



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 786 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 00 03957
(22) A bejelentés napja: 1998. 04. 17.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/844,481 1997. 04. 18. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 98/07876
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 98/47815

(51) Int. Cl.⁷

C 01 B 35/12

(40) A közzététel napja: 2001. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 05. 28.

(72) Feltaláló:

Schubert, David M., Los Angeles, Kalifornia (US)

(73) Szabadalmas:

U.S. Borax Inc., Valencia, Kalifornia (US)

(74) Képviselő:

ifj. Szentpéteri Ádám, S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Eljárás kalcium-borát előállítására

KIVONAT

A jelen találmány javított eljárást szolgáltat kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát, szintetikus nobleit előállítására, bórsav és mész vizes szuszpenzióban végrehajtott reakciójával. A reakció körülményei: a bórsav:víz

mólarány nagyobb, mint 0,25:1, a kalcium-oxid:bórsav mólarány 0,05–0,15:1 közötti, a reakció hőmérséklete 60–85 °C között van. A termék vizes szuszpenziója legalább 25 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmaz.

HU 220 786 B1

A jelen találmány tárgya eljárás kalcium-borát előállítására, közelebbről, javított eljárás kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát, a nobleit nevű ásvány szintetikus alakja előállítására, bórsav és mész vizes szuszpenzióban végrehajtott reakciójával.

A kalcium-borátoknak számos ipari alkalmazásuk van. Használják az üvegszálgyártásban, ha az üveg összetétele megköveteli a nátrium korlátozott hozzáadását, mint például az üvegszálás textíliák esetében. Hatásos tűzkésltetők ezenkívül olyan anyagokban, mint például a műanyagok és a műgumi polimerek, cellulózok, gyanták és olajok stb. Hasznosak továbbá az acél és a kerámia gyártásában.

Több különféle, természetes és szintetikus kalcium-borát-készítmény ismeretes, ezek általában hidratált vegyületekként képződnek. A kereskedelemben leginkább használatos, a természetben előforduló kalcium-borátok többek között a colemanit, aminek a kémiai összetétele $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ezeknek a természetes kalcium-borát-ásványoknak a hátránya többek között az ásványi szennyezések jelenléte, továbbá az, hogy ha finom részecskeméretre van szükség, mint például a tűzkésltetéshez alkalmazott polimer gyantákban, akkor őrlésre van szükség, végül az ulexit esetében a nátrium, és jelentős víztartalom jelenléte. A colemanit és az ulexit boráttartalma körülbelül 51 tömeg% B_2O_3 , illetve 43 tömeg% B_2O_3 .

Ismert szintetikus kalcium-borátok többek között a kalcium-metaborát-tetrahidrát és -hexahidrát alakja, $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amik körülbelül 35 tömeg%, illetve 30 tömeg% B_2O_3 -ot tartalmaznak. Bár ezeknek a szintetikus készítményeknek megvan az az előnyük, hogy nagy tisztaságúak, mivel nem tartalmazák a természetes colemanitban és ulexitben lévő ásványi szennyezéseket, azokkal összehasonlítva viszonylag alacsony a boráttartalmuk. A szintetikus gowerit, ami kalcium-hexaborát-pentahidrátból áll ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), körülbelül 59 tömeg% B_2O_3 -ot tartalmaz, ami boráttartalom szempontjából lényegesen magasabb, mint a kalcium-metaborát-készítmények. A gowerit azonban hajlamos rá, hogy durva szemcsés formában kristályosodjon, így számos alkalmazásban őrlésre van szükség a finom részecskeméret eléréséhez.

A $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ képletű kalcium-hexaborát-tetrahidrátban a bór:kalcium arány ugyanannyi, mint a szintetikus goweritben, de kevesebb vizet tartalmaz. 62 tömeg%-os B_2O_3 -tartalma magasabb, mint a gowerité, a kalcium-metaborátoké és a colemanit vagy az ulexit ásványoké. A természetben ismert megjelenési formája a nobleit ásvány, bár az nem fordul elő kereskedelmileg kiaknázható mennyiségben.

A nobleit és a gowerit ásványok szintetikus formái előállítására különféle eljárások ismeretesek. A szintetikus nobleit például a meyerhofferit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bórsavas oldatban 8 napig 85°C hőmérsékleten végzett hidrotérmitikus kezelésével állítható elő. Lásd 3,337,292 számú egyesült államokbeli szabadalom.

Ditte [Acad. Sci. Paris Comptes rendus, 77, 783–785 (1873)] leírta kalcium-oxid-borátok képződé-

sét izlandi pát (kalcit) és telített bórsavoldat reakciójában. A képződő só úgy írta le, mint „hidratált mész-borát” kicsiny, tús kristályai, ami „ $(3\text{BoO}_2, \text{CaO}, \text{HO})(\text{BoO}_2, 3\text{HO})$ -t tartalmaz”. Ezt követően Erd, McAllister és Vlisidis [American Mineralogist, 46, 560–571 (1961)] arra a következtetésre jutottak, hogy Ditte terméke nobleit. Erd és mások szintetikusan elő is állították a nobleitot oly módon, hogy meszet és bórsavat vízben 30 órán át 48°C hőmérsékleten keverték, majd a terméket 10 napig 68°C hőmérsékleten tartották.

Kemp [The Chemistry of Borates, I. rész, 70. oldal (1956)] közlése szerint, ha bórsav vizes oldatát 3 hétig 40°C hőmérsékleten tartjuk, $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ keveréke válik ki az oldatból. Kemp azt is leírta, hogy a $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ képződésével bomlik. A „Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry” [Pótkötet a Mellor-féle Szervetlen és Elméleti Kémiai Összefoglalóhoz], V. kötet, A) rész: Bór-oxigén-vegyületek, 550–551. oldal (1980) kézikönyv szerint a $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 25°C hőmérsékleten és $5,5$ – $6,5$ pH között szilárd fázisként előfordul a Na_2O – CaO – B_2O_3 – H_2O és a CaO – NaCl – B_2O_3 – H_2O rendszerekben. A meyerhofferit bórsavas oldatban 85 – 250°C hőmérsékleten végzett hidrotérmitikus kezeléssel gonorit ($2\text{CaO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) mellett a tetrahidrát és a pentahidrát kristályai egyaránt keletkeznek.

Mellor közölte azt is, hogy a nobleit 25°C és 45°C hőmérsékleten stabilis fázist alkot a CaO – B_2O_3 – H_2O rendszerben, továbbá képződik mész (CaO) és bórsav vizes elegyéből 60°C hőmérsékleten. Mellor közli azt is az 551. oldalon, hogy mészből és bórsavból vizes közegben 100°C hőmérsékleten $\text{Ca} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (gowerit) képződik.

Lehmann és mások [Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Volume 346, 12–20. oldal (1966)] szerint a gowerit képződése mész, H_3BO_3 és víz elegyéből viszonylag magasabb hőmérsékleten (100°C) és magasabb CaO -koncentráció mellett kedvezőbb, míg a nobleit elsősorban hígabb, kisebb CaO -tartalmú oldatokban, és alacsonyabb hőmérsékleten (60°C) keletkezik.

A jelen szabadalom bejelentője azt tapasztalta, hogy ha meszet vizes szuszpenzióban bórsavval reagáltatunk a körülbelül 60°C – 85°C hőmérsékleti tartományban, azzal a feltétellel, hogy a vizes termékben a nem oldódó szilárd anyagok végső koncentrációja elég nagy, és a mész:bórsav adalék ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólaránya meghatározott határértékek között van, újszerű, kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát-készítmény állítható elő, amelynek megkülönböztetett kristályformája van. Az így keletkező kristályos tetrahidráttermék rendszerint olyan, kívánatos kristály formájú, ami vékony, egymásba nőtt lemezekből áll, amelyek közel gömbszerű, sugaras halmazokba rendeződnek.

A jelen találmány javított eljárást szolgáltat kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát előállítására, bórsav és mész vizes szuszpenziójának körülbelül 60°C és 85°C közötti hőmérsékleten végrehajtott reakciójával,

amelyben a bórsav: víz mólarány nagyobb, mint 0,25:1, a mész: bórsav ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólarány 0,05–0,15:1 közötti, és a jelen levő reagáló anyagok koncentrációja elegendő ahhoz, hogy a termék vizes szuszpenziója legalább 25 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmazzon. A jelen találmány szerinti eljárás gyors reakciósebességet, magas termékhozamot eredményez, és a terméknek kedvezőek a jellemzői, például finom a részecskeméret-eloszlása, és jók az önthetőségi és nagy mennyiségben való kezelhetőségi tulajdonságai. A találmány tárgya ezenkívül újszerű, megkülönböztetett kristály formájú kalcium-hexaborát-tetrahidrát-készítmény.

A jelen találmány szerinti eljárás abból áll, hogy kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát előállítására céljából vízben reagáltatunk nagy koncentrációjú bórsavat és meszet magas, körülbelül 60 °C és körülbelül 85 °C közötti hőmérsékleten. A reakció kedvezően magas, körülbelül 70 °C és körülbelül 85 °C közötti hőmérsékleten megy végbe. Szükséges, hogy a reakcióelegyben nagy legyen a feloldatlan szilárd anyagok koncentrációja, úgyhogy a végtermék legalább 25 tömeg%, kedvezően legalább 30 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmazzon.

A kalcium-hexaborát-tetrahidrát jelen találmány szerinti eljárással való előállításában lényeges a reagáló anyagok koncentrációja. Közelebbről, ha a reakcióelegyben nagy a bórsav: víz arány, a jelen találmány szerinti magas hőmérsékleten inkább nobleit keletkezik, mint gowerit. Ahhoz, hogy a szóban forgó hőmérsékleti tartományban nobleit képződjék, a bórsavat, ami magasabb hőmérsékleten nagyon jól oldódik vízben, az oldhatósági határnál lényegesen magasabb koncentrációban kell adagolni. A kiindulási elegyben a bórsav: víz ($\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$) mólarányának 0,25:1-nél nagyobbak kell lennie, például a 0,25:1–0,5:1, kedvezően a 0,3–0,45:1 tartományban. Ez lényegesen magasabb, mint a bórsav 60 °C és 85 °C közötti oldhatósági határa, ami egy mol vízre számítva körülbelül 0,04 és körülbelül 0,08 mol H_3BO_3 között van.

A mész: bórsav ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólarány a kiindulási elegyben a körülbelül 0,05–0,15:1 tartományban, kedvezően körülbelül 0,1–0,14:1 között van. A jelen szabadalmi leírásban a mész kifejezés jelenthet égetett meszet és gyorsmeszet (kalcium-oxid-hidrát), kalcium-hidroxiidot, mint például hidratált mész, oltott meszet és mész-hidrátot, valamint kalcium-karbonátot, beleértve a kalcitot és a mézskövet.

A jelen találmány szerinti eljárással szakaszos, folyamatos vagy félig folyamatos eljárásban állítható elő kalcium-hexaborát-tetrahidrát. A szakaszos eljárásban a bórsav és a mész vízben elegyíthető, és a reakció beindítása céljából a kívánt hőmérsékletre melegíthető. Egy másik megoldás szerint a korábbi reakciókból visszanyert anyalúg, vagy frissen készített anyalúg használható a reakció közegeként. Folyamatos, vagy félig folyamatos eljárásban a kívánt terméket folyamatosan eltávolítjuk a reaktorból, és a maradék anyalúgot további bórsav és mész hozzáadásával, valamint a reagenseknek a reakció hőmérsékletére való felmelegítésével visszavezetjük.

A reakció általában egy órán belül lényegében teljesen végbemegy, bár a termék B_2O_3 -tartalmában elérhető kisebb javulás, ha a reakcióelegyet körülbelül 4 órán át melegítjük. Ha reagensként kalcium-oxidot vagy kalcium-hidroxiidot használunk, a reakció körülbelül 15–25 percen belül, elég jelentős hőfejlődéssel megy végbe, amely idő alatt a kiindulási anyagok nagyobb hányada átalakul a kívánt terméké.

Kedvezően a reakcióidő alatt a reakcióelegyet állandóan mozgásban tartjuk, például keveréssel. A reakció lefolyása után a nobleitterméket a forró anyalúgtól például szűréssel vagy centrifugálással, vagy más alkalmas, szilárd-folyadék elválasztási eljárással választjuk el. A nedves szilárd anyagot az esetleg zárványként benne maradt anyalúg eltávolítása céljából moshatjuk, például vízzel, majd szárítással kapjuk a kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrátot.

Ha nagyobb B_2O_3 -tartalmú termékre van szükség, a kalcium-hexaborát-tetrahidrát legalább 325 °C, kedvezően körülbelül 450 °C és körülbelül 600 °C közötti hőmérsékletre való hevítéssel dehidratálható, így újszerű, amorf, vízmentes kalcium-hexaborátot ($\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) kapunk, ami körülbelül 79 tömeg% B_2O_3 -ot tartalmaz.

A jelen találmány szerinti termék részecskeméret-analízise szerint a részecskeméret-eloszlás átlaga viszonylag alacsony, átmérője jellemzően legalább 90%-ban kisebb mint 75 mikrométer. Ez a kis részecskeméret számos alkalmazásban kedvező, amelyben szilárd anyagok finom eloszlású diszperziójára van szükség, mint például polimer gyanták tűzkésleltető alkalmazásaiban. A szilárd anyag ennek ellenére könnyen szűrhető, ami megkönnyíti a szilárd termék elválasztását az anyalúgtól, ami azután visszavezethető a folyamatba. Továbbá, a kristályforma gömbszerű mérete miatt a megszáritott szilárd anyagnak, a különösen finom részecskeméret-eloszlás ellenére, kiváló a kezelhetősége és az önthetőségi tulajdonságai. Azt is tapasztaltuk, hogy a kristályos termék lényegesen nem hajlamos az összetapadásra.

A termék három, elkülönülő szakaszban veszít vizet, körülbelül 91 °C, 177 °C és 312 °C hőmérsékleten. Méréseink szerint körülbelül 927 °C hőmérsékleten olvad. A termék dehidratálásakor képződő vízmentes kalcium-borát-termék kevésbé higroszkópos (nedvszívó), mint a legtöbb dehidratált fém-borát-vegyület.

1. példa

12 literes lombikra visszafolyó hűtőt, mechanikus keverőt és hőmérséklet-szabályozót szerelünk. Anyalúg készítéséhez a lombikba töltünk 5 kg ionmentesített vizet, 1448 g (23,42 mol) bórsavat, és 31,7 g (0,43 mol) kalcium-hidroxiidot. Az elegyet 80 °C hőmérsékletre melegítjük, és hozzáadunk 1876 g (30,34 mol) bórsavat, 417 g (5,63 mol) kalcium-hidroxiidot, valamint 3 g nobleit oltókristályt. Még egy 1876 g-os bórsav és 417 g-os kalcium-hidroxiid-adag hozzáadásával a reakciószuszpenzióban a bórsav és víz ($\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$) mólaránya 0,30:1, a mész és a bórsav ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólaránya pedig 0,14:1. A reagáló anyagok mennyiségét úgy számítottuk, hogy a végtermék szuszpenziója körül-

belül 36 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmaz, feltételezve, hogy a mész teljes mennyisége szilárd nobleittermék alakul. A reagáló anyagok hozzáadása-kor a hőmérséklet 72 °C-ra esik vissza, amit folyamatos melegítéssel 9 perc alatt ismét 80 °C-ra növelünk. A reagensek hozzáadása után 20–25 perccel bekövetkező hőfejlődés következtében a hőmérséklet 86 °C-ra emelkedik. A reakcióelegy hőmérséklete fokozatosan beáll a szabályozott 80 °C értékre, és ezen a hőmérsékleten folytatjuk a keverést. Összesen 165 perc múlva a szilárd rész a kémiai analízis szerint 61,2 tömeg% B₂O₃-ot tartalmaz, ami azt jelzi, hogy a reakció gyakorlatilag teljesen végbement. A reakcióelegyet éjszakán át 80 °C-on keverjük. 21 óra múltán a termék szuszpenzióját szűrjük, a szűrt szilárd anyagot vízzel mossuk és szárítjuk, ami szabadon önthető fehér színű port eredményez. A kristályos termék röntgendiffrakciós analízise szerint az nobleit. Kémiai analízis alapján a végtermék 62,3 tömeg% B₂O₃-at tartalmaz. A termék részecskeméret-eloszlása: 99 tömeg%-a jut át a 100-as (150 mikrométeres), 97 tömeg%-a a 200-as (75 mikrométeres), és 94 tömeg%-a a 325-ös (45 mikrométeres) nyílásméretű szitán. Az anyagnak jók a folyási tulajdonságai, de hajlamos rá, hogy könnyen fluidizálódjon, ami bimodális (kettős) folyási tulajdonságot eredményez.

2. példa

Keveréssel ellátott lombikban 603,4 g bórsav és 13,2 g kalcium-hidroxid [Ca(OH)₂] 2083,5 g ionmentesített vízzel való elegyítésével előállítunk egy adag szintetikus anyalúgot. Ezt az elegyet keverés közben 60 °C hőmérsékletre melegítjük, és hozzáadunk két adag, egyenként 781,7 g bórsavból és 173,8 g kalcium-hidroxidból álló reagenst, úgy hogy a reakcióelegy szuszpenziójában a mész:bórsav (CaO:H₃BO₃) mólaránya 0,14:1, a bórsav:víz (H₃BO₃:H₂O) mólaránya pedig 0,30:1 legyen, amit úgy számítottunk, hogy a végtermék szuszpenziójában körülbelül 36 tömeg% legyen a feloldatlan szilárd nobleit aránya. A reagensek adagjainak hozzáadásakor a hőmérséklet kissé csökken. A nobleittermék kristályosodásának elősegítése céljából az utolsó adag bórsav és mész hozzáadása után körülbelül 3,0 g, előzetesen elkészített szintetikus nobleit oltókristályt adunk a reakcióelegyhez. A nobleit oltókristály hozzáadása után körülbelül 25 perccel a hőmérséklet 63,1 °C-ra való emelkedése figyelhető meg. A reakcióelegyet a kísérlet megkezdésétől számítva 20 órán át folyamatosan keverjük, 60 °C-on tartott hőmérsékleten. A 20 óra letelte után a reakcióelegy szuszpenzióját szűrjük, a szűrőn maradt nedves szilárd anyagról a hozzátapadt oldatot 1500 g ionmentesített vízzel való mosással eltávolítjuk, majd négy napig körülbelül 60 °C hőmérsékleten szárítjuk. A keletkező kristályos termék, ami körülbelül 63,8 tömeg% B₂O₃-ot és 16,1 tömeg% CaO-t tartalmaz, röntgendiffrakciós vizsgálat szerint nobleit.

3. példa

2000 g vízben elegyítünk 579,2 g bórsavat és 17,1 g kalcium-karbonátot (az EEC Amerika Inc. cég Atomit[®] CaCO₃-terméke, közepes részecskeméret 3 μm), és a

képződő reakcióelegyet 80 °C hőmérsékletre melegítjük. Lassan hozzáadjuk 835,6 g bórsav és 225,3 g kalcium-karbonát keverékét, amitől a szuszpenzió szén-dioxid-gáz fejlődése következtében habzik, és a hőmérséklet 70 °C-ra csökken. A habzás megszűnése után, amikor a hőmérséklet ismét visszatér 80 °C-ra, ismét hozzáadunk egy adag 835,6 bórsavból és 225,3 g kalcium-karbonátból álló keveréket. A szuszpenziót ismét 80 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk.

10 A bórsav:víz, és a mész:bórsav mólarány 0,33:1, illetve 0,13:1. A reakcióelegy összetételét úgy számítottuk, hogy a végtermék szuszpenziójában a feloldatlan szilárd nobleit aránya körülbelül 35 tömeg% legyen. A reakcióelegyből három óra múlva mintát veszünk, majd öt óra múlva az egész adagot szűrjük, ionmentes vízzel mossuk, és 60 °C hőmérsékleten több napig szárítjuk. A termékben öt óra reakcióidő után titrálással analizálva 63,4 tömeg% B₂O₃-tartalmat mérünk. A végtermék röntgendiffrakciós vizsgálat szerint nobleit.

4. példa

A 3. példa szerinti eljárást követjük azzal a különbséggel, hogy a reakciót 60 °C helyett 80 °C hőmérsékleten hajtjuk végre, és az adag méretét a szén-dioxid-gáz fejlődése által okozott habzás miatt 25 tömeg%-kal csökkentjük. A bórsav:víz és a mész:bórsav mólarány a 3. példához hasonlóan 0,30:1 és 0,14:1, így a végtermék szuszpenziójában a feloldatlan szilárd nobleit számított mennyisége körülbelül 35 tömeg%. A reakcióelegy három óra elteltével igen sűrű lesz. Éjszakán át keverjük, amiközben annyira besűrűsödik, hogy a keverés csak a reakcióelegy közepén működik. A reakcióelegy szűrése előtt, a szuszpenzió ligítáása céljából 60 °C hőmérsékleten hozzáadunk két liter ionmentesített vizet. A termék szűrése ennek ellenére igen nehéz, az igen finom eloszlású szilárd anyagot tartalmaz. A szilárd anyagot röntgendiffrakcióval vizsgáltuk, a meghatározás szerint az nobleit. A termék pásztázó elektronmikroszkópos értékelése szerint a nobleit hexagonális lemezek alakjában képződött, azonban az az egyedülálló morfológiai jellemző, amely szerint a kristálylemezek magasabb hőmérsékleten gömbszerű halmazokba rendeződnek, nagyrészt hiányzik, mivel a lemezek nagy része különálló. A terméket titrálással analizálva az körülbelül 62,3 tömeg% B₂O₃-ot tartalmaz.

5–6. példa

A reakciókat 75 °C hőmérsékleten és kisebb bórsav:víz arány mellett (és ezért a végtermék szilárdanyag-koncentrációjának kisebb értékével) hajtjuk végre, mésként kalcium-hidroxidot használva. Az 5. példában 1448 g bórsavat és 31,7 g kalcium-hidroxidot elegyítünk 5 liter ionmentesített vízben, és a reakcióelegyet 75 °C hőmérsékletre melegítjük. Hozzáadunk további 1506 g bórsavat és 300,7 g kalcium-hidroxidot. A bórsav:víz és mész:bórsav mólarány 0,17:1, illetve 0,09:1. A reakcióelegyben a végtermék szuszpenziója körülbelül 18 tömeg%-nyi számított mennyiségű feloldatlan szilárd anyagot tartalmaz, ha feltételezzük, hogy a mész teljesen átalakul szilárd nobleitterméké. 45 perc

elteltével csapadék képződése figyelhető meg. A reakcióelegyből három óra múlva mintát veszünk, majd meleg vízzel 50 tömeg%-ra hígítjuk és szűrjük. A szűrőn maradt szilárd anyagot, a hozzátapadt oldat eltávolítása céljából, körülbelül 3 liter ionmentesített vízzel mossuk. A szilárd terméket titrálással analizáljuk, mért B_2O_3 -tartalma 61,8 tömeg%. A termék a röntgendiffrakciós meghatározás szerint nobleitből áll, ami becslés szerint 7 tömeg% goweritet tartalmaz.

A 6. példa hasonló az 5. példához, azzal a különbséggel, hogy sokkal kisebb bórsavkoncentrációval hajtjuk végre. A 6. példában 1321 g bórsavat és 20 g kalcium-hidroxidot elegyítünk 6419 g ionmentesített vízben, és a reakcióelegyet $75\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre melegítjük. Hozzáadunk további 100 g bórsavat és 140 g kalcium-hidroxidot. A bórsav: víz és méz: bórsav mólarány 0,06:1, illetve 0,09:1. A reakcióelegyben a végtermék szuszpenziója körülbelül 9 tömeg%-nyi számított mennyiségű feloldatlan szilárd anyagot tartalmaz, ha feltételezzük, hogy a méz teljesen átalakul szilárd nobleitterméké. Három óra múlva a reakcióelegyből mintát veszünk és szűrjük. A szilárd termék gyengén kristályosodó nobleit és gowerit keveréke. A terméket titrálással analizálva az csupán 46,5 tömeg% B_2O_3 -t tartalmaz.

A jelen találmánynak különböző változtatásai és módosításai lehetségesek, amelyek, amennyiben a találmány szellemében történnek, a találmánynak a csatolt szabadalmi igénypontok által meghatározott oltalmi körén belül vannak.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az eljárásnál bórsavat és meszet reagáltatunk vizes szuszpenzióban körülbelül $60\text{ }^\circ\text{C}$ és $85\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, a bórsav: víz mólarány nagyobb mint 0,25:1, a méz: bórsav ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólarány 0,05–0,15:1 közötti, és a jelen levő reagáló anyagok koncentrációja elegendő ahhoz, hogy a termék vizes szuszpenziója legalább 25 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmazzon, továbbá a szóban forgó kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrátot elválasztjuk a terméket tartalmazó, szóban forgó vizes szuszpenziótól.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a bórsav és a víz szóban forgó mólaránya a körülbelül 0,3 és körülbelül 0,45:1 közötti tartományban van.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a méz és a bórsav szóban forgó mólaránya a körülbelül 0,31 és körülbelül 0,14:1 közötti tartományban van.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó hőmérséklet a körülbelül $70\text{ }^\circ\text{C}$ és körülbelül $85\text{ }^\circ\text{C}$ közötti tartományban van.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó meszvegyület kalcium-karbonát.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó meszvegyület hidratált méz.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó termék vizes szuszpenziójában a feloldatlan szilárd anyagok koncentrációja legalább 30 tömeg%.

8. Eljárás kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az eljárásnál bórsavat és meszet reagáltatunk vizes szuszpenzióban körülbelül $70\text{ }^\circ\text{C}$ és $85\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, a bórsav: víz mólarány a körülbelül 0,3 és körülbelül 0,45:1 közötti tartományban van, a méz: bórsav ($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$) mólarány pedig a körülbelül 0,1 és körülbelül 0,14:1 közötti tartományban, és a jelen levő reagáló anyagok koncentrációja elegendő ahhoz, hogy a termék vizes szuszpenziója legalább 30 tömeg% feloldatlan szilárd anyagot tartalmazzon, továbbá a szóban forgó kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrátot elválasztjuk a terméket tartalmazó, szóban forgó vizes szuszpenziótól.

9. Kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát, *azzal jellemezve*, hogy vékony, egymásba nőtt, közel gömbszerű halmazokba rendeződött lemezekből áll.

10. A 9. igénypont szerinti kristályos kalcium-hexaborát-tetrahidrát-készítmény dehidratálására szolgáló eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó készítményt körülbelül $325\text{ }^\circ\text{C}$ fölötti hőmérsékletre hevítjük.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szóban forgó hőmérséklet a körülbelül $450\text{ }^\circ\text{C}$ és körülbelül $600\text{ }^\circ\text{C}$ közötti tartományban van.

12. A 10. igénypont szerint előállított amorf kalcium-hexaborát-készítmény.