

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 728**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2008** **E 08875598 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014** **EP 2358641**

54 Título: **Procedimiento para preparar titanatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2014

73 Titular/es:

SACHTLEBEN PIGMENTS OY (100.0%)
Titaanitie
28840 Pori, FI

72 Inventor/es:

LAMMINMÄKI, RALF-JOHAN;
KALLIOINEN, JANI y
RUOHONEN, ARJA-LEENA

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 503 728 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

8 DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar titanatos

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de titanatos de metales con tamaño de cristal pequeño. En particular, la invención se refiere a la preparación de titanatos alcalinotérreos con tamaño de cristal pequeño.

Antecedentes de la invención

- 10 Se usan titanatos de metales en diversas aplicaciones electrónicas debido a sus propiedades eléctricas, electroópticas y electromecánicas, entre otras. Los compuestos conocidos de esta clase incluyen, por ejemplo, titanatos de bario y titanatos de bario y estroncio, es decir, materiales BSTO. Se usan en condensadores cerámicos de múltiples capas, memorias de acceso aleatorio dinámicas (DRAM), termistores de resistencia con coeficiente de temperatura positivo, aplicaciones de sensores, equipo piezoeléctrico y como aislantes cerámicos, en general, o en
15 aplicaciones correspondientes. Su uso como materiales aislantes se basa en una alta constante dieléctrica.

- Se conocen numerosos procedimientos en la preparación de titanatos pero, normalmente, emplean procedimientos que requieren altas temperaturas o presiones, para lograr el producto final deseado. Muchos de los procedimientos publicados también se refieren a la recuperación de titanatos en condiciones de disolución muy diluida, lo que
20 generalmente no es deseable a una escala industrial. Cuando las concentraciones son altas, se logra una mayor capacidad de producción y se requiere menos energía para las posibles evaporaciones y otros factores que afectan a la eficiencia económica de los procedimientos. Además, tanto las propiedades de manipulación como los costes de los materiales de partida deben ser tales que los materiales puedan aplicarse en el entorno industrial de uso. Como la preparación comienza con dióxido de titanio cristalino, TiO_2 , entonces normalmente habrá un problema de incluir
25 otros iones de metal de diferente tamaño y/o aquellos con una carga diferente en la red cristalina original. Un cambio en la red cristalina no tiene lugar en todas las condiciones, al menos no en condiciones que pueden usarse. Generalmente se conoce que en la preparación de titanatos, debe usarse una temperatura relativamente alta, de hasta más de $1000^{\circ}C$, o en reacciones en disolución, debe usarse un reactor de presión especial, en el que la temperatura puede aumentarse hasta un alto nivel. Además, muchos reactores emplean condiciones atmosféricas
30 gaseosas especiales.

- En la bibliografía, se conoce que el titanato de bario nanocristalino ($BaTiO_3$) es un material que puede usarse en diversas aplicaciones comerciales, debido a sus propiedades eléctricas y ferroeléctricas, en particular. En MLC (condensadores de múltiples capas), el uso de titanato de bario se basa en su alta constante dieléctrica, y en
35 convertidores y sensores, en sus propiedades piezoeléctricas. Otras aplicaciones incluyen dispositivos electroópticos y diversos interruptores químicos.

- Las propiedades ferroeléctricas y el uso de titanato de bario en aplicaciones se basan en la estructura cristalina del compuesto. La estructura cristalina es cúbica a altas temperaturas y el titanato de bario no tiene propiedades
40 ferroeléctricas en ese momento. Junto con una disminución de la temperatura, la estructura cúbica se distorsiona para dar estructuras tetragonales, ortorrómbicas y romboédricas que son ferroeléctricas. Adicionalmente, $BaTiO_3$ también puede tener una estructura hexagonal.

- Los problemas encontrados con la preparación de titanato de bario han incluido variaciones en la estructura
45 cristalina, una composición no estequiométrica, una escasa repetibilidad de las propiedades eléctricas y la preparación de cristales suficientemente pequeños, por ejemplo por debajo de 200 nm. Esto ha dado como resultado un desarrollo de nuevos procedimientos de preparación que tienen lugar en una disolución. Los procedimientos de preparación de la escala industrial favorecen temperaturas de reacción bajas y tiempos de reacción cortos. Tales procedimientos de preparación incluyen el procedimiento en sol-gel, precipitación homogénea, hidrólisis y
50 procedimiento hidrotérmico, así como un procedimiento basado en la condensación de vapores. Además, puede prepararse titanato de bario por medio de una pirólisis por ultrasonidos o degradando compuestos organometálicos. De estos procedimientos, los más adecuados para la escala industrial incluyen la preparación por recocido tradicional o el procedimiento hidrotérmico.

- 55 En una reacción en estado sólido, se calientan carbonato de bario y dióxido de titanio a altas temperaturas, tales como a $800-1430^{\circ}C$. Otra desventaja es la fuerte sinterización de cristales y las impurezas restantes.

- En el procedimiento hidrotérmico, se forma titanato de bario de manera hidrotérmica en disoluciones acuosas
60 alcalinas ($pH > 12$) a temperatura y presión elevadas. Las temperaturas requeridas son de $100-300^{\circ}C$, cuando la presión está dentro de 0,5-5 MPa. Como materiales de partida, por ejemplo, pueden usarse hidróxido de bario y cloruro de bario y, como fuentes de titanio, pueden usarse alcóxidos de titanio, óxidos de titanio o geles de óxido de titanio. Las interacciones dinámicas entre las moléculas de TiO_2 y los iones Ba_2^{+} y OH^{-} determinan la generación de los centros de nucleación de titanato de bario y el mecanismo de crecimiento de cristales. Normalmente, la reacción hidrotérmica incluye una disolución que tiende a suspensión, su adsorción en la superficie, y la deshidratación,
65 difusión en superficie de los componentes de la disolución y, finalmente, la formación y el crecimiento del cristal. La forma tetragonal puede prepararse de manera hidrotérmica, cuando la temperatura de preparación está dentro de

450-600°C, o cuando se añaden iones cloruro a la mezcla de reacción. La estructura tetragonal también puede formarse calentando un producto que se ha preparado de manera hidrotérmica a aproximadamente 1000°C.

5 Un problema con el procedimiento hidrotérmico es que no es adecuado para un procedimiento de preparación industrial económico, ya que el reactor de presión provoca riesgos de seguridad e incurre en costes de inversión. Además, la presión y temperatura altas ralentizan considerablemente la eficacia del procedimiento discontinuo, debido a las fases de calentamiento y enfriamiento más largas requeridas por el mismo, disminuyendo por tanto esencialmente la eficiencia energética del procedimiento.

10 Además, usar un procedimiento basado en agua puede crear subproductos, tales como BaCO₃, y formas cristalinas no deseadas, tales como Ba₂TiO₄, que deben retirarse del producto. Cuando se usa la precipitación con NaOH o KOH, pueden quedar iones de metales alcalinos en la estructura cristalina; por tanto, la preparación de una forma cristalina de BaTiO₃ nanocristalino puro ha demostrado ser un desafío.

15 En la memoria descriptiva de patente EP141551, se prepara titanato de bario, titanato de estroncio o un polvo que consiste en la disolución sólida de los mismos, siendo su tamaño de partícula promedio con forma esférica regular de 0,07-0,5 µm, BET de 20 m²/g o inferior, y el tamaño de cristal de 0,05 µm o superior. En el procedimiento, se deja reaccionar óxido de titanio hidratado con hidróxido de bario y/o hidróxido de estroncio a una temperatura de 60-110°C, de modo que están presentes 120-2000 mol de agua por mol de titanio en la reacción. El óxido de titanio hidratado se selecciona preferiblemente de ácido de ortotitanio, ácido de metatitanio y óxido de titanio, de los cuales ácido de ortotitanio es el más preferible debido a su alta reactividad. El tiempo de reacción es preferiblemente de 30 min o mayor, con el fin de que la reacción avance lo más posible. Si la temperatura de reacción es inferior a 60°C, se observó que la velocidad de reacción era demasiado lenta como para una implementación práctica. Basándose en ejemplos, la temperatura de reacción es preferiblemente de aproximadamente 100°C. La cantidad en moles combinada de hidróxido de bario y/o hidróxido de estroncio usada en el procedimiento, en relación con la cantidad de óxido de titanio hidratado, es de 1,3-5,0. El requisito de alta temperatura es una consecuencia de los materiales de partida de titanio usados en el procedimiento y las condiciones de reacción aparentemente débiles, que hacen que una reacción eficaz entre los materiales de partida sea difícil. Además, el contenido en titanio diluido y las limitaciones de CO₂, así como el uso de un tratamiento con nitrógeno, hacen que el procedimiento sea problemático a una escala industrial.

La memoria descriptiva de patente US2004/0028601 describe un procedimiento de preparación de polvo que tiene la estructura de perovskita ABO₃. En este procedimiento, se disuelve hidróxido de A, tal como Ba(OH)₂·8H₂O, en agua para formar una masa fundida o disolución concentrada, y se añade óxido de B, tal como anatasa TiO₂, a este hidróxido, tras lo cual se dejan reaccionar entre sí a una temperatura de aproximadamente 70°C, basándose en los ejemplos. En este caso, se forman partículas microscópicas extremadamente pequeñas, tales como cristales de BaTiO₃ cúbico, que contienen impurezas perceptibles. La BET de las partículas es de aproximadamente 60-100 m²/g y el tamaño de cristal es de aproximadamente 20 nm. Se seca el producto y se calcina a una temperatura de más de 900°C, mediante lo cual se obtiene BaTiO₃ tetragonal, siendo su BET inferior a 10 m²/g y su tamaño de partícula de más de 100 nm.

La memoria descriptiva de patente WO2007015622 describe una síntesis hidrotérmica para la preparación de titanato de bario con un tamaño de partícula de menos de 1000 nm. En el procedimiento, se hace reaccionar el compuesto de ácido de titanio acuoso, obtenido a partir de un procedimiento de sulfato, con óxido de titanio cristalino e hidróxido de bario a 60-300°C y a una alta presión de 5-50 Kg/cm² durante 10 minutos - 10 horas, usando un exceso de hidróxido de bario. Se seca el producto y se calcina en condiciones reductoras a 600-1400°C. La razón molar de Ba/Ti del producto es de 1,000 ± 0,002. La condición reductora y la alta presión que se usan en el procedimiento hacen que sea impráctico, incluso peligroso, para procedimientos industriales.

La memoria descriptiva de patente US5445806 da a conocer un procedimiento de preparación de un tipo de perovskita de producto, tal como titanato de bario tetragonal, siendo su tamaño de partícula promedio inferior a 300 nm. En el procedimiento, se hace reaccionar un compuesto alcalinotérreo, tal como Ba (y/o Sr), por ejemplo, con un compuesto de Ti⁴⁺ a una temperatura de aproximadamente 100°C y a una razón atómica de Ba (y/o Sr)/Ti de 1-1,4. El compuesto de bario puede ser un hidróxido y el compuesto de titanio, por ejemplo, un óxido de titanio hidratado preparado a partir de tetracloruro de titanio, preferiblemente un compuesto organometálico. Preferiblemente se calcina el producto secado así obtenido a una temperatura de 1000-1100°C y se purifica mediante eliminación de Ba adicional. El producto obtenido es BaTiO₃, en el que la razón de Ba/Ti es de 1-1,4 y el tamaño de partícula promedio es de 50-300 nm. El cloro residual, resultante de los materiales de partida de cloruro, puede debilitar la calidad del producto final y debe calcinarse el producto a una alta temperatura para proporcionar el producto de titanato deseado.

La memoria descriptiva de patente US6352681 describe un procedimiento de preparación de titanato de bario, en el que la disolución acuosa de un compuesto de titanio, tal como sal de titanio soluble en agua, preferiblemente haluro, y la disolución acuosa de un compuesto de bario, tal como hidróxido de bario, e hidróxido de metal alcalino se añaden a una disolución alcalina y se mantienen a 90°C mientras se someten a agitación. Se recupera el titanato de bario así generado y se seca. En la reacción, se mantuvo la razón molar del compuesto de titanio y el compuesto de

bario dentro de 0,8-1,2. El producto así obtenido es microcristalino; su tamaño de partícula es inferior a 60 nm y su razón atómica de Ba/Ti es próxima a uno.

La memoria descriptiva de patente US4859448 describe un procedimiento de preparación de titanato de bario en polvo a partir de dióxido de titanio e hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. El dióxido de titanio es dióxido de titanio amorfo que se prepara a partir de alcóxido de titanio, tal como tetraetóxido de titanio, siendo su contenido en agua de aproximadamente 0,5 mol. Se hacen reaccionar los compuestos en agua a una temperatura de 60-95°C, de modo que no hay dióxido de carbono presente en las condiciones de reacción. Tras la reacción, se elimina el hidróxido de bario sin reaccionar y se seca el producto. El producto obtenido es BaTiO_3 tetragonal, cuyo tamaño de partícula es de 10-500 nm. Los materiales de partida usados en el procedimiento no pueden considerarse a escala industrial y el procedimiento descrito es demasiado sensible a las alteraciones externas, tales como variaciones en el contenido en dióxido de carbono del entorno.

Wang, L. *et al.* en "Synthesis of BaTi_2O_5 nanobelts", Mat. Res. Bull., (2006) vol. 41, n.º 4, págs. 842-846 da a conocer la síntesis de compuestos de titanato de bario mediante dos etapas de procedimiento hidrotérmico. En primer lugar, se preparan nanocintas de titanato de sodio a partir de nanopartículas de TiO_2 cristalino calcinadas (500°C, 2 h) mediante procesamiento hidrotérmico a 180°C durante 24 h. En segundo lugar, se dispersan las nanocintas de titanato de sodio en disolución de BaCl_2 en condiciones alcalinas y se somete la mezcla a tratamiento en autoclave a 180°C durante 60 h.

El documento EP1205440 da a conocer un método para preparar titanato de bario tetragonal esférico. En este método se añade disolución de sal de bario en coloide de hidróxido de titanio en presencia de un ácido carboxílico proporcionando material de partida de titanato de bario. Se trata hidrotérmicamente este material para dar titanato de bario cúbico esférico que posteriormente se calcina a una temperatura de desde 500 hasta 1200°C para dar titanato de bario tetragonal esférico.

El propósito de la presente invención es dar a conocer un procedimiento industrialmente sencillo y eficaz de preparación de titanatos de metales con tamaño de cristal pequeño que tienen una alta constante dieléctrica.

Otro propósito de la presente invención es proporcionar un procedimiento de preparación de titanatos de metales, titanatos de Ba y de Sr o de BaSr, en particular, a baja temperatura.

Sumario de la invención

El primer aspecto de la invención da a conocer un procedimiento de preparación de titanatos de metales según la reivindicación 1. El segundo aspecto de la invención es un producto de titanato de metal proporcionado por dicho procedimiento según la reivindicación 16.

Los inventores de la presente invención han observado sorprendentemente que, usando titanato de sodio como material de partida en la preparación de titanatos de metales, el sodio contenido en la estructura puede sustituirse de manera relativamente sencilla por otro catión de metal, que tiene un tamaño esencialmente mayor y una carga mayor que el sodio. El procedimiento según la invención proporciona titanato de metal con tamaño de cristal pequeño, tal como titanato de bario o de estroncio o titanato de bario y estroncio, que tiene una alta constante dieléctrica, de una manera sencilla y eficaz, a baja temperatura y a un nivel industrial.

El titanato de sodio ha demostrado ser un material de partida excelente para la preparación de titanatos de metales, para la preparación industrial, en particular. Tiene propiedades químicas y procesabilidad, que hacen que sea bien adecuado para una gran escala; es un material de partida ventajoso, que puede conservarse bien, que sólo contiene una pequeña cantidad de impurezas y se obtiene en grandes cantidades, por ejemplo, a partir del procedimiento de preparación de dióxido de titanio microcristalino de una manera conocida. El uso de titanato de sodio como material de partida permite definitivamente condiciones, tales como una baja temperatura, presión de aire normal y atmósfera gaseosa normal, que son más suaves para la reacción de titanato de metal que cuando se usa dióxido de titanio como fuente de titanio, por ejemplo. Las condiciones de reacción ventajosas permiten un tamaño de cristal pequeño y un procesamiento sencillo y económico de titanato de metal.

Además, el titanato de sodio obtenido a partir del procedimiento de dióxido de titanio puede usarse como tal como suspensión, y no se necesita secarlo por separado antes de usarlo en la preparación de titanato de metal.

Cuando se usa titanato de sodio como material de partida en la preparación de titanato de metal, se obtiene un alto contenido de titanio en la fase de reacción. Dependiendo del procedimiento que se usa para preparar el titanato de sodio, se obtiene un material de partida libre de cloro y, por tanto, un producto libre de cloro, o un material de partida que contiene muy pocos sulfatos, mediante lo cual no hay riesgo de generar un sulfato de bario escasamente degradable o soluble, por ejemplo.

En la presente invención, se usa una reacción de intercambio catiónico. Usando el tratamiento según el procedimiento, el catión en el material de partida de titanato de metal puede sustituirse por otro catión. Por ejemplo,

los sodios en el titanato de sodio se sustituyen por barios para proporcionar un compuesto de BaTiO_3 cristalino. El procedimiento reduce esencialmente la posibilidad de formar productos intermedios no deseados y, por tanto, mejora las propiedades eléctricas del producto y permite un procedimiento y condiciones de procedimiento sencillos.

5 La figura 1 muestra un difractograma de rayos X de polvo del titanato de sodio que es adecuado para el material de partida del procedimiento según la invención.

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos X de polvo del producto de titanato de bario según la invención, en el que la razón molar de Ba/Ti es 1,0, con respecto al ejemplo 1.

10 La figura 3 muestra los difractogramas de rayos X de polvo del producto de titanato de bario según la invención, en el que la razón molar de Ba/Ti es de 1,2, con respecto a los ejemplos 2 y 4.

15 La figura 4 muestra los difractogramas de rayos X de polvo del producto de titanato de bario según la invención, en el que la razón molar de Ba/Ti es de 1,4, con respecto al ejemplo 3.

La figura 5 muestra el difractograma de rayos X de polvo del titanato de bario y estroncio según la invención, con respecto al ejemplo 5.

20 La figura 6 muestra el difractograma de rayos X de polvo del SrTiO_3 según la invención, con respecto al ejemplo 6.

Descripción detallada de la invención

25 En el procedimiento según el primer aspecto de la invención, se prepara titanato de metal a partir de uno o más compuestos de metal mediante las siguientes fases:

(i) se mezclan titanato de sodio y un compuesto o compuestos de metal iónico, si hay varios compuestos presentes simultáneamente, para dar una suspensión acuosa mixta, y

30 (ii) se deja reaccionar la suspensión mixta para dar titanato de metal a la temperatura de ebullición de la suspensión mixta o por debajo de la misma, mezclándola a presión normal y en una atmósfera gaseosa normal, tras lo cual

(iii) opcionalmente se lava el producto de titanato de metal y/o se filtra y se seca.

35 El procedimiento también incluye preferiblemente una etapa de procesamiento adicional, en la que el producto de titanato de metal secado se procesa adicionalmente mediante calcinación. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 950°C o inferior; la temperatura de calcinación es más preferiblemente de 800°C o inferior, lo más preferiblemente a una temperatura de 750°C o inferior, tal como de $450\text{-}750^\circ\text{C}$. El tiempo de calcinación es de 2 h, como máximo, preferiblemente de 90 min, como máximo. Calcinando el producto, el tamaño de cristal y la estructura cristalina de titanato de metal pueden verse afectados por medio de la temperatura, por ejemplo cuando debe proporcionarse titanato de bario tetragonal.

40 El producto proporcionado por el procedimiento según la invención es cristalino sin un tratamiento térmico separado. Mediante secado se proporciona preferiblemente titanato de estroncio, de bario o de bario y estroncio cristalino, por ejemplo, cúbico.

El titanato de sodio según la invención puede ser un titanato de sodio comercial, conocido, o bien en forma sólida o bien como una suspensión que lleva líquido, preferiblemente una suspensión acuosa.

50 Usando precipitación alcalina o hidrolizando, puede prepararse titanato de sodio a partir de diversos compuestos de titanio conocidos, tales como haluros, alcoholes de titanio o compuestos de organotitanio, que, sin embargo, son materiales de partida generalmente difíciles de manipular y caros que posiblemente aportan impurezas al procedimiento.

55 Según una realización, el titanato de sodio es cualquier titanato de sodio estable conocido con propiedades que hacen que sea adecuado usarlo en las condiciones según la invención. El titanato de sodio está preferiblemente en forma de la fórmula $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. X, y y z son más preferiblemente según los mostrados en la tabla 1, tal como se conoce bien.

60 Usando mediciones de difracción de rayos X de polvo, se ha observado que el titanato de sodio según la invención tiene lo más preferiblemente reflexiones características a ángulos de aproximadamente 10° , aproximadamente 24° , aproximadamente 28° y aproximadamente 48° dos-teta, tal como se muestra en la figura 1. El difractograma de rayos X de polvo se determina usando un tubo de Cu ($\text{Cu K}\alpha$), 40 kV/40 mA, en el intervalo de ángulo dos-teta de $10\text{-}135^\circ$, separación de la escala de $0,02^\circ$ y el tiempo por división de escala de 1,0 s.

65 Según una realización preferida, el titanato de sodio es de la forma $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_{(4-x)}\text{H}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, en la

que x representa una cantidad disuelta de iones de Na y OH.

Tabla 1

	mín.	máx.	mín.	Número de registro CAS	máx.	Número de registro CAS
x	0,1	20	$\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$	33-1295 22-1404	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686
y	0,2	20	$\text{Na}_4\text{Ti}_{10,3}\text{O}_{2,6}$	28-1153	$\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$	80-0467
z	2,0	30	NaTiO_2	16-0251	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686

5 Según una realización preferida, se prepara titanato de sodio a partir de un dióxido de titanio hidratado que se genera en la preparación de dióxido de titanio, preferiblemente mediante un procedimiento de sulfato, procesándolo con un álcali para dar una suspensión de titanato de sodio. El titanato de sodio se prepara más preferiblemente a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico, hidrolizando el dióxido de titanio hidratado, que se leviga en agua hasta una densidad de 300-400 g/l, para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado, que se somete a ebullición con álcali a un pH que es superior a 11, en una suspensión de titanato de sodio, a partir de la cual se eliminan las sales de sulfato solubles mediante lavado y que se filtra. Lo más preferiblemente el titanato de sodio se prepara tal como se describe en detalle en la patente anterior EP444798 del solicitante, cuyo procedimiento de preparación se incorpora en el presente documento como referencia. El titanato de sodio proporcionado de la manera descrita anteriormente puede procesarse adicionalmente mediante cualquier medio conocido, tras lo cual puede usarse como material de partida en la fase (i).

También puede usarse como material de partida cualquier otro titanato que se comporta como titanato de sodio.

20 Según una realización preferida, se leviga el titanato de sodio en agua antes de mezclarse la sal metálica con el mismo. Preferiblemente se prepara una suspensión de titanato de sodio a partir de titanato de sodio, siendo su densidad de 150-350 g/l, preferiblemente de 200-350 g/l, expresado como dióxido de titanio.

25 El medio de reacción de titanato de sodio y el/los compuesto(s) de metal es preferiblemente agua. Preferiblemente, el agua se origina esencialmente de la suspensión de titanato de sodio. También puede usarse una disolución en alcohol como medio, o pueden usarse aditivos en el medio, que mejoran la solubilidad de los materiales de partida, por ejemplo.

30 Cuando se necesita, el/los compuesto(s) de metal también puede(n) disolverse o levigarse en primer lugar en agua o el medio de reacción antes de mezclarlo(s) con el titanato de sodio. Si hay más de un compuesto de metal, preferiblemente se mezclan en forma sólida entre sí para dar una mezcla preferiblemente homogénea antes de mezclarlos con el titanato de sodio.

35 En la fase (ii) del procedimiento según la invención, se ponen los materiales de partida en contacto entre sí durante un tiempo suficientemente largo, actuando preferiblemente agua como medio, de modo que la reacción es lo más completa posible. El mezclado se lleva a cabo de manera adecuada de modo que la dispersión generada permanece homogénea y no tiene lugar ninguna deposición. La velocidad de mezclado puede ser, por ejemplo, de 20-200 rpm, dependiendo del tamaño del reactor y la mezcladora usada. Resulta esencial que el mezclado sea suficiente para que la reacción sea lo más completa posible. Con respecto a otros puntos, el modo de mezclado no es crítico.

45 Mantener la temperatura de reacción alta acorta el tiempo de reacción requerido y el tiempo de procedimiento total. También puede dejarse reaccionar la mezcla para dar titanato de metal a una temperatura inferior al punto de ebullición de la suspensión mixta, preferiblemente a 100°C o inferior, más preferiblemente a 75°C o inferior, lo más preferiblemente a 59°C o inferior, tal como a 50°C o inferior, mediante lo cual el tiempo de reacción y, por tanto, el tiempo de procedimiento total todavía son razonables con respecto a la producción industrial. También puede usarse un ajuste de la temperatura de reacción para afectar a la cristalinidad y al tamaño de cristal del producto.

50 Dependiendo de la cantidad, la calidad, el mezclado y la temperatura de reacción de los compuestos en reacción, puede dejarse reaccionar la suspensión mixta durante la noche durante aproximadamente 12 horas; sin embargo, preferiblemente 5 horas o menos; un tiempo de reacción más preferible de tres horas como máximo es suficiente, lo más preferiblemente una hora como máximo, tal como 50 minutos como máximo, mediante lo cual, dependiendo de la temperatura, se obtiene un tiempo de procedimiento total lo más corto posible. El tiempo de reacción puede usarse para afectar a la cristalinidad del producto y la eficiencia económica del procedimiento de producción, tal como la capacidad.

60 Cuando se completa la reacción, opcionalmente se lava el producto de titanato de metal así generado y/o se filtra y se seca. El filtrado y el secado se llevan a cabo de una manera y por unos medios conocidos en el campo. Se necesitan lavado y filtrado dependiendo de la cantidad de impurezas permisibles en el producto final.

Las condiciones y los productos químicos usados en el procedimiento según la invención son particularmente bien

adecuados para la producción industrial, y no se necesitan precauciones excepcionales, tales como un gas protector inerte, para manipularlos.

5 El catión de metal del compuesto de metal según la invención tiene un tamaño que es mayor que el de un ión de sodio, y su carga es de +2 o superior, pero todavía puede sustituir al sodio en la estructura y proporcionar el titanato de metal deseado.

10 El término "compuesto de metal iónico" en el presente documento se refiere a un compuesto de metal que forma un catión de metal en el medio. El compuesto de metal iónico según la invención es preferiblemente un compuesto que se disuelve al menos parcialmente en el medio o reacciona con el medio, formando un compuesto soluble.

El catión del compuesto de metal se selecciona preferiblemente de un grupo de metales Al, Bi, Co, Fe, Hf, K, La, Mn, Ni, Pb, Zn, Zr y metales alcalinotérreos.

15 El catión de metal es más preferiblemente un catión de metal alcalinotérreo. El catión es lo más preferiblemente Ba_2^+ o Sr_2^+ o una mezcla de los mismos.

20 El compuesto de metal puede estar formado por un único metal o puede ser una mezcla de varios compuestos de metal, o un compuesto mixto. Sin embargo, muchos aniones de los compuestos que pueden considerarse, tales como cloruros o sulfatos, tienen propiedades perturbadoras, por ejemplo, dejan residuos de impurezas en el producto final, lo que disminuye el rendimiento requerido del producto final.

25 Según una realización, el compuesto de metal es hidróxido o carbonato. El compuesto es preferiblemente hidróxido, más preferiblemente un compuesto alcalinotérreo, lo más preferiblemente hidróxido de bario, hidróxido de estroncio o una mezcla de los mismos.

30 El compuesto de metal, o en caso de que haya varios de ellos, su cantidad combinada, y titanato de sodio se mezclan en la etapa (i) en una razón molar de 0,9-1,8, preferiblemente de 0,9-1,6, más preferiblemente de 1,0-1,5 o lo más preferiblemente en una razón molar estequiométrica deseada, que corresponde a, y que puede usarse para lograr, la estequiometría del compuesto previsto. La razón de mezclado determina la razón molar entre los cationes de metal de la estructura así generada, junto con las condiciones de reacción usadas.

35 Según una realización preferida, se añade hidróxido de bario en una razón molar de bario/titanio de 0,9-1,8, preferiblemente de 0,9-1,6, más preferiblemente de 1,0-1,5. De esta manera, se obtiene la razón molar de Ba/Ti prevista para el producto final de titanato de bario, razón que es preferiblemente de 0,9-1,1, más preferiblemente de 0,95-1,05, lo más preferiblemente de 0,98-1,01. Cuando se necesita, se añade además un medio, preferiblemente agua, a la mezcla para facilitar el mezclado.

40 Según otra realización preferida, se añaden dos o más compuestos de metal, preferiblemente hidróxido de bario e hidróxido de estroncio, en proporción de la cantidad molar total de estos metales con respecto a la cantidad molar de titanio, preferiblemente en una razón molar de (Ba+Sr)/Ti de 0,9-1,8, preferiblemente de 0,9-1,6, más preferiblemente de 1,0-1,5, en la que las cantidades de los diferentes metales se han combinado por tanto con respecto a la cantidad molar de titanio. Por ejemplo, Ba y Sr pueden formar una disolución sólida de cualquier razón; por tanto, su razón molar mutua puede variar dentro de los límites correspondientes. La razón molar de Sr/Ba es preferiblemente de 0,01-1,00. La razón molar de Sr/Ba que debe seleccionarse depende del propósito de uso del producto final deseado; la razón puede usarse para ajustar las propiedades dieléctricas del producto final, tales como la dependencia de la temperatura de la constante dieléctrica. Más preferiblemente se añaden hidróxido de bario e hidróxido de estroncio en una razón molar de bario/estroncio/titanio que corresponde a la razón molar prevista de la estructura final, por ejemplo, Ti:Ba:Sr es preferiblemente de 0,9-1,1:0,5-0,6:0,4-0,5, más preferiblemente de 0,98-1,01:0,52-0,58:0,42-0,48, tal como aproximadamente de 1,0:0,55:0,45. De esta manera, se obtiene la razón molar prevista de (Ba+Sr)/Ti, que es preferiblemente de 0,9-1,1, más preferiblemente de 0,95-1,05, lo más preferiblemente de 0,98-1,01, para el producto final de titanato de metal, por ejemplo, preferiblemente producto final de titanato de bario y estroncio. Cuando se necesita, se añade un medio, tal como agua, a la mezcla, respectivamente, para facilitar el mezclado.

55 Según una realización, en primer lugar se disuelve el hidróxido de metal, preferiblemente hidróxido de bario, hidróxido de estroncio o una mezcla de los mismos, en agua antes de combinarlo con una suspensión que contiene titanio. En el caso de hidróxidos de Ba y Sr, más preferiblemente se mezclan entre sí en una forma sólida o disuelta antes de añadirlos a la suspensión que contiene titanio, mediante lo cual los diversos compuestos se mezclan de la manera más eficaz.

60 Según otra realización, se añade el hidróxido de metal, preferiblemente hidróxido de bario o hidróxido de estroncio, en forma sólida a la suspensión que contiene titanio.

65 En la fase (iii), preferiblemente se filtra el producto de titanato de metal, preferiblemente producto de titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio, y se lava para eliminar el sodio del material de partida del producto final.

Finalmente, se seca el producto de una manera conocida en el campo.

5 Según una realización preferida, el secado tiene lugar a una temperatura elevada, preferiblemente a una temperatura de 250°C o inferior, más preferiblemente inferior a 200°C, lo más preferiblemente inferior a 155°C, tal como de 110°C o inferior, más preferiblemente, por ejemplo de 50°C o inferior y, opcionalmente, a vacío. El secado puede implementarse mediante cualquier procedimiento y equipo conocido en el campo, preferiblemente un horno de secado vertical, horno de secado rotatorio o secador por pulverización.

10 El producto de titanato de metal secado proporcionado por el procedimiento descrito anteriormente, preferiblemente titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio, puede procesarse adicionalmente mediante calcinación. Dependiendo de las condiciones de calcinación usadas, tales como el tiempo y la temperatura de calcinación, se obtiene titanato de metal cúbico o tetragonal, por ejemplo.

15 Preferiblemente se añaden productos químicos a la fase de calcinación, que ajustan la estructura cristalina y/o el tamaño de cristal del producto final. Estos incluyen productos químicos de calcinación conocidos, tales como los mencionados en la memoria descriptiva de patente EP444798, preferiblemente compuestos de Zr, tales como hidróxido de zirconio.

20 Según su segundo aspecto, la invención proporciona un producto de titanato de metal que se prepara mediante el procedimiento descrito anteriormente. El producto de titanato de metal es preferiblemente titanato de bario, titanato de estroncio o titanato de bario y estroncio.

25 Usando difracción de rayos X de polvo (XRD), puede medirse la estructura cristalina y el tamaño de cristal en el producto así generado, y su área superficial específica (BET), tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula d_{50} , en la que d_{50} , tal como se conoce bien, significa que el 50% de las partículas de la distribución en volumen tienen un diámetro que es inferior a ese valor, así como los análisis químicos de los componentes más importantes, tales como Ba, Sr, Ti, y cualquier impureza perjudicial, tal como Na, S y Cl.

30 El tamaño de cristal del producto de titanato de metal alcalinotérreo, tal como titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio para ambas formas cristalinas, cúbica y tetragonal, es preferiblemente de 300 nm o inferior, preferiblemente de 170 nm o inferior, más preferiblemente de 40-170 nm, tal como se determina basándose en imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y/o XRD.

35 Además, el producto de titanato de metal alcalinotérreo, tal como titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio, tiene preferiblemente un valor de distribución de tamaño de partícula d_{50} inferior a 50 μm .

Además, el área superficial específica, BET, del producto así obtenido, tal como titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio, es preferiblemente de 1-50 m^2/g , preferiblemente de 2-15 m^2/g .

40 Basándose en mediciones de difracción de rayos X de polvo, no pudo encontrarse ningún pico de reflexión, tal como titanato de sodio, que se deba al material de partida, en el producto. El producto de titanato de metal, tal como titanato de bario, de estroncio o de bario y estroncio, es extremadamente puro y sólo contiene cantidades minoritarias de impurezas. Estas incluyen preferiblemente sodio, siendo su cantidad normalmente inferior al 3% en peso, más preferiblemente inferior al 0,5% en peso en un producto lavado, lo más preferiblemente inferior al 0,2% en peso en el producto lavado; azufre, que está normalmente en una cantidad de menos del 0,12% en peso, preferiblemente del 0,05% en peso o inferior en el producto lavado, más preferiblemente del 0,01% en peso o menos en el producto lavado; y cloro, que está normalmente en una cantidad del 0,01% en peso o inferior en el producto lavado. Las etapas de lavado que se llevan a cabo cuando se prepara el producto, preferiblemente las etapas de lavado que se llevan a cabo con agua, también eliminan eficazmente los compuestos de cloruro solubles, por ejemplo.

A continuación se describe la invención en detalle por medio de ejemplos. El propósito de los ejemplos no es limitar la invención.

55 Ejemplos

60 Las razones de Ba, Sr y Ti presentadas en los ejemplos se determinaron de una manera conocida pesando con exactitud aproximadamente 100 mg de la muestra que va a someterse a ensayo en un recipiente de disolución y añadiendo 30 ml de ácido clorhídrico de calidad para análisis al 20%. Se calientan los recipientes de disolución en un baño de arena hasta que se disuelve la muestra. Se diluye la disolución enfriada en 100 ml con ácido clorhídrico al 10% de calidad para análisis. Para la determinación, se diluye la muestra 1:6 con ácido clorhídrico al 10% de calidad para análisis.

65 Las concentraciones de titanio y los otros metales de la muestra así preparada se determinan usando un analizador Optima 4300DV ICP-OES de PerkinElmer a las longitudes de onda de emisión de 230,425 nm, 233,527 nm y 413,065 nm para bario; 232,235 nm y 460,733 nm para estroncio; y 334,945 nm, 336,121 nm y 337,279 nm para

titanio.

El tamaño de partícula de las partículas generadas puede determinarse usando equipo aplicable, tal como el aparato Mastersizer 2000 de Malvern. Para determinar el área superficial específica, puede usarse cualquier dispositivo conocido en la técnica, tal como el aparato NOVA 3200 de Quantachrome Corp., versión 6.11, que se usa en las siguientes mediciones.

La forma cristalina y el tamaño de cristal se determinan a partir de las muestras mediante el aparato de XRD de Philips en el intervalo de ángulo dos-teta de 10-70°.

Ejemplo 1

La preparación de dióxido de titanio mediante el procedimiento de sulfato se inicia haciendo reaccionar concentrado de ilmenita con ácido sulfúrico. Se disuelve la torta de reacción sólida así formada por medio de agua y ácidos residuales. Se eliminan impurezas y se extrae por cristalización sulfato de hierro. Se concentra la disolución que contiene titanio y se precipita el dióxido de titanio hidratado mediante hidrólisis. Se lava este material de precipitación en diversas fases para hacer que esté libre de sales.

Se toman aproximadamente 10 toneladas de material de precipitación de dióxido de titanio hidratado lavado, expresado como TiO_2 , y se levigan con agua hasta una densidad de 300-400 g/l, siendo el objetivo 350 g/l. Se vuelve la suspensión así proporcionada altamente alcalina, $pH > 11$, añadiendo aproximadamente 15 toneladas de NaOH como disolución de NaOH a 60°C, siendo su concentración de 700 g/l. Se aumenta la temperatura de la suspensión hasta 95°C y se agita la suspensión a esta temperatura durante dos horas. Durante el tratamiento, el material de dióxido de titanio hidratado reacciona con sosa cáustica, formando titanato de sodio sólido, a partir del cual se eliminan adicionalmente iones sulfato lavando la suspensión con agua caliente durante tanto tiempo que ya no se encuentran sulfatos en el filtrado mediante precipitación con cloruro de bario.

Se leviga el titanato de sodio libre de sulfato en agua, de modo que la concentración de la suspensión, expresada como dióxido de titanio, es de aproximadamente 200 g/l, y se calienta hasta 75°C con agitación continua.

Se añade hidróxido de bario sólido ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) a la suspensión a 316 g / 80 g de TiO_2 , correspondiente a una razón molar de Ba/Ti de 1,0. Se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de 75°C durante 60 minutos con agitación continua. Se filtra el precipitado y se lava con mucha agua caliente. Se seca la muestra en un horno de secado vertical a una temperatura de 110°C, hasta que se seca. Se divide la muestra seca en muestras parciales y se calcina en un horno rotatorio durante 1,5 horas a tres temperaturas diferentes de 450, 750 y 1100°C.

Según el análisis de difracción de rayos X, se formó $BaTiO_3$ cristalino en todas las muestras, tal como se muestra en la tabla 2. En las muestras no se producen ni picos de titanato de sodio que se deban al material de partida, ni picos de dióxido de titanio. Medido a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, el tamaño de cristal es principalmente inferior a 100 nm, y en todas las muestras, inferior a 200 nm. La razón molar de bario-titanio es de 0,94 y los análisis muestran que el contenido en sodio permanece al 0,0124% en peso y los contenidos en azufre y en cloro inferiores al 0,01% en peso (inferior al límite de determinación).

Tabla 2

Muestra	Temperatura de calcinación [°C]	Tamaño de cristal a partir del ensanchamiento del pico de XRD [nm]			BET [m ² /g]
		~31°	~39°	~45°	
1.1	110	32	44	30	36,4
1.2	450	34	46	34	29,2
1.3	750	46	63	37	9,7
1.4	1100	82	>100 (170)	32	4,7

En la figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra secada 1.1 y las muestras calcinadas 1.2 y 1.3. En las figuras, el eje de las y es una lectura de la intensidad, tal como se conoce bien, y el eje de las x son los grados dos-teta.

Ejemplo 2

Se preparan las muestras como en el ejemplo 1; sin embargo, con la distinción de que la razón molar de Ba/Ti de la adición de hidróxido de bario es de 1,2.

Según el análisis de difracción de rayos X, se formó $BaTiO_3$ cristalino en todas las muestras, tal como se muestra en la tabla 3. En las muestras no se producen ni picos de titanato de sodio que se deban al material de partida, ni picos de dióxido de titanio. Medido a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, el tamaño de cristal es inferior a 100 nm. La razón molar de bario-titanio es de 0,98 y los análisis muestran que el contenido en sodio

permanece al 0,011% en peso.

Tabla 3

Muestra	T [°C]	mol de Ba:Ti	Tamaño de cristal a partir del ensanchamiento del pico [nm]			BET [m ² /g]
			~31°	~39°	~45°	
2.1	110	0,98	33	42	29	36,1
2.2	450		35	45	31	30,5
2.3	750		47	63	34	10,8

5 En la figura 3 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra secada 2.1 y muestras calcinadas 2.2 y 2.3. En las figuras, el eje de las y es una lectura de la intensidad, tal como se conoce bien, y el eje de las x son los grados dos-teta.

10 Ejemplo 3

Se preparan las muestras como en el ejemplo 1; sin embargo, con la distinción de que la razón molar de Ba/Ti de la adición de hidróxido de bario es de 1,4.

15 Se deja reaccionar la mezcla a 75°C durante 180 minutos con agitación. Se filtra el precipitado y se lava con mucha agua caliente. Se seca la muestra en un horno de secado vertical a una temperatura de 110°C, hasta que se seca. Se divide la muestra en cuatro partes, de las cuales una parte no se calcinó y las otras tres se calcinaron a temperaturas de 750°C, 850°C y 950°C.

20 Según el análisis de difracción de rayos X, se formó BaTiO₃ cristalino en todas las muestras, tal como se muestra en la tabla 4. En las muestras no se producen ni picos de titanato de sodio que se deban al material de partida, ni picos de dióxido de titanio. Medido a partir del ensanchamiento del pico de difracción de rayos X, el tamaño de cristal es inferior a 100 nm. La razón molar de bario-titanio es de 0,99 y los análisis muestran que el contenido en sodio permanece al 0,025% en peso.

25

Tabla 4

Muestra	T [°C]	mol de Ba:Ti	Tamaño de cristal a partir del ensanchamiento del pico [nm]			BET [m ² /g]
			~31°	~39°	~45°	
3.1	110	0,99	28	29	24	45,2
3.2	750		42	46	37	15,0
3.3	850		49	63	37	12,7
3.4	950		62	84	35	6,6

30 En la figura 4 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra secada 3.1 y las muestras calcinadas 3.2 y 3.3. En las figuras, el eje de las y es una lectura de la intensidad, tal como se conoce bien, y el eje de las x son los grados dos-theta.

Ejemplo 4

35 Se preparan las muestras como en el ejemplo 1; sin embargo, con la distinción de que la razón molar de Ba/Ti de la adición de hidróxido de bario es de 1,2, y se seca la muestra a vacío a temperatura ambiente, 25°C.

40 Según el análisis de difracción de rayos X, se forma BaTiO₃ cristalino en la muestra, tal como se muestra en la figura 3 (25°C). En la muestra no se producen ni picos de titanato de sodio que se deban al material de partida, ni picos de dióxido de titanio. La razón molar de bario-titanio es de 0,99 y los análisis muestran que el contenido en sodio permanece al 0,017% en peso y el contenido en azufre inferior al 0,01% en peso. El área superficial específica BET de la muestra es de 29,5 m²/g.

45 Ejemplo 5

Se preparan las muestras como en el ejemplo 1; sin embargo, con la distinción de que se añaden tanto hidróxido de bario como hidróxido de estroncio a la suspensión de titanato de sodio.

50 Se mezclan 71,7 g de hidróxido de bario sólido (Ba(OH)₂·H₂O) y 82,4 g de hidróxido de estroncio sólido (Sr(OH)₂·8H₂O) entre sí y se añade la mezcla a la suspensión de titanato de sodio. La composición mixta así proporcionada corresponde a una razón molar de (Ba+Sr)/Ti de 1,1 y a una razón molar de Ba/Sr de 0,55/0,45. Se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de 75°C durante 180 minutos con agitación continua. Se filtra el

precipitado y se lava con mucha agua caliente. Se seca la muestra en un horno de secado vertical a una temperatura de 110°C, hasta que se seca.

5 Según el análisis de difracción de rayos X, se forma titanato de bario y estroncio cristalino en la muestra, tal como se muestra en la figura 5. En la figura, el eje de las y es una lectura de la intensidad, tal como se conoce bien, y el eje de las x son los grados dos-teta.

10 En las muestras no se producen ni picos de titanato de sodio que se deban al material de partida, ni picos de dióxido de titanio. Medido a partir del ensanchamiento del pico de difracción de rayos X (~39°), el tamaño de cristal es de aproximadamente 32 nm. La razón molar de (bario+estroncio)/titanio es de 1,04, y la razón molar de Sr/Ba es de 0,94. Los análisis muestran que el contenido en sodio permanece al 0,024% en peso y el contenido en azufre inferior al 0,01% en peso (inferior al límite de determinación). El área superficial específica BET de la muestra es de 47,6 m²/g.

15 **Ejemplo 6**

Se preparan las muestras como en el ejemplo 1; sin embargo, con la distinción de que se añade hidróxido de estroncio (Sr(OH)₂·8H₂O) a la suspensión de titanato de sodio a 183,0 g / 50 g de TiO₂, correspondiente a la razón molar de Sr/Ti de 1,1.

20 Se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de 75°C durante 180 minutos con agitación continua. Se filtra el precipitado y se lava con mucha agua caliente. Se seca la muestra en un horno de secado vertical a una temperatura de 110°C, hasta que se seca.

25 Según el análisis de difracción de rayos X, se forma SrTiO₃ cristalino en la muestra, tal como se muestra en la figura 6. Medido a partir del ensanchamiento del pico de difracción de rayos X (~39°), el tamaño de cristal es de aproximadamente 56 nm. La razón molar de Sr/Ti del producto final de titanato de estroncio es de 1,07, el contenido en sodio permanece al 0,054% en peso y el contenido en azufre inferior al 0,01% en peso. En la figura, el eje de las y es una lectura de la intensidad, tal como se conoce bien, y el eje de las x son los grados dos-teta.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de titanato de metal a partir de uno o más compuestos de metal, **caracterizado por que**
 - (i) se mezclan titanato de sodio y un(os) compuesto(s) de metal iónico(s) para dar una suspensión mixta acuosa, y
 - (ii) se deja reaccionar la suspensión mixta para dar titanato de metal al punto de ebullición de la suspensión mixta o inferior al mismo, mezclándola a presión normal y en una atmósfera gaseosa normal, tras lo cual,
 - (iii) opcionalmente se lava el producto de titanato de metal y/o se filtra y se seca.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se deja reaccionar dicha suspensión mixta para dar titanato de metal a una temperatura de 100°C o inferior, preferiblemente a 75°C o inferior, más preferiblemente de 59°C o inferior, lo más preferiblemente de 50°C o inferior.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el catión de metal del compuesto de metal se selecciona de un grupo de Al, Bi, Fe, Hf, K, La, Mn, Ni, Pb, Zn, Zr y metales alcalinotérreos.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el catión de metal del compuesto de metal es metal alcalinotérreo.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** el compuesto de metal es hidróxido o carbonato.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** el compuesto de metal es hidróxido de metal alcalinotérreo, más preferiblemente hidróxido de bario, hidróxido de estroncio o una mezcla de los mismos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado por que** se deja reaccionar dicha mezcla para dar titanato de metal alcalino durante 12 horas, preferiblemente 5 horas, más preferiblemente 1 hora, lo más preferiblemente 50 minutos, tal como 40 minutos como máximo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** el titanato de sodio está en forma de una suspensión acuosa.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** se prepara titanato de sodio a partir del dióxido de titanio hidratado que se obtiene a partir de la producción de dióxido de titanio, procesándolo con álcali para dar una suspensión de titanato de sodio.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** se prepara titanato de sodio a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico, hidrolizando dióxido de titanio hidratado, que se leviga en agua para dar una densidad de 300-400 g/l para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado, que se somete a ebullición con álcali a un pH que es superior a 11 para dar una suspensión de titanato de sodio, a partir de la cual se eliminan las sales de sulfato solubles mediante lavado y que se filtra.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, **caracterizado por que** se leviga titanato de sodio en agua para dar una suspensión de titanato de sodio para dar una densidad de 150-350 g/l.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado por que** la razón molar del titanato de sodio y la sal metálica o las sales metálicas combinadas, preferiblemente hidróxido de bario y/o hidróxido de estroncio, que se mezclan en la fase (i), es de 0,9-1,8, preferiblemente de 0,9-1,6.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado por que** se seca el producto de titanato de metal a una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente inferior a 200°C, más preferiblemente inferior a 155°C, lo más preferiblemente inferior a 110°C, tal como inferior a 50°C y, opcionalmente, a vacío.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizado por que** el producto de titanato de metal secado se procesa adicionalmente mediante calcinación, preferiblemente a una temperatura de 950°C o inferior, más preferiblemente a 830°C o inferior, lo más preferiblemente a 750°C o inferior, tal como a 450°C-750°C.
15. Producto de titanato de metal, **caracterizado por que** se prepara mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-14 y tiene un tamaño de cristal inferior a 170 nm y es cristalino directamente tras la precipitación.

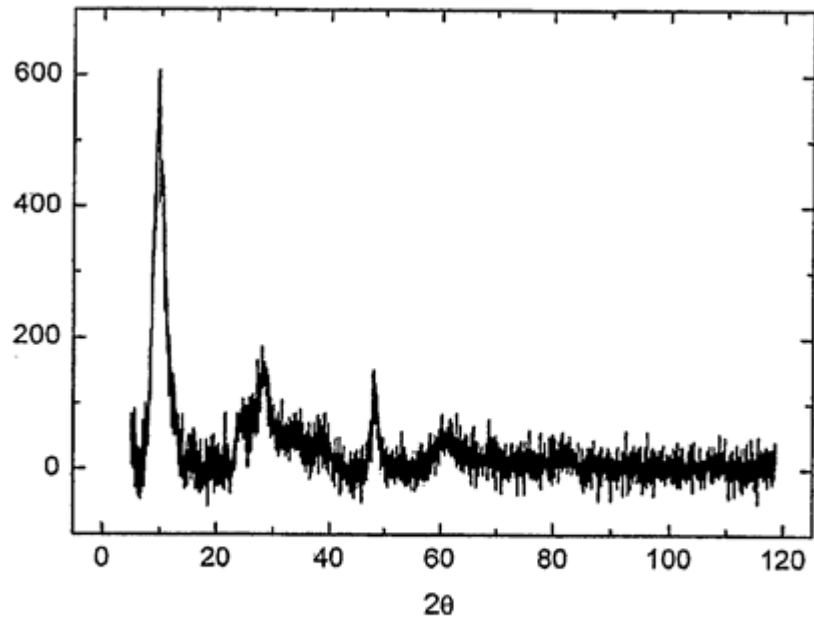


Fig. 1

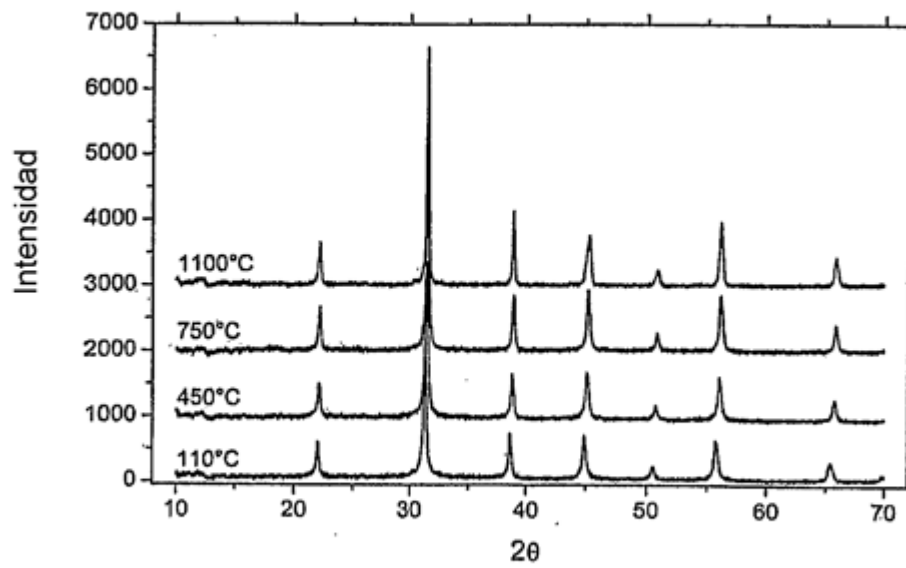


Fig. 2

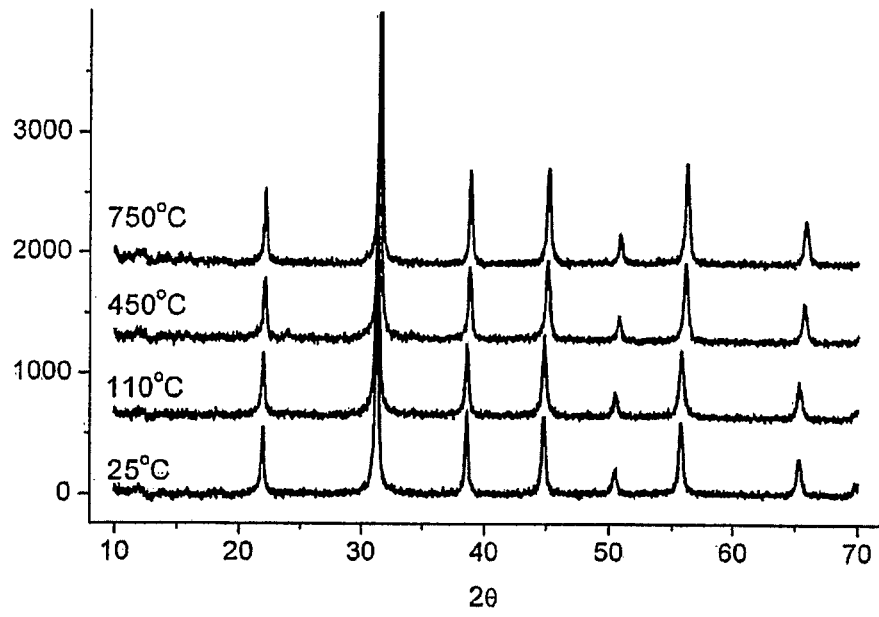


Fig. 3

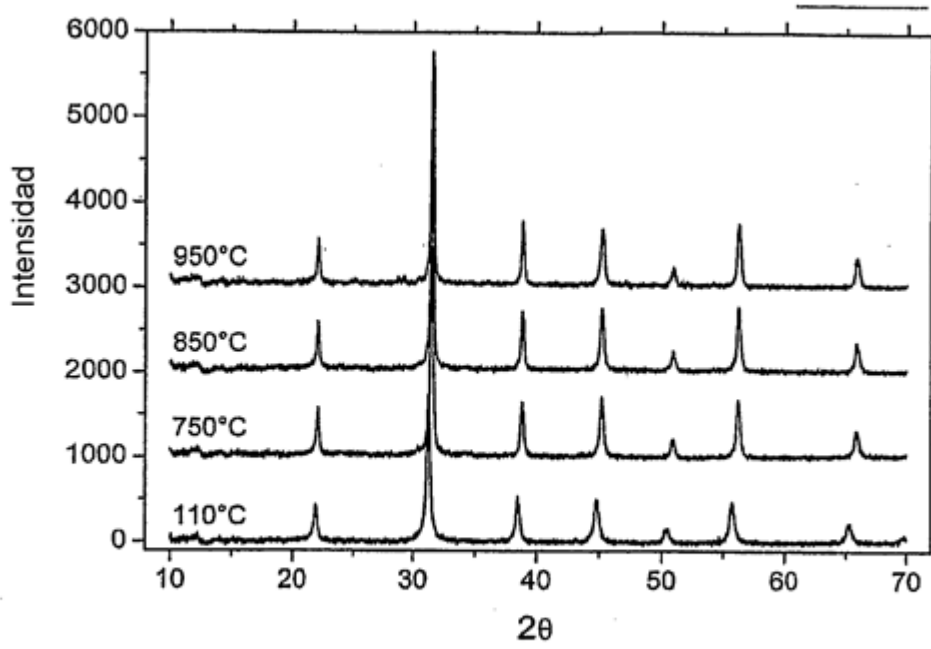


Fig. 4

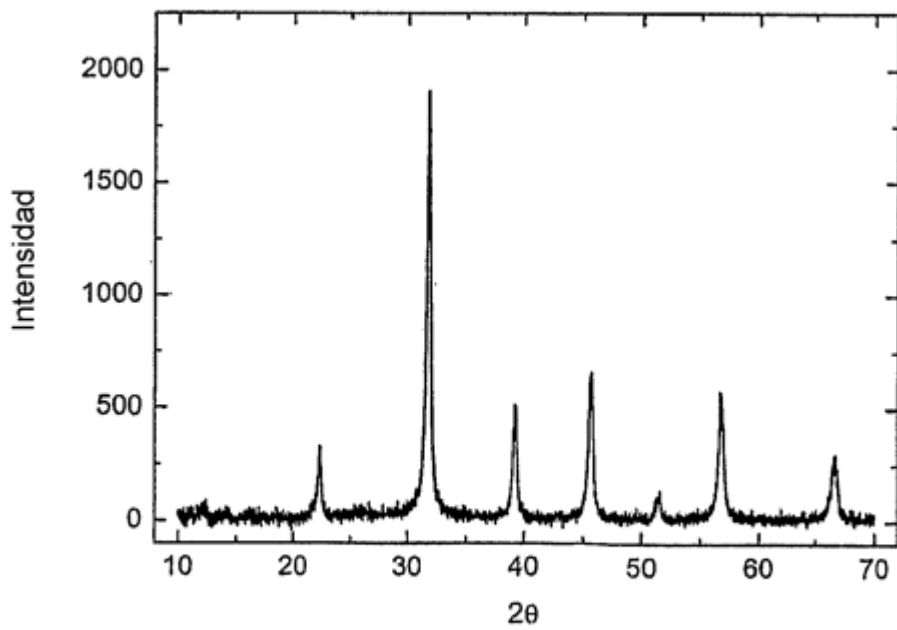


Fig. 5

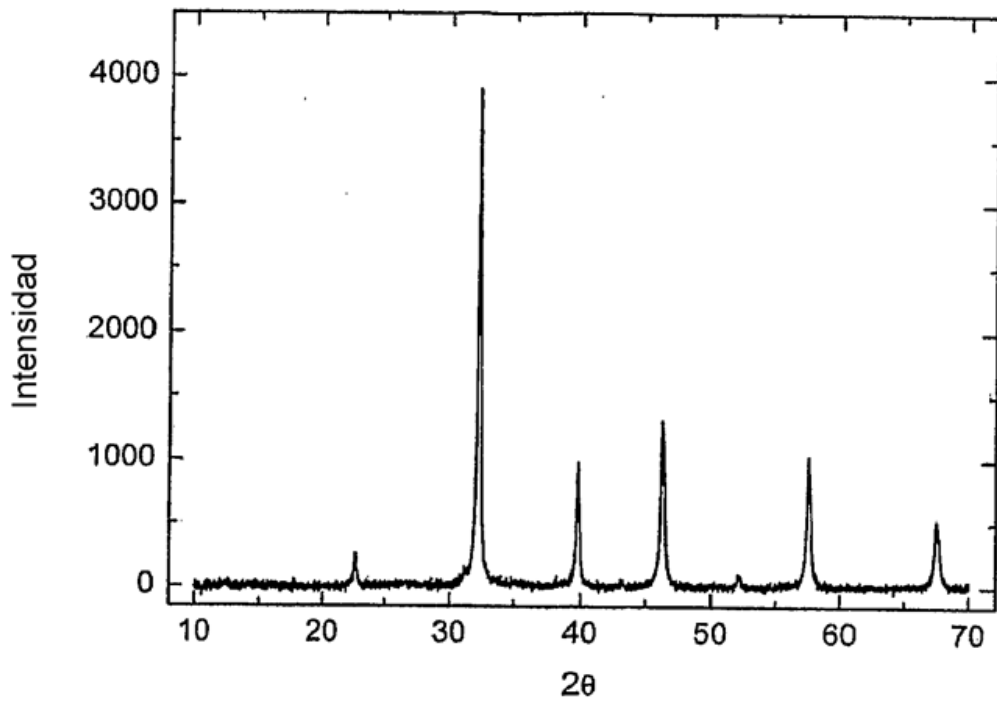


Fig. 6