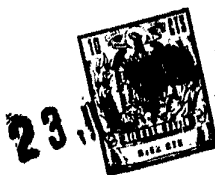


329468

P - 32.294



U.S. Application
Serial No. 490.375
A 65-16

329468

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E de I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de GLOBE-UNION INC., entidad norteamericana, establecida en 900 East Keefe Avenue, Milwaukee, Wisconsin, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES DIELECTRICAS CERAMICAS".

=====

La presente invención se refiere a composiciones dieléctricas cerámicas, y mas en particular a composiciones cerámicas perfeccionadas, especialmente adaptadas para su uso como dieléctrico en un condensador.

5 Las composiciones constituidas según la invención presentan alta constante dieléctrica, y características dieléctricas relativamente constantes frente a variaciones de la temperatura ambiente.

10 Se ha sabido durante muchos años que se pueden construir condensadores ventajosos empleando titanato bórico como



maternal dieléctrico. Los titanatos báricos presentan alta ---
 constante dieléctrica, con pérdidas relativamente pequeñas. Sin
 embargo, las características de los titanatos báricos presentan
 una dependencia sustancial respecto a la temperatura ambiente,
 5 y, específicamente se experimenta una sustancial variación de
 la constante dieléctrica con las variaciones de temperatura. Se
 han desarrollado técnicas para hacer mínimo el efecto de la --
 temperatura, sobre la constante dieléctrica de los dieléctricos
 de titanato bárico. Se han hallado diversos aditivos que tien-
 10 den a hacer plana la curva característica de la constante die-
 léctrica frente a la temperatura ambiente. También se han em-
 pleado técnicas en las que se mezclan entre sí diferentes solu-
 ciones sólidas de titanato, en cantidades predeterminadas, te-
 niendo cada una de las soluciones sólidas un punto de Curie al
 15 go diferente. Así, los picos de la curva de constantes dieléct-
 ricas, tal como se representan frente a la temperatura, se dis-
 tribuyen de forma que tiende a hacer plana la curva. Sin embar-
 go, todas las técnicas conocidas hacen disminuir sustancialmen-
 te las constantes dieléctricas de los materiales compuestos, y
 20 disminuyen su utilidad.

En la Patente EE.UU. nº 2.992.929, expedida a R. Clement
 y otros el 18 de julio de 1961, se sugiere un conjunto concre-
 to de aditivos para un dieléctrico de titanato bárico. Según --
 dicha patente, los aditivos que tienen la fórmula química gene-
 25 ral:



proporcionan un dieléctrico de titanato bárico que tiene varia-
 ciones de la constante dieléctrica relativamente pequeñas, don-
 de A representa uno o varios elementos escogidos del grupo si-
 30 guiente: Bi, Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K, Cd; donde el elemento B --



puede ser uno o varios de los elementos escogidos del grupo: -
Ti, Nb y Ta; donde n es un número entero; $x + y = 3$; y el peso
de los aditivos está comprendido entre 0,5 y 50% del peso to--
tal de la mezcla cerámica.

5 Se ha hallado que se pueden conseguir propiedades die-
léctricas similares con aditivos correspondientes a la fórmula
(1), distintos de los indicados por Clement y otros. Específi-
camente, se ha hallado que el Bi de la fórmula (1) se puede sus-
tituir por Sb, y, por tanto, el término Bi_y de la fórmula (1)
10 se podría expresar como C_y , donde el elemento C es Bi o Sb. --
Además, en el grupo B se pueden incluir el Zr y Sn. Aunque la
patente de Clement y otros requiere que los aditivos se empleen
en forma de compuestos que tengan relación estequiométrica es-
pecífica expuesta por la fórmula (1), se ha hallado que no se
15 requiere esta relación. Además, se pueden utilizar en la mez--
cla compuestos constituyentes que sean óxidos, o que formen --
óxidos, sin haberlos hecho reaccionar previamente para formar
un compuesto. Sin embargo, los productos en que se utilizan los
aditivos anteriores, ya estén añadidos de acuerdo con fórmula
20 (1) o en desacuerdo con ella, han presentado parámetros que de-
penden sustancialmente de la temperatura a la que se calcina --
el producto durante la manufactura. Además, tales compuestos --
no consiguen hacer óptimo el control de la constante dieléctri-
ca y estabilidad a la temperatura.

25 Por tanto, un objeto principal de la invención es pro-
porcionar una composición cerámica perfeccionada, para su uso
como dieléctrico en el que la constante dieléctrica es elevada,
y aproximadamente constante frente a variaciones de la tempera-
tura ambiente, en un intervalo útil amplio.

30 Otro objeto principal de la invención es proporcionar



23

un cuerpo de titanato bórico estable a la temperatura, en el -
que la constante dieléctrica se puede controlar y ajustar.

Otro objeto de la invención es proporcionar composicio-
nes dieléctricas que tienen constantes dieléctricas óptimas, -
estables a la temperatura, mayores de aproximadamente 1000.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar una fa-
milia de cuerpos dieléctricos estables a la temperatura, que -
tienen niveles de constante dieléctrica controlables, compren-
didos aproximadamente entre 300 y 2000.

Otro objeto de la invención es proporcionar composicio-
nes dieléctricas que tendrán sustancialmente la misma constante
dieléctrica, y la misma relación entre constante dieléctrica y
temperatura, para condiciones variables de manufactura.

En particular, un objeto de la invención es proporci-
onar composiciones dieléctricas que tendrán sustancialmente las
mismas constante dieléctrica y características de temperatura,
independientemente de la temperatura y tiempo de calcinación,
en intervalos específicos.

Otro objeto de la invención es proporcionar una compo-
sición dieléctrica que tiene características que se pueden pre-
decir y reproducir, dentro de tolerancias razonables, en los pro-
cedimientos de manufactura.

Otros objetos adicionales de la invención se pondrán de
manifiesto por la presente descripción dibujos adjuntos, y rei-
vindicaciones adjuntas.

En una forma preferida de la invención, se proporciona
una composición dieléctrica compuesta primordialmente por tita-
nato bórico, con adiciones de trióxido de bismuto (Bi_2O_3), pen-
tóxido de niobio (Nb_2O_5), dióxido de titanio (TiO_2), cualquiera
de los cuales se denominan aquí a veces aditivos "negativos",

para fines de definición, y óxido de cinc (ZnO), denominado - aquí a veces aditivo "Positivo". La formulación preferida, en peso sobre la composición, es la siguiente:

Tabla 6

5

	Titanato bórico	BaTiO ₃	88,9%
	Trióxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	7,7%
	Pentóxido de niobio	Nb ₂ O ₅	1,5%
	Dióxido de titanio	TiO ₂	0,9%
10	Oxido de cinc	ZnO	1,0%

Los materiales están en forma desmemizada, teniendo un tamaño medio de grano menor de 5 micras, y se les puede dar forma inicialmente con un aglutinante orgánico. Cuando una composición preparada según la anterior formulación se calcina a aproximadamente 1204-1260°C durante aproximadamente 1 hora, según la - práctica usual, se obtiene un producto que tiene una deseable característica de temperatura plana, una constante dieléctrica del orden de 1700 dentro del intervalo de temperaturas de -55 a + 125°C, y alto grado de reproducibilidad, en presencia de - variaciones de las condiciones de manufactura dentro de un intervalo especificado.

20

A continuación se hará referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

25

La fig. 1 es un gráfico que ilustra el efecto de las - variaciones de Bi₂O₃, en una realización de la invención.

La fig. 2 es un gráfico que ilustra el efecto de la variación de la cantidad de Nb₂O₅ en la composición de la fig. 1.

La fig. 3 es un gráfico que ilustra el efecto de la variación de la cantidad de TiO₂ en la composición de las figs.

30

1 y 2.

La fig. 4 es un gráfico que ilustra el efecto de la va
riación de la cantidad de ZnO en la composición representada -
en las figs. 1, 2 y 3.

5 La fig. 5 es un gráfico que ilustra el efecto, sobre -
la constante dieléctrica y las características de temperatura,
de la variación de la cantidad total de aditivos, en otra rea-
lización de la invención.

10 La fig. 6 es un gráfico que ilustra el efecto de las -
variaciones de la temperatura de calcinación, sobre las carac-
terísticas eléctricas de una composición cerámica dada, prepa-
rada según la invención. Y

La fig. 7 ilustra el efecto de la variación de la rela-
ción entre ciertos aditivos, en una composición preparada se-
gún la invención.

15 Se ha descubierto que los aditivos tales como los adi-
tivos recomendados en la Patente nº 2.992.929, de Clement y --
otros, concretamente $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, ----
 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{KBi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$, $\text{NaBi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$, y $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$,
así como $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{NbSnO}_9$, $\text{Sb}_3\text{NbTiO}_9$ y $\text{Bi}_3\text{NbZrO}_9$, ya es-
tén añadidos como compuestos o como los óxidos constituyentes,
20 producen un efecto similar sobre las características de tempe-
ratura del titanato bórico. En los ejemplos anteriores, en ge-
neral, el Bi se puede sustituir por Sb, el Nb se puede susti-
tuir por Ta, y el Ti se puede sustituir por Zn o Sn. Además de
25 los anteriores los circonatos, titanatos y estannatos de bismu-
to son aditivos negativos similares convenientes. Además, los
equivalentes moleculares aproximados de los anteriores se pue-
den añadir como óxidos, carbonatos, nitratos u oxalatos de los
constituyentes.

30 Específicamente, todos los aditivos anteriores, así --



23.111

como otros aditivos que en general se ajustan a la anterior -
fórmula (1), tienden a mantener o a elevar la constante dieléctrica a las menores temperaturas de funcionamiento, en el intervalo del menor punto de Curie (es decir, alrededor de $+10^{\circ}\text{C}$).
5 Además, todos estos aditivos tienden a reducir la constante dieléctrica en el punto de Curie superior del titanato bórico (es decir, aproximadamente 120°C). Así, hay una tendencia a que todos estos aditivos aplanen la curva de temperatura característica del titanato bórico, y cambien su pendiente media a un valor menos positivo. Por esta razón se emplea la designación --
10 "aditivo negativo". Además, la adición de tales materiales tiende a reducir la constante dieléctrica, en relación directa con la cantidad de aditivos.

Se ha descubierto que ciertos aditivos, incluyendo el
15 óxido de zinc (ZnO) y el óxido de magnesio (MgO), producen sobre las características de temperatura de las composiciones dieléctricas efectos opuestos a los antes indicados. Así, la adición de ZnO y MgO tiende a elevar el pico de la curva de la constante dieléctrica, a $+120^{\circ}\text{C}$, y a reducirlo a $+10^{\circ}\text{C}$. Por
20 esta razón se emplea para los miembros de esta clase la designación "aditivo positivo". Según la invención, una relación controlada entre uno o más de los aditivos tomados del grupo negativo, junto con uno o más de los óxidos tomados del grupo positivo, produce una composición que tiene características de temperatura óptimas, en las que se puede determinar la constante
25 dieléctrica por la cantidad total de aditivos de ambos grupos. Además, se ha descubierto que, especialmente, el aditivo ZnO produce composiciones que tienen características eléctricas muy similares, independientemente de variaciones de los parámetros
30 de manufactura, dentro de un intervalo prescrito.

23 JUL



Se ha descubierto que se pueden obtener las características de temperatura óptimas en una composición dieléctrica de titanato bórico, con parámetros de manufactura que se pueden predecir, si la relación de aditivo se mantiene según una fórmula predeterminada. En una realización preferida, esta relación se mantiene aproximadamente entre las siguientes relaciones:

$$y = 0,25 (x-8) \quad (2)$$

$$y = 0,5 (x-8) \quad (3)$$

donde y es el tanto por ciento de ZnO , y x es la suma de los tantos por ciento de Bi_2O_3 , Nb_2O_5 y TiO_2 , que se añaden en cantidades correspondientes a la fórmula Bi_3NbTiO_9 . Para el aditivo MgO , aproximadamente la mitad de esta cantidad da los resultados óptimos. La cantidad total de aditivos, cuando se mantiene aproximadamente en el equilibrio indicado por las fórmulas (2) y (3), antes indicadas, determinará la constante dieléctrica del material. Además, las características son relativamente inmunes a sustanciales variaciones de la temperatura de calcinación.

Las curvas que se muestran en los dibujos ilustran ciertos efectos de las variaciones de los aditivos antes descritos. La fig. 1 ilustra las características de temperatura de cuerpos dieléctricos preparados según la invención, y que tienen la siguiente composición:

TABLA I

Titanato bórico	$BaTiO_3$	92,6-84,6%
Trióxido de bismuto	Bi_2O_3	4-12 %
Pentóxido de niobio	Nb_2O_5	1,5%
Dióxido de titanio	TiO_2	,9%
Oxido de cinc	ZnO	1,0%



En esta composición, la cantidad de Bi O se varía dentro del intervalo de 4 a 12%, produciendo la familia de curvas que se muestra en la fig. 1. La curva 7.7 ilustra la curva óptima, y representa las características de un cuerpo preparado según la formulación (3). Se puede ver que una cantidad mayor de Bi₂O₃ reduce el punto de Curie a aproximadamente +120°C, y a la curva en aquella región. A la inversa, la reducción de la cantidad de Bi₂O₃ produce un pico sustancial a aproximadamente el punto de +120°C, al tiempo que deprime a la curva en la región de menor temperatura.

Se preparó una familia similar de cuerpos cerámicos, con cantidades variables de Nb₂O₅, según la siguiente fórmula:

TABLA II

	Titanato bórico	BaTiO ₃	89,9-87,9%
15	Trióxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	7,7%
	Pentóxido de niobio	Nb ₂ O ₅	0,5-2,5%
	Dióxido de titanio	TiO ₂	,9%
	Oxido de cinc	ZnO	1,0%

Esta familia de cuerpos dieléctricos tenía las características de temperatura ilustradas en la fig. 2. Allí se puede ver que el tanto por ciento óptimo de Nb₂O₅, concretamente el 1,5% produjo una curva de constante dieléctrica sustancialmente plana, a una constante dieléctrica de aproximadamente 1/00. El aumento de la cantidad de Nb₂O₅ deprimió la curva, especialmente a los niveles de temperatura mayores, mientras que la disminución de la cantidad de Nb₂O₅ produjo un pico sustancial en la constante dieléctrica, aproximadamente a +120°C.

En la fig. 3 se muestran las características de temperatura de una familia de cuerpos dieléctricos, similar a las ilustradas en las figs. 1 y 2, en la que se varía la cantidad -



de TiO_2 . Los cuerpos tienen la siguiente formulación:

TABLA III

	Titanato bórico	$BaTiO_3$	89,8-80,9%
	Trióxido de bismuto	Bi_2O_3	7,7%
5	Pentóxido de niobio	Nb_2O_5	1,5%
	Dióxido de titanio	TiO_2	0-0,9%
	Oxido de cinc	ZnO	1,0%

Es evidente que para la adición óptima de TiO_2 , concretamente 0,9%, se produce la misma curva característica ilustrada en --
 10 las figs. 1 y 2. La reducción de la cantidad de TiO_2 a 0,5%, o
 cero, produce las curvas ilustradas en la fig. 3, donde apare-
 ce un pico sustancial en la región de 120°C. El aumento de la
 cantidad producirá el efecto opuesto.

La fig. 4 ilustra la misma composición básica, prepara
 15 da según la formulación (3), con variaciones de la cantidad de
 ZnO , según la formulación siguiente:

TABLA IV

	Titanato bórico	$BaTiO_3$	89,4-88,4%
	Trióxido de bismuto	Bi_2O_3	7,7%
20	Pentóxido de niobio	Nb_2O_5	1,5%
	Dióxido de titanio	TiO_2	0,9%
	Oxido de cinc	ZnO	0,5-1,5%

La cantidad óptima se indica en la curva de 1,0%, y se puede
 ver que la disminución de la cantidad de ZnO a 0,5% deprime --
 25 a la curva en la región de 120°C, como se ilustra, mientras --
 que el aumento de la cantidad de ZnO a 1,5% produce un pico --
 sustancial en el nivel de 120°C, y una característica deprimi-
 da a las temperaturas menores.

Se ha descubierto que se puede obtener alguna compen-
 30 sación de las variaciones de la formulación óptima antes indi-



5 cada. Como se ha indicado, cuando se emplea la formulación óptima según la fórmula (3), las características de temperatura y constantes dieléctricas son muy independientes de la temperatura de calcinación, en un intervalo sustancial. En la realización preferida, este intervalo es mayor de 55°C. Sin embargo, cuando se emplea la formulación de fórmula (3), se prefieren -
10 unas temperaturas algo elevadas, del orden de 1260°C. Cuando el material se prepara según la fórmula (2), la menor cantidad de ZnO permite usar temperaturas de calcinación algo menores, con una tolerancia algo más restringida.

Si se sigue variando la formulación, se puede obtener alguna compensación controlando exactamente las condiciones de manufactura, y particularmente la temperatura de calcinación. Por ejemplo, se ha hallado que la siguiente formulación produce una composición dieléctrica deseable, con tal de que la temperatura de calcinación se eleve de forma apropiada:

TABLA VII

	Titanato bórico	BaTiO ₃	90,5%
	Trióxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	7,3%
20	Pentóxido de niobio	Nb ₂ O ₅	1,4%
	Oxido de titanio	TiO ₂	,8%
	Oxido de cinc	ZnO	1,0%

Aunque en esta composición se incluye demasiado ZnO, en exceso respecto a la anterior formulación (3), la calcinación a una -
25 temperatura elevada produce una curva de sustancialmente la misma calidad que la curva del 1% de la fig. 4.

La familia de curvas expuesta en la fig. 5 ilustra las características de temperatura de una familia de cuerpos dieléctricos, que tienen aditivos según la relación de la fórmula (2), y, específicamente, la combinación óptima indicada en la siguien
30



te tabla:

TABLA V

Ingreaiante/Curva	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
BaTiO ₃	89,4	87,1	84,6	82,0	79,5	77,0	71,0
5 Bi ₂ O ₃	7,7	9,2	10,7	12,3	13,8	15,3	19,2
Nb ₂ O ₅	1,5	1,7	2,0	2,3	2,6	2,9	3,6
TiO ₂	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,2
ZnO	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0

Las curvas individuales se marcan según la cantidad de ZnO que se ha añadido. Sin embargo, los otros aditivos se han variado proporcionalmente. Todas las muestras se calcinaron a 1171°C, de acuerdo con la relación de ZnO de la fórmula (2). Se observará que la curva para los aditivos incluyendo 1% de óxido de cinc, es sustancialmente plana y tiene una constante dieléctrica del orden de 1400. La disminución de la cantidad de ZnO y, en consecuencia, del total de los aditivos, eleva la constante dieléctrica global, mientras que el aumento del total de los aditivos mantiene aplanada a la curva de características, pero reduce los niveles de constante dieléctrica global. Se pueden producir cuerpos útiles, que tienen los beneficios de la invención, con tan poco como 0,25% y tanto como 5% de ZnO, con las cantidades apropiadas de aditivos negativos. Sin embargo, a mayores niveles de aditivos, la constante dieléctrica puede estar sustancialmente por debajo del nivel 1000, y, por tanto, la capacidad óptima, y otras características, se obtienen con adiciones de ZnO de hasta 2,5%, y las cantidades correspondientes de los aditivos negativos.

La fig. 6 ilustra el efecto de la temperatura de calcinación sobre un cuerpo particular, formulado según la fórmula (3). El cuerpo particular es el empleado en la formulación óptima de las figs. 1 a 4, calcinado a 1215 y 1260°C. Se muestra



que la variación de la temperatura de calcinación, en un significativo intervalo superior, no produce variaciones significativas de la forma de la curva característica de temperatura.

En la fig. 7 se ilustran las características de temperatura de cuerpos que tienen 1% de ZnO y cantidades variables de los restantes aditivos de las figs. 1 a 4, en las proporciones preferidas, de forma que el tanto por ciento en peso de titanato bórico varió entre 88 y 91%. El efecto de esta variación está claro en la fig. 7, donde la reducción de los aditivos negativos elevó el punto de Curie a 49°C, mientras que una cantidad excesiva de estos aditivos deprimió la curva tal como se muestra en la curva 88.

Se ha hallado que no es necesario mantener la relación estequiométrica entre los aditivos A, Bi y B, en la relación de la fórmula 1. Sin embargo, la relación óptima entre los tres aditivos negativos se debe aproximar a los tantos por ciento moleculares representados por ella. También se ha establecido que el producto resultante del tratamiento y dosificación apropiados es sustancialmente el mismo, aunque los aditivos se suministran en forma de un compuesto o en forma de los óxidos individuales. El equilibrio entre los diversos óxidos tomados del primer grupo, o grupo negativo, depende de las características concretas que se deseen. Se ha hallado que el TiO_2 solo tiene un ligero efecto sobre la constante dieléctrica a temperatura ambiente, pero que tiene un efecto muy sustancial sobre la característica de temperatura de la constante dieléctrica, como se muestra en la fig. 3. Análogamente, las variaciones del Bi_2O_3 no producen sustancialmente cambios de la constante dieléctrica a temperatura ambiente, pero sí un cambio sustancial de la característica de temperatura de la constante dieléctrica,

como se muestra en la fig. 1. La adición de Nb_2O_5 produce cambios significativos, tanto en la característica de temperatura de la constante dieléctrica como en la magnitud de la constante dieléctrica a temperatura ambiente, como se muestra en la fig.

5 2. Así, el equilibrio entre los óxidos tomados del anterior -- grupo negativo, se determina estableciendo la curva de temperatura y constante dieléctrica global deseadas, y equilibrando -- estos valores deseados. Por ejemplo, se preparó un material que tenía la siguiente formulación:

10

TABLA VIII

Titanato bórico	$BaTiO_3$	90,24
Trióxido de bismuto	Bi_2O_3	7,46
Pentóxido de niobio	Nb_2O_5	0,87
Dióxido de titanio	TiO_2	1,43
15 Oxido de cinc	ZnO	1,00

15

Aunque el material está aproximadamente en el intervalo de las fórmulas (2) y (3), no se ha mantenido la estequiometría. Cuando este material se calcinó a temperaturas comprendidas entre 1238 y 1282°C, según la práctica usual, se obtuvo un producto
 20 que tenía una constante dieléctrica de 2220 a temperatura ambiente. La constante dieléctrica no varió del valor a temperatura ambiente en más de $\pm 4\%$, dentro del intervalo de temperatura de ± 10 a $\pm 125^\circ C$. En este ejemplo se ha empleado más de la cantidad estequiométrica de TiO_2 , y menos de la cantidad estequiométrica de Nb_2O_5 , produciendo un material que tiene una cons-
 25 tante dieléctrica significativamente mayor, que es estable en un intervalo práctico de temperaturas.

25

Todos los datos anteriores se basan en la adición de --
 ZnO como aditivo positivo. Como se ha discutido antes, el MgO
 30 produce los mismos efectos que el ZnO, aunque se requieren me-

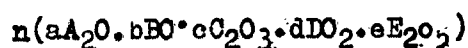
30



nores cantidades del aditivo, en peso.

Las anteriores exposiciones específicas ilustran una pluralidad de cuerpos dieléctricos que siguen ciertos conceptos básicos, para producir las constantes dieléctricas óptimas y las características óptimas de temperatura, en un amplio intervalo de tolerancias de manufactura. Se ha hallado que seleccionando unos óxidos que, cuando se añaden a titanato bórico, tienden a alterar la pendiente de la curva característica de temperatura en sentido negativo, y combinándolos de forma adecuada, en relación predeterminada, con unos óxidos que tienden a alterar la curva característica de temperatura para proporcionar una pendiente más positiva, se puede producir un cuerpo óptimo, con alta constante dieléctrica y características de temperatura sustancialmente planas, en el intervalo útil, al tiempo que se mantienen amplias tolerancias de manufactura.

Se reconocerán inmediatamente diversas combinaciones adicionales de óxidos, y diversas proporciones de los mismos, que no se mencionan específicamente dentro de las enseñanzas de la presente descripción. Un estannato de bismuto particular que se conoce para este uso es el $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SnO}_2$. Análogamente, el $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ es un titanato de bismuto conocido, y el $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ es un titanato de bismuto conocido, y el $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ es un circonato de bismuto conocido. También se pueden generar muchas combinaciones según la anterior fórmula (1), que se pueden expresar también como:



donde n es un entero; los coeficientes se toman de los siguientes grupos: $a = 0,5$, $b = 0$, $c = 2,5$, $d = 0$, $e = 2$; $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $d = 0$, $e = 1$; y $a = 0$, $b = 0$, $c = 1,5$, $d = 1$, $e = 0,5$; y los óxidos se toman de los siguientes grupos: A = Na o K; --

B = Ba, Ca, Sr, Pb o Cd; C = Bi o Sb; D = Ti, Zr o Sn; E = Ta o Nb.

5 Aunque se obtienen ciertas ventajas usando cantidades muy pequeñas de los aditivos que aquí se indican, en general, la invención expuesta, con aditivos equilibrados, no se utilizará totalmente si los aditivos constituyen menos de aproximadamente 4%.

10 Sin más elaboración, lo que antecede explicará de forma tan completa el carácter de la invención que, aplicando los conocimientos normales, otras personas pueden adaptar fácilmente la invención para su uso bajo condiciones variables de servicio, al tiempo que se conservan ciertas características de las que se puede decir de forma adecuada que constituyen los puntos esenciales de la novedad de que se trata, los cuales --
15 puntos se pretenden definir y proteger por las siguientes reivindicaciones:

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 27 de septiembre de 1965, bajo el No. 490.375, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
20

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en ti



tanato bórico, con pequeñas adiciones de material aditivo positivo y de material aditivo negativo, estando relacionada la cantidad de dichos materiales de forma que la pendiente de la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente sea aproximadamente plana en el intervalo útil de dicha composición.

2.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico, con pequeñas adiciones de material del grupo consistente en ZnO y MgO y material aditivo negativo, estando relacionada la cantidad de dichos materiales de forma que la pendiente de la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente sea aproximadamente plana, en el intervalo útil de dicha composición.

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico y pequeñas adiciones de material aditivo positivo, del grupo consistente en ZnO y MgO, y material aditivo negativo, del grupo que se aproxima a la composición:



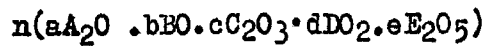
donde A indica uno o varios de los siguientes elementos: Sb, Bi, Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K, Cd; B indica uno o varios de los siguientes elementos: Ti, Nb, Ta, Zr, Sn; C indica uno o ambos de los elementos Bi y Sb; n es un número entero; y $x + y = 3$; estando relacionada la cantidad de dichos materiales de forma que la pendiente de la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente sea aproximadamente plana en el intervalo útil de dicha composición.

4. Las mejoras según el punto 3, en las que la cantidad total de dichas pequeñas adiciones está comprendida aproximada



mente entre 0,75 y 55% en peso.

5.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico y pequeñas adiciones de material aditivo positivo, del grupo consistente en ZnO y MgO, y material aditivo negativo, del grupo que se aproxima a la composición:



donde n es un número entero. Los coeficientes se toman de los siguientes grupos: $a = 0,5$, $b = 0$, $c = 2,5$, $d = 0$, $e = 2$; $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$, $d = 0$, $e = 1$; y $a = 0$, $b = 0$, $c = 1,5$, $d = 1$, $e = 0,5$; y los óxidos se toman de los siguientes grupos: A = Na, K; B = Ba, Ca, Sr, Pb, Cd; C = Bi, Sb; D = Ti, Zr, Sn; E = Ta, Nb.

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico, con pequeñas adiciones de un material tomado del grupo ZnO y MgO, y una combinación de Bi_2O_3 , Nb_2O_5 y TiO_2 , estando comprendida la cantidad de dicho material entre 0,25 y 5%, y estando directamente relacionada la cantidad de dicha combinación con la cantidad de dicho material, y aproximándose la combinación a la relación Bi_3NbTiO_9 , con lo que la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente es aproximadamente plana en el intervalo útil de temperatura de dicha combinación.

7.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico, con pequeñas adiciones de ZnO, y una combinación de Bi_2O_3 , Nb_2O_5 y TiO_2 , en cantidades que se aproximan a la relación Bi_3NbTiO_9 , estando directamente relacionada la cantidad de ZnO con la cantidad de dicha combinación en dicha com



posición, con lo que la pendiente de la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente es aproximadamente cero en el intervalo útil de temperatura de dicha composición.

5 8.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico con pequeñas adiciones de ZnO, y una combinación de Bi₂O₃, Nb₂O₅ y TiO₂, en cantidades que se aproximan a la relación Bi₃NbTiO₉, estando comprendida la cantidad de ZnO entre
10 0,25 y 5,0%, y estando directamente relacionada la cantidad de dicha combinación con la cantidad de ZnO, con lo que la curva de la constante dieléctrica frente a la temperatura ambiente es aproximadamente plana en el intervalo útil de temperatura de dicha combinación.

15 9.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones dieléctricas cerámicas, consistentes esencialmente en titanato bórico con pequeñas adiciones de ZnO, y una combinación de Bi₂O₃, Nb₂O₅ y TiO₂, aproximándose dicha combinación a la relación Bi₃NbTiO₉, estando la relación entre la cantidad
20 de ZnO y la cantidad de dicha combinación, en dicha composición comprendida aproximadamente entre $y = 0,25(x-8)$ e $y = 0,5(x-8)$, donde y es la cantidad de ZnO y x es la cantidad de dicha combinación.

25 10.- Las mejoras según el punto 9, en las que la cantidad de dicho ZnO está comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4,0%.

 11.- Las mejoras según el punto 9, en las que la cantidad de ZnO es de aproximadamente 1,0%.

30 12.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación Bi₃NbTiO₉.



- 13.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 5 14.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 15.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 10 16.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 17.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{KBi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$.
- 18.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{NaBi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$.
- 15 19.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CdBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 20.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Bi}_3\text{NbSnO}_9$.
- 20 21.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Sb}_3\text{NbTiO}_9$.
- 22.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CaSb}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 23.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{SrSb}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 25 24.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{BaSb}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 25.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{PbSb}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 30 26.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Ksb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$.



- 27.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{NaSb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$.
- 28.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CdSb}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.
- 5 29.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Sb}_3\text{NbSnO}_9$.
- 30.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$.
- 31.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- 10 32.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- 33.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- 15 34.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- 35.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{KBi}_5\text{Ta}_4\text{O}_{18}$.
- 36.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{NaBi}_5\text{Ta}_4\text{O}_{18}$.
- 20 37.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{CdBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- 38.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Bi}_3\text{TaSnO}_9$.
- 25 39.- Las mejoras según el punto 3, en las que dicho material aditivo negativo se aproxima a la combinación $\text{Bi}_3\text{NbZrO}_9$.
- 40.- Las mejoras según el punto 2, en las que dicho material aditivo negativo consiste en Bi_2O_3 y al menos un óxido del grupo consistente en TiO_2 , ZrO_2 y SnO_2 .
- 30 41.- Las mejoras según el punto 40, en las que dicho -



23 JUL

óxido es TiO_2 .

42.- Las mejoras según el punto 40, en las que dicho óxido es ZrO_2 .

5 43 .- Las mejoras según el punto 40, en las que dicho -
óxido es SnO_2 .

44.- "Mejoras introducidas en la fabricación de composi-
ciones dieléctricas cerámicas".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,-
representada en los dibujos que se acompañan, y para los fines
que se han especificado.

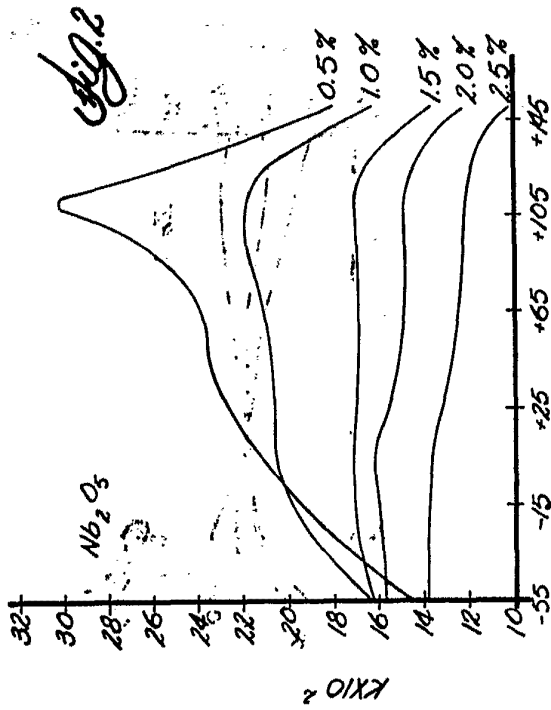
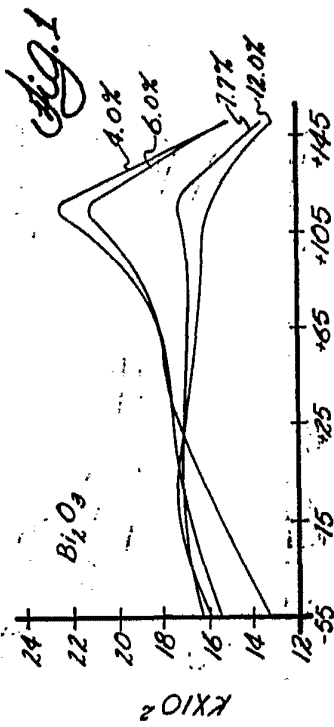
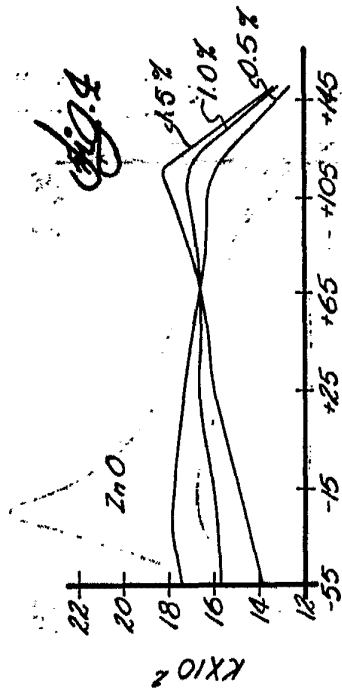
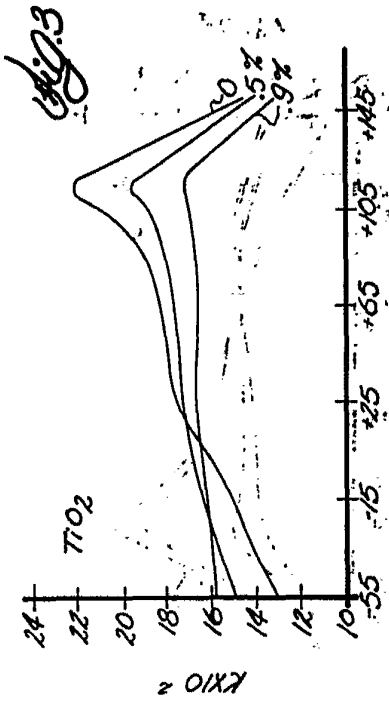
La presente Memoria consta de veintidos hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1926

P.A.

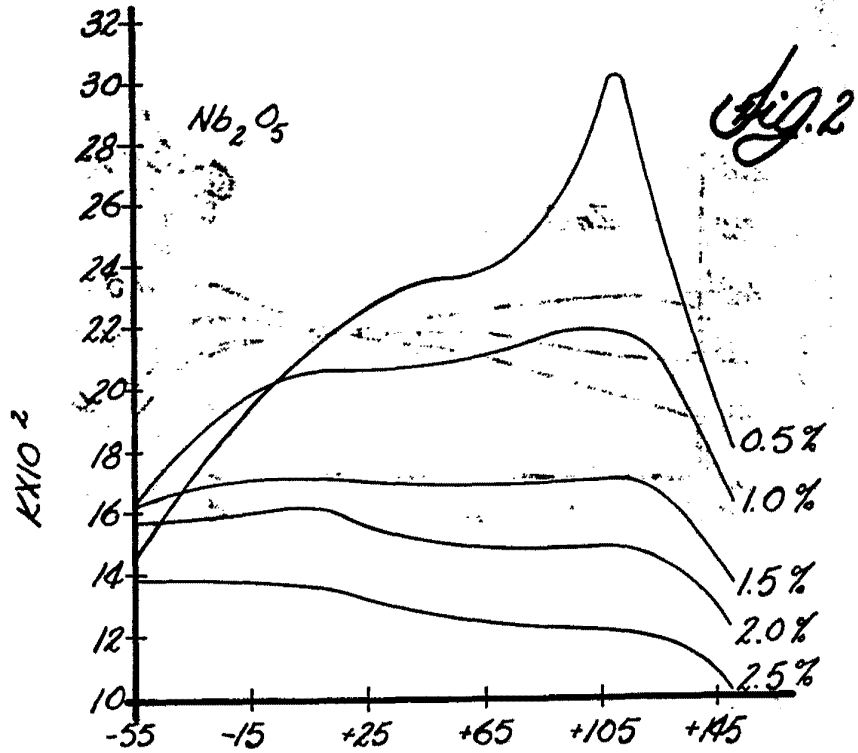
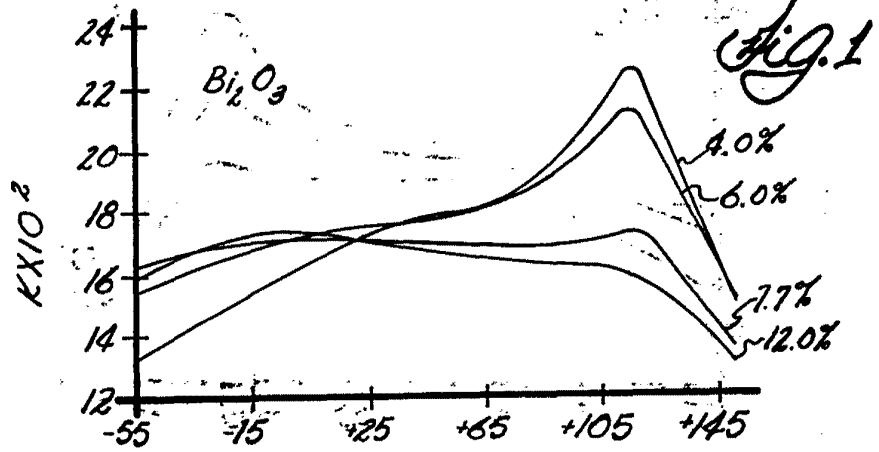
Alberto de Elzabur
Por Patente

320408



Alfonso G. Rodriguez
 Director de Estudios
 de Minas

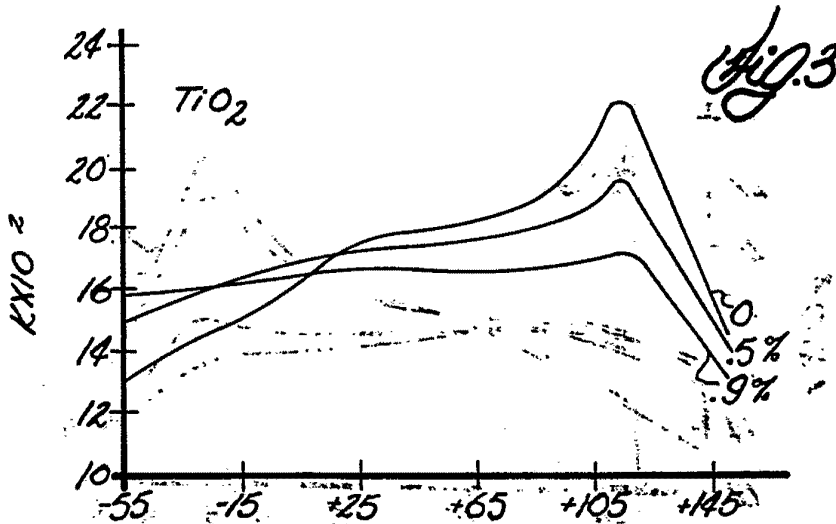
323448





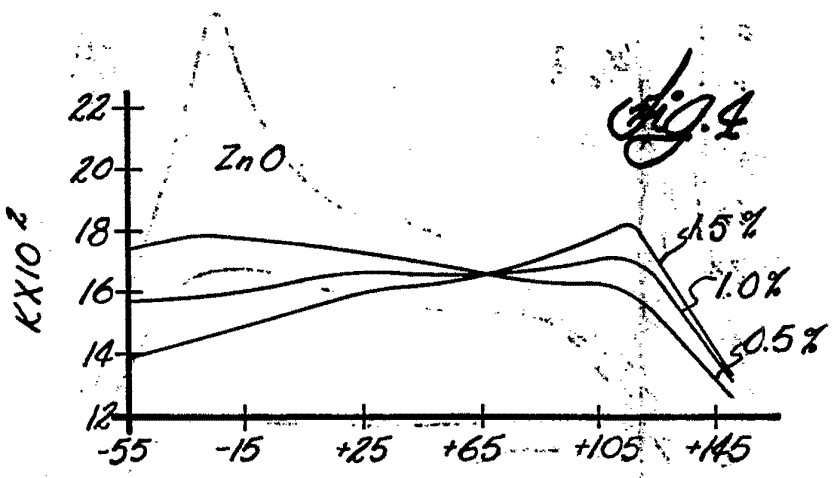
1.9.1

7%
2.0%



1.9.2

5%
0%
5%
0%
5%



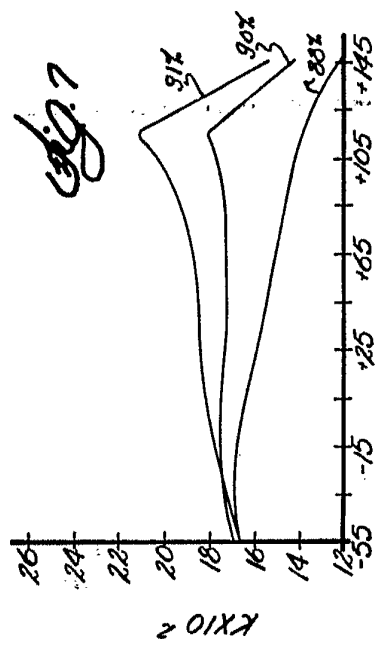
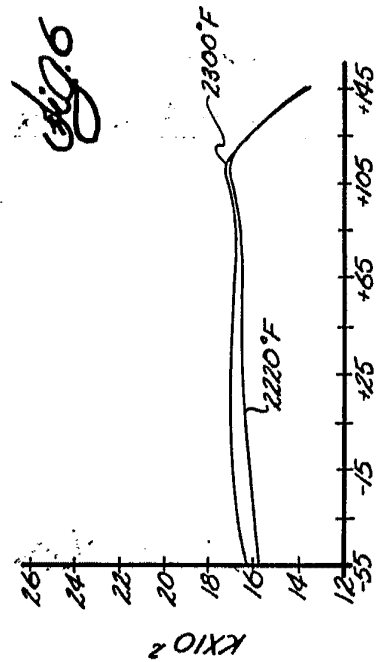
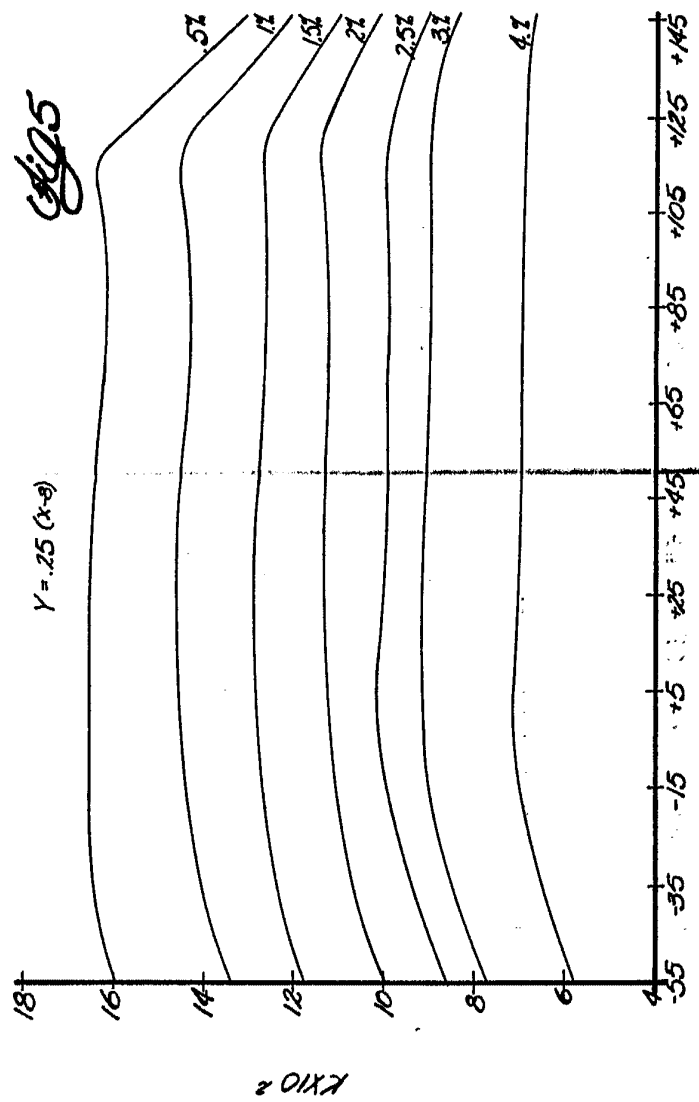
Albert C. Zander
For France

32

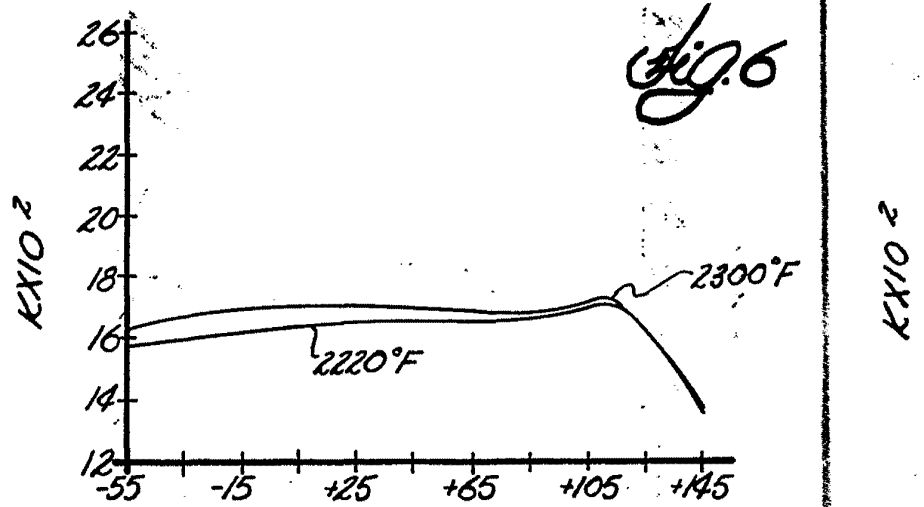
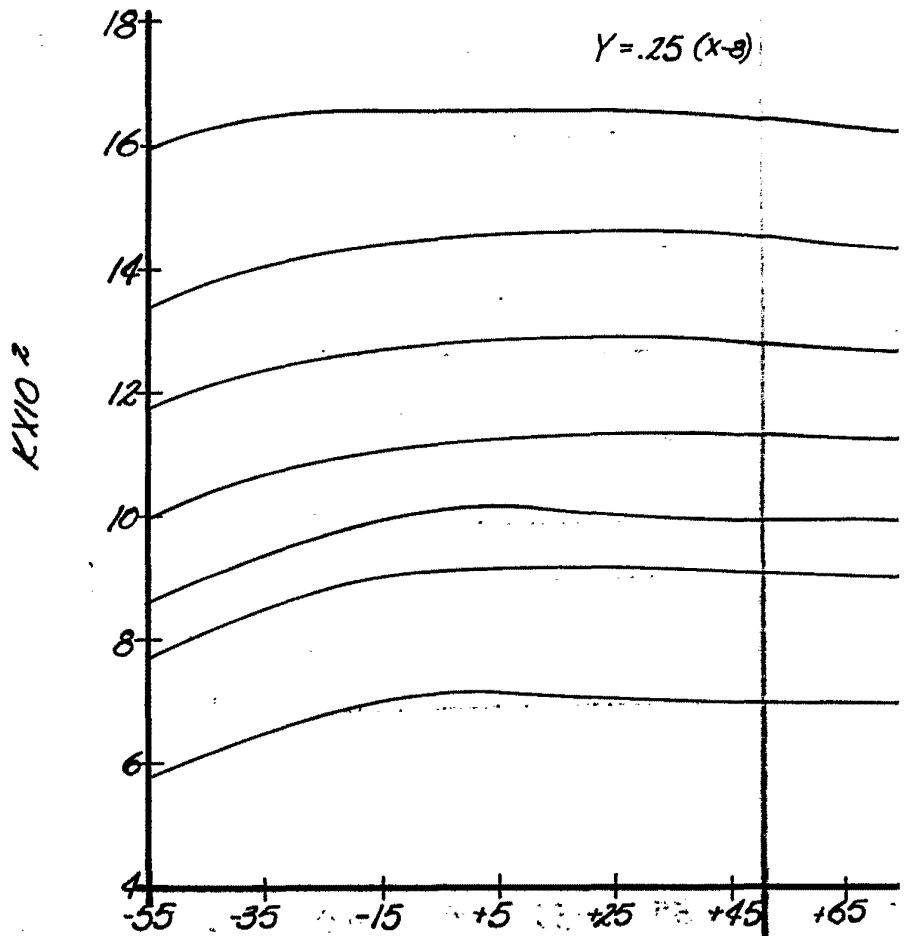
32



23



Handwritten signature or initials.

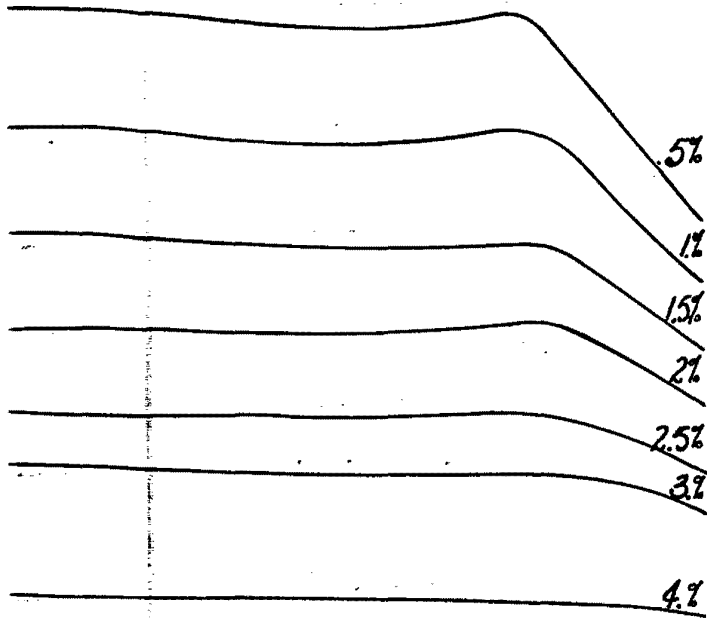




23

=.25 (x-8)

Fig. 5

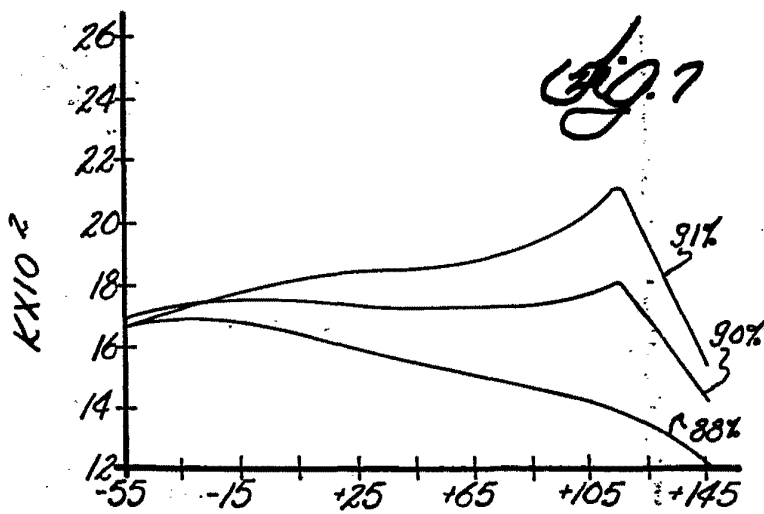


5 +45 +65 +85 +105 +125 +145

Fig. 6

-2300°F

145



Handwritten signature
The Photo