

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97.024

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, com sede em
25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie
Cedex, França

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de titanatos de ca-
tião divalente ou trivalente"

INVENTORES: Patrick Fourre,
Michel Ries,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 14 de Março de 1990, sob o Nº.: 90 03241

4.

RHÔNE-POULENC CHIMIE

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TITANATOS DE CATIÃO

DIVALENTE OU TRIVALENTE"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de titanatos de catião divalente ou trivalente.

A invenção diz respeito, mais em particular, à preparação de titanatos de metais alcalino-terrosos, tais como, por exemplo, o titanato de bário.

Estes titanatos são utilizados em aplicações electrónicas para a fabricação, em especial, de condensadores ou de resistências.

Para esta utilização, é necessário que estes produtos apresentem, em particular, uma grande pureza, uma boa capacidade de sinterização, um tamanho de grão pequeno e mono disperso. Se estas condições não se verificarem, os produtos não têm, em especial, boas propriedades dieléctricas e são, por conseguinte, inadequados para as aplicações mencionadas anteriormente.

Foram já propostos vários processos para a preparação de titanatos.

De um modo convencional, procede-se por chamotagem, ("chamottage"), isto é faz-se reagir entre si pós de TiO_2 e, por exemplo, um sal de bário, a temperatura elevada. Mas um processo deste tipo não é satisfatório porque se obtêm produtos com um tamanho grande de partículas e uma distribuição granulométrica muito ampla devido à formação de agregados difíceis de destruir por trituração. Além disso, uma grande trituração é igualmente fonte de impurezas que podem prejudicar as proprieda

des dielétricas do material.

Por outro lado, devido à má homogeneidade química inicial dos produtos iniciais, é difícil conseguir um controlo preciso da estequiometria, o que tem por consequência a presença de fases parasitas. Como consequência, verificam-se em especial temperaturas de sinterização elevadas e um mau controlo do tamanho dos grãos do titanato.

Foram propostas outras vias, em particular a via hidrotérmica. Neste caso, utiliza-se como precursor do titânio um gel de óxido hidratado. No entanto, obtém-se ainda um produto de morfologia irregular e com uma larga distribuição granulométrica.

Apesar de tudo, pode conseguir-se uma melhoria da distribuição granulométrica e um melhor controlo de tamanho final do produto, mas com a condição de se efectuar a síntese mediante controlo muito preciso do caudal de introdução do catião, por exemplo o bário, no precursor do titânio. No entanto, trata-se, neste caso, de um processo cuja realização prática é delicada e que é limitado a concentrações relativamente baixas.

Um primeiro objecto da presente invenção é, por consequência, um processo para a preparação de um titanato que permita a obtenção de um produto com partículas de tamanho pequeno, em especial submicrónicas e monodisperso.

Um segundo objecto da presente invenção é um processo de realização prática e simples e, em particular, que permite trabalhar a concentração elevada de reagentes.

Com este objectivo, o processo de acordo com a presente invenção para a preparação de titanatos com pelo menos um catião divalente ou trivalente é caracterizado pelo facto de se fazer reagir pelo menos um sal ou hidróxido do referido

catião em meio básico, com um sal de óxido de titânio com estrutura anatase, obtido por um processo que compreende uma termo-hidrólise.

O processo da presente invenção permite, em especial, a obtenção de pós muito finos, isto é, com um tamanho de no máximo 0,5 μm . Estes pós são constituídos por partículas geralmente esféricas, com uma distribuição granulométrica estreita, por exemplo $\phi 75 / \phi 25 \leq 1,5$, não porosos e facilmente dispersáveis.

Da leitura da presente descrição e dos exemplos não limitativos que se apresentam a seguir tornar-se-ão evidentes outras características, pormenores e vantagens da presente invenção.

Deve notar-se antes de mais que a presente invenção se aplica à preparação de titanatos de pelo menos um catião divalente ou trivalente, isto é, titanatos que podem conter na sua fórmula um ou mais catiões divalentes ou trivalentes, como, por exemplo, os titanatos mistos de bário e de estrôncio. Por consequência, na parte restante da descrição, tudo o que for referido por um catião divalente ou trivalente deve considerar-se como aplicável a vários catiões.

No que se refere aos catiões divalentes, podem referir-se o chumbo e os do Grupo dos metais alcalino-terrosos. Entre estes últimos, podem referir-se mais em particular o bário e o estrôncio.

Os catiões trivalentes considerados são, por exemplo, os do Grupo das terras-raras como o ítrio, o lantânio e os elementos da série do lantânio tais como o praseodímio e o neodímio. Entre os catiões trivalentes podem também referir-se o bismuto.

Os catiões divalentes ou trivalentes podem inicialmente ser utilizados sob a forma de sais.

Podem utilizar-se sais inorgânicos, tais como cloretos e nitratos.

Podem também utilizar-se os sais orgânicos, tais como os acetatos, citratos, oxalatos e tartaratos.

Os catiões divalentes ou trivalentes são também utilizados sob a forma de hidróxidos.

De acordo com uma das características principais da presente invenção, faz-se reagir o catião divalente ou trivalente com um sol de óxido de titânio de estrutura anatase, obtido por um processo que compreende uma termo-hidrólise.

Entende-se aqui por sol, uma dispersão coloidal de partículas de óxido de titânio com 10 a 200 nm de diâmetro, podendo estas partículas em si mesmas ser constituídas por cristallites com 5 a 7 nm aproximadamente.

Por outro lado, deve utilizar-se óxido de titânio sob a forma essencialmente anatase.

Além disso, o sol de titânio deve ter sido obtido por um processo que compreenda uma termo-hidrólise.

Por termo-hidrólise entende-se a operação que consiste em aquecer um sal de titânio em solução. Deve referir-se que é possível utilizar um sol obtido por um processo mais complexo, isto é, que compreenda, além da termo-hidrólise, outras fases, por exemplo, pós-tratamentos do sol obtido.

Além disso, é preferível utilizar um sol de óxido de titânio que não tenha sido calcinado.

É também vantajoso utilizar um óxido de titânio isento de enxofre.

Finalmente, utiliza-se de preferência um sol aquoso

de óxido de titânio.

De acordo com uma variante particular da presente invenção, pode obter-se um sol do tipo indicado antes por termo-hidrólise de um composto de titânio em um meio específico. Este composto será em seguida designado por composto A.

Geralmente, o composto A é escolhido entre os halogenetos, oxi-halogenetos, nitratos ou alcóxidos de titânio.

O meio reaccional em que se efectua a termo-hidrôlise é caracterizado pelo facto de conter pelo menos um composto (composto B) escolhido entre:

i) os ácidos que apresentam:

- quer um grupo carboxilo e pelo menos dois grupos hidroxilo e/ou amina;

- quer pelo menos dois grupos carboxilo e pelo menos um grupo hidroxilo e/ou amina;

ii) os sais dos ácidos indicados na alínea i).

Este processo para a preparação do sol de titânio será descrito com maior pormenor a seguir.

O primeiro passo deste processo começa portanto pela preparação de uma solução que contém pelo menos um composto A e pelo menos um composto B, tais como se definiram anteriormente.

Esta solução inicial, destinada a ser hidrolisada , é de preferência totalmente aquosa; eventualmente poderá ser-lhe adicionado um outro dissolvente, um álcool, por exemplo, com a condição, bem entendido, de que os compostos A e B utilizados sejam nesse caso substancialmente solúveis nessa mistura.

Por outro lado, será vantajoso que o composto de titânio A seja isento de enxofre, o que, neste caso, exclui a

utilização de sais do tipo sulfato ou oxissulfato de titânio.

De preferência, utilizar-se-ão compostos de titânio do tipo halogeneto ou oxi-halogeneto de titânio. Os halogenetos ou os oxi-halogenetos de titânio mais particularmente utilizáveis são os fluoretos, os cloretos, os brometos e os iodetos (respectivamente os oxifluoretos, os oxicloretos, os oxibrometos e os oxi-iodetos) de titânio.

Mais em particular, pode utilizar-se o oxicloreto de titânio $TiOCl_2$.

De acordo com o processo, a solução inicial deverá ainda conter pelo menos um composto B tal como se definiu antes, isto é, um composto B adequadamente escolhido na classe geral dos ácidos (hidroxi e/ou amino)-carboxílicos.

A título de exemplos não limitativos de compostos B abrangidos pelo âmbito da presente invenção, podem referir-se, em especial:

- os ácidos hidroxipolicarboxílicos, e mais particularmente os ácidos hidroxidi- ou hidroxitricarboxílicos, como por exemplo o ácido málico, o ácido cítrico e o ácido tartarônico,
- os ácidos (poli-hidroxi)-monocarboxílicos, como por exemplo o ácido gluco-heptônico e o ácido glucônico,
- os ácidos poli(hidroxicarboxílicos), como por exemplo o ácido tartárico,
- os aminoácidos dicarboxílicos e as suas amidas correspondentes, como por exemplo o ácido aspártico, a asparagina e o ácido glutâmico,
- os aminoácidos monocarboxílicos, hidroxilados ou não, como por exemplo a lisina, a serina e a treonina.

Tal como já se indicou, é igualmente possível utili

zar como composto B todos os sais dos ácidos anteriormente referidos.

De preferência, estes sais serão ou sais de metais alcalinos, e mais particularmente sais de sódio, ou sais de amônio.

De preferência, os compostos B tais como anteriormente se definiram serão compostos hidrocarbonados do tipo alifático.

De preferência, finalmente, o comprimento da cadeia principal hidrocarbonada não excederá 15 átomos de carbono e com maior preferência 10 átomos de carbono.

A quantidade de composto de titânio presente na solução a hidrolisar será geralmente tal que a concentração molar de titânio na referida solução esteja compreendida entre cerca de 0,1 mole/litro e 1,5 mole/litro.

As concentrações de titânio inferiores a 0,1 mole/litro prejudicarão a economia e a rentabilidade do processo.

As concentrações de titânio superiores a 1,5 mole/litro podem prejudicar o rendimento da reacção de hidrólise.

Para concentrações de titânio próximas ou superiores a 1,5 mole/litro pode ser vantajoso adicionar à solução hidróxido de amônio NH_4OH , de tal modo que a relação molar $[\text{NH}_3]/[\text{Ti}]$ não exceda de preferência 1,5, e isto com o objectivo de aumentar o rendimento e/ou a cinética da reacção da hidrólise.

A concentração de composto B na solução inicial pode estar compreendida entre 0,002 mole/litro e 0,5 mole/litro. De uma maneira geral, constata-se que concentrações relativamente baixas de composto B, isto é concentrações compreendidas entre 0,002 mole/litro e 0,1 mole/litro, são suficientes para se obter o resultado pretendido.

Em particular, pode trabalhar-se em condições tais que a relação molar B/Ti seja pelo menos de 1,5%, mais particularmente pelo menos 2%.

Finalmente, deve notar-se que de acordo com um modo de realização particular da presente invenção, a solução inicial pode eventualmente conter também germes de anatase. A quantidade de germes pode variar entre 0,1 e 2% em peso, em relação ao TiO_2 total. A presença destes germes permite acelerar a velocidade de hidrólise e controlar melhor o tamanho das partículas do sol.

A solução inicial assim obtida é então hidrolisada.

Esta hidrólise é de preferência efectuada a uma temperatura superior ou igual a $60^{\circ}C$. Podem também ser utilizadas temperaturas inferiores, mas, neste caso, a reacção de hidrólise é muito mais lenta, o que prejudica evidentemente a economia do processo.

No final da reacção, recupera-se o sólido formado, em particular por filtração.

O sólido assim recuperado pode então ser lavado, com água por exemplo, para eliminar as impurezas eventuais que contenha, e depois seco.

A análise por difracção de raios X mostra que o produto assim obtido é o óxido de titânio TiO_2 presente essencialmente ou unicamente sob a forma cristalina anatase.

Como já se referiu, o processo da presente invenção compreende uma reacção de um catião divalente ou trivalente com um sol, tal como o que se descreveu anteriormente, ou do tipo obtido pelo processo que acaba de se descrever.

Esta reacção efectua-se geralmente a uma temperatura pelo menos de $50^{\circ}C$ e mais particularmente pelo menos de $70^{\circ}C$.

Habitualmente não se excederá a temperatura de 200°C .

Deste modo, pode trabalhar-se a uma temperatura compreendida entre 70°C e 180°C , por exemplo, e mais particularmente entre 70°C e 120°C .

Pode ser necessário, para as temperaturas superiores a 100°C , efectuar a reacção numa autoclave.

Deve notar-se que uma das vantagens do processo da presente invenção consiste em trabalhar a temperaturas relativamente baixas.

Por outro lado, a reacção é efectuada num meio alcalino, mesmo muito alcalino.

Assim o meio reaccional deve ter um pH pelo menos de 10, de preferência pelo menos de 12, e mais particularmente pelo menos de 13,5.

Se necessário, para atingir os valores de pH pretendidos, pode adicionar-se ao meio reaccional uma base mineral ou orgânica tal como hidróxidos alcalinos ou alcalino-terrosos como NaOH ou KOH, sais ou hidratos de amónio quaternário ou aminas.

Por outro lado, pode efectuar-se a reacção num meio que tenha uma concentração de titânio compreendida entre 0,1 e 1 mole de titânio por kg de meio reaccional.

A concentração de catião divalente ou trivalente neste mesmo meio pode estar compreendida entre 0,2 e 2 mole por kg de meio reaccional.

Deve notar-se que se trata de concentrações de reagente elevadas em relação às utilizadas na técnica anterior.

Finalmente, é preferível trabalhar sob atmosfera inerte, isenta de CO_2 , tal como atmosfera de azoto ou de argon.

O processo é posto em prática utilizando uma ordem de

introdução de reagentes e de um modo quaisquer. Em seguida , aquece-se a mistura até a temperatura apropriada. Em geral , agita-se a mistura.

Em seguida, mantém-se a mistura a esta temperatura durante cerca de 10 a 240 minutos.

No final da reacção, obtém-se um pó que se filtra e, se necessário, se lava, por exemplo com uma solução tamponada a pH 4,8 , e depois se seca a uma temperatura moderada, por exemplo a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 50°C, ou por um processo de tipo atomização.

De um modo geral, o processo da presente invenção permite obter um produto constituído por partículas geralmente esféricas com um tamanho no máximo igual a 0,5 μm , em particular menor ou igual a 0,15 μm , e podendo descer até 0,025 μm .

Estas partículas têm uma distribuição granulométrica muito estreita, por exemplo $\phi 75 / \phi 25 \leq 1,5$ e mais particularmente $\leq 1,3$.

A sua superfície específica medida por BET está compreendida entre 1 e 25 m^2/g .

Estas partículas não apresentam ou apresentam apenas pouca porosidade. São facilmente dispersáveis. O seu grau de cristalização é superior a 95%.

Os pós de titanato obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção têm uma elevada capacidade de sinterização, (pelo menos 95% da densidade teórica a partir de 1 200°C) sem trituração, nem calcinação prévia. Isto permite, evidentemente, economias importantes no conjunto do processo de preparação do material.

Podem considerar-se modos de realização particulares da presente invenção.

Em seguida, descrever-se-á uma primeira variante . Esta variante permite obter produtos cujo tamanho de partículas está compreendido na parte mais elevada da gama indicada antes, ou seja entre 0,15 e 0,5 μm .

De acordo com esta variante, efectua-se a reacção em dois passos.

O primeiro passo é efectuado em condições tais que a relação molar catião divalente ou trivalente/Ti seja inferior a 1 e de preferência no máximo igual a 0,5, por exemplo esteja compreendida entre 0,2 e 0,5. Em seguida, num segundo passo, adiciona-se a quantidade necessária complementar de catião divalente ou trivalente.

No caso desta variante é preferível efectuar os dois passos a temperaturas diferentes. Trabalha-se a uma temperatura baixa no primeiro passo e a uma temperatura mais elevada no segundo passo.

Em seguida, efectua-se a recuperação do pó do mesmo modo que se descreveu anteriormente.

Pode também proceder-se de acordo com uma variante, mais particularmente no caso em que se pretende obter partículas sem porosidade.

Esta variante consiste em efectuar a reacção em pelo menos dois passos a temperaturas diferentes, sendo a temperatura do primeiro passo mais baixa do que a do segundo passo. Por exemplo, pode efectuar-se o primeiro passo a uma temperatura compreendida entre 50^o e 100^o C e o segundo passo a uma temperatura compreendida entre 150^o e 200^o C.

É também possível considerar um passo intermédio entre o primeiro e o segundo, de modo que a subida de temperatura seja mais gradual, efectuando este passo intermédio a uma tempe

ratura compreendida entre as temperaturas dos outros dois passos.

Em seguida, apresentam-se exemplos concretos.

Os exemplos 1 a 3 são exemplos comparativos. Estes exemplos permitem mostrar a influência da natureza do precursor sobre o titanato final obtido. Os exemplos 4 a 11 estão de acordo com a presente invenção.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Numa autoclave de 1 litro, sob atmosfera inerte, introduzem-se 509 g de uma suspensão de óxido de titânio hidratado (1,9% de TiO_2) obtida mediante neutralização com amoníaco de uma solução de oxicloreto de titânio e amorfa aos raios X, 77,6 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e 142 g de água descarbonatada. Mantém-se a mistura à temperatura de 100°C com agitação (350 rotações/minuto) durante 4 horas. Após lavagem com uma solução tamponada a pH 4,8, obtém-se um pó constituído por BaTiO_3 (fase cúbica) com um rendimento de 97%. As partículas são agregadas e polidispersas, com uma distribuição de tamanhos compreendida entre 0,07 e 0,2 μm .

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Nas mesmas condições de concentração de titânio e de bário e à mesma temperatura, em especial nas condições do Exemplo 1, faz-se reagir uma suspensão de óxido de titânio hidratado preparada por hidrólise de isopropanolato de titânio, amorfa aos raios X, e constituída por partículas esféricas de 1,2 μm de diâmetro. Obtém-se BaTiO_3 fortemente polidisperso, cujo tamanho de partículas está compreendido entre 0,07 e 0,5 μm . O

diâmetro médio medido por granulometria de Brookhaven DCP-1000 é de $0,3 \mu\text{m}$ com $\phi \ 75 / \phi \ 25$ igual a 1,86.

EXEMPLO COMPARATIVO 3

Nas mesmas condições de concentração de titânio e de bário e de temperatura, em especial nas condições do Exemplo 1, faz-se reagir uma suspensão de óxido de titânio de estrutura cristalográfica de rútilo preparada por termo-hidrólise de TiOCl_2 e que se apresenta sob a forma de agulhas agregadas de $0,20 \mu\text{m}$ por $0,007 \mu\text{m}$. Após 4 horas de reação, o rendimento da formação de BaTiO_3 é apenas de 25% e as partículas obtidas são polidispersas, com um tamanho compreendido entre 0,5 e $1,5 \mu\text{m}$.

EXEMPLO 4

Prepara-se um sal de óxido de titânio (com 16% de TiO_2) de estrutura anatase pelo seguinte processo:

A 1 litro de solução de oxicloreto de titânio contendo 1 mole de Ti, adiciona-se 0,02 mole de ácido cítrico. Adiciona-se também a esta solução germes de anatase à razão de 2% em peso em relação ao TiO_2 total. Leva-se o conjunto à ebulição e mantém-se assim durante 6 horas. No fim da reação, o sol apresenta-se sob a forma de partículas de 30 nm de diâmetro constituídas por cristalites de 7 nm. Em seguida, faz-se reagir nas mesmas condições de concentração de titânio e bário e de temperatura, em especial nas condições do Exemplo 1. Obtém-se assim BaTiO_3 , com um rendimento de pelo menos de 95%. As partículas são esféricas, não agregadas, de tamanho médio igual a $0,07 \mu\text{m}$ e monodispersas ($\phi \ 75 / \phi \ 25 = 1,33$).

EXEMPLO 5

Fazendo reagir em autoclave hidróxido de bário com o sol de anatase tal como se descreveu no exemplo 4, durante 4 horas à temperatura de 120°C, com uma concentração de titânio de 0,17 mole/kg e uma relação molar Ba/Ti igual a 1,25, obtém-se um pó de BaTiO₃ monodisperso e com um diâmetro médio de partículas de aspecto igual a 1,125 µm ($\emptyset 75 / \emptyset 25 = 1,30$) com um rendimento de 93%.

EXEMPLO 6

Fazendo reagir em autoclave hidróxido de bário com o sol de anatase descrito no exemplo 4, durante 4 horas à temperatura de 120°C, com uma concentração de titânio de 0,60 mole/kg e uma relação Ba/Ti igual a 1,5, obtém-se um pó de BaTiO₃ monodisperso cujo diâmetro médio das partículas de aspecto esférico é de 0,025 µm ($\emptyset 75 / \emptyset 25 = 1,25$).

EXEMPLO 7

Fazendo reagir em autoclave nas mesmas condições de concentração do exemplo 5, na presença de hidróxido de tetraetilamônio (0,42 mole/kg) e à temperatura de 70°C, obtém-se BaTiO₃ com um rendimento de 95% após 4 horas de reacção. As partículas formadas são esféricas, monodispersas e têm um diâmetro de 0,060 µm ($\emptyset 75 / \emptyset 25 = 1,24$).

EXEMPLO 8

Numa autoclave faz-se reagir à temperatura de 70°C (durante 1 hora), depois à temperatura de 100°C (durante 1 hora) e

finalmente à temperatura de 180°C (durante 2 horas) uma mistura constituída pelo sol de anatase descrito no exemplo 4 e por hidróxido de bário, tal que a concentração de titânio está compreendida entre 0,4 mole/kg e a relação molar Ba/Ti é igual a 1,25. Deste modo, obtêm-se partículas de BaTiO_3 com morfologia esférica e não porosas. O diâmetro médio, medido por intermédio do granulometro BROOKHAVEN DCP-1000 é de $0,075\ \mu\text{m}$ e $\phi\ 75 / \phi\ 25 = 1,26$.

A sua superfície específica medida com azoto é de $13\ \text{m}^2/\text{g}$. A relação catião divalente/Ti é de 0,990. O pó não calcinado, nem triturado, apresenta uma densidade igual a 96,5% da densidade teórica após uma sinterização à temperatura de 1300°C (durante 2 horas).

EXEMPLO 9

Durante 30 minutos aquece-se à temperatura de 80°C , com agitação 364 g de uma mistura de sol de anatase descrito no exemplo 4 e de hidróxido de bário, de tal modo que a concentração de titânio é de 0,6 mole/kg e a relação molar Ba/Ti é de 0,33. Em seguida, adiciona-se uma solução de hidróxido de bário (2 mole/kg, 364 g) e depois aquece-se a mistura até à temperatura de 100°C (durante 30 minutos) e em seguida até à temperatura de 180°C durante 2 horas. Obtêm-se partículas de BaTiO_3 esféricas, monodispersas e com um tamanho médio de $0,150\ \mu\text{m}$ ($\phi\ 75 / \phi\ 25 = 1,35$).

EXEMPLO 10

Aquece-se até à temperatura de 80°C durante 4 horas uma

suspensão constituída por óxido de titânio anatase como o descrito no exemplo 4, com uma concentração de 0,17 M/kg e de hidróxido de estrôncio com uma concentração de 0,21 M/kg. Após lavagem obtém-se um pó de SrTiO_3 monodisperso cujo diâmetro médio das partículas é igual a 0,035 μm .

EXEMPLO 11

Durante 4 horas aquece-se até à temperatura de 150°C uma suspensão constituída por óxido de titânio anatase tal como o descrito no exemplo 4, com uma concentração de 0,17 M/kg e de hidróxido de cálcio, com uma concentração de 0,5 M/kg e cujo pH foi ajustado para 13,5 com NaOH. Após lavagem, obtém-se um pó de CaTiO_3 constituído por partículas paralelepipedicas de 0,45 x 0,1 x 0,1 μm .

EXEMPLO 12

Durante 4 horas à temperatura de 120°C faz-se reagir numa autoclave hidróxido de bário, hidróxido de estrôncio com o sol de anatase tal como o descrito no exemplo 4, com uma concentração de titânio de 0,17 M/kg e relações $\text{Ba/Sr} = 1$ e $(\text{Ba+Sr})/\text{Ti} = 1$ e na presença de hidróxido de sódio (0,66 M/kg).

O produto obtido, lavado com uma solução tamponada a pH 4,8, é constituído por um pó de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

As partículas têm uma morfologia esférica, tamanho médio de 0,035 μm e são monodispersas ($\phi 75 / \phi 25 = 1,35$).

EXEMPLO 13

Durante 4 horas à temperatura de 120°C faz-se reagir numa autoclave hidróxido de bário e hidróxido de estrôncio com o sol

de anatase tal como o descrito no exemplo 4, com uma concentração de titânio de 0,17 M/kg e as relações $Ba/Sr=0,25$ e $(Ba+Sr)/Ti=1$ e na presença de hidróxido de sódio (0,66 M/kg).

O produto obtido, lavado com uma solução tamponada a um pH igual a 4,8 é constituído por um pó de $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$.

As partículas têm uma morfologia esférica, um tamanho médio de 0,030 μm e são monodispersas ($\phi 75 / \phi 25 = 1,5$).

EXEMPLO 14

Durante 4 horas à temperatura 120°C faz-se reagir numa autoclave hidróxido de bário, hidróxido de estrôncio com o sol de anatase tal como descrito no Exemplo 4, com uma concentração de titânio de 0,17 M/kg e as relações $Ba/Sr = 4$ e $(Ba + Sr)/Ti = 1$, e na presença de hidróxido de sódio (0,66 M/kg).

O produto obtido, lavado com uma solução tamponada a pH 4,8 é constituído por um pó de $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$.

As partículas têm uma morfologia esférica, um tamanho médio de 0,027 μm e são monodispersas ($\phi 75 / \phi 25 = 1,25$).

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de titanatos de pelo menos um catião divalente ou trivalente, caracterizado pelo facto de se fazer reagir pelo menos um sal ou um hidróxido do referido catião, em meio básico, com um sol de óxido de titânio de estrutura anatase obtido por um processo que compreende uma termo-hidrólise.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o catião divalente no grupo dos catiões alcalino-terrosos.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, carac-

terizado pelo facto de o catião ser o bário ou o estrôncio.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se escolher o catião trivalente no grupo constituído pelo bismuto, o ítrio e as terras raras.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o referido sol ser o produto de uma termo-hidrólise de um composto A do titânio, num meio que contém pelo menos um composto B escolhido entre:

(i) os ácidos que comportam:

- ou um grupo carboxilo e pelo menos dois grupos hidroxilo e/ou amina;

- ou pelo menos dois grupos carboxilo e pelo menos um grupo hidroxilo e/ou amina;

(ii) os sais dos ácidos referidos em (i).

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o composto A ser um halogeneto, um oxihalogeneto, um nitrato ou um alcóxido de titânio.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a

referida reacção a uma temperatura de pelo menos 50°C , de preferência compreendida entre 70° e 180°C .

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre 70° e 120°C .

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção num meio de pH pelo menos igual a 10, de preferência pelo menos igual a 12 e com maior vantagem pelo menos igual a 13,5.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a citada reacção num meio que contém uma base.

11.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a citada reacção num meio que tem uma concentração de titânio compreendida entre 0,1 e 1 M/Kg.

12.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a citada reacção num meio que tem uma concentração de catião diva-

lente compreendida entre 0,2 e 2 M/Kg.

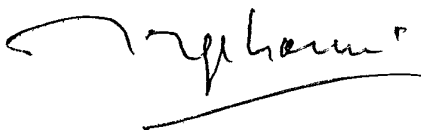
13.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a citada reacção pelo menos em dois passos a temperaturas diferentes, sendo a temperatura mais elevada no último passo.

14.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se efectuar a citada reacção em dois passos, sendo o primeiro realizado em condições tais que a relação molar catião divalente/Ti seja inferior a 1, sendo a quantidade restante de catião divalente introduzida no segundo passo.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de se efectuar os dois passos a temperaturas diferentes, sendo a temperatura mais elevada no segundo passo.

Lisboa, 13 de Março de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TITANATOS DE CATIÃO DIVALENTE OU TRIVALENTE"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de titanatos de pelo menos um catião divalente ou trivalente, que consiste em fazer reagir pelo menos um sal ou um hidróxido do referido catião, em meio básico, com um sol de óxido de titânio de estrutura anatase, obtido por um processo que compreende uma termo-hidrólise.

O produto obtido apresenta-se sob a forma de partículas com uma dimensão média de pelo menos 0,5 μm e monodispersas.

Os titanatos assim obtidos podem ser utilizados em electrónica para a fabricação, em particular, de condensadores ou de resistências.

Lisboa, 13 de Março de 1991

Deposito Oficial de Propriedade Industrial

Registo