

P.- 39.010

356476

British Nos. 34065 y
15857 (cognate)

16 OCT. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ASSOCIATED LEAD MANUFACTURERS LIMITED

entidad / ~~nacionalidad~~ británica

con domicilio en Clements House, 14-18 Gresham Street,
Londres, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
DE TITANATO DE BARIO PARA SU USO COMO DIELECTRI
CO EN UN CONDENSADOR CERAMICO" (Clase Interna-
cional HOLb COlg).

15.X.69



El titanato de bario se usa como dieléctrico en los llamados condensadores cerámicos, siendo el procedimiento utilizado para su manufactura el estirar por presión o extruir el titanato de bario para formar tubos o prensarlo en discos, calcinar los tubos o discos resultantes, aplicar metal, normalmente plata a los lados opuestos de cada tubo o disco, unir conductores por soldadura y finalmente encastrar el condensador en resina sintética. El titanato de bario usado para este propósito se fabrica normalmente por calcinación de una mezcla de carbonato de bario y oxido de titanio, reduciendo el calcinado a un polvo fino y secando.

Las propiedades dieléctricas del titanato de bario pueden expresarse en un gráfico con la constante dieléctrica K en ordenadas y la temperatura en abscisas. La curva resultante muestra un pico muy agudo a la llamada temperatura de Curie, que para el titanato de bario puro es de apróx. 120°C. El valor de K para el titanato de bario puro a la temperatura ambiente es mucho más bajo que el valor punta y es conocido que el mezclar el titanato de bario antes de estirado por presión o prensado con uno o más modificadores, constituidos por circonatos titanatos o estannatos de metales alcalino-térreos, que tienen el efecto de aplanar la curva, incrementándose así el valor de K a la temperatura ambiente, o de desviar la punta de la curva a una temperatura de Curie más baja, o bien tanto uno como el otro efecto. Al realizar la mezcla se debe tener cuidado de asegurarse que la tensión disruptiva del dieléctrico no se reduzca significativamente.

El presente invento se basa en el descubrimiento



de que la incorporación de pequeñas cantidades de trióxido de antimonio y de otros ciertos compuestos de antimonio es especificados a continuación, al titanato de bario o a mezclas del mismo con los modificadores descritos anteriormente, incrementa el nivel máximo de la curva que relaciona K con la temperatura. En el caso de titanato de bario puro - la adición de trióxido de antimonio aplanan también la punta mientras que en el caso de mezclas tal adición baja también la temperatura de Curie. Se han encontrado que se obtiene un efecto beneficioso similar usando un antimoniato en lugar de trióxido de antimonio, por ejemplo antimoniato de sodio o de plomo.

Las investigaciones han mostrado que una adición tan pequeña como 0,25 % en peso de Sb_2O_3 produce una mejora significativa en el valor de K a la temperatura ambiente tanto en el titanato de bario corriente como en mezclas. En el caso de mezclas existe alguna disminución en el valor de K a la temperatura ambiente si la cantidad de Sb_2O_3 es tan grande como el 1 % debido al hecho de que la temperatura de Curie se reduce a un valor por debajo de la temperatura ambiente.

El trióxido de antimonio u otros compuestos de antimonio pueden incorporarse a la mezcla de carbonato de bario y óxido de titanio antes de la calcinación, o pueden añadirse a cualquiera de los componentes de la mezcla. Alternativamente pueden añadirse al titanato de bario molido sin secar.

La cantidad del compuesto de antimonio que produce un incremento máximo de K a la temperatura ambiente varía según la composición de la mezcla. Varía también según



la composición del titanato de bario corriente, que no es siempre estequiométrica, sino que algunas veces es ligeramente deficiente o rica en BaO y algunas veces contiene una pequeña cantidad de Na₂O debido a una pequeña adición de carbonato sódico a la mezcla de carbonato de bario y oxido de titanio antes de la calcinación para favorecer el crecimiento de los cristales y permitir la calcinación a temperatura más baja.

El invento provee una composición de titanato de bario para ser usada como dieléctrico que contiene un compuesto de antimonio como se describe aquí a continuación en una cantidad suficiente para incrementar su constante dielectrica a 20°C en un 5 % como mínimo.

Con el término "compuesto de antimonio" se quiere significar trióxido de antimonio, oxiclорuro de antimonio, antimoniato sódico, antimoniato potásico, antimoniato de plomo, fosfato de antimonio, sulfato de antimonio o sulfuro de antimonio o una mezcla de tales compuestos. Cuando el oxiclорuro de antimonio se incorpora a la mezcla de calcinación se descompondrá para formar trióxido de antimonio en el producto final.

Los siguientes ejemplos ilustran el efecto de la adición de trióxido de antimonio al titanato de bario comercial y también a mezclas de titanato de bario con ciertos modificadores identificados como 89/10/1 y 80/10/10 y de la siguiente composición:

Titanato de bario	89 partes en peso	80 partes en peso
Circonato de calcio	10 " " "	10 " " "
Titanato de estroncio	-	10 " " "
Circonato de magnesio	1 " " "	-



El titanato de bario en el lote 77 y en el lote 94 tenía un déficit de un 1 % de BaO y contenía 0,5 % de Na₂O antes de su molido. El titanato de bario del lote 83X tenía un exceso de 0,5% de BaO y no contenía nada de Na₂O.

5 El titanato de bario del lote 92 tenía un déficit de un 1% de BaO y contenía 0,25 % de Na₂O antes de su molido. En todos los ejemplos las medidas de K y del factor de potencia, 100 tang δ , se hicieron con una frecuencia de 1 kilociclo por segundo.

10

Ejemplo 1

Muestra el efecto de la incorporación de trióxido de antimonio en distintas proporciones a titanato de bario comercial de 2 grados distintos. Las pruebas se hicieron en discos calcinados a 1400°C durante 4 horas.

15

Muestra	K _{20°C}	100 tang δ	% de - - contrac- ción	poder eléc- trico (KV)	Variación de tempe- ratura 0° -85°C
Lote 94 Ba TiO ₃	1060	14,0	13,0	6	-35%
" " " " + ½% Sb ₂ O ₃	1340	11,5	14,2	-	-
Lote 94 Ba TiO ₃ + 1% Sb ₂ O ₃	2900	1,45	14,9	16	-15% a +10%
Lote 94 Ba TiO ₃ + 1½% Sb ₂ O ₃	3520	1,09	15,5	19	-23% a + 1%
Lote 94 Ba TiO ₃ + 2% Sb ₂ O ₃	3820	0,98	15,9	20	-30%
Lote 94 Ba TiO ₃ + 3% Sb ₂ O ₃	3340	0,73	15,8	-	-
Lote 94 Ba TiO ₃ + 5% Sb ₂ O ₃	2170	1,03	15,1	-	-



1	Lote 83X Ba TiO ₃	2020	1,62	13,3	15	-28%	a
						1%	
	Lote 83X Ba TiO ₃ + 1% Sb ₂ O ₃	3260	1,78	13,7	17	-	
5	Lote 83X Ba TiO ₃ + 1% Sb ₂ O ₃	3870	1,23	14,9	18	-26%	
	Lote 83X Ba TiO ₃ + 1 1/2% Sb ₂ O ₃	4510	0,75	15,7	18	-39%	
	Lote 83X Ba TiO ₃ + 2% Sb ₂ O ₃	4500	0,63	15,9	17	-	
10	Lote 83X Ba TiO ₃ + 3% Sb ₂ O ₃	3330	0,54	15,7	-	-	
	Lote 83X Ba TiO ₃ + 5% Sb ₂ O ₃	1870	0,44	15,1	-	-	

15 La variación de temperatura en el ejemplo anterior significa la variación de la constante dieléctrica en función de K₂₀ y la temperatura. En todos los ejemplos las medidas de poder dieléctrico se hicieron en discos que tenían un espesor de 4,5 mm.

Ejemplo 2

20
25

Muestra el efecto de la incorporación de distintas proporciones de trióxido de antimonio a mezclas 80/10/10 hechas del lote 77 de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos clacinados a 1365°C durante 4 horas.

Muestra	K _{20°C}	K _{25°C}	K _{30°C}	K punta	Temp. 100 de Cu tang rie °C	% de contrac ción.
Lote 77	10,000	10,250	10,330	10,330	30	1,73 13,2

30 Lote 77 + 0,05 a 0,20% Sb₂O₃. No se detecta ninguna diferencia en K ni en el pico de Curie.



1960

	Lote 77 + 4% Sb ₂ O ₃	11,200	11,350	11,200	11,350	25	1,64	13,6	
	Lote 77 + 1% Sb ₂ O ₃	13,200	12,950	12,300	13,250	15	1,42	13,7	
5	Lote 77 + 3% Sb ₂ O ₃	13,100	12,050	10,870	14,250	10	0,67	13,6	
	Lote 77 + 1% Sb ₂ O ₃	9,100	8,400	7,740	10,100	6	0,46	13,1	
10	Lote 77 + 1 1/2% Sb ₂ O ₃	6,750	6,370	5,900	7,780	2	0,59	13,3	
	Lote 77 + 1 1/2% Sb ₂ O ₃	4,910	4,630	4,330	5,820	-10	1,12	12,7	
	Lote 77 + 1 1/2% Sb ₂ O ₃	1,130	1,130	1,110	-	-	1,43	12,5	
15	Lote 77 + 2% Sb ₂ O ₃	1,080	Ningún pico de Curie. La curva T/C es muy plana.					1,11	11,9
	Lote 77 + 5% Sb ₂ O ₃	840					0,79	13,0	
	Lote 77 + 10% Sb ₂ O ₃	710	690	675	870	-25	0,57	14,6	

Ejemplo 3

Muestra el efecto de la incorporación de trióxido de antimonio en distintas proporciones a mezclas 89/10/1 hechas del lote 77 de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos calcinados a 1400°C durante 4 horas.

Muestra	K _{20°C}	K _{25°C}	K _{30°C}	K punta	Temp. de Curie °C	100 tang δ	% de contrac- ción.
Lote 77	4,740	4,850	4,900	4,980	39	0,95	13,4
30 Lote 77 + 4% Sb ₂ O ₃	4,800	4,910	5,040	5,140	38	1,79	13,6

22.8.68



	Lote 77 + $\frac{1}{2}$ Sb ₂ O ₃	6,500	6,600	6,580	6,600	25	1,20	14,1
	Lote 77 + 1% Sb ₂ O ₃	5,610	5,460	5,300	5,810	11	1,00	13,8
5	Lote 77 + 2% Sb ₂ O ₃	2,150	2,080	2,010	-	-15	0,80	14,2
	Lote 77 + 5% Sb ₂ O ₃	530	500	470	-	-15	2,00	14,9
10	Lote 77 + 10% Sb ₂ O ₃	370	380	380	-	-	12,2	13,5

Los siguientes ejemplos ilustran los efectos de añadir otros compuestos de antimonio a titanato de bario comercial y también a mezclas del mismo:

Ejemplo 4

15 Muestra el efecto de la incorporación de diferentes compuestos de antimonio en titanato de bario comercial. Las pruebas se hicieron en discos calcinados a 1400°C durante 4 horas.

	Muestra	K _{20°C}	100 tang s	% de - contrac ción.
20	Lote 94	1060	14,0	13,0
	Lote 94 + 1% antimoniato de sodio	1340	10,3	14,9
	Lote 94 + 2% antimoniato de sodio	1900	2,6	13,2
	Lote 94 + 1% antimoniato de potasio	1340	5,8	14,3
25	Lote 94 + 2% antimoniato de potasio	1960	6,8	10,8
	Lote 94 + 1% antimoniato de plomo	1240	6,2	14,3
	Lote 94 + 2% antimoniato de plomo	1560	1,7	14,2
	Lote 94 + 1% fosfato de antimonio	1790	6,8	13,2
	Lote 94 + 2% fosfato de antimonio	2800	1,0	15,7
30	Lote 94 + 1% sulfato de antimonio	1360	5,0	14,1



1586

	Lote 94 + 2% sulfato de antimonio	2970	1,2	14,8
	Lote 94 + 1% oxiclорuro de antimonio	2700	1,8	14,5
	Lote 94 + 2% oxiclорuro de antimonio	4220	0,8	16,0
	Lote 94 + 1% sulfuro de antimonio	1720	4,7	11,2
5	Lote 94 + 2% sulfuro de antimonio	3650	0,8	15,8

Ejemplo 5

Muestra el efecto de incorporar diferentes com--
puestos de antimonio a mezclas 89/10/1 hechas del lote 92
de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos cal
10 cinados a 1400°C durante 4 horas.

	Muestra	K _{20°C}	100 tang S	% de - contrac ción.
	Lote 92	4300	1,2	14,8
	Lote 92 + 1/2% antimoniato de sodio	4770	1,0	14,8
15	Lote 92 + 1% antimoniato de sodio	5150	1,0	15,0
	Lote 92 + 1/2% antimoniato de potasio	4300	0,9	14,6
	Lote 92 + 1% antimoniato de potasio	5140	0,8	14,8
	Lote 92 + 1/2% antimoniato de plomo	4710	1,1	14,7
	Lote 92 + 1% antimoniato de plomo	4820	1,0	14,6
20	Lote 92 + 1/2% fosfato de antimonio	4530	1,3	14,8
	Lote 92 + 1% fosfato de antimonio	4500	1,4	14,8
	Lote 92 + 1/2% sulfato de antimonio	4630	1,1	14,2
	Lote 92 + 1% sulfato de antimonio	4820	1,2	14,4
	Lote 92 + 1/2% oxiclорuro de antimonio	5340	1,3	15,0
25	Lote 92 + 1% oxiclорuro de antimonio	7220	1,1	15,1
	Lote 92 + 1/2% sulfuro de antimonio	4520	1,4	14,0
	Lote 92 + 1% sulfuro de antimonio	4860	1,4	13,9

Ejemplo 6

Muestra el efecto de incorporar diferentes com--
30 puestos de antimonio a mezclas 80/10/10 hechas del lote 77

31 AGO.



y lote 92 de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos calcinados a 1365°C durante 4 horas.

	Muestra	K ₂₀ °C	100 tang	% de contrac- ción.
5	Ba TiO ₃ Lote 77	9700	1,9	13,5
	Lote 77 + 1% antimoniato de sodio	10800	1,6	13,7
	Lote 77 + 1% antimoniato de sodio	10400	1,4	13,8
	Lote 77 + 1% antimoniato de potasio	10500	1,5	13,6
	Lote 77 + 1% antimoniato de potasio	10800	1,1	13,7
10	Lote 77 + 1% antimoniato de plomo	10760	1,7	13,6
	Lote 77 + 1% antimoniato de plomo	11240	1,4	13,4
	Lote 77 + 1% fosfato de antimonio	10530	1,4	13,4
	Lote 77 + 1% fosfato de antimonio	9680	0,8	13,0
	Lote 77 + 1% sulfato de antimonio	10400	1,5	13,5
15	Lote 77 + 1% sulfato de antimonio	10400	1,2	13,1
	Lote 77 + 1% oxiclорuro de antimonio	10630	1,5	13,4
	Lote 77 + 1% oxiclорuro de antimonio	10390	0,6	13,5
	Lote 77 + 1% sulfuro de antimonio	10430	1,5	13,3
	Lote 77 + 1% sulfuro de antimonio	10950	1,1	13,3
20	Ba TiO ₃ Lote 92	9400	1,9	13,4
	Lote 92 + 1% sulfuro de antimonio	10500	1,6	13,0
	Lote 92 + 1% sulfuro de antimonio	11300	1,1	12,7

Ejemplo 7

Muestra el efecto de incorporar compuestos de antimonio diferentes al titanato de bario comercial, lote 77. Las pruebas se hicieron en discos calcinados a 1400°C durante 4 horas.



	Muestra	K ₂₀ °C	100 tang S	% de contrac ción.
	Lote 77	1220	11,0	12,6
	Lote 77 + 2% trióxido de antimonio	2880	1,1	15,7
5	Lote 77 + 2% fosfato de antimonio	2620	1,0	15,7
	Lote 94 (1% antimoniato de plomo)	1060	14,0	13,0
	Lote 94 + (1% fosfato de antimonio)	1980	12,3	13,4
	Lote 94 + (1% antimoniato de plomo) (1% trióxido de antimonio)	2640	4,5	14,0
10	Lote 94 + (1% fosfato de antimonio) (1% trióxido de antimonio)	2900	1,0	15,7

Ejemplo 8

Muestra el efecto de la incorporación de mezclas de com- -
 15 puestos de antimonio a mezclas 89/10/1 hechas del lote 92
 de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos -
 calcinados a 1400°C durante 4 horas.



	Muestra	K ₂₀ °C	100 tang S	% de contrac ción
20	Lote 92	4300	1,2	14,8
	Lote 92 + (1/2% antimoniato de plomo) (1/2% trióxido de antimonio)	6400	1,3	14,3
25	Lote 92 + (1/2% antimoniato de plomo) (1/2% fosfato de antimonio)	5100	1,3	14,6

Ejemplo 9

Muestra el efecto de incorporar compuestos de an
 timonio diferentes a mezclas 89/10/10 hechas del lote 92 -
 de titanato de bario. Las pruebas se hicieron en discos -
 calcinados a 1400°C durante 4 horas.



Muestra	K _{20°C}	100 tang δ	% de contrac- ción.
Lote 77	10.000	1,5	13,3
Lote 77 + 1% trióxido de antimonio	13.200	1,0	13,4
5 Lote 77 + 1% fosfato de antimonio	10.950	1,0	13,3
Lote 77 + { 1% antimoniato de plomo } { 1% fosfato de antimonio }	10.700	1,1	13,3
Lote 77 + { 1% antimoniato de plomo } { 1% trióxido de antimonio }	11.600	1,2	13,5

10 Se verá de lo anterior que la cantidad a adicio-
nar de trióxido de antimonio y otros compuestos de antimo-
nio que da un incremento útil de K a 20°C varía considera-
blemente según la composición del material al cual se aña-
de. A efectos prácticos puede considerarse que el campo útil
15 es aquel que produce un incremento de K a 20°C del 5 % co-
mo mínimo.

Los dieléctricos que se basan en titanato de ba-
rio experimentan una pérdida en K por envejecimiento sien-
do muy alta la proporción de pérdida al principio y dismi-
20 nuyendo después. La incorporación de cantidades adecuadas
de trióxido de antimonio u otros de los compuestos de anti-
monio mencionados anteriormente a un dieléctrico a base de
titanato de bario no solamente incrementa el valor de K a
la temperatura ambiente, como se ha notado anteriormente,
25 sino que también mejora las características de envejeci-
miento, como se verá del ejemplo siguiente:

Ejemplo 10

El titanato de bario usado en este ejemplo fué -
una muestra preparada en laboratorio de titanato de bario
30 de la misma composición que la del lote 77. Las pruebas se



hicieron en discos calcinados a 1365°C durante 4 horas.

Titanato de Bario usado en mezcla	K _{20°C} después de 24 horas.	K _{20°C} después de 240 horas	% de pérdida en K
80/10/10			
Ba TiO ₃ Normal	10.460	9.490	9,3
Ba TiO ₃ que contiene 1/2 % de Sb ₂ O ₃	13.000	12.280	5,5

En los gráficos que constituyen los dibujos adjuntos la constante dieléctrica K medida con una frecuencia de 1 kilociclo por segundo viene trazada en ordenadas y la temperatura en °C en abscisas.

La figura 1 muestra el efecto de la incorporación de modificadores al titanato de bario comercial lote 77. La curva A es la curva para el titanato de bario comercial y la curva B para el titanato de bario en una mezcla de 80/10/10. Como se verá la incorporación de modificadores ha aplanado la curva y reducido la temperatura de Curie de 112°C a apróx. 30°C.

La figura 2 muestra el efecto de la incorporación de compuestos de antimonio al titanato de bario comercial, lote 77 según se ha indicado en los 3 primeros resultados el ejemplo 7. La curva D es para el titanato de bario comercial, la curva E para el titanato de bario con un 2 % de trióxido de antimonio añadido y la curva F para el titanato de bario con una adición del 2 % del fosfato de antimonio.

La figura 3 muestra el efecto de la incorporación de compuestos de antimonio a una mezcla de 80/10/10 hecha de titanato de bario lote 77 como se ha indicado en los 3 primeros resultados del ejemplo 9. La curva G es para la mezcla de titanato de bario. La curva H para mezcla



de titanato de bario con una adición de un 1/2 % de trióxido de antimonio y la curva I para la mezcla de titanato de bario con una adición de 1/2 % de fosfato de antimonio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 25 de Julio de 1.967, bajo el núm. 34065 y el 2 de Abril de 1.968, bajo el núm. 15857 cognada, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5
10
15

- REIVINDICACIONES -

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:

20

1º.- Un procedimiento para preparar una composición de titanato de bario para su uso como dieléctrico en un condensador cerámico, que comprende añadir a titanato de bario, antes o después de su formación por calcinación de una mezcla de carbonato de bario y óxido de titanio, una cantidad suficiente de un compuesto de antimonio para reducir su constante dieléctrica a 20°C en un 5% como mínimo.

25

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el titanato de bario está sin modificar.

30

15 OCT 1969

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el titanato de bario está formado por una mezcla que consiste en 89 partes de titanato de bario, 10 partes de circonato de calcio y una parte de circonato de magnesio, siendo las partes en peso.

5
10

4º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el titanato de bario está formado por una mezcla que consiste en 80 partes de titanato de bario y 10 partes de circonato de calcio y 10 partes de titanato de estroncio, siendo las partes en peso.

10
15

5º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el compuesto de antimonio es trióxido de antimonio.

6º.- Un procedimiento para preparar una composición de titanato de bario para su uso como dieléctrico en un condensador cerámico.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20

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

Madrid,

16 OCT. 1969

P.A.

Alberto de Eizabere
Por Poderes

MGM/-
15.X.69

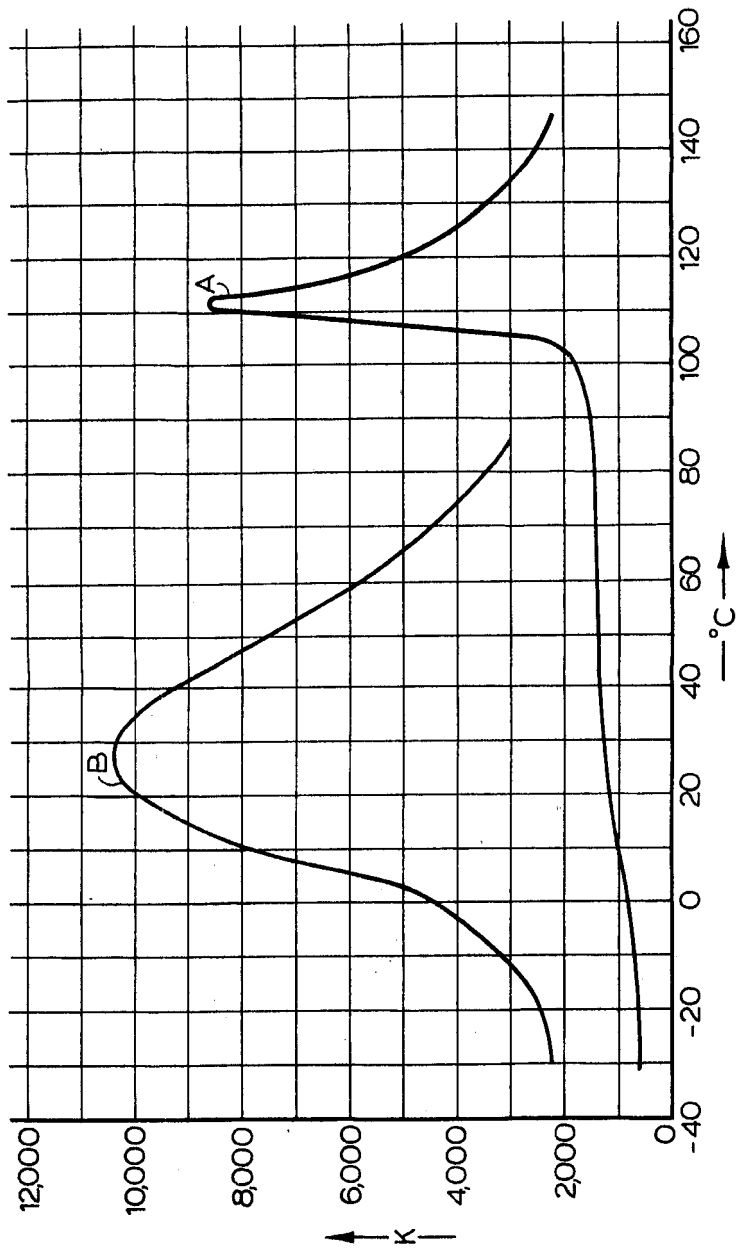


FIG. 1

Arka

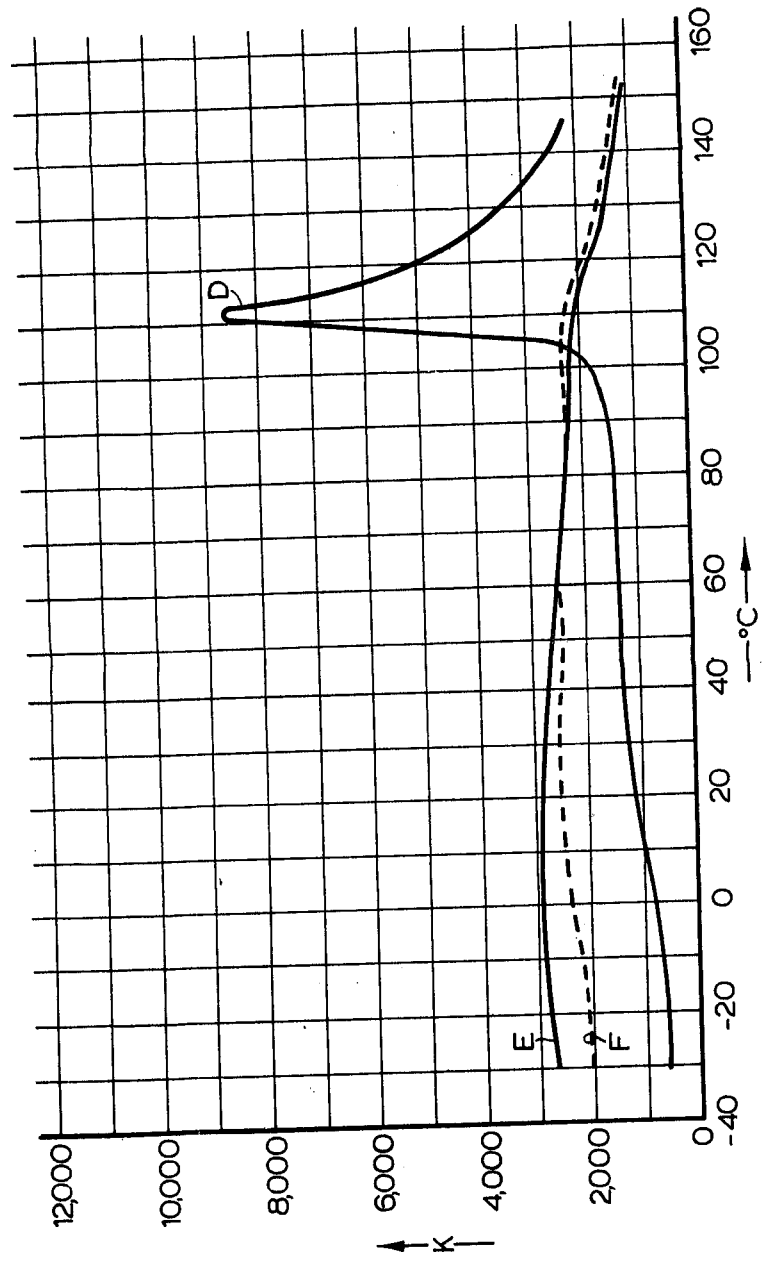


FIG. 2

91-6

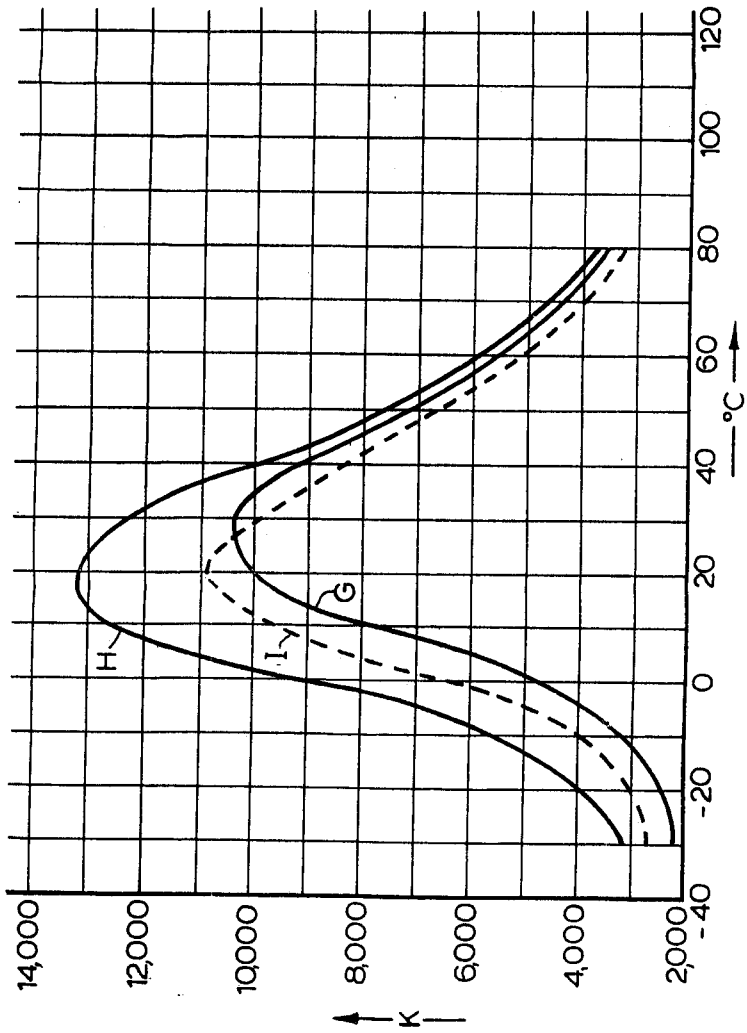


FIG. 3

Arta