

256537



15  
256537

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE BUCKMAN LABORATORIES, INC. DE NACIONALIDAD NOROCCIDENTAL, RESIDENTE EN TENNESSEE (E.E.U.U.) 1256 North McLean Boulevard, Memphis, 8

s o b r e:

"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO DE METABORATO DE BARIO RECUBIERTO CON SILICE"

\*\*\*\*\*

5.- La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de un pigmento de metaborato de bario recubierto con sílice, en forma de partículas, mejorado con respecto a la higroscopicidad, tendencias inaglutinables, susceptibilidad a la extracción por agua, y a la formación de hidratos cristalinos más grandes por crecimiento en agua.

La finalidad principal de la presente invención consiste en proporcionar metaborato de bario en una forma en que sea menos higroscópico y menos susceptible respectivamente a la extracción

256537



por agua, a la formación de hidratos cristalinos más grandes por crecimiento en agua, y a la aglutinación cuando es almacenado como producto seco. Otra finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para producir pigmento de metaborato de bario en forma de partículas, con arreglo a estas características.

5.- Otras finalidades y ventajas, a algunas de las cuales se hará referencia más específicamente más adelante en la presente, serán aparentes para las personas prácticas en la materia a que pertenece la invención.

10.- Se ha encontrado que, cuando partículas de metaborato de bario se hacen entrar en contacto con silicato de sodio líquido en un ambiente alcalino acuoso, las partículas de metaborato de bario se recubren con una capa de sílice hidratada amorfa y que, cuando estas partículas se separan y se secan, son menos higroscópicas

15.- y susceptibles a extracción por agua, y menos susceptibles a la formación de partículas más grandes de hidratos cristalinos por crecimiento en agua, y menos susceptibles a la aglutinación, que partículas de metaborato de bario no recubiertas.

20.- Se ha encontrado también, cuando un silicato de sodio líquido esté presente mientras se está formando metaborato de bario por precipitación a partir de una mezcla de reacción de sulfuro de bario y bórax, que las partículas del metaborato de bario precipitado también se recubren con sílice, y que la sílice parece impedir la aglomeración de las partículas, tendiendo así a producir partículas más pequeñas durante la precipitación.

25.- Se ha encontrado también que el metaborato de bario acepta al menos un 25% de su peso de sílice, y que partículas recubiertas con una proporción tan reducida que corresponde sólo al 3% por peso de sílice, adquieren características como las descritas. Particularmente recubiertas mediante una mera pulverización con una solución acuosa diluída de silicato de sodio líquido, o con cantidades tales que son

-3-256537<sup>1</sup>



deposiciones proporciones inferiores al 3% de sílice por peso, ad-  
quiera algunas de estas características pero siguen siendo insa-  
tisfactorias.

Se ha encontrado también que otros boratos de bario, p.e.

5.- hidratos de tetraborato de bario ( $BaO \cdot 2 B_2O_3$ ) y sesquiborato de  
bario ( $2 BaO \cdot 3 B_2O_3$ ) no son recubrientes tan fácilmente que el  
metaborato de bario ( $BaO \cdot B_2O_3$ ) ni llegan a ser tan resistentes  
a la absorción de humedad, a la aglutinación, y a la extracción  
por agua, y a la formación de partículas más grandes de hidratos

10.- cristalinos por crecimiento en agua, como lo son las partículas  
de metaborato de bario recubiertas con sílice, preparadas con arreglo  
al procedimiento de la presente invención.

La utilidad del metaborato de bario como pigmento preserva-  
tivo en pinturas al aceite o emulsión de aceite, es ya cosa conocida.  
15.- Se observó que los boratos de bario eran incompatibles con  
muchos látexes de pintura en emulsión y que su utilidad en tales  
pinturas era limitada por su solubilidad en agua y su tendencia a  
formar progresivamente hidratos cristalinos más grandes cuando se  
los suspendía en vehículos aceñosos o de pintura en emulsión.

20.- Ya se han propuesto procedimientos para recubrir partículas  
de sales solubles en agua, tales como nitrato de amonio, con pe-  
queñas proporciones de silicatos de sodio líquidos, a fin de demo-  
strar la aglutinación de las partículas. Partículas de pigmentos in-  
solubles en agua, tales como sulfuro de cinc y litopones también

25.- se han recubierto con proporciones mayores de silicatos de sodio  
líquidos, y con sílice amorfa no calcinada, semejante a un gel,  
y silicatos de metales alcalinotérreos insolubles en agua, produci-  
dos por tratamiento de líquidos de silicato de sodio con ácidos  
y sales de metales alcalinotérreos solubles en agua, respectivamen-

30.- te. La finalidad de tales recubrimientos consistía en aumentar la  
capacidad encubridora de los pigmentos en vehículos de pintura.

Por razones que se desprenderán de la descripción más adelante, nin-

256537<sup>1</sup>



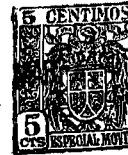
guno de los procedimientos conocidos anteriormente en la materia es adaptable al recubrimiento de partículas de metaborato de bario a fin de producir los pigmentos de la presente invención.

5.- De acuerdo con uno de los procedimientos de la presente invención, partículas de monohidrato de metaborato de bario o una forma polihidratada, son recubiertas suspendiéndolas en una solución acuosa diluida de un silicato líquido de metal alcalino, y calentando la suspensión durante un período corto a una temperatura inferior a 200°C. La mezcla calentada, antes o después de  
10.- enfriarla, pero preferentemente cuando está todavía caliente, se filtra a fin de separar las partículas de metaborato de bario recubiertas con sílice, que luego se secan.

Alternativamente, el recubrimiento puede ser aplicado al metaborato de bario durante su preparación por precipitación, p.e.  
15.- agregando a, o incluyendo en, la mezcla de reacción sodio u otros líquidos de silicato de metal alcalino, y calentando luego y recuperando las partículas de metaborato de bario por filtración, como en el caso anterior. En tales procedimientos alternativos, el silicato líquido de metal alcalino puede ser agregado en cualquier  
20.- etapa durante la reacción. Por ejemplo, si se prepara metaborato de bario por precipitación a partir de sulfuro de bario y bórax, el silicato puede agregarse en solución o suspensión con cualquiera de los reactantes, o después de haber sido agregados todos los reactantes, o los reactantes pueden ser agregados directamente a  
25.- una solución de silicato de metal alcalino. El silicato de metal alcalino también puede ser agregado de cualquiera de estas maneras durante la preparación de metaborato de bario a partir de otros reactivos, que incluyen hidróxido de bario y otras sales de bario solubles en agua, por el sulfuro de bario, y ácido bórico u otros  
30.- boratos solubles en agua, por el bórax.

Los silicatos de metales alcalinos que se pueden usar en los procedimientos de la presente invención incluyen los silicatos

5-256537<sup>15</sup>



- líquidos solubles en agua que tienen una relación de metal alcalino a sílice de por lo menos 2,5 g. de sílice por cada gramo de metal alcalino calculado como óxido de metal alcalino. Productos que se pueden obtener en el comercio son los silicatos líquidos
- 5.- de sodio y potasio, que tienen relaciones ponderales de óxido de metal alcalino hasta 1 : 3,75 para silicatos de sodio, y hasta 1 : 2,50 para silicatos de potasio, pero también se pueden usar silicatos de sodio líquidos conocidos que tienen una relación de óxido de sodio a sílice de 1 : 4,10. Un silicato de potasio líquido que tiene una relación de 1 parte de  $K_2O$  a 2,50 partes de  $SiO_2$  por peso es obtenible bajo el nombre de marca "Kasil N<sup>o</sup> 1" de la compañía Philadelphia Quartz Company. Sin embargo, los silicatos líquidos preferidos son los silicatos de sodio que tienen relaciones entre 3,22 y 3,75 g. de sílice por cada g. de óxido de
- 10.- sodio ( $Na_2O$ ), y particularmente la calidad "S 35" de la Philadelphia Quartz Company, que es un fluido o líquido acuoso que contiene un 25,3% ponderal de sílice ( $SiO_2$ ) y un 6,75% de sodio calculado como óxido de sodio ( $Na_2O$ ) que tiene una relación de  $Na_2O$  :  $SiO_2$  de 1 : 3,75, y que es uno de los productos empleados en los
- 15.- siguientes ejemplos.
- 20.-

Al recubrir eficazmente las partículas de metaborato de bario, es conveniente distribuir el silicato líquido de metal alcalino de la manera más uniforme posible por sobre las superficies de las partículas. Para tal fin debe estar presente suficiente agua para producir una lechada que pueda ser agitada fácilmente, y la

25.- cantidad debe ser tal que no diluya excesivamente el silicato de metal alcalino líquido.

La lechada de partículas de metaborato de bario en agua que contiene el silicato líquido de metal alcalino, se calienta entonces durante un periodo tal que un recubrimiento adherente se forma sobre las partículas de metaborato de bario. Tal cosa puede, por

30.- lo general, ser efectuada calentando durante un periodo entre 1 y 6

256537

15 M



o más horas a una temperatura entre aproximadamente 75° y 200° C. Este calentamiento sirve para insolubilizar el recubrimiento de sílice en las partículas y extraer sales de metales alcalinos solubles residuales que fueron introducidas con el silicato de metal alcalino líquido.

5.-

El calentamiento de una lechada acuosa de partículas de metaborato de bario recubiertas con sílice, a una temperatura de 200° C o menos durante periodos superiores a 6 horas, no parece producir ningún cambio adicional en las características del producto. No ha sido posible producir mediante este procedimiento partículas de metaborato de bario recubiertas con sílice, que fueran completamente insolubles en agua.

10.-

El calentamiento y la agitación de la lechada sirve para separar partículas agregadas. Cuando el metaborato de bario se prepara por precipitación en presencia de silicatos de metales alcalinos líquidos, la presencia del silicato de metal alcalino sirve para controlar el tamaño de las partículas que se van formando.

15.-

Los productos obtenidos con arreglo a los procedimientos de la presente invención se distinguen de las partículas de metaborato de bario no recubiertas, precipitadas de manera similar, por la ausencia comparativa de partículas agregadas. Los productos secados fluyen más libremente, son menos susceptibles a la aglutinación, menos higroscópicos, menos solubles en agua y tienen menos tendencia a formar hidratos cristalinos por crecimiento en agua, que las partículas de metaborato de bario no recubiertas.

20.-

25.-

La naturaleza del recubrimiento de sílice que se produce sobre las partículas de metaborato de bario con arreglo a los procedimientos de la presente invención, no ha sido establecida de manera concluyente. Sin embargo, se puede decir que no se trata de un recubrimiento denso y que no es impermeable al agua.

30.-



-7- 256537

De la establecido por examen de difracción con rayos X que la partícula de metaborato de bario que es recubierta, es cristalina e idéntica al metaborato de bario por lo demás no recubierto, y que la sílice en la partícula recubierta es amorfa y no cristalina, esto que no produce ningún diagrama de difracción.

5.-

El contenido de metal alcalino de las partículas de metaborato de bario recubiertas es siempre inferior a la cantidad de metal alcalino contenida en el silicato líquido de metal alcalino que ha sido agregado al metaborato de bario, y en todos los casos es inferior al 15% del peso del recubrimiento de sílice depositado sobre la partícula, variando la cantidad con el grado de calentamiento y lavado a que han sido sometidas las partículas recubiertas del caso.

10.-

Partículas de metaborato de bario, que han sido recubiertas con entre un 3 y un 25% de su peso, de sílice, teniendo un tamaño no mayor a 40 micrones, en definitiva, sea arreglo a los procedimientos de la presente invención, son particularmente útiles como pigmentos preservativos en pinturas, inclusive pinturas al aceite en que se usan con éxito boratos de bario no recubiertos, así como también en pinturas de emulsión al agua, en cuya fase acuosa el metaborato de bario no recubierto es demasiado soluble, y en las cuales es incompatible con muchos látexes que se usan en tales pinturas. Además, la resistencia a, o incapacidad de, crecer por formación de partículas cristalinas indeseadas más grandes, que tiene el metaborato de bario recubierto con sílice, hace que este producto sea eminentemente apropiado para ser usado en pinturas de emulsión al agua.

15.-

20.-

25.-

Las partículas de metaborato de bario recubiertas de acuerdo con los procedimientos de la presente invención con cantidades de sílice que varían entre un 3 y un 25% por peso (basado en el metaborato de bario que corresponde a aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20% por peso del pigmento recubierto) cuan-

30.-

256537

15



de los extractos con agua a 25°C, proporcionan extractos que contienen sólidos disueltos en una proporción entre un 0,1 y un 0,5 por peso del extracto, y que no varían substancialmente a partir de un 0,2 por peso del extracto, al punto medio de esta gama.

- 5.- Estos resultados de extracción son notablemente uniformes y constantes en todo la gama de sílice al 3 hasta al 20% (basado sobre el peso del pigmento), sea cual fuere el tamaño de las partículas, siempre éstas no tengan un diámetro superior a 40 micrones. Por otra parte, cuando partículas de metaborato de bario se recubren con sílice que un 3% ponderal de sílice, sus extractos en agua contienen entre un 0,3 y un 0,6% ponderal de sólidos disueltos, y las proporciones varían mucho más ampliamente y directamente con la proporción de sílice presente en las partículas.

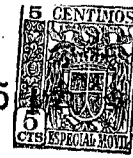
- 15.- Los procedimientos de la presente invención no son adaptables a la producción de partículas de metaborato de bario que sean completamente insolubles en agua. Una partícula de metaborato de bario que fuera completamente insoluble en agua no sería un pigmento preservativo satisfactorio para pinturas dado que tal preservativo debe ser soluble en agua hasta cierto punto. Por otra parte, partículas de metaborato de bario recubiertas con sílice que liberan el metaborato de bario más lentamente a partir de una película de pintura, y no crecen en tamaño por cristalización en agua u otro vehículo de pintura, son productos más deseables que partículas de metaborato de bario no recubiertas.

- 25.- Las partículas de metaborato de bario recubiertas con entre 3 y un 25% por peso de sílice son más fáciles de dispersar en molinos de pintura que el metaborato de bario no recubierto. Partículas que tienen diámetros inferiores a 40 micrones no se desintegran ni se rompen apreciablemente en molinos o rodillos de

- 30.- dispersión de pintura, y retienen todas sus características esenciales. El tamaño de las partículas puede ser controlado por variaciones en la precipitación inicial o usando partículas de meta-

-9- 256537

15



borato de bario que han sido tamizadas o clasificadas o molidas previamente hasta un tamizo apropiado para el recubrimiento. Los procedimientos de la presente invención se encaminan particularmente a la producción de partículas que tienen un diámetro no superior a 40 micrones después de recubiertas.

5.- Cuando partículas de metaborato de bario que han sido completamente recubiertas con sílice se extraen con agua de la manera descrita en la presente, el primer extracto y los subsiguientes no se diferenciarán substancialmente y no contendrán más de un 0,3

10.- por ciento ponderal de sólidos disueltos. Porcentajes más elevados de sólidos totales encontrados en el extracto, son indicativos principalmente de partículas de metaborato de bario que no han sido recubiertas completamente o cuyo recubrimiento de sílice ha sido raído, exponiendo las superficies de metaborato de bario,

15.- p.e. un polvo que ha sido sometido a una molienda incontrolada después del secado, en la cual molienda las partículas pueden ser fracturadas o sus recubrimientos parcialmente secados. Residuos de aguas madres a partir de las cuales las partículas fueron separadas antes del secado, o un lavado inadecuado antes del secado, tam-

20.- bién pueden ser responsables por un mayor contenido de sólidos del primer extracto. Empero, por lo general, todas tales partículas solubles y no recubiertas o parcialmente recubiertas en la muestra de producto son eliminadas en las extracciones primera y segunda, y la tercera extracción y las subsiguientes tienen un con-

25.- tenido de sólidos más bajo y constante.

Los siguientes ejemplos ilustran métodos preferidos de llevar la presente invención a la práctica y productos producidos mediante tales procedimientos.

EJEMPLO 1:

30.- En una autoclave de acero inoxidable, provista de una camisa y calentada eléctricamente, se introdujeron con agitación continua 598,3 g. de una solución de sulfuro de bario al 16,5% (equiva-

256537



lente a 0,583 mol. de BaS) que había sido calentada a 70°C, 83 g. de pentahidrato de bórax comercial que, basado sobre su ensayo era equivalente a 0,291 mol. de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , seguidos por 46,8 g. de silicato de sodio líquido "S 35" de la Philadelphia

5.- Quartz Company ( $\text{Na}_2\text{O} : 3,75 \text{SiO}_2$  conteniendo un 25,3% de  $\text{SiO}_2$ ), la cual mezcla se mantuvo con agitación y calentamiento en 70°C, mientras progresaba la precipitación. Luego, la autoclave se cerró herméticamente y el régimen de calentamiento se aumentó de modo que la mezcla alcanzó una temperatura de 125°C en 15 minutos,

10.- punto en el cual la temperatura se mantuvo entre 125°C y 140°C con agitación durante un periodo de tres horas más. La presión autógena que se desarrolló durante este periodo variaba entre 1,4 y 2,8  $\text{kg/cm}^2$  (superatmosférica). Al término de este periodo, se cargó agua fría en la cámara de la autoclave en cantidades

15.- tales como para enfriar la mezcla en la autoclave a 70°C dentro de un periodo de 20 a 25 minutos. Luego, mientras estaba todavía a esta temperatura, la mezcla se transfirió a un embudo tipo Buechner y se filtró con succión. El filtrado pesó 496,7 g. La torta de filtro se lavó entonces con 1000 ml. de agua fría y se

20.- secó por succión, luego se colocó en un horno mantenido a 140 hasta 150°C, para secar durante la noche. La torta de filtro pesaba 231,4 g. antes de colocarla en el horno.

El producto era un sólido blanco, homogéneo, que fluía libremente, cuyas partículas se molieron con un mortero y triturador

25.- hasta pasar por un tamiz de malla 100.

El peso total del producto secado era de 141,2 g. y tenía un contenido de agua del 5% ponderal que había quedado retenido en el producto.

El análisis del producto (convertido en base libre de agua)

30.- proporcionó los siguientes resultados en porcentajes por peso:

BaO 65,7;  $\text{B}_2\text{O}_3$  30,20;  $\text{SiO}_2$  6,77; Na O,22; S 0,13.

La relación ponderal de óxido de bario (BaO) a óxido de boro

11-256537



(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el producto era de 2,18 : 1; la relación calculada de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en BaO . B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de 2,20 : 1.

5.- La susceptibilidad del producto a la extracción por agua se determinó, introduciendo 5,0 g. del producto en 100 ml. de agua contenidos en una botella de polietileno tapada, y agitando la suspensión durante dos horas a las temperaturas ambientales imperantes. Luego la solución clara o extracto se separó, y se agregó una segunda cantidad de 100 ml. de agua y la mezcla se agitó durante dos horas más. Cada uno de los dos extractos sucesivos

10.- se analizó con respecto a bario, boro y sílice. Se obtuvieron los siguientes resultados, expresados como g. por 100 ml. de los extractos respectivos:

	<u>primer extracto</u>	<u>segundo extracto</u>
	<u>g. por 100 ml.</u>	<u>g. por 100 ml.</u>
15.- sólidos totales	0,23	0,25
BaO	0,13	0,11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,060	0,065
SiO <sub>2</sub>	0,014	0,013

20.- El pH de los extractos era respectivamente 10,2 y 10,3. En las mismas condiciones, el metaborato de bario puro se disuelve a razón de aproximadamente 0,8 g. (calculado como BaO . B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por 100 ml. de solución acuosa, y la solución saturada tiene un pH de aproximadamente 11,3.

EJEMPLO 2:

25.- De la misma manera que la descrita en el precedente ejemplo 1, 410,0 g. de una solución de sulfuro de bario al 15,5% (equivalente a 0,378 mol. de BaS), 53,8 g. de pentahidrato de bórax comercial que, basado en su análisis era equivalente a 0,189 mol. de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> . 5 H<sub>2</sub>O, y 14,9 g. de silicato de sodio líquido "s 35"

30.- se introdujeron en la autoclave y se calentaron a 70°C, mientras progresaba la precipitación. Luego se calentó entre 125 y 140°C durante 3 horas a estas temperaturas, y se recuperó tal como des-

256537



cripto en el ejemplo 1.

Después de filtrar, el filtrado pesaba 358,3 g; la torta de filtro húmeda pesaba 119,4 g. Después de secar el producto, pesaba 82,1 g. (conteniendo un 6,02% de agua) y sus características físicas eran esencialmente las mismas que las del producto del ejemplo 1, del que se diferenciaba principalmente tan sólo por su menor contenido de sílice.

5.-

El análisis del producto (convertido en una base libre de agua) proporcionó los siguientes resultados en porcentajes por peso:

10.-

BaO, 66,5; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31,55; SiO<sub>2</sub>, 5,26; Na, 0,29; S, 0,43.

Relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto:

2,11 : 1.

La extracción con agua, del producto así preparado, tal como ya se describiera, proporcionó los siguientes resultados:

15.-

	<u>primer extracto</u>	<u>segundo extracto</u>
	g. por 100 ml.	g. por 100 ml.
sólidos totales	0,23	0,20
BaO	0,13	0,12
20.- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,050	0,048
SiO <sub>2</sub>	0,018	0,014
pH del extracto	10,4	10,1

EJEMPLO 3:

De la misma manera que la descrita en el precedente ejemplo 1, 320,3 g. de una solución de sulfuro de bario al 16,6% (equivalente a 0,314 mol. de BaS), 44,7 g. de pentahidrato de bórax comercial que, basado sobre su análisis, era equivalente a 0,157 mol. de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, y 49,6 g. de silicato de sodio líquido "S 35" se introdujeron en una autoclave y se calentaron a 70°C mientras progresaba la precipitación, y luego durante tres horas a 125 hasta 30.- 140°C, como en el precedente ejemplo 1. El producto se recuperó de la manera descrita en el ejemplo 1.

30.-

- /3 - 256537



Después de filtrar, el filtrado pesaba 219,4 g; la torta de filtro húmeda pesaba 100,1 g. El producto seco (conteniendo un 5,5% de agua) pesaba 79,1 g. y sus características físicas eran esencialmente las mismas que las del producto del ejemplo 1, del que se diferenciaba principalmente tan sólo por su mayor contenido de sílica.

El análisis del producto proporcionó los siguientes resultados en porcentajes por peso, convertido en una base libre de agua:

10.- BaO, 52,85; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 28,10; SiO<sub>2</sub>, 12,24; Na, 0,40; S, 0,12.

Relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto:  
2,24 : 1.

Cuando el producto se extrae con agua de la manera ya descrita, los resultados eran los siguientes:

15.-	<u>primer extracto</u>	<u>segundo extracto</u>
	g. por 100 ml.	g. por 100 ml.
	total de sólidos	0,18
	BaO	0,10
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,041
20.-	SiO <sub>2</sub>	0,027
	pH	10,2

EXEMPLO 4:

En un recipiente que contenía 500 ml. de agua se introdujeron con agitación constante 100 g. de metaborato de bario sólido, en forma de partículas, (relación de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,20 : 1) y 33 g. de silicato de sodio líquido "S 35".

La mezcla se calentó con agitación constante a 100°C durante 5 horas, después de lo cual se la enfrió a 70° C y se filtró. El peso del filtrado era de 520 g. y la torta de filtro húmeda pesaba 199 g. Después de secar, el producto pesaba 107 g. (conteniendo un 5,4% de agua) y en sus características físicas era el equivalente del producto del ejemplo 1:

15

# 256537



Un análisis del producto (no convertido en una base libre de agua) proporcionó los siguientes resultados en porcentajes por peso:

BaO, 58,2; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24,9; SiO<sub>2</sub>, 10,6; H<sub>2</sub>O, 5,40; Na, 0,10.

3.- Relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto:  
2,34 : 1.

La extracción del producto con agua proporcionó los siguientes resultados:

	<u>primer extracto</u>	<u>segundo extracto</u>
	g. por 100 ml.	g. por 100 ml.
10.- total de sólidos	0,32	0,30
BaO	0,150	0,132
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,076	0,065
SiO <sub>2</sub>	0,011	0,015
15.- Na	0,001	-
PH	10,1	10,1

### MEMORIE:

En un reactor de acero inoxidable, con una capacidad de 1136 litros, con camisa de vapor, provisto de un agitador y conteniendo 934,4 Kg de solución de sulfato de bario que por análisis tenía un 13,13% de BaS (835 moles) mantenida a una temperatura de 71°C, se introdujeron rápidamente 128,9 Kg. de pentahidrato de bórax (410 moles por análisis) y 66,3 Kg. de silicato de sodio líquido "E 35". Luego, el reactor se calentó con agitación continua hasta 116°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas, después de lo cual se lo enfrió a 71°C, y el sólido se separó por filtración, se lavó con agua y se secó.

20.- El producto resultante tenía las siguientes características:

30.- El diámetro promedio de las partículas, tal como determinado en el clasificador de tamaños, tamiz tipo Fisher, era de 2,85 micrones.

El análisis químico arrojó los siguientes porcentajes ponde-

15- 256537 15



rales: BaO, 61,78; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26,26; SiO<sub>2</sub>, 8,36; H<sub>2</sub>O, 7,68; Na, 0,43; S, 0,12.

La relación ponderal de BaO a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto era de 2,35 : 1.

5.- 50 g. de este producto se mezclaron con 400 ml. de agua destilada, se agitaron durante 24 horas a 28°C, se filtraron, y el filtrado claro se analizó con respecto a BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y SiO<sub>2</sub>, y se determinó su pH. El sólido en el filtro se mezcló entonces nuevamente con 400 ml. de agua destilada y se agitó nuevamente durante un período de 24 horas, y este procedimiento de extracción se repitió 20 veces con los siguientes resultados:

	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
n <sup>o</sup> de extracción	g. por 100 ml. de solución			pH
	0,13	0,068	0,014	10,2
15.- 2	0,10	0,046	0,017	10,4
3	0,088	0,036	0,020	10,4
4	0,092	0,042	0,021	10,4
5	0,11	0,044	0,022	10,6
6	0,11	0,052	0,023	10,6
20.- 7	0,11	0,045	0,024	10,7
8	0,11	0,049	0,026	10,6
9	0,11	0,047	0,022	10,3
10	0,11	0,046	0,021	10,6
11	0,11	0,046	0,021	-
25.- 12	0,098	0,038	0,021	10,3
13	0,099	0,040	0,022	10,4
14	no se analizó			
15	0,091	0,036	0,023	10,4
16	0,094	0,037	0,024	-
30.- 17	0,11	0,043	0,024	10,2
18	0,11	0,043	0,028	10,3
19	0,10	0,040	0,026	10,3
20	0,094	0,038	0,024	10,2



256537

promedio:

(nº 2 a 20)                    0,102                    0,043                    0,022

5.- El carácter consecuente de los susodichos resultados, que son típicos de los de todos los productos hechos con arreglo a los procedimientos de la presente invención, y que están bien dentro de los límites permisibles del error experimental, indica que el producto recubierto con sílice tiene en este sentido atributos de un compuesto químico, si bien la reactividad química de las sustancias extraídas indica que se trata de una mezcla

10.- de metaborato de bario y sílice.

EJEMPLO 6:

15.- En un recipiente provisto de un agitador se introdujeron con agitación 600 g. de una solución de sulfuro de bario al 16,20 % (equivalente a 0,574 mol. de BaS), 62,1 g. de pentahidrato de bórax técnico que, basado sobre su análisis, era equivalente a 0,287 mol. de  $Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$ , y 454 g. de una solución de sílice activa preparada por desionización con la resina permutadora de iones "Dowex 50W-X12", de una solución de silicato de sodio líquido "S 35" diluido con agua en una cantidad tal como para proporcionar una solución que contenía un 2,5% ponderal

20.- de sílice. Esta mezcla se calentó con agitación constante a 100º C durante un período de 3 horas, después de lo cual se la enfrió a 70º C y se la filtró por un embudo tipo Buechner.

25.- La torta de filtro lavada, húmeda, así preparada, pesaba 371 g. y después de secarla a 150º C durante 4 horas, pesaba 126 g. El análisis de este producto dió los siguientes resultados: BaO, 58,9; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24,8; SiO<sub>2</sub>, 9,4; H<sub>2</sub>O, 6,58; Na, 0,12.

La relación ponderal de BaO a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era de 2,37 : 1.

30.- El producto de este ejemplo era muy similar, en aspecto y características, al producto del ejemplo 1.

La extracción del producto con agua, de la misma manera que la ya descripta en el ejemplo 1, dió los siguientes resultados:

- 17 - 256537<sup>15</sup>



	<u>primer extracto</u> g. por 100 ml.	<u>segundo extracto</u> g. por 100 ml.
BaO	0,163	0,140
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,073	0,074
5.- SiO <sub>2</sub>	0,012	0,012
Na	0,003	0,002
pH del extracto	10,2	10,1

Si bien el producto contenía sodio, el sodio provenía sin duda del bórax que se había usado, dado que en este ejemplo

- 10.- la sílice se introdujo en forma desionizada como sílice activa. El producto contenía una cantidad inferior a la obtenida en cualquiera de los precedentes ejemplos en que se había usado silicato de sodio líquido.

EXAMEN DE LOS PRODUCTOS CON RESPECTO A TENDENCIAS AL CRECIMIENTO

- 15.- DE CRISTALLOS.-

Muestras pulverulentas de metaborato de bario recubierto con sílice, de los ejemplos 1,2,3 y 5, y calidades comerciales de metaborato de bario hidratado, tetraborato de bario, y sesquiborato de bario, y borosilicato de bario que se había preparado por fusión en el laboratorio, se trataron cada cual como sigue:

- 20.- (1) 1 g. de partículas de cada sólido se mezcló con 10 ml. de agua destilada en un tubo de ensayo taponado, y se mantuvo en 37°C.

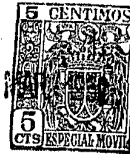
- 25.- (2) 1 g. de partículas de cada sólido se mezcló con 10 ml. de agua destilada, la mezcla se calentó a 70°C, y se agregó 0,2 ml. de solución de amoníaco concentrada al 28%, el tubo de ensayo se taponó y se dejó descansar a temperatura de ambiente.

- 30.- (3) 1 g. de partículas de cada sólido se mezcló con 10 ml. de agua destilada en un tubo de ensayo taponado, y la mezcla se calentó a 100°C cada día y luego se dejó enfriar y descansar a temperatura de ambiente hasta el día siguiente.

Cada uno de los tubos y su contenido se examinó periódicamente durante un periodo de tres semanas.

256537

15



Las muestras de metaborato de bario recubierto con sílice, al ser examinadas con un microscopio bajo luz polarizada, demostraron contener algún material cristalino visible con un tamaño inferior a 5 micrones en diámetro. Después de tres semanas, tal como se observó en cada uno de los susodichos tres tratamientos, todas las muestras de metaborato de bario recubierto con sílice continuaban esencialmente sin cambio en su tamaño o carácter, al ser examinadas con un microscopio.

Las partículas de metaborato de bario tenían un diámetro inferior a 5 micrones antes de ser tratadas con agua, pero, después de tres semanas, un gran número de cristales con un diámetro superior a 100 micrones apareció en cada tubo.

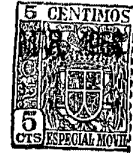
Las partículas de sesquiborato de bario tenían un diámetro inferior a 5 micrones antes de ser tratadas con agua, pero después de tres semanas un gran número de cristales con un diámetro superior a 100 micrones estaba presente en cada tubo.

Las partículas de tetraborato de bario incluían cristales pequeños con un diámetro inferior a 20 micrones, antes de ser tratadas con agua, pero después de tres semanas un gran número de cristales con un diámetro superior a 100 micrones estaba presente en cada tubo.

La muestra de borosilicato de bario fundido era un sólido vítreo que había sido molido de modo que sus partículas pasaban por un tamiz de malla 100. Después de tres semanas de tratamiento, las partículas continuaban siendo principalmente vítreas, pero unos pocos cristales grandes que tenían un tamaño superior a 200 micrones en diámetro, se encontraron con examen microscópico en cada tubo.

Ejemplos comparativos:

Se realizó una serie de experimentos para establecer factores que afectan al carácter y al tipo del recubrimiento depositado sobre boratos de bario. En cada uno de estos experimentos, 92 g. de partículas de metaborato de bario sólido (o 64 g. de



-19- 256537

sesquiborato de bario) se suspendieron en 325 ml. de agua, y a cada suspensión se agregaron entonces 8 g. de sílice en forma de silicato de sodio líquido calidad "S 35" o "W" de la Milla-  
 7.- El residuo de la suspensión anterior (producto del sesquiborato de bario, al que se agregaron 8,4 g. de sílice en forma de silicato de sodio líquido "S 35").

Las mezclas se trataron entonces adicionalmente como sigue:

10.- (1) Se agitó durante 2 horas a temperatura de ambiente y toda la mezcla se secó en horno a 105°C.

(2) Se agitó durante 2 horas a temperatura de ambiente y toda la mezcla se evaporó hasta sequedad por calentamiento a 50°C bajo una presión subatmosférica.

15.- (3) Se agitó durante 2 horas a temperatura de ambiente, se filtró en un embudo tipo Buchner, se lavó con agua y la torta húmeda se secó a 105°C en un horno.

(4) Igual que en (1) pero en lugar de la calidad "S 35" se usó silicato de sodio líquido de calidad "W" ( $\text{Na}_2\text{O} : 3,22 \text{ SiO}_2$ ).

20.- (5) La mezcla se calentó bajo reflujo durante un período de 2 horas y luego se evaporó y se secó en horno a 105°C.

(6) Lo mismo que en (1), pero se usaron 64 g. de sesquiborato de bario y 5,4 g. de sílice en forma de silicato de sodio líquido calidad "S 35".

25.- El contenido de sodio y bario de estos productos y el análisis de cada uno de sus principales extractos acuosos se comparan en la siguiente tabla:

Análisis del (1)	Experimento					(6)
	(2)	(3)	(4)	(5)		
porcentaje de $\text{Na}_2\text{O}$ (g. por 100 ml.)	0,433	0,514	0,352	0,262	0,413	
porcentaje de $\text{BaO}$	0,140	0,161	0,167	0,156	0,296	

20-256537



SiO <sub>2</sub>	0,013	0,017	0,015	0,010	0,009	0,020
Na	0,036	0,055	0,004	0,026	0,048	0,051
pH	10,2	10,8	10,4	10,7	9,8	9,6

5.- análisis del producto  
sólido  
porcentaje ponderal

Na	1,96	1,19	0,19	1,50	1,58	1,96
----	------	------	------	------	------	------

10.- De los precedentes resultados se desprende que en ninguno de estos experimentos se obtuvo un producto que era tan resistente a la extracción o lixiviación por agua, y tan libre de metal alcalino, que los productos descritos en los precedentes ejemplos, y que el calentamiento y el lavado de las partículas resbiantas son requisitos de los presentes procedimientos.

15.- Dado que la precedente memoria descriptiva comprende formas preferidas de realización de la invención, que se han elegido tan solo a título ilustrativo, ha de quedar entendido que se pueden efectuar variaciones y modificaciones de la misma de manera convencional y de acuerdo con las enseñanzas de la misma, sin salirse de la invención ni de su alcance tal como definido en las  
20.- siguientes reivindicaciones

REIVINDICACIONES

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

25.- 1ª.-Nuevo procedimiento para la obtención de un pigmento de metaborato de bario recubierto con sílice, caracterizado por-  
que se mezcla en medio acuoso partículas de metaborato de bario con un silicato elegido de entre el grupo que comprende silicatos líquidos de metales alcalinos, que tienen una relación ponderal de sílice a metal alcalino calculado como óxido de metal alcalino entre 2,50 : 1 y 4,10 : 1, y preparaciones desionizadas  
30.- de tales silicatos de metales alcalinos, el silicato en una proporción calculada como sílice entre aproximadamente un 3 y aproximadamente un 25% ponderal del metaborato de bario, calentándose

256537<sup>1</sup>

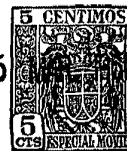


dicha mezcla a una temperatura de por lo menos 75°C y separando seguidamente el producto sólido en forma de partículas a partir del medio acuoso, y secarlo.

- 5.- 2ª.-Nuevo procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende la mezcla de un silicato de metal alcalino líquido, que tiene una relación ponderal de sílice a metal alcalino calculado como óxido de metal alcalino entre 2,50 : 1 y 4,10 : 1, en un medio acuoso con partículas de metaborato de bario, el silicato en una proporción calculada como sílice entre aproximadamente un 3 y un 25% ponderal del metaborato de bario, calentando dicha mezcla a una temperatura entre 75°C y 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un producto que, en respuesta a la extracción de agua, proporciona un extracto que contiene no más de un 0,3% ponderal aproximadamente de sólidos disueltos, y separar seguidamente el producto sólido en forma de partículas a partir del medio acuoso y secar las partículas sólidas.
- 10.-
- 15.-

- 20.- 3ª.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el mezclar sulfuro de bario, bórax, y un silicato de metal alcalino líquido, que tiene una relación ponderal de sílice a metal alcalino calculado como óxido de metal alcalino en 2,50 : 1 y 4,10 : 1 en un medio acuoso, en proporciones tales que el sulfuro de bario y el bórax reaccionan para producir metaborato de bario sin cantidades substanciales de otros boratos de bario, y que el silicato de metal alcalino líquido está presente en una proporción correspondiente a un 3 y un 25% ponderal de sílice basado sobre el peso del metaborato de bario que se produce, calentando la mezcla a una temperatura de 75°C y separando seguidamente el producto sólido en forma de partículas a partir del medio acuoso, y secarlo.
- 25.-
- 30.-

4ª.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento consiste esencialmente en sílice hidratada amorfa en una proporción de un 3 a un 20%



256537

15

ponderal del pigmento.

5.- 5ª.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas tienen un diámetro máximo de 40 micrones, y su recubrimiento consiste esencialmente en sílice hidratada amorfa, cuya sílice contiene menos que un 15% ponderal de metal alcalino, y el cual pigmento al ser extraído con agua a 25°C proporciona un extracto que contiene no más de un 0,3% ponderal de sólidos disueltos, conteniendo el extracto con agua a 25°C entre un 0,05 y un 0,20% de bario expresado como BaO, 10.- entre un 0,023 y un 0,091% de boro expresado B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo menos un 0,005% de sílice, siendo todos los porcentajes ponderales.

6ª.-"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO DE METABORATO DE BARIO RECUBIERTO CON SILICE"

15.- Según se describe en la presente memoria que consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de marzo de 1.960