

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl. ⁶ C01B 35/12 | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2005년11월16일 10-0528571 2005년11월08일 |
|--|-------------------------------------|--|

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1999-7009619 | (65) 공개번호 | 10-2001-0006529 |
| (22) 출원일자 | 1999년10월18일 | (43) 공개일자 | 2001년01월26일 |
| 번역문 제출일자 | 1999년10월18일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1998/007876 | (87) 국제공개번호 | WO 1998/47815 |
| 국제출원일자 | 1998년04월17일 | 국제공개일자 | 1998년10월29일 |

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 가나, 감비아, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/844,481 1997년04월18일 미국(US)

(73) 특허권자 유.에스. 보락스 인코포레이티드
 미국 91355 캘리포니아 발렌시아 터니 로드 26877

(72) 발명자 슈베르트, 데이비드, 엠.
 미국90025캘리포니아로스앤젤레스네브라스카애브뉴11252

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이종국

(54) 칼슘 보레이트를 제조하는 방법

요약

본 발명은 수성 슬러리로 붕산과 석회를 반응시켜, 결정형 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 반응 조건은 0.25:1을 넘는 붕산 대 물의 몰비, 0.05:1 내지 0.15:1의 석회 대 붕산의 몰비 및 60 내지 85℃의 온도를 포함한다. 수성 생성물 슬러리중의 용해되지 않은 고체의 농도는 25 중량% 이상이다.

명세서

본 발명은 칼슘 보레이트를 제조하는 방법 및 더욱 상세하게는 수성 슬러리로 붕산과 석회를 반응시켜, 광물 노블레이트(nobleite)의 합성형인 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

발명의 배경

칼슘 보레이트는 공업적으로 많이 응용된다. 칼슘 보레이트는 목적하는 유리 조성물이, 식물 유리섬유에 대해서와 같이 나트륨 첨가가 제한될 것을 필요로 하는 경우, 유리섬유 제조시 붕소의 공급원으로서 사용된다. 또한, 칼슘 보레이트는 플라스틱 및 고무 중합체, 섬유소물, 수지 및 오일 등과 같은 재료 중에 방화제로서 유용하다. 추가로, 칼슘 보레이트는 강 및 세라믹의 제조에 유용하다.

여러 가지 상이한 칼슘 보레이트 조성물이 천연 및 합성 모두에 있어서 공지되어 있고, 이들은 가장 보편적으로는 수화된 화합물로서 형성된다. 상업상 통상적으로 사용되는 천연 칼슘 보레이트는 화학 조성이 $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 인 회봉광(colemanite), 및 조성이 $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ 인 혼합된 나트륨-칼슘 보레이트, 즉, 울렉사이트를 포함한다. 천연 칼슘 보레이트 광물의 단점으로는 광물 불순물의 존재, 방염 용도를 위해 중합성 수지에서 미세 분산을 이루기 위해서와 같이 매우 미세한 입자가 요구되는 경우 미세 분쇄의 필요성, 및 울렉사이트의 경우에, 나트륨 및 상당한 물 함량의 존재가 포함된다. 회봉광 및 울렉사이트의 보레이트 함량은 각각 약 51% B_2O_3 및 43% B_2O_3 이다.

공지된 합성 칼슘 보레이트는 칼슘 메타보레이트, $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 및 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ (각각 약 35% 및 30% B_2O_3 를 함유)의 4수화물 및 6수화물형을 포함한다. 이러한 합성 조성물은 순도가 잠재적으로 높을지라도, 천연 회봉광 및 울렉사이트에 존재하는 광물 불순물이 결여되기 때문에, 이들의 보레이트 함량은 비교적 낮다. 칼슘 헥사보레이트 5수화물($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)로 이루어지고 칼슘 메타보레이트 조성물보다 보레이트 함량이 실질적으로 높은 합성 고우어라이트(gowerite)는 약 59%의 B_2O_3 를 함유한다. 그러나, 고우어라이트는 조립 형태로 결정화되는 경향이 있어서, 여러 가지 적용에 요구되는 미세한 입도를 달성하기 위해 분쇄를 필요로 한다.

화학식 $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 을 갖는 칼슘 헥사보레이트 4수화물은 합성 고우어라이트와 동일한 붕소 대 칼슘 비를 갖지만, 물을 더 적게 함유한다. 62% B_2O_3 의 칼슘 헥사보레이트 4수화물은 고우어라이트, 칼슘 메타보레이트 및 광물 회봉광과 울렉사이트보다 보레이트 함량이 더 높다. 이것은 상업적으로 활용할 수 있는 양으로 발견되는 것은 아니지만, 광물 노블레이트로서 자연 발생하는 것으로 공지되어 있다.

광물 노블레이트 및 고우어라이트의 합성 형태를 제조하기 위한 다양한 방법은 공지되어 있다. 예를 들어 합성 노블레이트는 85℃에서 8일 동안 붕산 용액 중에서 메이어호퍼라이트($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$)를 열수 처리하여 제조될 수 있다[참조 문헌: U.S. 특허 제 3,337,292호].

디트(Ditte)의 하기 문헌에서는 아이슬란드 스파(칼사이트)와 포화 붕산 용액의 반응에 의한 석회 보레이트의 형성이 기술되어 있다[참고 문헌: Acad. Sci. Paris Copets rendus, 77, 783-785 (1873)]. 생성된 염은 " $3BoO_2, CaO, HO$)($BoO_2, 3HO$)"을 함유하는 "수화된 석회 보레이트"의 작은 침상체로서 기술되어 있다. 이어서, 에어드(Erd), 맥올리스터(McAllister) 및 블리시디스(Vlisidis) 등의 하기 문헌에서는, 상기 디트의 생성물은 노블레이트이었음을 제안하였다[참고 문헌: American Mineralogist, 46, 560-571 (1961)]. 또한, 에어드 등은 48℃에서 30시간 동안 물에서 CaO 및 붕산을 교반시킨 후, 생성물을 10일 동안 68℃에서 유지시킴으로써 노블레이트를 합성하였다.

켄프(Kemp)의 하기 문헌에는 3주 동안 40°C에서 유지된 붕산 수용액이 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물을 침전시킨 것으로 보고되어 있다 [참고 문헌: The Chemistry of Borates, Part I, page 70 (1956)]. 하기 문헌에 따르면, $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 시스템: 25°C 및 pH 5.5-6.5에서의 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CaO}-\text{NaCl}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 에서 고체 상으로 발생한다[참고문헌: Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume V, Part A: Boron-Oxygen Compounds, pages 550-551 (1980)]. 85-250°C에서, 붕산 용액 중에서의 메이어호퍼라이트의 열수 처리는 지노라이트(ginorite)($2\text{CaO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)와 함께 4수화물 및 5수화물 결정 모두를 생성시켰다.

또한, 멜러(Mellor)는 노블라이트가 25°C 및 45°C에서 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 시스템에서 안정한 상이고 또한 60°C에서 석회(CaO)와 붕산의 수성 혼합물로부터 형성되는 것으로 보고하였다. 또한, 멜러는 제 551면에서 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (고우어라이트)가 100°C, 수성 매질에서 석회 및 붕산으로부터 형성되는 것으로 보고하였다.

레만(Lehmann) 등의 하기 문헌에서는 CaO, H_3BO_3 및 물로부터의 고우어라이트 형성은 상대적으로 고온(100°C) 및 더 높은 CaO 농도에 의해 유리하게 되는 반면, 노블라이트 형성은 더 낮은 CaO 함량 및 더 낮은 온도(60°C)의 더 묽은 용액중에서 우세하게 형성되는 것으로 교시되어 있다[참고 문헌: Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, Volume 346, pages 12-20, (1966)].

본 출원인은 뚜렷한 결정 성질이 있는 신규 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물 조성물이 약 60 내지 85°C에서 수성 슬러리로 석회와 붕산을 반응시킴으로써 생성될 수 있으며, 수성 생성물중의 용해되지 않은 고체의 최종 농도가 높은 수준이고 첨가된 석회 대 붕산($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$)의 몰비가 특정 한계내에 있는 것을 발견하였다. 생성된 결정형 4수화물 생성물은 일반적으로 거의 구형인 방사상 클러스터로 배열된 얇고, 연정된 소판들로 이루어진 바람직한 결정 성질을 가질 것이다.

발명의 요약

본 발명은 약 60 내지 85°C에서 수성 슬러리로 붕산과 석회를 반응시켜, 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 개선된 방법으로서, 붕산 대 물($\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$)의 몰비가 약 0.25:1을 초과하고, 석회 대 붕산($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$)의 몰비가 약 0.05:1 내지 약 0.15:1이며, 반응물이 수성 생성물 슬러리 중에 용해되지 않은 고체를 25중량% 이상 제공하기에 충분한 농도로 존재하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 의해 빠른 반응 속도, 고수득률 및 유리한 생성물 특징, 예컨대 미세 입도 분포, 양호한 흐름 및 벌크 조작성이 얻어진다. 추가로, 뚜렷한 결정 성질을 갖는 신규 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물 조성물이 제공된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 약 60 내지 약 85°C 범위의 고온에서, 수중에서 고농도의 붕산과 석회를 반응시켜 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 형성하는 것을 포함한다. 바람직한 반응 온도는 고온으로, 바람직하게는 약 70 내지 약 85°C이다. 반응 혼합물 중에 고농도의 용해되지 않은 고체가 요구되는데, 예를 들어 최종 생성물 슬러리 중에 25 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상의 용해되지 않은 고체가 제공되도록 요구된다.

반응물의 농도는 본 발명에 따른 칼슘 헥사보레이트 4수화물의 제조에 중요하다. 특히, 반응 혼합물에서 붕산 대 물의 높은 비는 본 발명의 고온 조건에서 고우어라이트보다는 노블라이트를 제조할 것이다. 고온에서 매우 수용성인 붕산은 이 온도에서 노블라이트를 제조하기 위해, 실질적으로 용해도 한계를 넘는 양으로 첨가되어야 한다. 출발 혼합물에서 붕산 대 물($\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$)의 몰비는 약 0.25:1을 넘어야 하며, 예를 들어 약 0.25:1 내지 0.5:1이고, 바람직하게는 약 0.3:1 내지 0.45:1이다. 이것은 실질적으로 물 1몰당 H_3BO_3 이 약 0.04 내지 0.08몰의 범위가 되는, 60 내지 85°C에서의 붕산의 용해도 한계 보다 더 높다.

출발 혼합물에서 석회 대 붕산($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$)의 몰비는 약 0.05:1 내지 0.15:1이고, 바람직하게는 약 0.1:1 내지 0.14:1이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 석회는 생석회 및 산화칼슘과 같은 산화칼슘, 수화된 석회, 소석회 및 석회 수화물과 같은 수산화칼슘, 방해석 및 석회암을 포함하는 탄산 칼슘을 포함한다.

본 발명의 방법은 배치식, 연속 또는 반연속식 공정으로 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는데 사용될 수 있다. 배치식 공정에서, 붕산과 석회는 물중에서 배합되고 반응을 개시시키기 위해 필요한 온도 범위로 가열된다. 대안적으로, 이전 가동으로부터 재순환된 모액 또는 새로 제조된 모액이 반응 매질로서 사용될 수 있다. 연속 또는 반연속식 공정에서, 목적하는 생성물은 반응 용기로부터 연속적으로 제거되고, 남아있는 모액은 추가 붕산과 석회를 첨가하고 반응 온도에서 반응물을 가열시킴으로써 재순환된다.

약 4시간 이하 동안 반응 혼합물을 가열시키므로써 생성물 B_2O_3 분석에서 약간의 개선이 달성될 수 있기는 하지만, 일반적으로 반응은 사실상 1시간 내에 완결된다. 산화칼슘 또는 수산화칼슘이 반응물로서 사용되는 경우, 반응은 출발 재료의 대부분이 목적하는 생성물로 전환되는 동안 약 15 내지 25분 내에 두드러진 발열 반응으로서 일어난다.

바람직하게는, 반응 혼합물은 반응 주기 동안에 예컨대 휘저음으로써, 교반된다. 반응이 완결된 후, 노블레이트 생성물은 예컨대 여과 또는 원심 분리 또는 고체-액체 분리의 다른 적합한 수단에 의해 뜨거운 모액으로부터 분리된다. 습윤 고체는 예컨대 물로 세척되어 비말 동반된 모액을 제거할 수 있고, 이어서 건조되어 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제공할 수 있다.

B_2O_3 함량이 더 높은 생성물을 원하는 경우, 칼슘 보레이트 4수화물은 약 $325^\circ C$ 이상, 바람직하게는 450 내지 $600^\circ C$ 에서 가열시킴으로써 탈수되어, 신규 비결정형 칼슘 헥사보레이트 무수물, $CaO \cdot 3B_2O_3$ (약 79% B_2O_3 를 함유함)를 제조할 수 있다.

본 발명의 결정형 생성물의 입도 분석은 비교적 작은 평균 입도 분포, 즉 보편적으로 약 90%가 직경이 $75\mu m$ 미만인 분포를 나타낸다. 이러한 작은 평균 입도는 고체의 미세 분산이 예컨대 중합성 수지의 방염 용도에서와 같이 요구되는 많은 용도에 유리하다. 또한, 여과가 용이하여, 공정에 다시 재순환될 수 있는, 모액으로부터의 고체 생성물의 분리를 용이하게 한다. 또한, 구형 형태의 결정에 의해 극히 미세한 입도 분포에도 불구하고 건조된 고체의 우수한 조작 및 유동성이 얻어진다. 또한, 결정형 생성물은 그다지 뭉쳐지지 않는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 생성물은 약 91, 177 및 $312^\circ C$ 에서 물이 손실되면서, 3개의 별개 단계에서 탈수된다. 약 $927^\circ C$ 에서는 용융되는 것으로 밝혀졌다. 생성물의 탈수에 의해 생성된 무수 칼슘 보레이트 생성물은 대부분 탈수된 금속 보레이트 화합물보다 덜 흡습성이다.

삭제

실시예 1

12L 플라스크에 환류 응축기, 기계적 교반기 및 온도 조절기를 장착시켰다. 플라스크에 탈이온수 5kg, 붕산 1448g(23.42mole), 및 수산화칼슘 31.7g(0.43mole)을 충전시켜 모액을 제조하였다. 혼합물을 $80^\circ C$ 로 가열시키고, 붕산 1876g (30.34mole), 수산화칼슘 417g(5.63mole) 및 합성 노블레이트 시드 3g을 첨가하였다. 붕산 1876g 및 수산화칼슘 417g으로 이루어진 제 2 첨가물을 첨가하여, 붕산 대 물($H_3BO_3:H_2O$)의 몰비가 약 0.30:1이고 석회 대 붕산($CaO:H_3BO_3$)의 몰비가 약 0.14:1인 반응 슬러리를 수득하였다. 반응물의 양을 계산하여, 석회에서 고체 노블레이트 생성물로 완전히 전환되었다는 가정 하에, 약 36 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득하였다. 반응물을 첨가하여 온도가 $72^\circ C$ 로 떨어졌지만, 9분 이내에 온도를 $80^\circ C$ 로 올리기 위해 계속 가열시켰다. 반응물 첨가 20-25분 후에 발열이 일어나 온도가 $86^\circ C$ 로 상승하였다. 혼합물을 계속해서 교반시키면서 혼합물의 온도를 $80^\circ C$ 의 조절 온도가 되게 하였다. 고체 상에 대한 화학적 분석에 의하면, 총 165분 후에 61.2%의 B_2O_3 를 수득하였으며, 이것은 반응이 사실상 완결되었음을 시사한다. 반응물을 $80^\circ C$ 에서 밤새 교반시켰다. 21시간 후에, 생성물 슬러리를 여과하고, 여과된 고체를 물로 세척하고 공기 건조하여, 자유 유동성 백색 분말을 수득하였다. 결정형 생성물은 X 레이 회절 분석에 의해 노블레이트로 판명되었다. 화학적 분석에 의하면, 최종 생성물은 62.3%의 B_2O_3 를 함유하였다. 생성물의 입도 분포를 보면 99 중량%가 100 메쉬($150\mu m$) 시험 체를 통과하였고, 97 중량%가 200 메쉬($75\mu m$) 시험 체를 통과하였으며, 94 중량%가 325 메쉬($45\mu m$) 시험 체를 통과하였다. 이 물질은 양호한 유동성을 갖는 것으로 나타났지만, 용이하게 액화되어 이형태(bimodal)의 유동 방식의 경향을 나타냈다.

실시예 2

붕산(603.4g) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 13.2g을 교반 플라스크에서 탈이온수 2,083.5g과 배합시켜 합성 모액의 배치를 제조하였다. 이 혼합물을 교반시키고 60℃까지 가열시키고, 2개의 배치, 즉, 각각 붕산 781.7g 및 수산화칼슘 173.8g을 첨가하여, 석회 대 붕산($\text{CaO}:\text{H}_3\text{BO}_3$)의 몰비가 0.14:1 이고, 붕산 대 물($\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}$)의 몰비가 0.30:1 인 반응 슬러리를 수득하였으며, 최종 생성물 슬러리는 36 중량%의 용해되지 않은 노블레이트 고체를 함유하는 것으로 계산되었다. 각각의 배치의 반응물의 첨가 후에 온도가 약간 떨어졌다. 이전에 제조된 합성 노블레이트 약 3.0g을 붕산 및 석회의 최종 첨가 후에 시드 물질로서 첨가하여 노블레이트 생성물의 결정화를 촉진시켰다. 노블레이트 시드를 첨가한 지 약 25분 경과 후에 온도가 63.1℃로 증가하는 것이 관찰되었다. 반응 혼합물을 시험 시작으로부터 20시간 동안에 온도를 60℃로 유지시키면서 계속 교반시켰다. 20시간이 경과한 후, 반응 슬러리를 여과하고 여과 케이크를 탈이온수 1500g으로 세척하여 부착된 액체를 제거시킨 다음, 4일 동안 약 60℃에서 건조시켰다. 생성된 결정형 생성물은 약 63.8%의 B_2O_3 및 16.1%의 CaO를 함유하였으며, X 레이 회절 분석에 의해 노블레이트인 것으로 판명되었다.

실시예 3

물 2,000g에 붕산 579.2g 및 탄산 칼슘[이씨씨 아메리카 인코포레이티드(ECC America Inc.)의 아토마이트[®](Atomite[®]) CaCO_3 ; 평균 입도 3 μm]를 배합하고, 형성된 혼합물을 80℃로 가열하였다. 붕산 835.6g 및 탄산 칼슘 225.3g의 혼합물을 서서히 첨가하여, 슬러리에 이산화탄소 기체의 방출로 인한 기포를 형성시키고, 온도를 70℃로 떨어뜨렸다. 기포 형성이 가라앉고 온도가 80℃로 된 후에, 붕산 835.6g 및 탄산 칼슘 225.3g의 제 2 혼합물을 첨가하였다. 슬러리를 다시 80℃로 재가열시키고 80℃에서 유지시켰다. 붕산:물 및 석회:붕산의 몰비는 각각 0.33:1 및 0.13:1 이었다. 반응 혼합물은 약 35 중량%의 용해되지 않은 노블레이트 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득한 것으로 계산되었다. 반응 혼합물을 3시간 후에 샘플링시키고, 전체 배치를 여과시키고 5시간 후에 탈이온수로 세척한 다음, 수일 동안 60℃에서 건조시켰다. 생성물을 적정에 의해 분석하였더니 5시간의 반응 시간 후에 63.4 중량%의 B_2O_3 를 함유하는 것으로 밝혀졌다. X 레이 회절 분석 결과 최종 생성물은 노블레이트로 판명되었다.

실시예 4

실시예 3과 같은 공정을 수행하되, 반응을 80℃ 대신에 60℃에서 수행하고, 이산화탄소 기체의 방출에 의해 유발되는 기포 형성을 촉진시키도록 배치 크기를 25%만큼 감소시켰다. 실시예 3에서와 같이, 붕산:물 및 석회:붕산의 몰비는 각각 0.31:1 및 0.14:1 로 하여, 약 35 중량%의 용해되지 않은 노블레이트 고체를 함유하는 계산된 최종 생성물 슬러리를 수득하였다. 반응 혼합물은 3시간 후에 매우 농축되었다. 이것을 밤새 교반시켰더니, 이 시간 동안에 반응 혼합물의 중심부에서만 교반되는 것으로 나타날 정도로 농축되었다. 혼합물을 여과시키기 전에 60℃에서 탈이온수 2L를 첨가하여 슬러리를 묽게 하였다. 그러나, 생성물은 여과하기가 매우 어려웠고 매우 미세한 미립 고체를 함유하는 것으로 나타났다. X 레이 회절 분석 결과 고체 생성물은 노블레이트로 판명되었다. 주사 전자 현미경에 의해 생성물을 평가하였더니 노블레이트는 6 각형의 작은 판으로 형성되었지만, 많은 작은 판이 부착되지 않아, 대체적으로 작은 판이 고온에서 구형 방사상 클러스터를 형성하는 특이한 형태는 부재하였다. 생성물을 적정에 의해 분석한 결과 약 62.3 중량%의 B_2O_3 를 함유하는 것으로 밝혀졌다.

실시예 5 - 6

반응을 75℃에서 수행하였고, 붕산:물 비를 낮게 하고(이로 인해 최종 고체 농도는 낮음), 석회 공급원으로서 수산화칼슘을 사용하였다. 실시예 5에서, 붕산(1,448g) 및 수산화칼슘(31.7g)을 탈이온수 5L와 배합하고 75℃로 가열하였다. 추가의 붕산 1,506g 및 수산화칼슘 300.7g을 첨가하였다. 붕산:물 및 석회:붕산의 몰비를 각각 0.17:1 및 0.09:1 로 하였다. 석회가 고체 노블레이트 생성물로 완전히 전환되었다는 추정하에, 혼합물은 약 18 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득한 것으로 계산되었다. 45분 후에, 꽤 많은 입자가 수득된 것으로 관찰되었다. 3시간 후에, 반응 혼합물을 샘플링한 다음, 온수를 사용하여 50%로 희석하고 여과하였다. 여과 케이크를 탈이온수 약 3L로 세척하여 부착되어 있는 액체를 제거하였다. 고체 생성물을 여과에 의해 분석한 결과 61.8 중량%의 B_2O_3 를 함유하는 것을 밝혀졌다. 생성물을 X 레이 회절로 분석한 결과, 생성물은 대략 7% 고우어라이트(gowerite)와 함께 노블레이트로 이루어진 것으로 판명되었다.

실시예 6을 실시예 5와 유사하게 수행하되, 훨씬 더 낮은 붕산 농도에서 수행하였다. 실시예 6에서는, 붕산(1321g) 및 수산화칼슘 20g을 탈이온수 6,419g과 배합하고 75℃로 가열하였다. 추가의 붕산 100g 및 수산화칼슘 140g을 첨가하였다.

붕산:물 및 석회:붕산의 몰비를 각각 0.06:1 및 0.09:1 로 하였다. 석회가 고체 노블레이트 생성물로 완전히 전환되었다는 추정하에, 혼합물은 약 9 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득한 것으로 계산되었다. 3시간 후에, 반응 혼합물을 샘플링하고, 여과하였다. 고체 생성물은 불량하게 결정화된, 노블레이트 및 고우어라이트의 혼합물을 함유하는 것으로 밝혀졌다. 생성물을 적정에 의해 분석한 결과, 단지 46.5 중량%의 B₂O₃를 함유하는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 다양한 변화 및 수정은 본 발명의 사상내에서 가능하고, 이것은 본 발명의 범위내에 포함되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 방법으로서,

60 내지 85℃에서 수성 슬러리로 붕산과 석회를 반응시키는 단계로서, 붕산 대 물의 몰비가 0.25:1을 초과하고, 석회 대 붕산의 몰비가 0.05:1 내지 0.15:1이며, 반응물이 수성 생성물 슬러리중에 25 중량% 이상의 용해되지 않은 고체를 제공하기에 충분한 농도로 존재하는 단계, 및

상기 수성 생성물 슬러리로부터 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 분리시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 방법으로서,

70 내지 85℃에서 수성 슬러리로 붕산과 석회를 반응시키는 단계로서, 붕산 대 물의 몰비가 0.3:1 내지 0.45:1 이고, 석회 대 붕산의 몰비가 0.1:1 내지 0.14:1 이며, 반응물의 농도가 수성 생성물 슬러리중에 30 중량% 이상의 용해되지 않은 고체를 제공하는 단계, 및

상기 수성 생성물 슬러리로부터 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 분리시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제 1항에 따라 제조된 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물 조성물을 325℃ 초과 온도에서 가열하여 탈수시키는 방법.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제 10항에 따른 방법으로 생성된 비결정형 칼슘 헥사보레이트 조성물.