

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4405076号
(P4405076)

(45) 発行日 平成22年1月27日 (2010. 1. 27)

(24) 登録日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 35/12	(2006.01)	CO1B 35/12	A
CO5D 9/02	(2006.01)	CO5D 9/02	
CO5G 5/00	(2006.01)	CO5G 5/00	Z

請求項の数 15 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-516913 (P2000-516913)	(73) 特許権者	507385062
(86) (22) 出願日	平成10年10月22日 (1998. 10. 22)		ユー. エス. ボラックス インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2001-520164 (P2001-520164A)		アメリカ合衆国 80111 コロラド、
(43) 公表日	平成13年10月30日 (2001. 10. 30)		グリーンウッド ビレッジ、 イー. メーブルウッド アベニュー 8051
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/003161	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開番号	W01999/020565		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開日	平成11年4月29日 (1999. 4. 29)	(74) 代理人	100072040
審査請求日	平成17年7月25日 (2005. 7. 25)		弁理士 浅村 肇
(31) 優先権主張番号	9722311.9	(74) 代理人	100090701
(32) 優先日	平成9年10月22日 (1997. 10. 22)		弁理士 小堀 貞文
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性硼酸塩含有組成物及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自己構造化した水性五硼酸ナトリウムゲル。

【請求項 2】

五硼酸ナトリウムとして硼素 8 ~ 13 重量%を含む、請求項 1 記載のゲル。

【請求項 3】

五硼酸ナトリウムとして硼素 9 ~ 12 重量%を含む、請求項 1 記載のゲル。

【請求項 4】

五硼酸ナトリウムとして硼素 10 重量%を含む、請求項 1 記載のゲル。

【請求項 5】

五硼酸ナトリウム粒子が 10 μm 未満の粒径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゲル。

【請求項 6】

五硼酸ナトリウム粒子が 5 μm 未満の粒径を有する、請求項 5 記載のゲル。

【請求項 7】

粒子の大部分が 10 μm 未満の粒径を有し、残余が 50 μm 以下の粒径を有する、請求項 1 に記載のゲル。

【請求項 8】

五硼酸ナトリウムとして硼素を 12 ~ 13 重量%以下で含む、請求項 7 記載のゲル。

【請求項 9】

10

20

微量栄養素肥料、除草剤、殺菌剤又は殺虫剤をも含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のゲル。

【請求項 1 0】

沈降防止剤をも含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のゲル。

【請求項 1 1】

硼酸又は酸化硼素と、四硼酸ナトリウム又はメタ硼酸ナトリウムとを水中懸濁物として攪拌しながら反応させ、自己構造化した五硼酸ナトリウムゲルを形成させることを含む、自己構造化五硼酸ナトリウムゲルの製法。

【請求項 1 2】

出発材料中の B_2O_3 : Na_2O のモル比が 3 : 1 ~ 8 : 1 である、請求項 1 1 記載の方法。

10

【請求項 1 3】

前に製造したゲルを種子結晶として最終生成物の 1 0 重量% ~ 5 0 重量% の量で添加する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

硼酸、硼砂五水和物及び五硼酸ナトリウムからなる凝集済み水溶性粒子を水に添加し混合して、自己構造化した五硼酸ナトリウムゲルを形成することを含む、自己構造化五硼酸ナトリウムゲルの製法。

【請求項 1 5】

反応混合物を加熱して、五硼酸ナトリウムの全部ではないが一部分を溶解し、次いで冷却して一層大きな粒径の結晶を形成させる、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、水性硼素含有組成物及びその製法に関する。

【0 0 0 2】

硼酸塩含有組成物は、工業的に種々の用途を有し、例えば、ガラス、農業及び木材保存剤の分野の外、難燃剤の用途で用いられている。従来硼酸塩は粒状で与えられており、特に噴霧による用途では、粒状物を溶解する必要がある、適用する前に加熱を必要とする。

【0 0 0 3】

水性硼酸塩懸濁物配合物が、材木を処理するために提案されてきた。例えば、AU - A - 5 7 4 3 8 9 は、硼酸塩のコロイド状微細結晶懸濁物と前記懸濁物の安定性を維持する働きをする濃化剤とからなる保存剤組成物を使用することを提案している。コロイド状微細結晶懸濁物の粒子は、1 5 ~ 3 0 μm の程度であることが観察されている。同様に EP - A - 0 2 8 9 3 1 7 には、例えば 1 0 ~ 3 0 μm の微細結晶懸濁物である硼素含有保存剤と、多糖類キサンタンガムのような濃化剤とからなる木材保存剤組成物が記載されている。

30

【0 0 0 4】

上記保存剤組成物は、成分を加熱、溶解及び急冷し、次にキサンタンガムのような濃化剤を添加することにより製造されている。得られる組成物は、それらが常に濃化剤を用いることを必要としていることによって証明されているように、自己構造化されるものではない。

40

【0 0 0 5】

本発明の一つの態様によれば、自己構造化した水性五硼酸ナトリウムゲルが与えられる。

【0 0 0 6】

自己構造化したゲル、即ち、粒子のための懸濁助剤として濃化剤を必要としないゲルの形で五硼酸ナトリウムを与えることができることが全く思いがけなく発見された。本発明によるゲルは容易に製造でき、物理的に安定で容易に取扱うことができる。それらゲルはポンプで送ることができ、必要に応じ適用するために容易に希釈することができる。

【0 0 0 7】

50

本発明によるゲルは、飽和水溶液として五硼酸ナトリウム粒子を含有する。

【0008】

本発明によるゲルは、例えば、約80重量%まで、好ましくは60~70重量%の程度の大きな固体含有量を有する。もしそれら固体含有量が高過ぎると、ゲルは実際に使用するには堅くなり過ぎる。

【0009】

本発明によるゲルは、五硼酸ナトリウムとして例えば硼素8~13重量%のように大きな硼酸塩含有量を持っていてもよいが、ゲルをポンプで送ることができ、水を添加することによって容易に希釈することができる点で依然として取扱いが容易である。好ましくは、ゲルは硼素9~12重量%、最も好ましくは約10重量%を五硼酸ナトリウムとして含有する。

10

【0010】

本発明によるゲルは、飽和水溶液中に微細な五硼酸ナトリウム粒子を含有する。自己構造化ゲルを生成させるためには、少なくとも実質的な数の粒子が10 μ m未満の粒径、好ましくは0.1~10 μ m、一層好ましくは5 μ m未満(例えば、0.1~5 μ m)の粒径を持たなければならない。

【0011】

しかし、或る状況下では、少なくとも約12%の硼素濃度を有する注ぎ可能な生成物が望まれることがある。これらの場合には、本発明の生成物は、大部分が一般に10 μ m未満であり、残りが大きく、例えば50 μ m以下の粒径、例えば40 μ mの粒径を有する粒子を含有する。

20

【0012】

本発明による組成物は、水性媒体中に容易に分散することができ、周囲温度で速い溶解速度を有し、水の温度が農業又は木材処理条件で遭遇するような5位の低い野外条件でも速い溶解速度を有する。更に、硼素含有量が高いにも拘わらず、本組成物は物理的に安定でポンプで送ることができる。

【0013】

長い時間放置しておく、幾らか凝集が起きることがある。即ち、幾らか液体がゲルから分離することがある。これは、簡単な混合によって均一性を容易に回復することができるので、問題を与えるようなものではない。

30

【0014】

凝集は当業者に周知の技術によって沈澱防止剤を添加することにより減少させることができる。沈澱防止剤は、高分子量ポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、架橋ポリアクリレート、ベントナイトゲル、シリカ及びこれらの組合せから選択することができる。

【0015】

本発明によるゲル組織の機構は完全には理解されていない。しかし、ファン・デル・ワールス力による粒子の弱い引力によって起こされていると考えられる。これは組成物のチキソトロピー性(thixotropic nature)によって示される。試料を剪断し、その剪断力を除くと、ゾル/ゲル転移が起きる。本発明によるゲルは、一般に凝集しているものとして記載することができる。回転粘度計を用いて1サイクルで行なった(これによって、剪断速度を200 秒^{-1} へ増大し、次に0へ減少させる)[剪断応力]対[剪断速度]のフロー曲線は、剪断の減少(低下)曲線が剪断の増大(上昇)曲線の下にあるヒステリシスを示している。

40

【0016】

本発明によるゲルは、それらの組成物により-10~60の温度で安定である。このゲルは、凍結状態から回復することができ。即ち、それらは凍結/解氷安定性を有する。

【0017】

本発明によるゲルは、取扱いが容易で、固体生成物で起きる微粉、塵、塊化及び凝離の欠点を持たない。更に、本発明によるポンプ輸送可能なゲルは、正確に計量することができる。

50

【0018】

ゲルは自己構造化される。もし望むならば、ゲルは、例えば、微量栄養素肥料、除草剤、殺菌剤及び殺虫剤のような添加剤を含んでいてもよい。

【0019】

本発明による硼酸塩含有組成物は大きな密度を有する。例えば、10重量%の硼素に相当するものを含む五硼酸ナトリウム結晶のゲルは、1.3 g / c cの程度の密度を有する。

【0020】

本発明によるゲルは、硼酸又は酸化硼素と、四硼酸ナトリウム又は五硼酸ナトリウムとを水中懸濁状態で混合しながら反応させることにより製造することができる。

【0021】

本発明の第二の態様によれば、硼酸又は酸化硼素と、四硼酸ナトリウム又は五硼酸ナトリウムとを水中懸濁物の状態で、自己構造化した五硼酸ナトリウムゲルを形成するように攪拌しながら反応させることからなる、自己構造化五硼酸ナトリウムゲルの製法が与えられる。

【0022】

硼砂及び(又は)メタ硼酸ナトリウムは、一般に水和形で、例えば $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5$ 又は $10\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{NaBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の形で用いられる。

【0023】

出発材料は反応して五硼酸ナトリウム沈澱物を形成し、その粒子は攪拌の影響で、自己構造化したゲルが形成されるのに十分な小さい(通常 $10\ \mu\text{m}$ 未満)粒子である。

【0024】

出発材料は、例えば乾燥結晶形になっていてもよく、或は当分野で周知の方法により硼酸塩、例えば硼酸又は硼砂の製造で遠心分離に続いて得られた湿潤生成物又は湿潤濾滓のような湿潤状態になっていてもよい。更に、硼酸塩製造過程からのプラント液体を用いてもよい。これにより、これらの液体は幾らかの出発材料と同様、製法のための水を与える。一般的に言って出発材料の粒径は特に限定する必要はない。

【0025】

自己構造化ゲルの製造に特に寄与する三つの変数は、攪拌速度、固体成分濃度、及び使用温度である。しかし、固体成分は完全には溶解されないものとする。これにより核生成を容易に行わせることができる。

【0026】

攪拌は、固体濃度により低い速度又は大きな速度にすることができる。一般に濃度が高くなる程、攪拌強度は低くなる。遅い攪拌は注ぎ可能な生成物に寄与する一層粗い性質を有する粒子を与える傾向がある。

【0027】

温度は、一般に周囲温度から沸点近い温度、例えば 90 以下、好ましくは 60 以下である。上昇させた温度を使用することは、攪拌時間を減少する傾向がある。

【0028】

大きな攪拌速度、大きな濃度、及び高い温度(通常約 60 以下であるが、出来れば 90 まで)を用いるのが屡々好ましい。低い攪拌速度は、一般に一層粗い粒子を持つ生成物を与え、形成に長い時間がかかるが、生成物は注ぐことができる。

【0029】

出発材料は、五硼酸ナトリウムについては化学量論的量で用いるのが好ましい。しかし、 $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ のモル比は、例えば $3 : 1 \sim 8 : 1$ にすることができる。これらの比率を達成するのに用いられる材料は、硼酸、酸化硼素、四硼酸ナトリウム、又はメタ硼酸ナトリウムから選択され、硼酸及び硼砂五水和物が好ましい。反応物の一つが過剰に存在すると、得られるゲルの中に一般に過剰の未反応材料が存在し、生成物中に幾らか粗い粒子が維持される。

【0030】

種子結晶として働かせるため、前に製造したゲルを存在させてゲル形成反応を行うのが有

10

20

30

40

50

利である。このやり方で、製造時間のかなりの減少が達成される。典型的には、種子結晶が最終生成物の10重量%~50重量%を占める。

【0031】

本発明の更に別の態様により、硼酸、硼砂五水和物、及び五硼酸ナトリウムからなる凝集した水溶性五硼酸ナトリウム粒子を水に添加し、自己構造化した五硼酸ナトリウムゲルを形成させるように混合することからなる、自己構造化五硼酸ナトリウムゲルの製法が与えられる。この方法では、硼酸と硼砂五水和物は、ゲル生成中の種子結晶として働く五硼酸ナトリウムと反応する。

【0032】

出発凝集粒子は、WO-A-93/17963に記載されている方法により得ることができる。そのような粒子は、例えば商標名ソルバー(SOLUBOR)DFとして商業的に得ることができる。

10

【0033】

この場合も、用いる混合の強度及び温度は、互いに且つ濃度に依存する。しかし、材料は完全には溶解しないようにしなければならない。

【0034】

上述のように、本発明によるゲルの中に幾らかの大きな結晶を存在させるのが有利である。そのようなゲルは上述の方法により得ることができ、それにより反応物をその五硼酸ナトリウムの一部分(全部ではない)を溶解するように加熱することができる。冷却すると幾らか一層大きな結晶(粒径が50µm未満、例えば、40µm未満)が形成される。

20

【0035】

本発明によるゲルは、例えば、農業分野、木材処理、及び難燃剤にそのまま又は希釈した後、適用することができる。

【0036】

本発明を、更に次の諸例を参照して例示する。

【0037】

例1

工業用硼酸(H_3BO_3)(224g)を、硼砂五水和物($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, 176g)及び前に約50に加熱しておいた水(260g)と、破壊ヘッドを有するシルバーソン(Silverson)混合機中で約3000rpmで作動させることにより混合した。混合は10分間継続した。

30

【0038】

得られた生成物は、一般に10µm未満の粒径を有する五硼酸ナトリウムの結晶として10%の硼素を含み、1.3g/ccの密度を有する自己構造化ゲルであった。

【0039】

例2

例1の生成物50gを、上述のシルバーソン混合機中に種子として入れ、水(65g)を硼酸(56g)及び硼砂五水和物(44g)と共に添加した。混合を3000rpmで5分間攪拌した。

【0040】

得られた生成物は、例1の生成物と同じ性質を有するゲルであった。

40

【0041】

例3

水の中に57重量部のソルバー(Solubor)DFを入れたものからなる懸濁物を、約150rpmで15分間ハイドロフ(Heidloph)攪拌器を用いて穏やかに混合した。

【0042】

得られた生成物は、例1の生成物と同じ性質を有するゲルであった。

【0043】

例4

150のホットプレート上に置いた約3000rpmで作動するシルバーソン混合機を

50

用いて、工業級硼酸（56g）を硼砂五水和物（44g）と、予め40℃に加熱した水（65g）中で混合した。混合を開始すると同時に加熱のスイッチを切った。

【0044】

温度が53℃に到達してから5分後に、例1の生成物と同じ性質を有するゲルが形成された。

【0045】

例5

工業級硼酸（560g）、硼砂五水和物（440g）及び予め40℃に加熱した水（650g）を手でよく分散させ、次に約3000rpmで作動するシルバーソン混合機を用いて混合した。

10

【0046】

例1の生成物と同じ性質を有するゲルが、12分後に形成された。

【0047】

例6

例1の生成物50g、水（65g）、硼酸（56g）及び硼砂五水和物（44g）をホットプレートの上に置き、100rpmで穏やかに攪拌した。

【0048】

例1の生成物と同じ性質を有するゲルが、温度が60℃に到達した後15分後に形成された。

【0049】

20

例7

工業級硼酸（64g）（化学量論的に過剰）、硼砂五水和物（44g）及び予め40℃に加熱した水（65g）を、70℃に加熱したホットプレート上で、約3000rpmで作動するシルバーソン混合機を用いて4.5分間混合した。

【0050】

混合物は、粘性がクリーム状になり、次に薄くなるのが観察された。

【0051】

混合物をハイドロフ攪拌器で100rpmで0.5時間攪拌し、次にシルバーソンで3000rpmで1分間攪拌しながら冷却した。

【0052】

30

硼素12重量%を含有する、注ぐことができる自己構造化ゲル生成物を得た。

【0053】

例8

工業級硼酸（112g）、硼砂五水和物（88g）及び水（52g）を、90℃に加熱したホットプレート上でrpmで攪拌した。

【0054】

混合物は、60℃でクリーム状の粘性を用ち、次に80℃で薄くなった。

【0055】

混合物は、ハイドロフ攪拌器で穏やかに攪拌しながら冷却し、濃化した。

【0056】

40

得られた、硼素13重量%含有の自己構造化ゲルは、大部分の粒子が10μm未満であり、幾らかは40μm未満であった。

【0057】

例9

攪拌した沸点近くの水（248g）に、硼酸（280g）を、次に硼砂五水和物（220g）を添加した。混合物を高速で攪拌し、成分を混合し、次に攪拌を100rpmへ低下し、15分間継続した。次に混合物を3000rpmで2分間攪拌した。

【0058】

硼素11重量%を含有する、注ぐことができる自己構造化ゲル生成物を得た。

【0059】

50

例 1 0

3 0 0 0 r p m で作動するシルバーソン混合機中で、攪拌した沸点近くの水 (2 6 0 g) に、硼酸 (2 2 4 g) 及び硼砂五水和物 (1 7 6 g) を順次添加した。攪拌を 4 分間継続した。

【 0 0 6 0 】

例 1 の生成物と同じ性質を有するゲルが形成された。

フロントページの続き

(72)発明者 ハヤティ、イーガン
イギリス国 バークシャー、スラウ、コプス クローズ 35

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表平07-504643(JP, A)
米国特許第04461721(US, A)
欧州特許出願公開第00289317(EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20-39/54