

2803

26



280360

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE BUCKMAN LABORATORIES, INC., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTES EN MEMPHIS, TENNESSEE (U;S;A;)

s o b r e:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PIGMENTO DE METABORATO BARICO RECUBIERTO CON SILICE, EN FORMA DE PARTICULAS"-

*~~~~~*

La presente invención se refiere a un pigmento de metaborato de bario en forma de partículas. Más particularmente trata de un pigmento que tiene propiedades mejoradas en cuanto a tendencias higroscópicas e inaglutinantes, una menor solubilidad en agua, y exhibe poca o ninguna tendencia a formar grandes hidratos cristalinos por desarrollo en agua.

El metaborato de bario en forma de partículas se ha usado en composiciones de pintura como pigmento preservativo. Empero, en tal uso se han presentado ciertos problemas. Esos problemas tenían que ver, en parte, con el grado de solubilidad del metaborato de bario en agua. El metaborato de bario



20 A 28.360

en agua. El metaborato de bario, por su solubilidad en agua, en la forma en que estaba disponible ahora, no podía ser usado en la mayoría de las pinturas de emulsión acuosa, por su incompatibilidad con el látex de la pintura de emulsión. El metaborato de bario exhibe también la propiedad indeseable de formar grandes hidratos cristalinos por desarrollo en agua.

Ya se han propuesto procedimientos para recubrir partículas de sales solubles en agua, tales como nitrato de amonio, con pequeñas proporciones de silicatos sódicos líquidos, que se agregan al nitrato de amonio y toda la mezcla se seca junta de modo de producir un producto resistente a la aglutinación. Partículas de pigmentos insolubles en agua, tales como sulfuro de cinc y litopones también se han revestido con proporciones mayores de silicatos sódicos líquidos, y con sílice no calcinada, amorfa, similar a un gel, y silicatos de metales alcalinotérreos insolubles en agua, producidos por reacción de un silicato sódico líquido con ácidos y sales de metales alcalinotérreos solubles en agua, respectivamente. Por lo general, la finalidad de esos recubrimientos consistía en aumentar el poder cubridor de los pigmentos en vehículos de pintura. Ya se conoce un procedimiento mediante el cual ciertos materiales pueden ser recubiertos con sílice. Los materiales así recubiertos pueden ser inorgánicos u orgánicos y deben ser insolubles en agua. A los fines de dicho procedimiento, el término "insoluble en agua" significa que no más del 0,1 % del material es soluble en agua a 25°C. Por razones que se desprenderán de la siguiente descripción, ninguno de los procedimientos anteriores conocidos es adaptable al recubrimiento de partículas de metaborato de bario a fin de producir los pigmentos de la presente invención.

De ahí que una finalidad principal de la presente invención



1932 360

es la provisión de un pigmento de metaborato bórico en forma de partículas, producto que supera los inconvenientes de las composiciones anteriores de este carácter.

Otra finalidad de la presente invención consiste en proveer  
5 metaborato bórico en una forma en que es menos higroscópico, menos susceptibles a la extracción por agua, y menos susceptible a la formación de hidratos cristalinos de mayor tamaño por desarrollo en agua, que los productos conocidos hasta ahora.

Otra finalidad de la presente invención consiste en pro-  
10 veer una composición que no se aglutina cuando es almacenada en forma de producto seco.

Estas y otras finalidades y ventajas de la presente invención se desprenderán de la siguiente descripción.

A fin de alcanzar los susodichos objetivos, y otros afines,  
15 la presente invención comprende pues las características que a continuación se describen detalladamente y que particularmente se señalan en las reivindicaciones, exponiendo la siguiente descripción en detalle ciertas formas de realización ilustrativas de la invención, pero que son indicativas solamente de  
20 unas pocas de las diversas maneras de poder emplear el principio de la invención.

Hablando en términos latos, los susodichos objetivos y ventajas se logran empleando un pigmento en forma de partículas cuyo diámetro efectivo es inferior a 40 micrones, el pigmento  
25 comprendiendo un metaborato bórico hidratado y una sílice amorfa, polimerizada, hidratada. La sílice polimerizada contiene tanto ligaduras Si-OH como ligaduras Si-O-Si.

En cuanto a la composición real del producto, la misma puede variar como sigue: contenido de BaO, 50 a 65 partes; contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 a 30 partes; y sílice, 3 a 20 partes. Como otra  
30 característica, la solubilidad del producto puede variar desde 0,1 hasta 0,3 partes por 100 partes de agua a 25°C. El extrac-



2 28.360

te en agua así obtenido contiene un 0,05 al 0,20 por ciento de bario expresado como BaO, un 0,023 al 0,091 % de boro expresado como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo menos un 0,005 % de sílice; todos los porcentajes se entienden ponderales.

5 El producto de la presente invención, en una forma preferida de realización de la misma, puede ser formado por precipitación del metaborato bórico desde una mezcla de reacción de sulfuro bórico y bórax en presencia de silicato sódico líquido. Cuando se sigue este procedimiento, resulta ser conveniente  
10 agregar una sal de cinc soluble al producto húmedo filtrado; antes de secarlo; dicha sal de cinc reacciona con cualquier sulfuro de cinc insoluble e inerte.

Alternativamente, y algún tanto menos preferible, se puede preparar el producto de la presente invención haciendo entrar en contacto partículas de metaborato bórico con silicato  
15 sódico líquido en un medio acuoso.

En cualquiera de los casos, según se sepa, las partículas de metaborato bórico se recubren parcialmente con sílice amorfa hidratada, tratándose de un recubrimiento discontinuo.

20 Sería lógico esperar la formación de una cantidad sustancial de silicato bórico cuando un metaborato bórico soluble en agua se hace reaccionar con una solución acuosa de un silicato sódico. Empero, se ha descubierto que la cantidad de silicato bórico así formado es insignificante, según se ha determinado mediante procedimientos analíticos infrarrojos o con rayos X. El  
25 metaborato bórico tratado con silicato sódico mediante los presentes procedimientos, sigue conteniendo metaborato bórico en estado químicamente inalterado. Tanto los espectros infrarrojos como los diagramas de difracción de rayos X, así como los análisis con respecto al BaO y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indican que la estructura de  
30 la red cristalina del metaborato bórico hidratado continúa exis -



280369 902

tiendo en el metaborato bórico tratado con sílice. Se cree, pues, que el silicato está presente como sílice amorfa, hidratada, parcialmente polimerizada. El metaborato bórico está ligado por ligaduras de hidrógeno a la sílice que está presente principalmente en forma de eslabonamientos silanol (Si-OH). Además de los eslabonamientos silanol, están también presentes ligaduras Si-O-Si. Además, ésta sílice parece estar en la superficie de la partícula de metaborato bórico, ya que si estuviera dentro de la red cristalina, los diagramas de difracción de rayos X probablemente estarían modificados. Sin embargo, se desea señalar que el recubrimiento de sílice no es un factor completamente inactivo. En agua, es despolimerizado por el sistema alcalino y repolimerizado por la presencia de sales disueltas. No hay duda de que se establecen equilibrios en el medio acuoso, pero la naturaleza exacta de esos equilibrios se desconoce. La sílice en el metaborato bórico recubierto con sílice es resistente a efectos de solubilidad alcalina. Se ha observado también que la cantidad de sílice extraída es mayor en el producto que ha sido calentado hasta 700°C y hecho anhidro, que en el producto no calentado. Empero, el cambio de solubilidad observado indica que el calentamiento quiebra la ligadura de hidrógeno entre las porciones sílice y metaborato bórico de la composición. Según la literatura, tal tratamiento térmico debería reducir la solubilidad de la sílice en álcali. Por ésta razón, el metaborato bórico tratado con sílice se presta particularmente para ser usado en pinturas que son generalmente alcalinas. El examen del metaborato bórico tratado con arreglo a la presente invención indica que no tiene absorción infrarroja a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , hasta ser calentado a 700°C. Después de calentarlo hasta 700°C, aparece una pequeña banda que se debe probablemente a la absorción por ligaduras siloxano (Si-O-Si) formadas por el proceso de calentamiento. De ello surge pues que, en el presente



280360

metaborato bórico tratado con sílice con arreglo a esta invención, existe sílice en forma de un silanol (Si-OH) que está ligado por hidrógeno con el oxígeno en la porción metaborato bórico de la composición.

5           No parece que la sílice forma simplemente una película sobre el metaborato bórico, reduciendo así la solubilidad del metaborato. La evidencia en tal sentido surge del hecho de que partículas de metaborato de bario que han sido recubiertas con silicato sódico por simple inmersión de tales partículas en una solución acuosa de un silicato sódico líquido y el subsiguiente  
10           secado de la mezcla total, son insatisfactorias para los fines de la presente invención. Como regla, resulta que cuando el metaborato bórico se ha recubierto con silicato sódico de esta manera, el producto resultante no tiene la deseada reducción de la  
15           solubilidad en agua. Además, se ha descubierto que otros boratos bóricos, tales como hidratos de tetraborato bórico y sesquiborato bórico, aun cuando se los trata mediante los métodos enumerados en la presente, no pueden ser recubiertos eficazmente con la sílice. Además, cuando esos boratos han sido tratados así,  
20           no exhiben las características deseables de los productos de la presente invención en cuanto a su resistencia a la absorción de humedad, al aglutinamiento y a la extracción por agua, y a la formación de partículas de mayor tamaño, de hidratos cristalinos por desarrollo en agua.

25           Las partículas de metaborato bórico preparadas mediante la presente invención tienen lo que se prefiere llamar una solubilidad "controlada" en agua. Quiere decir que la solubilidad del producto final está entre 0,1 y 0,3 partes por 100 partes de agua 25°C, siempre que se emplee en la determinación de la solubilidad un tiempo suficiente para establecer un equilibrio. Cuando  
30           esta determinación se efectúa empleando una buena agitación,



40 360

el equilibrio es alcanzado por lo común en dos horas y no cambia con el tiempo. Esto es cierto sin cuidar del tamaño real de las partículas, cuando las dimensiones de las partículas son inferiores a 40 micrones en diámetro.

5            Antes de ofrecer ejemplos específicos que ilustran la presente invención, corresponde indicar en general la naturaleza de algunos de los materiales que se necesitan en el procedimiento.

10            Los silicatos alcalinometálicos que se pueden usar en los procedimientos de la presente invención incluyen los silicatos 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 encuentran en venta comercial son los silicatos líquidos de sodio y potasio, que tienen relaciones de óxido de metal alcalino a sílice hasta 1: 3,75 para silicatos sódicos, y hasta 1: 2,50 para silicatos potásicos; pero también se pueden usar silicatos sódicos líquidos que tienen una relación de óxido de sodio a sílice de 1: 4,10. Además se puede  
15            usar silicato potásico líquido que tiene una relación ponderal de 1 parte de  $K_2O$  a 2,50 partes de  $SiO_2$ . Sin embargo, los silicatos líquidos preferidos son silicatos sódicos que tienen relaciones entre 3,22 y 3,75 g. de sílice por cada gramo de óxido de sodio ( $Na_2O$ ), y particularmente un silicato sódico que  
20            es un fluido acuoso o líquido conteniendo 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 se usa en los ejemplos que más adelante se consignan.

30            Los metaboratos bóricos apropiados incluyen el monohidrato de metaborato bórico y sus formas polihidratadas. En cualquiera de los casos, el metaborato bórico usado debe tener forma de



28 360

partículas, es decir que su tamaño debe ser tal que el produc-  
to, después del tratamiento con el silicato líquido, tenga un  
diámetro no superior a 40 micrones. Cuando se emplea el pro-  
cedimiento preferido, el metaborato bórico se prepara "in  
5 situ". En este caso, el metaborato bórico se prepara por pre-  
cipitación a partir de sulfuro bórico y bórax, y el silicato  
líquido puede ser agregado en solución o suspensión con cual-  
quiera de estos reactantes, o después de haber agregado am-  
bos reactantes, o los reactantes pueden ser agregados direc-  
10 tamente a una solución del silicato alcalinometálico. Además,  
el silicato alcalinometálico puede ser agregado durante la  
preparación del metaborato bórico a partir de otros reactan-  
tes, que incluyen hidróxido de bario y otras sales bóricas  
solubles en agua, y ácido bórico u otros boratos solubles en  
15 agua.

Algún tanto más específicamente, y con mayor lujo de  
detalles, el procedimiento puede ser descrito como sigue:

Al recubrir eficazmente las partículas de metaborato  
bórico es conveniente que el silicato alcalinometálico líqui-  
do esté distribuido lo más uniformemente posible sobre las  
20 superficies de las partículas. Para tal fin debe estar pre-  
sente agua suficiente para producir una lechada que pueda ser  
agitada fácilmente, y la cantidad debe ser tal que no diluya  
excesivamente el silicato alcalinometálico líquido.

25 La lechada de partículas de metaborato bórico en agua  
que contiene el silicato alcalinometálico líquido se calienta  
entonces durante un período tal que un recubrimiento adheren-  
te se forma sobre las partículas de metaborato bórico. Por lo  
general, esto puede ser realizado calentando durante un perío-  
do entre 1 y 6 horas o más, a una temperatura entre 75 y 200°  
30 C aproximadamente. Sin embargo, ha de quedar entendido que un



28

62

360

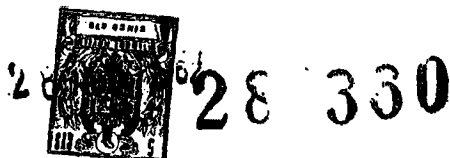
período de calentamiento de 1 a 6 horas es sólo una gama preferida, ya que rendimientos buenos de un producto satisfactorio se han logrado con períodos de calentamiento inferiores a 30 minutos. Este tratamiento liga la sílice contra las partículas de metaborato bórico y extrae sales alcalino-metálicas solubles residuales que se introdujeron con el silicato alcalinometálico líquido.

El calentar 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 un cambio adicional en las características del producto. Es imposible producir mediante este procedimiento partículas de metaborato bórico recubiertas con sílice que sean completamente insolubles en agua.

El calentamiento y la agitación de la lechada sirven para desintegrar partículas agregadas. Cuando el metaborato bórico se prepara por precipitación en presencia de silicatos alcalinometálicos líquidos, la presencia de éstos últimos sirve para controlar el tamaño de las partículas que se forman.

Los productos obtenidos mediante los procedimientos de la presente invención se distinguen de partículas de metaborato bórico no recubiertas, precipitadas de una manera similar, por carecer comparativamente de partículas agregadas. Las partículas secadas fluyen con mayor libertad, están menos sujetas a la aglutinación, son menos higroscópicas, menos solubles en agua y tienen una menor tendencia a formar hidratos cristalinos por desarrollo en agua, que las partículas de metaborato bórico no recubiertas.

La naturaleza del recubrimiento de sílice que se produce sobre las partículas de metaborato bórico mediante los pro-



cedimientos de la presente invención, no ha sido establecida de una manera concluyente. Sin embargo, se puede decir que no se trata de un recubrimiento denso. Además, es permeable al agua. Se ha determinado mediante exámen por difracción de rayos X que la partícula de metaborato bórico que ha sido recubierta, es cristalina e idéntica al metaborato bórico por lo demás no recubierto. Además, el diagrama de difracción de rayos X, no modificado, del metaborato bórico recubierto indica que la sílice está presente en estado amorfo.

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

Partículas de metaborato bórico que han sido recubiertas mediante procedimientos de la presente invención con un 3 hasta un 25% ponderal de sílice, y que tienen un tamaño no superior a 40 micrones en diámetro, son particularmente útiles como pigmentos preservativos en pinturas. Estas incluyen pinturas al aceite en las cuales se usan con éxito boratos bóricos no recubiertos, y , además, pinturas de emulsión acuosa. El metaborato bórico no revestido es demasiado soluble en pinturas de emulsión acuosa para poder usarlo con éxito en las mismas. Por lo general, los boratos bóricos no recubiertos son incompatibles con muchos de los látexes usados en tales pinturas. Además, la resistencia o incapacidad del metaborato bórico recubierto con sílice, de crecer por formación de



partículas cristalinas hidratadas de mayor tamaño, hace que estos productos sean sumamente convenientes para ser usados en pinturas de emulsión acuosa.

5 Cuando partículas de metaborato bórico revestidas mediante los procedimientos de la presente invención con cantidades de sílice que varían entre un 3 y un 25% ponderal (basado sobre el metaborato bórico que corresponde aproximadamente al 3 hasta el 20% ponderal del pigmento revestido) se extraen con agua a 25°C, proporcionan extractos que contienen  
10 sólidos disueltos en una proporción entre un 0,1 y un 0,3% ponderal del extracto, y que no varían sustancialmente desde un 0,2% ponderal del extracto, que es el punto medio de esta gama. Estos resultados de extracción son notablemente uniformes y constantes en toda la gama del 3 al 20% de sílice (basado sobre el peso del pigmento), sea cual fuere el tamaño de  
15 las partículas, siempre que éstas no tengan un diámetro superior a 40 micrones. En cambio, cuando partículas de metaborato de bario se recubren con menos del 3% ponderal de sílice, sus extractos en agua contienen entre un 0,3 y un 0,8% ponderal de sólidos disueltos, y las proporciones varían con mayor  
20 amplitud y directamente con la proporción de sílice presente sobre las partículas.

Partículas de metaborato bórico recubiertas con un 3 hasta un 25% ponderal de sílice son más fáciles de dispersar en  
25 molinos de pintura que el metaborato bórico no recubierto. Partículas que tienen diámetros inferiores a 40 micrones no se desintegran ni se rompen apreciablemente en molinos o rodillos de dispersión de pinturas, y conservan todas sus características esenciales. El tamaño de las partículas puede ser controlado mediante variaciones en la precipitación inicial,  
30 o usando partículas de metaborato bórico que han sido



tamizadas o clasificadas, o molidas previamente hasta un tamaño apropiado para el recubrimiento. Los procedimientos de la presente invención están encaminados particularmente a la producción de partículas con un diámetro no superior a 40 micrones después del recubrimiento.

5 Cuando partículas de metaborato bórico han sido recubiertas mediante los procedimientos de la presente invención con sílice, y se extraen con agua de la manera descrita en la presente, el primer extracto y los subsiguientes no se diferencian sustancialmente y contienen no más del 0,3 % ponderal de sólidos disueltos. Cuando porcentajes mayores de sólidos totales se encuentran en el extracto, tal cosa indica principalmente partículas de metaborato bórico que no han sido recubiertas adecuadamente o cuyo recubrimiento de sílice se ha salido por abrasión, exponiendo superficies de metaborato bórico, por ejemplo, un polvo que ha sido sometido a una molienda incontrolada después del secado, en la cual las partículas pueden ser quebradas o perder parcialmente sus recubrimientos. Residuos de aguas madres, de las cuales las partículas se separaron antes del secado, o un lavado inadecuado antes del secado, también pueden ser responsables del mayor contenido de sólidos del primer extracto. Sin embargo, por lo general todas esas partículas solubles, no revestidas o parcialmente revestidas, en la muestra de producto, son eliminadas en la primera y la segunda extracción, y el tercer extracto y los subsiguientes tienen un contenido de sólidos más bajo y constante.

25 A fin de exponer con mayor claridad todavía la naturaleza del presente invento, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Pero ha de quedar entendido que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos expuestos en estos ejemplos, excepción hecha de las limitaciones señaladas en las rei-



28 MAR 1962 80360

vindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

5 En un reactor de acero inoxidable, con una capacidad de 18.927 litros, provisto de una camisa de vapor y un agitador, y conteniendo 16.121 Kg de solución de sulfuro de bario y teniendo por análisis un 14,29% de BaS, mantenida a una temperatura de 57°C, se introdujeron 1950,7 Kg de penta-  
10 hidrato de tetraborato sódico ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y 806,5 Kg de silicato sódico líquido conteniendo un 25,3% de  $\text{SiO}_2$ . Después de un periodo de calentamiento de 1 hora y 50 minutos, a 120°C, la tanda se transfirió a un tanque de retención. El producto de reacción, que era una lechada, se filtró sobre un filtro rotativo bajo vacío y luego, después de lavarla a fondo con agua, la torta de filtro se transfirió a un secador  
15 mediante una cinta transportadora. Durante esta transferencia, la torta de filtro se roció continuamente con una solución acuosa de sulfato de cinc de modo de proveer una concentración de un 0,15% de cinc en el producto seco, final.

20 El resultante producto blanco tenía las siguientes características:

Análisis químico, porcentaje ponderal:

BaO 61,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  26,6;  $\text{SiO}_2$  6,2;  $\text{H}_2\text{O}$  5,15; S (sulfuro) 0,15;

Solubilidad, 0,25

Más grueso que 44 micrones, 0,28

25 Cantidad de sulfuro de hidrógeno desprendido en solución acuosa: vestigio.

EJEMPLO 2:

30 En una autoclave de acero inoxidable, provista de una camisa, calentada eléctricamente, se introdujeron con agitación continua 598,3 g. de una solución de sulfuro de bario al 16,5% (equivalente a 0,583 mol de BaS) que se había calentado hasta 70°C, y 83 g de pentahidrato de bórax comercial que, basado

28.362  
28.360

sobre su análisis, era equivalente a 0,291 mol de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , seguido por 46,8 g de silicato sódico líquido A ( $\text{Na}_2\text{O} : 3,75 \text{ SiO}_2$ , conteniendo un 25,3% de  $\text{SiO}_2$ ); esta mezcla se mantuvo con agitación y calentamiento a  $70^\circ\text{C}$ , 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  $125^\circ\text{C}$  en 15 minutos, manteniéndose entonces la temperatura entre  $125^\circ$  y  $140^\circ\text{C}$  con agitación durante un período de tres horas más. La presión autógena que se desarrolló durante este período variaba entre 1,4062 y 2,8123  $\text{kg/cm}^2$  (superatmosférica). Al término de este período se introdujo agua fría en la camisa de la autoclave en cantidades tales como para enfriar la mezcla en la autoclave a  $70^\circ\text{C}$  dentro de un período de 20 a 25 minutos. Luego la mezcla, estando todavía a esta temperatura, se transfirió a un embudo tipo Buechner y se filtró con succión. El filtrado pesaba 496,7 g. La torta de filtro se lavó entonces con 1000 ml. de agua fría y se succionó hasta sequedad, luego se colocó en un horno mantenido a  $140-150^\circ\text{C}$ , para secarla durante la noche. La torta de filtro pesaba 231,4 g antes de introducirla en el horno.

El producto era un blanco sólido, homogéneo, fluyente, cuyas partículas se molieron en un mortero de modo de pasar por un tamiz de malla 100.

El peso total del producto seco era de 141,2 g y tenía un contenido acuoso del 5,00% ponderal, que quedó retenido en el producto.

El análisis del producto (calculado sobre una base carente de agua) dió los siguientes resultados en porcentajes ponderales:

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

La relación ponderal de óxido de bario ( $\text{BaO}$ ) a óxido



de boro ( $B_2O_3$ ) en el producto era de 2,18 : 1; la relación calculada de  $BaO : B_2O_3$  en  $BaO \cdot B_2O_3$  es de 2,20 : 1.

La susceptibilidad del producto a la extracción por agua se determinó introduciendo 5,0 g del producto en 100 ml de agua contenida en una botella polietilénica tapada, y agitando la suspensión durante dos horas a temperatura de ambiente. Luego la solución clara o extracto se sacó, y se agregó una segunda cantidad de 100 ml de agua y la mezcla se agitó durante dos horas más. Los dos extractos sucesivos se analizaron con respecto a bario, boro y sílice. Se obtuvieron los siguientes resultados, expresados en gramos por 100 ml de los extractos respectivos:

	<u>primer extracto</u> gramos por 100 mililitros	<u>segundo extracto</u> gramos por 100 mililitros
total sólidos	0,23	0,25
BaO	0,13	0,11
$B_2O_3$	0,060	0,065
$SiO_2$	0,014	0,013

El pH de los extractos era de 10,2 y 10,3 respectivamente. En las mismas condiciones, metaborato bórico puro se disuelve aproximadamente a razón de 0,8 g (calculado como  $BaO \cdot B_2O_3$ ) por 100 ml de solución acuosa, y la solución saturada tiene un pH de 11,3 aproximadamente.

EJEMPLO 3:

De la misma manera que la descripta en el precedente ejemplo 2, 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 sobre su análisis, era equivalente a 0,189 mol de  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ , y 14,9 g de silicato sódico líquido A se introdujeron en la autoclave y se calentaron hasta 70°C mientras progresaba la precipitación. Luego se calentó hasta una temperatura entre 125 y 140°C durante 3 horas, y el produc-



to se recuperó como descrito en el ejemplo 2.

Después de la filtración, el filtrado pesaba 358,3 g; la torta de filtro húmeda pesaba 119,4 g. Después de secar el producto, el mismo pesaba 82,1 g (conteniendo un 6,02% de agua) y sus características físicas eran esencialmente las mismas que las del producto del ejemplo 2, del cual se diferenciaba principalmente sólo por su menor contenido de sílice.

El análisis del producto (calculado sobre una base carente de agua) dió los siguientes resultados en porcentajes ponderales:

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

La relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto era de 2,11 : 1.

La extracción con agua, del producto así preparado, según ya descripta más arriba, dió los siguientes resultados:

	<u>primer extracto</u> gramos por 100 mililitros	<u>segundo extracto</u> gramos por 100 mililitros
total de sólidos	0,23	0,20
BaO	0,13	0,12
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 4:

De la misma manera que la descripta en el precedente ejemplo 2, 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>·5H<sub>2</sub>O, y 49,6 g de silicato sódico líquido A se introdujeron en la autoclave y se calentaron a 70°C mientras progresaba la precipitación, y luego durante 3 horas a 140°C, como en el precedente ejemplo 2. El producto se recuperó de la manera descripta en el ejemplo 2.

Después de la filtración, el filtrado pesaba 219,4 g; la



torta de filtro húmeda pesaba 160,1 g. El producto seco (conteniendo un 7,99 % de agua) pesaba 79,1 g y sus características físicas eran esencialmente las mismas que las del producto del ejemplo 2, del cual se distinguía principalmente sólo por su mayor contenido de sílice.

El análisis del producto dió los siguientes resultados en porcentajes ponderales, convertidos a una base carente de agua:

BaO 62,85; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28,10; SiO<sub>2</sub> 12,24; Na 0,40; S 0,12.

La relación de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por peso, en el producto era de 2,24 : 1.

Cuando el producto se extrajo con agua de la manera arriba descripta, los resultados eran los siguientes:

	<u>primer extracto</u> gramos por 100 mililitros	<u>segundo extracto</u> gramos por 100 mililitros
total de sólidos	0,18	0,20
BaO	0,10	0,11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,041	0,041
SiO <sub>2</sub>	0,027	0,025
pH del extracto	10,2	10,2

EJEMPLO 5:

En un recipiente conteniendo 500 ml de agua se introdujeron con agitación constante 100 g de metaborato bórico sólido en forma de partículas (relación de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,20 : 1), y 33 g de silicato sódico líquido A. La mezcla se calentó con agitación constante a 100°C durante 5 horas, y luego se 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 secarlo, el producto pesaba 107 g (conteniendo un 5,4% de agua) y sus características físicas eran equivalentes a las del producto del ejemplo 2.

El análisis del producto (no convertido en una base carente de agua) dió los siguientes resultados en porcentajes ponderales:



286360

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.

La relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto era de 2,34 : 1.

5 La extracción del producto con agua dió los siguientes resultados:

	<u>primer extracto</u> gramos por 100 mililitros	<u>segundo extracto</u> gramos por 100 mililitros
total de sólidos	0,32	0,30
10 BaO	0,150	0,132
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,076	0,065
SiO <sub>2</sub>	0,011	0,016
Na	0,001	-
pH del extracto	10,1	10,1

15 EJEMPLO 6:

En un reactor de acero inoxidable, con una capacidad de 1135,5 litros, provisto de una camisa de vapor y un agitador, conteniendo 934,4 kg de solución de sulfuro de bario acusando por análisis un 15,15% de BaS, mantenida a una temperatura de 20 71°C, se introdujeron rápidamente 118,84 kg de pentahidrato de bórax y 66,22 kg de silicato sódico líquido A. Luego el reactor se calentó con agitación continua a 116°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas, después de lo cual se le enfrió a 71°C, el sólido se separó por filtración, se lavó con agua y se secó.

25 El producto resultante tenía las siguientes características:

El tamaño promedio de las partículas, según determinado en el clasificador Fisher, de tamaños que no pasan por la criba, era de 2,85 micrones.

Análisis químico, en porcentajes ponderales:

30 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.

Relación de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ponderal, en el producto:  
2,35 : 1.



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 sobre 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:

número de extracción	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	pH
	g por 100 ml de solución			
1	0,13	0,068	0,014	10,2
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
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	-
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	-
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
promedio (Nº2-20)	0,102	0,043	0,022	

La estabilidad de los precedentes resultados, que son típicos de los de todos los productos preparados con arreglo a los proce-



28.360

dimientos de la presente invención y que están bien dentro de los límites admisibles de errores experimentales, indica que el producto recubierto con sílice tiene, en este sentido, los atributos de un compuesto químico, si bien la reactividad química de las sustancias extraídas indica que se trata de una mezcla de metabo-  
 5 rato bórico y sílice.

EJEMPLO 7:

En una redoma provista de un agitador se introdujeron con agitación 600 g de una solución de sulfuro de bario al 16,20%  
 10 (equivalente a 0,574 mol de BaS), 82,1 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 resina permutadora de iones 'Dowex 50W-X12' de una solución de silicato sódico líquido A diluida con  
 15 agua de modo de proveer una solución conteniendo un 2,5% ponderal de sílice. Esta mezcla se calentó con agitación continua a 100°C durante un período de 3 horas, y luego se enfrió a 70°C y se filtró por un embudo tipo Buechner.

La torta de filtro húmeda lavada, así preparada, pesaba  
 20 371 g y, al ser secada a 150°C durante 4 horas, pesaba 126 g. El análisis del 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.

Relación ponderal de BaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2,37 : 1.

El producto de este ejemplo era muy similar, en cuanto a su  
 25 aspecto y características, al producto del ejemplo 2.

La extracción del producto con agua, de la misma manera que la ya descripta en el ejemplo 2, dió los siguientes resultados:

	<u>primer extracto</u> gramos por 100 mililitros	<u>segundo extracto</u> gramos por 100 mililitros
BaO	0,163	0,140
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,073	0,074
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 in-  
 dudablemente del bórax usado, ya que en este ejemplo la sílice  
 se introdujo en forma desionizada como sílice activa. La canti-  
 dad encontrada en el producto era inferior a la obtenida en  
 cualquiera de los ejemplos precedentes en los cuales se había  
 usado silicato sódico líquido.

EJEMPLOS 8-12:

En estos ejemplos se realizó una serie de experimentos en  
 los cuales diversas mezclas, comprendiendo cada cual 92 g de  
 metaborato bórico, agua, y una forma diferente de sílice, se so-  
 metieron a reflujo durante un período de 6 horas. Al término de  
 este periodo los productos se recuperaron por filtración y se  
 secaron. Los experimentos, conjuntamente con los resultados, se  
 resumen en la siguiente tabla:

ejem- plo	forma de sílice	Gramos de SiO <sub>2</sub> usados	Gramos de H <sub>2</sub> O usados	% de BaO en el fil- trado	% de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el fil- trado
8	amorfa	8,0	250	0,278	0,399
9	ácido silícico	8,0	250	0,120	0,237
10	gel de sílice	11,3	250		
11	coloidal, sus- pensión (Syton 200)	8,0	300	0,169	0,280
12	polvo coloidal	8,0	300	0,158	0,326

La extracción de los productos secados, de los ejemplos  
 8-12, con agua dió los siguientes resultados:

ejem- plo	primera extracción			segunda extracción		
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total
8	0,203	0,104	0,307	0,194	0,097	0,291
9	0,188	0,093	0,281	0,156	0,077	0,233
10	0,156	0,083	0,239	0,152	0,076	0,228
11	0,155	0,085	0,240	0,142	0,077	0,219
12	0,176	0,092	0,268	0,163	0,082	0,245



Los datos de estas tablas demuestran que se puede preparar un producto satisfactorio, usando cualquiera de las diversas formas de sílice indicadas.

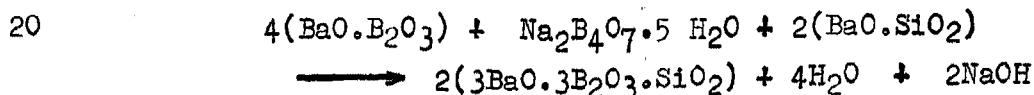
EJEMPLO 13:

5 En este ejemplo, 50 g de silicato bórico y 50 g de metabo-  
rato bórico, con agua suficiente para proporcionar una lechada  
trabajable, se sometieron a reflujo durante un período de 6  
horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. Las  
características de solubilidad del producto eran las siguien-  
tes:

	<u>% de BaO</u>	<u>% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>total</u>
primera extracción	0,146	0,072	0,218
segunda extracción	0,107	0,044	0,151

EJEMPLO 14:

15 El procedimiento del ejemplo 13 se modificó por cuanto can-  
tidades molares de los componentes indicados a continuación en  
la ecuación se mezclaron con agua suficiente para proporcionar  
una lechada trabajable, después de lo cual la mezcla se sometió  
a reflujo durante un período de 20 horas.



20 Al término de la reacción, el producto se recuperó por filtra-  
ción, y luego se secó. Las características de solubilidad del  
producto eran las siguientes:

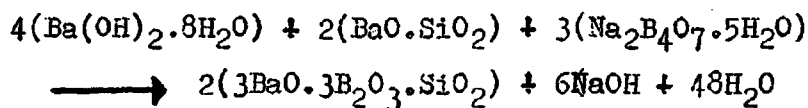
	<u>% de BaO</u>	<u>% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>total</u>
primera extracción	0,171	0,107	0,278
segunda extracción	0,096	0,055	0,151
tercera extracción	0,140	0,085	0,225

EJEMPLO 15:

30 En este ejemplo se siguió el procedimiento del ejemplo  
13, excepto que el silicato de bario usado en el procedimiento  
se molió antes de la reacción. La reacción se resume en la si-



guiente ecuación:



5 Como en el caso anterior, el producto se recuperó por filtración, se secó, y se efectuaron determinaciones de la solubilidad. Los valores de solubilidad eran los siguientes:

	de BaO	de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total
primera extracción	0,102	0,033	0,135
segunda extracción	0,077	0,020	0,097

10 EXAMEN DE LOS PRODUCTOS CON RESPECTO AL DESARROLLO DE CRISTALES

Muestras pulverulentas de metaborato bórico recubierto con sílice, provenientes de los ejemplos 2,3,4 y 6 y calidades comerciales de metaborato bórico hidratado, tetraborato bórico, y sesquiborato bórico, y borosilicato bórico que se preparó por fusión en el laboratorio, se trataron cada cual como sigue:

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

20 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 una solución concentrada de amoníaco al 28%, el tubo de ensayo se tapó y se dejó descansar a temperatura de ambiente.

25 3).- 1 g de partículas de cada sólido se mezcló con 10 ml de agua destilada en un tubo de ensayo tapado y la mezcla se calentó hasta 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 período de tres semanas.

30 Las muestras de metaborato bórico recubierto con sílice, al ser examinadas con un microscopio bajo luz polarizada, contenían algún material cristalino visible, que tenía un tamaño inferior a 5 micrones en diámetro, Después de tres semanas, según



280360

esbozado arriba en cada uno de los 3 tratamientos, todas las muestras de metaborato bórico recubierto con sílice eran esencialmente inalteradas en cuanto a su tamaño o carácter, al ser examinadas con un microscopio.

5 Las partículas de metaborato bórico no recubiertas tenían un diámetro inferior a 5 micrones antes de ser tratadas con agua, pero después de tres semanas apareció en cada tubo un gran número de cristales con un diámetro superior a 100 micrones.

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

15 Las partículas de tetraborato bórico incluían pequeños cristales 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.

20 La muestra de borosilicato bórico fundido era un sólido vidrioso que se había molido de modo que sus partículas pasaban por un tamiz de malla 100. Después de tres semanas de tratamiento, las partículas eran todavía principalmente vidriosas, pero unos pocos cristales grandes que tenían un tamaño superior a 200 micrones en diámetro se encontraron por examen microscópico en cada tubo.

25 EJEMPLOS COMPARATIVOS:

30 Se realizó una serie de experimentos para establecer factores que afectan el carácter y el tipo de recubrimiento depositado sobre boratos de bario. En cada uno de estos experimentos 92 g. de partículas de metaborato bórico sólido (o 64 g de sesquiborato bórico) se suspendieron en 325 ml de agua, y a cada una de estas suspensiones se agregaron entonces 8 g de sílice en forma de un



28 1962

28.350

silicato sódico líquido A, y, en un caso (IV), silicato sódico líquido B (teniendo una relación de  $Na_2O : SiO_2$  de 1 : 3,22), y, en el caso del sesquiborato bórico, 5,4 en lugar de 8,0 de sílice en forma de silicato sódico líquido A.

5 Las mezclas se trataron luego adicionalmente como sigue:

I.- Se agitaron durante 2 horas a temperaturas de ambiente y toda la mezcla se secó en un horno a  $105^{\circ}C$ .

10 II.-Se agitaron durante 2 horas a temperatura de ambiente y toda la mezcla se evaporó hasta sequedad, calentando a  $50^{\circ}C$  bajo una presión subatmosférica.

III.-Se agitaron durante 2 horas a temperatura de ambiente, se filtraron en un embudo tipo Buechner, se lavaron con agua y la torta de filtro húmedo se secó a  $105^{\circ}C$  en un horno.

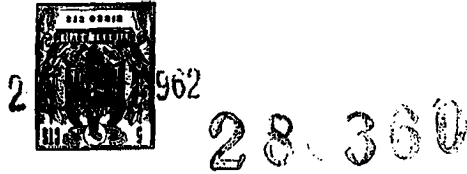
15 IV.-Igual que en I, pero silicato sódico líquido B ( $Na_2O : 3.22 SiO_2$ ) se usó en lugar del silicato sódico líquido A.

V.- La mezcla se calentó bajo reflujo durante un período de 2 horas y luego se evaporó y se secó en un horno a  $105^{\circ}C$ .

VI.-Igual que en I, pero se usaron 64 g de sesquiborato bórico y 5,4 g de sílice en forma de silicato sódico líquido A.

20 El contenido de sodio de cada uno de estos productos y el análisis de cada uno de sus primeros extractos acuosos se incluyen en la siguiente tabla:

<u>experimento</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
25 <u>análisis del primer extracto, g por 100 ml</u>						
BaO	0,273	0,460	0,314	0,352	0,262	0,413
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,140	0,220	0,161	0,167	0,156	0,296
SiO <sub>2</sub>	0,013	0,017	0,016	0,010	0,009	0,020
30 Na	0,036	0,056	0,004	0,026	0,048	0,061
pH	10,2	10,8	10,4	10,7	9,8	9,6
<u>análisis del producto sólido ponderal</u>						
Na	1,96	1,19	0,19	1,50	1,58	0,96



De los precedentes resultados se desprende que en ninguno de estos experimentos se obtuvo un producto que fuera resistente a la extracción o lixiviación por agua y que careciera tanto de metal alcalino que los productos que se describieron en los ejemplos precedentes, y que el calentamiento y el lavado de las partículas son requisitos del presente procedimiento.

Los ejemplos 1 a 15 demuestran que un pigmento de metaborato bórico-sílice satisfactorio puede ser preparado usando metaborato bórico o compuestos que formen metaborato bórico en las condiciones experimentales usadas, como uno de los reactivos, y como el otro reactante cualquiera de varios compuestos inorgánicos que contienen silicio. Ejemplos apropiados de estos últimos incluyen: sílice amorfa, ácido silícico, gel de sílice, suspensión de sílice coloidal, polvo de sílice coloidal, silicato bórico, y silicato sódico.

No se comprende exactamente porqué un pigmento satisfactorio puede ser producido usando estos diferentes compuestos inorgánicos que contienen silicio, dado que sus propiedades, particularmente su solubilidad, varían grandemente. Por ejemplo, de estos compuestos el silicato sódico es muy soluble en agua, mientras que los demás son difícilmente solubles. Específicamente, estos compuestos, excepto el silicato sódico, son generalmente clasificados como insolubles en agua; definitivamente menos que 1 parte en 100 partes de agua. Como otra diferencia, los valores pH de soluciones acuosas de estos compuestos varían, según se ilustra en la siguiente tabla:

<u>compuesto</u>	<u>pH</u>
SiO <sub>2</sub> amorfa	7,95
ácido silícico	6,55
gel de sílice	7,15
suspensión de SiO <sub>2</sub> coloidal	9,80
polvo de sílice coloidal	8,75



28 360  
11,10

silicato bórico

solución de silicato sódico, 25,3% de SiO<sub>2</sub>

6,75% de Na<sub>2</sub>O 11,10

5 Los precedentes valores pH se determinaron con un extracto  
proveniente de una mezcla que contenía 10 g de una cantidad de  
cada material que contenía 10 g de SiO<sub>2</sub> mezclados con 100 ml  
de agua.

10 Si bien se ha descripto formas particulares de realiza-  
ción de la invención, se comprenderá, desde luego, que la in-  
vención no se limita a las mismas ya que se pueden efectuar  
modificaciones en ellas. Por ejemplo, se puede preparar un  
producto satisfactorio usando tres partes de metaborato bórico  
por parte de silicato bórico, en lugar de cantidades iguales  
de estos dos componentes, como indicado en el ejemplo espe-  
15 cífico.

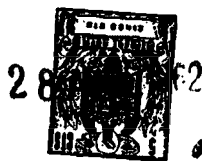
Igualmente se pueden producir productos satisfactorios  
mediante los métodos descriptos en los ejemplos 14 y 15,  
haciendo variar las cantidades de los diversos componentes  
usadas en dichos ejemplos. Otras modificaciones se les ocurri-  
rán a las personas prácticas en la materia.  
20

Por lo tanto, las reivindicaciones adjuntas han de ampa-  
rar todas aquellas modificaciones que estén comprendidas por  
el verdadero espíritu y alcance de la invención.

N O T A

25 En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las si-  
guientes reivindicaciones:

30 1ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento  
de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partí-  
culas, caracterizado porque el pigmento tiene un diámetro efec-  
tivo inferior a 40 micrones, comprendiendo metaborato bórico hi-  
dratado ligado por hidrógeno con una sílice polimerizada amorfa



28.360

hidratada conteniendo tanto ligaduras Si-O-Si como ligaduras Si-OH.

5 2ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partículas, según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende metaborato bórico hidratado ligado por hidrógeno con una sílice polimerizada amorfa hidratada conteniendo tanto ligaduras Si-O-Si como ligaduras Si-OH, en el cual el contenido de BaO, el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el contenido de sílice varía de 10 50 a 65 partes, 20 a 30 partes, y 3 a 20 partes, respectivamente.

15 3ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partículas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende metaborato bórico hidratado ligado por hidrógeno con una sílice polimerizada amorfa hidratada conteniendo tanto ligaduras Si-O-Si como ligaduras Si-OH, en el cual el contenido de BaO, el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el contenido de sílice varía de 20 50 a 65 partes, 20 a 30 partes, y 3 a 20 partes, respectivamente, caracterizado porque la solubilidad de dicho pigmento está entre 0,1 y 0,3 partes por 100 partes de agua a 25°C.

25 4ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partículas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando es extraído hasta saturación con agua a 25°C, proporciona un extracto que contiene entre un 0,05 y un 0,20% de bario expresado como BaO, entre un 0,023 y un 0,091% de boro expresado como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo menos un 0,005% de sílice, siendo todos los porcentajes ponderales.

30 5ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partículas,



28.330

5 según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende mezclar un compuesto inorgánico que contiene silicio, elegido de entre el grupo que consiste en sílice amorfa, ácido silícico, gel de sílice, suspensión de sílice coloidal, polvo de sílice coloidal, y silicato bórico, con partículas de metaborato bórico en un medio acuoso, dicho compuesto que contiene silicio en una proporción calculada como sílice entre un 3 y 25% ponderal del metaborato bórico, calentar la mezcla a una temperatura que varía de 75 a 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para depositar sobre las partículas de metaborato de bario una capa coherente consistente esencialmente en sílice amorfa hidratada que es permeable al agua, y seguidamente separar el producto sólido en forma de partículas del medio acuoso, y secarlo.

10  
15 6ª.-Un procedimiento para la producción de un pigmento de metaborato bórico recubierto con sílice, en forma de partículas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto inorgánico que contiene silicio es sílice amorfa, ácido silícico, gel de sílice, suspensión de sílice coloidal, polvo de sílice coloidal y silicato de bario.

20 7ª.-UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PIGMENTO DE METABORATO BARICO RECUBIERTO CON SILICE, EN FORMA DE PARTICULAS".-

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

25

Madrid, 28 de agosto de 1.962  
Francisco Javier Plaza  
P. P.