

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C01B 35/12

(11) 공개번호 특2001-0006529

(43) 공개일자 2001년01월26일

(21) 출원번호	10-1999-7009619		
(22) 출원일자	1999년 10월 18일		
번역문제출일자	1999년 10월 18일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 98/07876	(87) 국제공개번호	WO 98/47815
(86) 국제출원출원일자	1998년04월 17일	(87) 국제공개일자	1998년 10월 29일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 인도네시아 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨		
(30) 우선권주장	08/844,481 1997년04월 18일 미국(US)		
(71) 출원인	유.에스. 보락스 인코포레이티드 폴 제이. 제렐라		
	미국 91355 캘리포니아 발렌시아 터니 로드 26877유.에스. 보락스 인코포레이티드 브래드 알. 홀		
	미국 91355 캘리포니아 발렌시아 터니 로드 26877유.에스. 보락스 인코포레이티드 티. 스코트 그리핀		
	미국 91355 캘리포니아 발렌시아 터니 로드 26877		
(72) 발명자	슈베르트, 데이비드, 엠.		
	미국90025캘리포니아로스앤젤레스네브라스카애브뉴11252		
(74) 대리인	남상선		

**심사청구 : 없음**

**(54) 칼슘 보레이트를 제조하는 방법**

**요약**

본 발명은 수성 슬러리중에서 붕산과 석회의 반응에 의해, 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°C의 온도를 포함한다. 수성 생성물 슬러리중의 용해되지 않은 고체의 농도는 25 중량% 이상이다.

**명세서**

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

**발명의 배경**

칼슘 보레이트는 공업적으로 많이 응용된다. 이들은 원하는 유리 조성물이, 예컨대 직물 섬유 유리에 있어서, 소용 첨가가 제한되는 것을 필요로 하는 경우 섬유 유리 제조에서 붕소의 공급원으로서 사용된다. 이들은 또한 플라스틱 및 고무 중합체, 섬유소물, 수지 및 오일 등과 같은 재료중에 방화제로서

유용하다. 추가로, 이들은 강 및 세라믹의 제조에 유용하다.

여러 가지 상이한 칼슘 보레이트 조성물은 천연 및 합성 모두에 있어서 공지되어 있고, 이들은 가장 공통적으로 수화된 화합물로서 형성된다. 공통적으로 사용되는 천연 발생 칼슘 보레이트는 상업적으로 화학 조성이  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 인 회봉광, 및 조성이  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ 인 혼합된 소듐 칼슘 보레이트, 울렉사이트를 포함한다. 천연 발생 칼슘 보레이트 광물의 단점으로는 광물 불순물의 존재, 방화 적용을 위해 중합성 수지에서 미세 분산을 이루기 위해 매우 미세한 입자가 요구되는 경우 미세 분쇄의 필요성, 및 울렉사이트의 경우에, 소듐 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, 이들은 천연 발생 회봉광 및 울렉사이트에서 발견되는 광물 불순물이 결여되기 때문에, 이들의 보레이트 함량은 비교하는 경우 비교적 낮다. 칼슘 헥사보레이트 5수화물( $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ )로 이루어지고 칼슘 메타보레이트 조성물 보다 보레이트 함량이 실질적으로 높은 합성 가우어라이트(gowerite)는 약 59%  $B_2O_3$ 를 함유한다. 그러나, 가우어라이트는 조립 형태로 결정화되는 경향이 있어서, 여러 가지 적용에 요구되는 미세 입자 크기를 달성하기 위해 분쇄를 필요로 한다.

화학적  $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 을 갖는 칼슘 헥사보레이트 4수화물은 합성 가우어라이트와 같은 붕소 대 칼슘 비를 갖지만, 물을 더 적게 함유한다. 62%  $B_2O_3$ 로서 칼슘 헥사보레이트 4수화물은 가우어라이트, 칼슘 메타보레이트 및 광물 회봉광과 울렉사이트 보다 보레이트 함량이 더 높다. 이것은 상업적으로 활용할 수 있는 양으로 발견되지는 않을지라도, 광물 노블레이트로서 천연에서 발생하는 것으로 공지되어 있다.

광물 노블레이트 및 가우어라이트의 합성 형태를 제조하기 위한 다양한 방법은 공지되어 있다. 예를 들어 합성 노블레이트는 85°C에서 8일 동안 붕산 용액중의 메이어호퍼라이트( $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ )의 열수 처리에 의해 제조될 수 있다. [참조 문헌: U.S. 특허 제 3,337,292호].

디트(Ditte)의 하기 문헌에 아이스란드 스파(칼사이트)와 포화 붕산 용액의 반응에 의해 석회 보레이트의 형성이 설명되어 있다 [참고 문헌: Acad. Sci. Paris Copets rendus, 77, 783-785 (1873)]. 생성된 염은 " $3BoO^2, CaO, (BoO^2, 3H)$  로도 표현될 수 있음"을 함유하는 "수화된 석회 보레이트"의 작은 침상체로서 설명되어 있다. 이어서, 에어드(Erd), 맥올리스터(McAllister) 및 블리시디스(Vlisidis) 등의 하기 문헌에서 디트 생성물은 노블레이트임을 제시하였다 [참고 문헌: American Mineralogist, 46, 560-571 (1961)]. 에어드 등은 또한 48°C에서 30시간 동안 물에서 CaO 및 붕산을 교반시킨 후 생성물을 10일 동안 68°C에서 유지시킴으로써 노블레이트를 합성하였다.

캠프(Kemp)의 하기 문헌에는 3주 동안 40°C에서 유지된 붕산 수용액이  $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$  및  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 9H_2O$ 의 혼합물을 침전시키는 것으로 보고되어 있다 [참고 문헌: The Chemistry of Borates, Part I, page 70 (1956)]. 하기 문헌에 따라,  $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 는 시스템중의 고체상으로 발생한다 [참고문헌: Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume V, Part A: Boron-Oxygen Compounds, pages 550-551 (1980)].  $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$  및  $CaO-NaCl-B_2O_3-H_2O$ 는 25°C 및 pH 5.5-6.5에서 발생하였다. 85-250°C에서 붕산 용액중의 메이어호퍼라이트의 열수 처리는 지너라이트( $2CaO \cdot 7B_2O_3 \cdot 8H_2O$ )와 함께 4수화물 및 5수화물 모두의 결정을 생성시켰다.

멜러(Mellor)는 추가로 노블레이트가 25°C 및 45°C에서  $CaO-B_2O_3-H_2O$  시스템에서 안정한 상이고 또한 60°C에서 석회(CaO) 및 붕산의 수성 혼합물로부터 형성되는 것을 보고하였다. 또한, 멜러는 551 페이지에서  $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ (가우어라이트)가 100°C에서 수성 매질에서 석회 및 붕산으로부터 형성되는 것을 보고하고 있다.

레만(Lehmann) 등의 하기 문헌에서는  $CaO, H_3BO_3$  및 물로부터 가우어라이트의 형성은 상대적으로 고온(100°C) 및 더 높은 CaO 농도에 의해 유리하게 되는 반면, 노블레이트 형성은 더 낮은 CaO 함량 및 더 낮은 온도(60°C)의 더 묽은 용액중에서 우세하게 형성되는 것이 제시되어 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 슬러리중에서 석회와 붕산을 반응시킴으로써 생성될 수 있으며, 수성 생성물중의 용해되지 않은 고체의 최종 농도가 높은 수준이고 첨가된 석회 대 붕산( $CaO:H_3BO_3$ )의 몰비는 특정 한계내에 있는 것이 발견되었다. 생성된 결정형 4수화물 생성물은 일반적으로 거의 구형인 방사상 클러스터중에 배열된 얇고, 연성된 판으로 이루어진 원하는 결정 성질을 가질 것이다.

#### 발명의 요약

본 발명은 약 60 내지 85°C에서 수성 슬러리중에서 붕산과 석회의 반응에 의해, 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 개선된 방법으로서, 붕산 대 물( $H_3BO_3:H_2O$ )의 몰비가 약 0.25:1을 넘고 석회 대 붕산( $CaO:H_3BO_3$ )의 몰비는 약 0.05:1 내지 약 0.15:1인 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법으로 빠른 반응 속도, 고수득률 및 유리한 생성물 특징, 예컨대 미세 입자 크기 분포, 빠른 여과 및 양호한 흐름 및 벌크 조작 성질을 얻는다. 추가로, 구별되는 결정 성질을 갖는 신규 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물이 제공된다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 약 60 내지 약 85°C에서 고농도의 붕산과 석회를 반응시켜 결정형 칼슘 헥사보레이트 4

수화물을 형성하는 것을 포함한다. 바람직한 반응 온도는 고온으로, 바람직하게는 약 70 내지 약 85°C이다. 반응 혼합물중에 고농도의 용해되지 않은 고체가 요구되는데, 예를 들어 최종 생성물 슬러리중에 25 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상의 용해되지 않은 고체가 제공된다.

반응물의 농도는 본 발명에 따른 칼슘 헥사보레이트 4수화물의 제조에 중요하다. 특히, 반응 혼합물에서 붕산 대 물의 높은 비는 본 발명의 고온 조건에서 가우어라이트 보다는 오히려 노블레이트를 제조할 것이다. 고온에서 매우 수용성인 붕산은 이 온도에서 노블레이트를 제조하기 위해, 실질적으로 용해도 한계를 넘는 양으로 첨가되어야 한다. 출발 혼합물중의 붕산 대 물( $H_3BO_3:H_2O$ )의 몰비는 약 0.25:1을 넘어야 하며, 예를 들어 약 0.25:1 내지 0.5:1 이고 바람직하게는 약 0.3:1 내지 0.45:1 이다. 이것은 실질적으로 물 1몰 당  $H_3BO_3$  약 0.04 내지 0.08몰의 범위인, 60 내지 85°C에서 붕산의 용해도 한계 보다 더 높다.

출발 혼합물에서 석회 대 붕산( $CaO:H_3BO_3$ )의 몰비는 약 0.05:1 내지 0.15:1이고, 바람직하게는 약 0.1:1 내지 0.14:1 이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 석회는 생석회 및 산화칼슘과 같은 칼슘 옥사이드, 수화된 석회, 소석회 및 석회 수화물과 같은 칼슘 하이드록사이드, 방해석 및 석회암을 포함하는 탄산 칼슘을 포함한다.

본 발명의 방법은 배치, 연속 또는 반연속 공정으로 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는데 사용될 수 있다. 배치식 공정에서, 붕산과 석회는 물중에서 배합되고 필요한 온도 범위에서 가열되어 반응을 초기화시킬 수 있다. 대안적으로, 이전 가동으로부터 재순환된 모액 또는 깨끗하게 제조된 모액은 반응 매질로서 사용될 수 있다. 연속 또는 반연속 공정에서, 원하는 생성물은 반응 용기로부터 연속적으로 제조될 수 있고 남아있는 모액은 추가 붕산과 석회를 첨가하고 반응 온도에서 반응물을 가열시킴으로써 재순환된다.

약 4시간 이하 동안 반응 혼합물을 가열시킴으로써 생성물  $B_2O_3$  분석에서 작은 개선이 얻어질 수 있을지라도, 반응은 본질적으로 1시간 내에 완결된다. 칼슘 옥사이드 또는 칼슘 하이드록사이드가 반응물로서 사용되는 경우, 반응은 출발 재료의 대부분이 원하는 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 건조시켜 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제공할 수 있다.

$B_2O_3$  함량이 더 높은 생성물을 원하는 경우, 칼슘 보레이트 4수화물은 약 325°C 이상, 바람직하게는 450 내지 600°C에서 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 입자 크기 분석은 비교적 작은 입자 크기 분포, 즉 보편적으로 직경에 있어서 75 $\mu m$  미만인 약 90%의 분포를 나타낸다. 이러한 작은 평균 입자 직경은 고체의 미세 분산이 예컨대 중합성 수지중의 방화 적용에 있어서 요구되는 많은 적용에 있어서 유용하다. 그러나 여과시켜 모액으로부터 고체 생성물의 분리를 촉진시킨 후, 공정에 다시 재순환될 수 있는 것은 용이하다. 추가로, 결정의 구형 형태로 극히 미세한 입자 크기 분포에도 불구하고 우수한 조작 및 흐름 성질이 얻어진다. 또한 결정형 생성물은 그다지 뭉쳐지지 않는 경향이 있는 것이 발견되었다.

생성물은 약 91, 177 및 312°C에서 물이 손실되면서, 3개의 별개 단계에서 탈수된다. 이것은 약 92°C에서 녹는 것으로 발견되었다. 생성물의 탈수에 의해 생성되는 칼슘 보레이트 무수물 생성물은 대부분의 탈수된 금속 보레이트 화합물 보다 덜 흡습성이다.

#### 실시예 1

12L 플라스크에 환류 응축기, 기계적 교반기 및 온도기를 장착시켰다. 플라스크에 탈이온수 5kg, 붕산 1448g(23.42mole), 및 수산화 칼슘 31.7g(0.43mole)을 충전시켜 모액을 제조하였다. 혼합물을 80°C로 가열시키고, 붕산 1876g (30.34mole), 수산화칼슘 417g(5.63mole) 및 합성 노블레이트 시드 3g을 첨가하였다. 붕산 1876g 및 수산화 칼슘 417g의 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 생성물로의 완전한 전환을 추정하는, 약 36 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득하였다. 반응물을 첨가하면 온도가 72°C로 떨어졌지만, 9분 이내에 온도를 80°C로 올리기 위해 계속 가열시켰다. 혼합물을 계속해서 교반시키면서 혼합물의 온도를 80°C의 조절 온도가 되게 하였다. 고체상에서의 화학적 분석에 의하면, 총 165분 후에 61.2%의  $B_2O_3$ 를 수득하였으며, 이것은 반응이 본질적으로 완결되었음을 나타내는 것이다. 반응물을 80°C에서 밤새 교반시켰다. 21시간 후에, 생성물 슬러리를 여과하고, 여과된 고체를 물 및 건조 공기로 세척하여, 자유 유동성 백색 분말을 수득하였다. 결정형 생성물을 X 레이 회절 분석에 의해 노블레이트로 결정하였다. 화학적 분석에 의하면, 최종 생성물은 62.3%의  $B_2O_3$ 를 함유하였다. 생성물의 입자 크기 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 보이지만, 2가지의 유동 방식을 쉽게 초래하면서 흐르는 경향이 있다.

#### 실시예 2

붕산(603.4g) 및 칼슘 하이드록사이드( $Ca(OH)_2$ ) 13.2g을 교반 플라스크에서 탈이온수 2,083.5g과 배합시켜 합성 모액의 배치를 제조하였다. 이 혼합물을 교반시키고 60°C까지 가열시키고, 2개의 배치, 각각 붕산 781.7g 및 칼슘 하이드록사이드 173.8g을 첨가하여, 석회 대 붕산( $CaO:H_3BO_3$ )의 몰비가 0.14:1 이고, 붕산 대 물( $H_3BO_3:H_2O$ )의 몰비가 0.30:1 인 반응 슬러리를 수득하였으며, 최종 생성물을 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 봉산 및 석회의 최종 첨가 후에 시드 물질로서 첨가하여 노블레이트 생성물의 결정화를 촉진시켰다. 노블레이트 시드의 첨가한 지 약 25분 경과 후에 온도가 63.1°C로 증가하는 것이 관찰되었다. 반응 혼합물을 시험 시작으로부터 20시간 동안에 온도를 60°C로 유지시키면서 계속 교반시켰다. 20시간이 경과한 후, 반응 슬러리를 여과하고 여과 케이크를 탈이온수 1500g으로 세척하여 부착 액체를 제거시킨 다음, 4일 동안 약 60°C에서 건조시켰다. 생성된 결정형 생성물은 약 63.8%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 16.1%의 CaO를 함유하였으며, X 레이 회절 분석에 의해 노블레이트로 결정하였다.

#### 실시예 3

물 2,000g에 봉산 579.2g 및 탄산 칼슘[이씨씨 아메리카 인코포레이티드(ECC America Inc.)의 아토마이트(Atomite: 등록상표명) CaCO<sub>3</sub>; 평균 입자 크기 3 $\mu$ m]를 배합하고, 생성된 혼합물을 80°C로 가열하였다. 봉산 835.6g 및 탄산 칼슘 225.3g의 혼합물을 서서히 첨가하여, 슬러리에 이산화탄소 기체의 방출로 인한 기포를 형성시키고, 온도를 70°C로 떨어뜨렸다. 기포 형성이 가라앉고 온도가 80°C로 된 후에, 봉산 835.6g 및 탄산 칼슘 225.3g의 제 2 혼합물을 첨가하였다. 슬러리를 다시 80°C로 재가열시키고 80°C에서 유지시켰다. 봉산:물 및 석회:봉산의 몰비는 각각 0.33:1 및 0.13:1 이었다. 반응 혼합물을 계산하였더니 약 35 중량%의 용해되지 않은 노블레이트 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득하였다. 반응 혼합물을 3시간 후에 샘플링시키고, 전체 배치를 여과시키고 5시간 후에 탈이온수로 세척한 다음, 수일 동안 60°C에서 건조시켰다. 생성물을 적정에 의해 분석하였더니 5시간의 반응 시간 후에 63.4 중량%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 최종 생성물은 X 레이 회절에 의해 노블레이트로 결정하였다.

#### 실시예 4

실시예 3과 같은 공정을 수행하되, 반응을 80°C 대신에 60°C에서 수행하고, 배치 크기를 이산화탄소 기체의 방출에 의해 유발되는 기포 형성을 촉진시키도록 25%로 감소시켰다. 실시예 3에서와 같이, 봉산:물 및 석회:봉산의 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 교반된 것으로 나타날 정도로 농축되었다. 혼합물을 여과시키지 전에 60°C에서 탈이온수 2L를 첨가하여 슬러리를 묽게 하였다. 그러나, 생성물은 여과하기가 매우 어려웠고 매우 미세한 미립 고체를 함유하는 것으로 나타났다. 고체 생성물을 X 레이 회절에 의해 분석하여 노블레이트로 결정하였다. 주사 전자 현미경에 의해 생성물을 평가하였더니 노블레이트는 6각형의 작은 판으로 형성되었지만, 이 작은 판이 고온에서 구형 방사상 클러스터를 형성하는 특이한 형태는 많은 작은 판이 부착되지 않음에 따라 주로 빈 상태였다. 생성물을 적정에 의해 분석하였더니 약 62.3 중량%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 것으로 밝혀졌다.

#### 실시예 5 - 6

반응을 75°C에서 수행하였고, 봉산:물 비를 낮게 하고(이로 인해 최종 고체 농도는 낮음), 석회 공급원으로서 수산화칼슘을 사용하였다. 실시예 5에서, 봉산(1,448g) 및 수산화 칼슘(31.7g)을 탈이온수 5L와 배합하고 75°C로 가열하였다. 추가의 봉산 1,506g 및 수산화 칼슘 300.7g을 첨가하였다. 봉산:물 및 석회:봉산의 몰비를 각각 0.17:1 및 0.09:1 로 하였다. 혼합물로부터 계산하였더니 약 18 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득하였으며, 이것은 석회에서 고체 노블레이트 생성물이 완전히 전환된 것을 추정하는 것이다. 45분 후에, 꽤 많은 입자가 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 것을 밝혀졌다. 생성물을 X 레이 회절로 분석한 결과, 생성물은 추정된 7% 고워라이트(gowrite)를 갖는 노블레이트로 이루어진 것으로 결정되었다.

실시예 6을 실시예 5와 유사하게 수행하되, 훨씬 더 낮은 봉산 농도에서 수행하였다. 실시예 6에서는, 봉산(1321g) 및 수산화칼슘 20g을 탈이온수 6,419g과 배합하고 75°C로 가열하였다. 추가의 봉산 100g 및 수산화칼슘 140g을 첨가하였다. 봉산:물 및 석회:봉산의 몰비를 각각 0.06:1 및 0.09:1 로 하였다. 혼합물로부터 계산하였더니 약 9 중량%의 용해되지 않은 고체를 함유하는 최종 생성물 슬러리를 수득하였으며, 이것은 석회에서 고체 노블레이트 생성물이 완전히 전환된 것을 추정하는 것이다. 3시간 후에, 반응 혼합물을 샘플링시키고, 여과하였다. 고체 생성물은 불량하게 결정화된, 노블레이트 및 고워라이트의 혼합물을 함유하는 것으로 밝혀졌다. 생성물을 적정에 의해 분석한 결과 단지 46.5 중량%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 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 방법에 있어서, 약 60 내지 85°C에서 수성 슬러리중에서 봉산과 석회를 반응시키는 단계로서, 봉산 대 물의 몰비가 약 0.25:1을 넘고, 석회 대 봉산의 몰비가 약 0.05:1 내지 약 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 분리하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 봉산 대 물의 몰비가 약 0.3 내지 약 0.45:1인 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 석회 대 봉산의 몰비가 약 0.1 내지 약 0.14:1인 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 온도가 약 70 내지 약 85℃인 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 석회가 탄산 칼슘인 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 석회가 수화된 석회인 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 수성 생성물 슬러리중에 용해되지 않은 고체의 농도가 약 30 중량% 이상인 방법.

**청구항 8**

결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 제조하는 방법에 있어서, 약 70 내지 85℃에서 수성 슬러리중에서 봉산과 석회를 반응시키는 단계로서, 봉산 대 물의 몰비가 약 0.3 내지 약 0.45:1 이고, 석회 대 봉산의 몰비가 약 0.1 내지 약 0.14:1 이며, 반응물의 농도가 수성 생성물 슬러리중에 30 중량% 이상의 용해되지 않은 고체를 제공하는 단계, 및 상기 슬러리로부터 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물을 분리하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 9**

거의 구형의 방사상 클러스터로 배열된 얇은 연정된 판으로 이루어진 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물.

**청구항 10**

제 9 항의 결정형 칼슘 헥사보레이트 4수화물 조성물을 약 325℃를 넘는 온도에서 가열하여 탈수시키는 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 온도가 약 450 내지 약 600℃인 방법.

**청구항 12**

제 10 항에 따른 방법으로 생성된 비결정형 칼슘 헥사보레이트 조성물.