente élevée de résistivité tout en ne donnant lieu qu'à une volatilisation peu importante du plomb lors du frittage à haute température.

L'invention concerne dès lors des compositions solides d'oxydes métalliques mixtes comprenant du titanate de baryum, dans laquelle une partie de l'oxyde de baryum a été remplacée par des oxydes d'autres métaux choisis parmi les oxydes de calcium, de plomb, d'antimoine, de manganèse et de silicium, et qui répondent à la formule brute suivante :

$$\text{Ba}_x \text{Ca}_y \text{Pb}_z \text{Ti}_{1,0} \text{Sb}_t \text{Mn}_u \text{Si}_v \text{O}_w$$

 dans laquelle x, y, z, t, u, v et w sont des nombres décimaux tels que

$$\begin{aligned} 0 &\leq y \leq 0,1 \\ z &> 0 \\ 0,99 &\leq x + y + z \leq 1,025 \\ 0,002 &\leq t \leq 0,006 \\ 0,0004 &\leq u \leq 0,0012 \\ 0 &\leq v \leq 0,01 \\ x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v &< w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2} + 2v \end{aligned}$$

Par composition solide d'oxydes métalliques mixtes, on entend désigner une composition solide comprenant des oxydes d'au moins deux métaux différents.

De manière préférée, l'invention s'adresse à des compositions telles que : $x + y + z \geq 1,0$.

Les valeurs de y qui ne dépassent pas 0,05 sont particulièrement préférées.

Il s'est par ailleurs révélé particulièrement avantageux que les compositions selon l'invention soient telles que les proportions respectives d'oxyde de baryum, de calcium et de plomb vérifient l'expression suivante : $x + y + z \leq 1,02$.

La quantité d'oxyde de plomb dans les compositions selon l'invention doit être réglée pour obtenir la température de

basculement visée des résistances PTC.

Dans les compositions selon l'invention, on introduit des oxydes d'antimoine en faible quantité dans le but de diminuer la résistivité à température ambiante des céramiques obtenues et
5 d'améliorer la finesse des grains. Il est intéressant que la quantité d'antimoine dans les compositions de l'invention soit telle que t soit supérieur à 0,0025. Il sera aussi avantageux que t ne dépasse pas 0,0035. D'une manière préférée, il convient que la teneur en antimoine soit telle que la valeur de t soit égale à
10 environ 0,003.

L'incorporation de très faibles quantités d'oxyde de manganèse dans les compositions selon l'invention a pour fonction d'augmenter l'effet PTC des céramiques obtenues après frittage. Pour atteindre un effet maximal, il est recommandé de mettre en
15 oeuvre une quantité de manganèse telle que u soit supérieur à 0,0005. D'excellents résultats sont aussi obtenus lorsque u est sélectionné parmi les valeurs inférieures à 0,0007. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une valeur de u égale à environ 0,0006.

20 On incorpore généralement une petite quantité d'oxyde de silicium dans les compositions de l'invention dans le but d'obtenir une meilleure uniformité des grains et de faciliter le frittage. De préférence, on mettra en oeuvre une quantité de silicium telle que v soit plus grand que 0,001. Il est aussi
25 avantageux que v soit inférieur à 0,008. D'excellents résultats ont été obtenus avec une valeur de v égale à environ 0,005.

Dans le cas d'une composition particulière dont la teneur en Pb a été réglée pour que $z=0,32$, les meilleurs résultats ont été obtenus en ajustant les différents paramètres de telle façon
30 qu'ils présentent simultanément les valeurs suivantes :

$$y = 0,025$$

$$t = 0,003$$

$$u = 0,0006$$

$$v = 0,005$$

35 $1,0 \leq x + y + z \leq 1,02.$

Les compositions solides selon l'invention peuvent être

obtenues par toutes techniques adéquates pour la production de compositions solides d'oxydes métalliques, notamment par la technique de précipitation à partir d'une solution de dérivés des métaux intervenant dans ces compositions.

5 L'invention concerne dès lors aussi un procédé pour la fabrication d'une composition solide d'oxydes métalliques mixtes selon lequel on précipite un mélange d'oxalates de baryum, de titane et des autres métaux par mélange d'une solution alcoolique d'alcoolate de titane, d'acétate ou d'hydroxyde des autres métaux
10 et d'acide oxalique avec une solution alcoolique d'hydroxyde de baryum, puis on sèche et calcine le précipité obtenu dans un four.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, on précipite un mélange d'oxalates de baryum, de titane, de calcium,
15 de plomb, d'antimoine, de manganèse et de silicium par mélange d'une solution méthanolique d'isopropylate de titane, d'acétates de calcium, de plomb, d'antimoine et de manganèse, d'éthylate de silicium avec une solution méthanolique d'acide oxalique et ensuite avec une solution méthanolique d'hydroxyde de baryum.

20 L'invention concerne aussi des résistances électriques à coefficient de température positif en matériau céramique obtenues par frittage à haute température d'une composition solide conforme à l'invention.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer
25 l'invention, sans pour autant en limiter sa portée. Les exemples 1R et 2R sont donnés à titre de comparaison. Les exemples 3 et 4 ont été réalisés conformément à l'invention.

Exemples 1R et 2R : (non conformes à l'invention)

Dans un becher, on a successivement introduit :

30 14,07 g d'une solution d'acétate de calcium monohydraté dans le méthanol contenant 0,025 mole de Ca/kg de solution,
45,03 g d'une solution d'acétate de plomb trihydraté dans le méthanol contenant 0,1 mole de plomb/kg de solution,
1,69 g d'une solution d'acétate d'antimoine monohydraté dans le
35 méthanol contenant 0,025 mole d'antimoine/kg de solution,
0,84 g d'une solution d'acétate de manganèse monohydraté dans le

méthanol contenant 0,01 mole de manganèse/kg de solution,
 0,70 g d'une solution d'éthylate de silicium dans le méthanol
 contenant 0,1 mole de silicium/kg de solution
 et 4 g d'une solution d'isopropylate de titane pur.

5 On a ensuite introduit, sous forte agitation réalisée au
 moyen d'un barreau magnétique,

40 g d'une solution fraîchement préparée d'acide oxalique
 dihydraté dans le méthanol contenant 0,53 mole de $H_2C_2O_4$ /kg de
 solution,

10 puis 10,99 g (exemple 1R) ou 12,05 g (exemple 2R) d'une solution
 d'hydroxyde de baryum monohydraté contenant 0,8 mole de baryum/kg
 de solution.

On a poursuivi l'agitation pendant 30 minutes, puis on a
 concentré et séché le précipité par chauffage sous vide.

15 Après séchage du précipité, on l'a calciné dans un four sous
 air sec jusqu'à une température de 750 °C que l'on a maintenue
 pendant deux heures. La vitesse de montée du four en température
 a été de 100 °C/heure.

Après refroidissement, on a recueilli des poudres non
 20 agglomérées d'oxydes métalliques mixtes de diamètre moyen
 inférieur à 0,6 μm (selon analyse granulométrique effectuée sur
 un granulomètre à laser de marque MALVERN) qui répondent à la
 formule suivante :

$Ba_x Ca_{0,025} Pb_{0,32} Ti_{1,0} Sb_{0,003} Mn_{0,0006} Si_{0,005} O_w$

25 Les poudres obtenues après pressage et frittage à 1350 °C
 pendant 5 minutes (vitesse de montée et de descente en tempé-
 rature réglée à 600 °C/h) ont présenté les caractéristiques
 suivantes :

Exemple No	Ba+Ca+Pb/Ti	Résistivité à 25 °C Ω.cm	Pente de la résistivité %/°C	Effet PTC	Densité g/cm ³
1R	0,97	11000	22	3,1	5,6
2R	1,03	410	16	2,4	6,2

Exemples 3 et 4 : (conformes à l'invention)

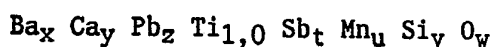
On a reproduit les exemples 1R et 2R en modifiant la
quantité d'hydroxyde de baryum à 11,70 g (exemple 3) et 11,87 g
(exemple 4) de la solution d'hydroxyde de baryum monohydraté
5 contenant 0,8 mole de baryum/kg de solution.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Ba+Ca+Pb/Ti	Résistivité à 25 °C Ω.c	Pente de la résistivité %/°C	Effet PTC	Densité g/cm ³
3	1,01	340	31	3,6	6,0
4	1,02	250	32	3,3	6,2

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions solides d'oxydes métalliques mixtes
comprenant du titanate de baryum dans laquelle une partie de
l'oxyde de baryum a été remplacée par des oxydes d'autres métaux
5 choisis parmi les oxydes de calcium, de plomb, d'antimoine, de
manganèse et de silicium, caractérisées en ce qu'elles répondent
à la formule brute suivante :



dans laquelle x, y, z, t, u, v et w sont des nombres décimaux
10 tels que

$$0 \leq y \leq 0,1$$

$$z > 0$$

$$0,99 \leq x + y + z \leq 1,025$$

$$0,002 \leq t \leq 0,006$$

$$15 \quad 0,0004 \leq u \leq 0,0012$$

$$0 \leq v \leq 0,01$$

$$x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v < w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2} + 2v$$

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en
ce que x, y et z sont tels que
20 $1,0 \leq x + y + z \leq 1,02$.

3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, caracté-
risées en ce que t est égal à environ 0,003.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1
à 3, caractérisées en ce que u est égal à environ 0,0006.

25 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1
à 4, caractérisées en ce que v est égal à environ 0,005.

6 - Compositions selon les revendications 2 à 5, caracté-
risées en ce que t est égal à 0,003, u est égal à 0,0006 et v est
égal à 0,005.

30 7 - Résistances électriques à coefficient de température
positif obtenues par frittage d'une composition solide selon
l'une quelconque des revendications 1 à 6.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100837
BO 3169

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 415 428 (CENTRAL GLASS COMPANY, LTD.) * exemple 11 *	1	C04B35/46 H01C7/02
A	* le document en entier * ---	2-7	
X	DE-A-2 552 127 (TDK ELECTRONICS) * revendications; exemples *	1	
X	GB-A-2 013 649 (NIPPON GAISHI KK) * page 1, ligne 26 - page 2, ligne 58; revendications; exemples *	1-7	
A	DE-A-3 210 083 (MURATA MFG. CO., LTD.) * le document en entier * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C04B H01C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE		HARBON J. L.	
22 MAI 1992			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100837
BO 3169

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22/05/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0415428	06-03-91	JP-A- 2289426	29-11-90
		JP-A- 3088770	15-04-91
DE-A-2552127	10-02-77	JP-C- 1288759	14-11-85
		JP-A- 52020291	16-02-77
		JP-B- 53029386	21-08-78
		NL-A- 7513491	10-02-77
		US-A- 4096098	20-06-78
GB-A-2013649	15-08-79	JP-C- 1159740	25-07-83
		JP-A- 54105113	17-08-79
		JP-B- 57050746	28-10-82
		DE-A,B,C 2904276	16-08-79
		NL-A- 7900907	08-08-79
DE-A-3210083	07-10-82	US-A- 4222783	16-09-80
		JP-A- 57157502	29-09-82
		JP-B- 63028324	08-06-88
		US-A- 4483933	20-11-84