

申請日期	90.1.19
案號	90101327
類別	C01B 35/16

A4
C4

588015

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明名稱	中文	九硼酸鹽組合物及其製備方法
	英文	NONABORATE COMPOSITIONS AND THEIR PREPARARION
二、發明人	姓名	大衛 M. 蕭伯特
	國籍	美國
	住、居所	美國加州洛杉磯納伯拉斯卡巷11252號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商·美國硼砂有限公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國加州瓦倫西亞·特尼路26877號
	代表人 姓名	布瑞得 R. 霍

A6
B6

美 國 (地區) 申請專利, 申請日期: 2000,01,21 案號: 60/177,467, ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關一族稱為九硼酸鹽之硼酸鹽化合物，且更明確係有關胍陽離子及咪唑陽離子之九硼酸鹽化合物，及其製備方法。

發明之技術背景

硼酸鹽化合物(即其間硼僅被結合至氧之硼化合物)係可用於許多工業應用，其包含製備玻璃及陶瓷、阻燃、木材之保護及腐蝕控制。對於阻燃劑之應用，硼酸鹽化合物之所欲性質包含易於製備、相對較高之 B_2O_3 含量及高的脫水起始溫度。高脫水溫度係重要，因其能於高溫聚合物系統內加工處理。硼酸鹽一般係作為聚合物之阻燃添加劑。例如，硼酸鋅一般係於鹵化阻燃聚合物組成物中作為氧化鋈之部份取代物，以降低標準UL-94阻燃測試之燃料時間次數及/或殘燬。陶瓷材料包含一般玻璃型式及先進之陶瓷材料。

胺硼酸鹽組成物可用於各種不同應用，包含植物施肥(美國專利第4,844,725號案)、抑制金屬之腐蝕作用(美國專利第5,100,583號案)、昆蟲及黴菌之控制、木材之防腐(美國專利第5,061,698號案)，及作為氮化硼陶瓷先質(日本專利第95,102,965號案)。於作為先進陶瓷材料之先質之硼酸鹽之情況中，重要性質包含輕易製備及於熱分解產品中之適當元素比例。於溫和條件(於大氣壓或接近大氣壓之水性介質中)生產此等硼酸鹽化合物之能力大大地簡化製備方法，導致較佳之經濟性。再者，造成產生很少之流出物或無流出物之方法一般係更具經濟性及於環境上係無問

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

題。

硼酸鹽化合物於性質典型上係離子性，其係包含硼氧陰離子，諸如，偏硼酸鹽陰離子 $[B(OH)_4]^-$ ，其係與陽離子物種(諸如，鈉， Na^+)結合。例如，偏硼酸鈉係 $Na^+[B(OH)_4]^-$ ，亦寫成 $Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O$ 或分解氧化物化學式， $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ 。第1表列示數種已知之硼酸鹽陰離子，其包含與單價陽離子(以 M^+ 表示)結合而形成之相對應化合物之結構化學式及分解氧化物化學式。

第1表

硼氧陰離子	一般名稱	與陽離子 M^+ 結合之結構化學式	分解氧化物化學式
$[B(OH)_4]^-$	偏硼酸鹽	$M[B(OH)_4]$	$M_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$
$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	四硼酸鹽	$M_2[B_4O_5(OH)_4]$	$M_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$
$[B_5O_6(OH)_4]^-$	五硼酸鹽	$M[B_5O_6(OH)_4]$	$M_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 4H_2O$
$[B_3O_3(OH)_4]^-$	三硼酸鹽	$M[B_3O_3(OH)_4]$	$M_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$
$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$	三硼酸鹽	$M_2[B_3O_3(OH)_5]$	$2M_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$
$[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$	六硼酸鹽	$M_2[B_6O_7(OH)_6]$	$M_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$

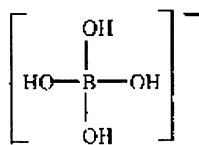
結構上，此等硼酸鹽氧陰離子之每一者具有不同形式。例如，偏硼酸鹽具有四面體形式，而四硼酸鹽陰離子係橋接之八元 B-O 環，三硼酸鹽陰離子係六元 B-O 環(稱為硼氧環)，五硼酸鹽陰離子係由二個共享一相同硼原子之六元 B-O 環組成，而六硼酸鹽係由三個 B-O 環(其係共享三個硼原子及一個氧原子)所組成。數種此等硼酸鹽氧陰離子之結構表示係如下述化學式 I-V 所示者：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

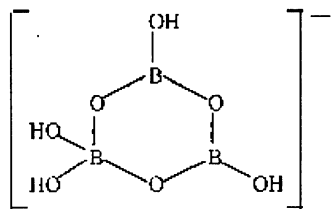
訂

線

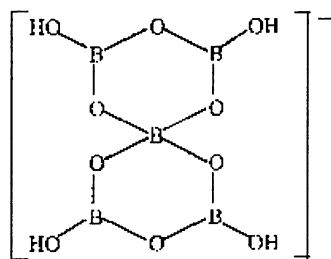
五、發明說明 (3)



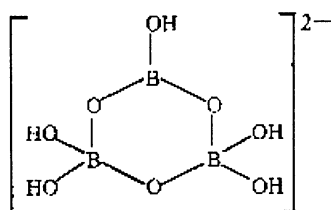
$[\text{B}(\text{OH})]^{-}$
化學式 I



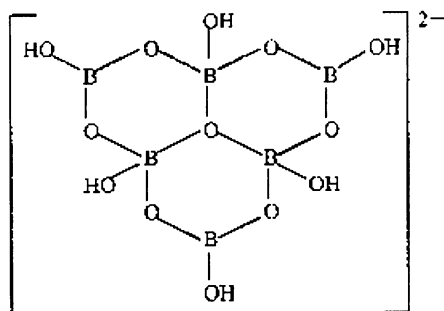
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^{-}$
化學式 II



$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$
化學式 I



$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$
化學式 IV



$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$
化學式 V

於形成天然礦物及合成之硼酸鹽化合物中，此等硼氧陰離子係隔離(有限)(即，僅藉由氫鍵而非藉由氧橋鍵連接至相鄰硼氧陰離子)，或係另外經由硼-氧鍵結直接相互連接成有限之鏈、片狀或三度空間之框架結構。由含有1至6個硼原子之隔離之硼氧陰離子組成之硼酸鹽礦物及合成之化合物係相當普遍。相似地，由具有多於6個硼原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (4)

之重複硼氧陰離子(基本建構嵌段)組成之含有限鍵、片狀及三度空間框架結構之硼酸鹽礦物及化合物(諸如，礦物 preobrazhenskite)亦係已知(Burns, P.C.等人之”硼酸鹽材料 I 多面體群集體及基礎建構嵌段”，加拿大礦物學人(The Canadian Mineralogist)，33, 1995, 第 1132-1133 頁，及 Grice, J.D.等人之”硼酸鹽材料 II 以硼酸鹽基礎建構嵌段為基準之結構分類”，加拿大礦物學人(The Canadian Mineralogist)，37, 1999, 第 731-762 頁。但是，具有多於 6 個硼原子之隔離硼氧陰離子係少的，且無一係已被報導具有 9 個硼原子。

數種含有胍陽離子之胺硼酸鹽已於文獻中被報導。Rosenheim 及 Leyser 藉由以相對應含量之硼酸煮沸碳酸胍至二氧化碳不再逃逸為止而製備四硼酸胍(其被稱為”二硼酸鹽”)，*Z. Anorg. U. Allg. Chem.*，119, 1921, 第 1-38 頁。其亦藉由以氯化胍處理濃縮之硼酸鈉而於冷水中沈澱製備四硼酸胍。

Heller 描述藉由於沸水中使硼酸與碳酸胍反應製備五硼酸胍化合物(其化學式係 $[C(NH_2)_3][B_5O_6(OH)_4]$)，*J. Inorg. Nucl. Chem.*，第 30 冊，1968，第 2743-2754 頁。三種含自由尿素之結晶硼酸胍化合物係藉由於乙醇及烴溶劑中以胍水解三烷氧基硼化合物而製得。此等包含 $[C(NH_2)_3]_2[B_3O_3(OH)_5] \cdot (NH_2)_2C=O$ 、 $[C(NH_2)_3]_3[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2(NH_2)_2C=O$ 及 $[C(NH_2)_3]_4[B_5O_6(OH)_7] \cdot (NH_2)_2C=O$ 。

G.H. Bowden 於”Mellor 之無機及理論化學綜合論文之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (5)

補充”(第V冊，硼，A部份：硼-氧化合物)描述二種胍硼酸鹽化合物。第一者係二硼酸胍(即，四硼酸鹽)， $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2]_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其係藉由於 90°C 之最小水中使理論含量之碳酸胍與硼酸反應而形成。Bowden亦建議此化合物可自氯化胍及硼酸鈉產生。第二種化合物(五硼酸胍六水合物， $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2]_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)係以與二硼酸鹽相同之方式自碳酸胍與理論含量之硼酸形成，且亦可自硼酸鈉及硼酸之混合物藉由以氯化胍處理而製得。Bowden列示於數種硼酸鹽化合物中被研究可能被用於柑橘類水果防腐之五硼酸鹽化合物。

Ono Hiroshi於”氮化硼製備方法”(JP 95,102,965 (JP 63,011,505)，Mitsu Toatsu化學公司)中描述一種藉由於惰性氛圍或減壓及 600°C 或更高溫度中使硼酸胍化合物加熱製備氮化硼之方法。被提議使用之硼酸胍化合物係組成物 $x[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (其中x及y可為1-5，且z可為0-9)，其係藉由於水中使自由胍與硼酸或氧化硼以適當比例反應而製備。自由胍係藉由使碳酸胍溶液通過強鹼離子交換樹脂管柱以移除碳酸鹽基而製備。Hiroshi進一步建議胍可以具取代基之胍($\text{R}^1\text{R}^2\text{NC}(=\text{NH})\text{NR}^3\text{R}^4$ ，其中 $\text{R}^{1-4}=\text{H}$ 、烷基、芳基、氰基烷基或羥基烷基，且 R^1 可為胺基)。

Tetsuo Yoshiyama描述藉由於有機溶劑及水中使胍及各種具取代基之胍化合物($\text{R}^1\text{R}^2\text{NC}(=\text{NH})\text{NR}^3\text{R}^4$ ，其中 $\text{R}^{1-4}=\text{H}$ 、烷基、芳基或羥基烷基，且 R^1 可為胺基)與烷氧基硼化合物反應製備硼酸胍化合物(參見”胍化合物之硼酸鹽之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

製備方法”，JP 94,041,048 (JP 06,041,048)，1994，Mitsu Toatsu化學公司)。使用未被取代之胍獲得之產物係具有 10.8%C、7.0%H、32.8%N及9.3%B化學組成之非結晶性之鹼性固態粉末。此組成係相似於 Heller 製備之 $[C(NH_2)_3]_2[B_3O_3(OH)_5] \cdot (NH_2)_2C=O$ 。

申請人已不可預期地發現一族含有隔離九硼酸鹽氧陰離子之硼酸鹽化合物，其係第一個被報導之於水合硼酸鹽中之隔離九硼酸鹽陰離子之例子(“水合硼酸鹽”一辭係指擁有 B-OH 基之硼酸鹽化合物，其亦可含有或不含有自由之結晶水)。

發明之簡要描述

本發明係有關一族新穎之含有隔離九硼酸鹽陰離子 $([B_9O_{12}(OH)_6]^{3-})$ 之硼酸鹽化合物。此族胺硼酸鹽具有分解氧化物化學式 $A_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ ，其中 A 係陽離子胺，諸如，胍陽離子或咪唑陽離子。本發明亦提供一種藉由於溫和條件下自水性溶液結晶且不會形成大量副產物之製備此等化合物之方法。本發明進一步提供一種使用此等新穎九硼酸鹽化合物於使氮化硼先質形成先進之氮化硼陶瓷材料中之方法。

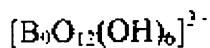
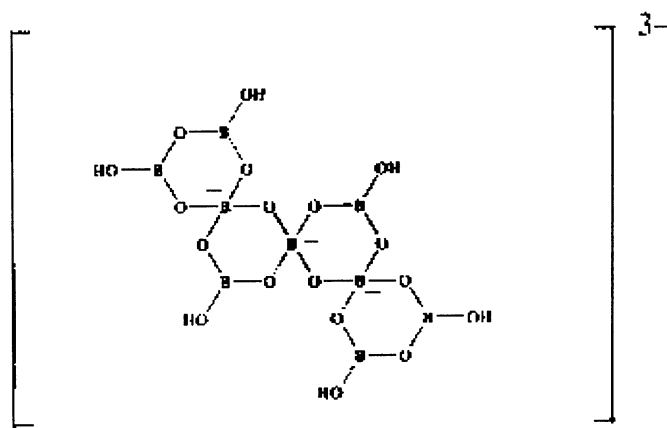
本發明之詳細描述

本發明係有關一族新穎之含有隔離九硼酸鹽氧陰離子 $([B_9O_{12}(OH)_6]^{3-})$ 之硼酸鹽化合物。九硼酸鹽氧陰離子之化學結構係如下述化學式 VI 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(7)



化學式VI

九硼酸鹽氧陰離子與三個單價陽離子(諸如，氡陽離子或咪唑陽離子)結合，以形成本發明之較佳化合物。結構上，九硼酸鹽氧陰離子係由藉由三個共享硼原子結合之四個熔合之硼氧環(B_3O_3)組成。外部之二個硼氧環之每一者具有一個共享及二個非共享之硼原子，及於每一非共享硼原子上之終端-OH基。二個內部之硼氧環每一者具有二個共享及一個非共享之硼原子，及於每一非共享硼原子上之終端-OH基。整體而言，此氧陰離子含有三個四面體硼中心(其係於環間共享)，及六個三角非共享之硼中心(其係對比於礦物preobrazhenskite之四個硼氧環，其共含有五個四面體及四個三角之硼中心)。本發明之九硼酸鹽化合物有時被稱為“水合硼酸鹽”，其係因B-OH基存在之故，但其無需亦含有自由之結晶水。

本發明之較佳化合物具有化學式 $A_3[B_9O_{12}(OH)_6]$ ，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

中A係單價陽離子，諸如，胍陽離子或咪唑陽離子。此等化合物具有分解氧化物化學式 $A_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 。

本發明之一較佳具體例係九硼酸鹽胍，一種具結構化學式 $[C(NH_2)_3]_3[B_9O_{12}(OH)_6]$ 及分解氧化物化學式 $[C(NH_2)_3]_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 之化合物。九硼酸胍係一種白色微結晶粉末，其具有大於54%之 B_2O_3 含量及高於200℃之脫水開始溫度。於此化合物中，九硼酸鹽氧陰離子係與三個胍陽離子(其係與硼酸鹽陰離子展現大量之氫鍵結交互作用)締結。結晶中無自由水，其引起此化合物之非尋常高之脫水溫度。九硼酸胍係可於沸點時或低於沸點且於大氣壓力下之水性溶液中製得，而且不會形成大量之副產物。另外，若有的話，其可於升高壓力及高於100℃之溫度時製備。其具有理論組成54.8%之 B_2O_3 、35.7%之 $[C(NH_2)_3]_2O$ 及9.5%之 H_2O 。此物質之脫水開始溫度係高到足以於典範圍之各種不同材料中加工處理。再者，此化合物具有作陶瓷先質之可能應用性，其可提供一種熱解時形成氮化硼之方便途徑。其亦可被用於殺菌劑及相關之應用。

九硼酸胍可藉由於升高溫度及於水性介質中使硼酸鈉及硼硼與胍鹽反應而製備。胍陽離子來源包含諸如碳酸胍 $([C(NH_2)_3]_2CO_3)$ ，(亦稱為胍碳酸鹽)、氯化胍 $([C(NH_2)_3]Cl)$ ，(亦稱為胍氯化物)、硫化硫酸胍及硫酸胍之鹽。

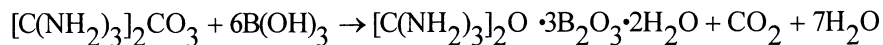
為獲得所欲之九硼酸鹽化合物，相反於其它先前已知之硼酸胍，此反應需於特殊溫度及化學濃度之條件下進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (9)

。自碳酸胍及硼酸形成九硼酸胍被認為係自下列反應形成：



方程式 1

不同於其它先前已知之硼酸胍，反應物比例對於獲得九硼酸胍係重要之要件。反應混合物之 $B_2O_3/[C(NH_2)_3]_2O$ 之比例被稱為 q 值，而產物固體之 $B_2O_3/[C(NH_2)_3]_2O$ 之比例被稱為 Q 值。於以碳酸胍及硼酸且於 90°C 時完成之反應中，九硼酸胍於約 2.5 至約 4-5 之 q 值時輕易形成。於 2 或更低之 q 值時，四硼酸胍 ($[C(NH_2)_3]_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$) 被獲得。於約 5 之 q 值時，形成之產物可為胍之九硼酸鹽或九硼酸鹽/五硼酸鹽之混合物或單獨之硼酸，其係依整體反應物濃度而定。

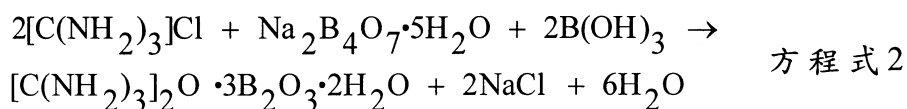
於 $q=3$ (九硼酸胍之精確化學計量) 時，於廣範圍上改變整體濃度對於九硼酸胍之形成無作用，但對於產率係具作用。較高產率係於較高濃度時獲得。於 3.0 之 q 值時，九硼酸胍係於高於約 45°C 之溫度時獲得。九硼酸鹽係於高達且甚至高於溶液沸點之溫度 (諸如，120°C) 及升高壓力條件時形成。於 45°C 之溫度或低於此溫度時，四硼酸胍被獲得。

九硼酸胍亦可藉由胍鹽與硼酸鹽之反應製備，諸如，依據下述反應 (方程式 2) 於熱水性溶液中使氯化胍與硼酸鈉及硼酸之混合物反應而製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

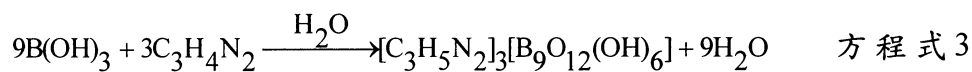
訂
線

五、發明說明 (10)



另外，九硼酸胍可藉由四硼酸胍二水合物與硼酸反應而製備。

本發明之另一較佳具體例係九硼酸咪唑，其係具有結構化學式 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_3[\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ 及分解氧化物化學式 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。九硼酸咪唑可自硼酸與咪唑之水性化學計量混合物之結晶化作用製備(方程式3)。九硼酸咪唑係於室溫至至少 100°C 之溫度形成，即使於室溫時，產物因其於水中之相對較低之可溶性係難以處理。



值得注意胍-硼酸鹽及咪唑-硼酸鹽系統係與銨-硼酸鹽系統(其已被廣泛研究)對比。雖然銨之四硼酸鹽及五硼酸鹽係已知，九硼酸銨未於中間q值被生產。

本發明組成物具有作為先進氮化硼陶瓷材料先質之可能應用。例如，九硼酸胍具有1.0之B:N之莫耳比例，其建議其可用於此應用。九硼酸胍不於低於 1000°C 熔化，但係於加熱時分解成耐火材料，其係於高於約 220°C 加熱時開始損失重量。起始之重量損失主要係由於藉由B-OH基之縮合作用排除水。於進一步加熱時，一些氮及二氧化碳被損失，形成具B:N莫耳比例 >1 之陶瓷狀材料。九硼酸咪唑展現相似分解行為，且水之排除係於約 180°C 時開始。方程式4表示提議之使九硼酸胍轉化成氮化硼之反應。此反應之氮化硼之理論性產率係48.8%。九硼酸咪唑展現相似

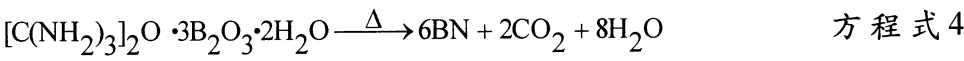
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

之熱分解行為。



範例

範例 1：九硼酸胍之合成之特性描述

1 公升之燒瓶被裝配迴流冷凝器、1.0L 之加熱罩、磁性攪拌器及溫度控制器。燒瓶被注以 225 毫升之去離子水及 360.3 克 (2.0 莫耳) 之氯化胍。形成之溶液被加熱至約 45℃，且 742.0 克 (12.0 莫耳) 硼酸被攪拌添加。然後，混合物被加熱至 90℃，且攪拌保持於此溫度。於硼酸添加後及加熱起始階段期間立即注意到二氧化碳之析出。於藉由攪拌使混合物保持 90℃ 持續 1 小時後，形成之淤漿被冷卻至約 60℃，且被過濾以隔離固體產物 (化合物 I)。混合物之最後 pH 值係約 8.1。固態產物以約 200 毫升之去離子水清洗且於 40℃ 之空氣乾燥。

化合物 I 係白色微結晶粉末。其接受 x-射線繞射及熱重分析及元素分析。化學分析結果 (如下述第 2 表所示) 係相對應於 $[C(NH_2)_3]_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 之組成物。

第 2 表

化合物 I 之元素分析

分析	測得之組成	$[C(NH_2)_3]_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 之計算
碳	6.25%	6.30%
氫	4.33	4.27
氮	21.46	22.06
硼	17.32	17.02
氧 (差異)	50.64	50.39

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

化合物I之x-射線繞射分析顯示結晶固體不含自由水。1°C/分鐘之掃描速率之熱重分析指示約200°C之脫水開始溫度。此不尋常高之脫水溫度係與結晶結構中之缺乏自由水相符合。化合物I被發現於過量硼酸存在中之水性溶液中係穩定的，但當於純水中被攪拌延長時間時分解。自水再結晶形成定量轉化成四硼酸胍與硼酸。

範例2：化合物I之單一結晶之x-射線結構

為獲得尺寸上足夠大之結晶以允許詳細之x-射線結晶分析，化合物I之製備依據範例1之程序重複，但混合物被保持於90°C持續10天，以替代1小時後之過濾。粉末之x-射線繞射及滴定分析指示所獲得之產物係與範例1者相同。產物被篩選以隔離含有相同粗結晶之部份。由此粗部份，單一結晶被選擇，使用環氧黏合物置放於玻璃纖維上，及用以收集用於結晶研究之x-射線繞射數據。

x-射線數據分析顯示伴隨三個胍陽離子之單一硼酸鹽氧陰離子之結構。硼酸鹽氧陰離子(組成係 $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$)係以化學式VI圖示之。此陰離子係由以三個共享之硼原子結合之四個熔合之硼氧基(B_3O_3)環組成。此二個內硼氧基環之每一者係擁有一個位於非共享之硼原子上之-OH基，而二個外環之每一者係具有二個位於二非共享之硼原子上之終端-OH基。此氧陰離子含有三個四面體硼中心(於環間共享)及六個三角硼中心。此九硼酸鹽陰離子係與三個胍陽離子(其係展現與多硼酸鹽陰離子之大規模之氫鍵結交互作用)締結。於結晶中係無自由水。此等結果係與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

範例1中之藉由化學分析決定之化合物I之配方一致，即，
分解氧化物配方 $[C(NH_2)_3]_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ 係相等於觀察
到之結構化學式 $[C(NH_2)_3]_3[B_9O_{12}(OH)_6]$ 。此化合物被稱為
九硼酸胍。

範例3：90°C時之 B_2O_3 - $[C(NH_2)_3]_2O$ 系統之結晶化作用場

一系列實驗被完成，其間碳酸胍及硼酸係於90°C反應
。反應方法係相同於範例1，但反應物含量被改變以獲得
範圍為0.5:1至5.0:1之 B_2O_3 : $[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例。反應
物之 B_2O_3 / $[C(NH_2)_3]_2O$ 之比例被稱為q值，而產物固體之
 B_2O_3 / $[C(NH_2)_3]_2O$ 被稱為Q值。此等實驗之結果係如第3表
所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

第3表

自 90°C 時操作之碳酸胍-硼酸反應所得結果之綜述

實驗	$[B_2O_3]_{\text{起始}}^1$	$[G_2O]_{\text{起始}}^2$	q^3	Q^4	獲得產物
1	0.56	1.11	0.5	2.0	四硼酸胍
2	0.56	0.56	1.1	2.0	四硼酸胍
3	1.11	1.11	1.0	2.0	四硼酸胍
4	1.67	1.11	1.5	2.0	四硼酸胍
5	1.11	0.56	2.0	2.0	四硼酸胍
6	2.22	1.11	2.0	2.0	四硼酸胍
7	2.78	1.11	2.5	3.0	九硼酸胍
8	1.67	0.56	3.0	3.0	九硼酸胍
9	0.56	2.46	3.0	3.0	九硼酸胍
10	3.33	1.11	3.0	3.0	九硼酸胍
11	4.44	1.48	3.0	3.0	九硼酸胍
12	6.67	2.22	3.0	3.0	九硼酸胍
13	3.89	1.11	3.5	3.0	九硼酸胍
14	2.22	0.56	4.0	3.0	九硼酸胍
15	4.45	1.11	4.0	3.0	九硼酸胍
16	2.77	0.56	5.0	3.0	九硼酸胍
17	4.10	0.82	5.0	3.0及5.0	九硼酸胍及五硼酸胍
18	5.55	1.11	5.0	--	硼酸
19	0.22	0.04	6.0	--	無結晶
20	3.33	0.56	6.0	5.0	五硼酸胍

¹ $[B_2O_3]_{\text{起始}}$ 係藉由硼酸試劑供應之等化之起始 B_2O_3 莫耳濃度(莫耳/公升)。² $[G_2O]_{\text{起始}}$ 係藉由碳酸胍試劑供應之等化之起始 $[(C(NH_2)_3)_2O]$ 莫耳濃度(莫耳/公升)。³ q 係 $[B_2O_3]_{\text{起始}}/[G_2O]_{\text{起始}}$ 之比例。⁴ Q 係 $[B_2O_3]_{\text{產物}}/[G_2O]_{\text{產物}}$ 之比例。

九硼酸胍係僅於大於2之 q 值時獲得。九硼酸胍係於約2.5與4間之 q 值輕易形成。於 $q=2$ 或更少時，僅獲得四硼酸鹽。於 $q=3$ 時(九硼酸胍之正確化學計量)，於廣範圍改變濃度係對九硼酸胍之形成無作用，但對產率係有作用。於 $q=4$ 時，九硼酸胍再次一致性地被獲得。於 $q=5$ 時，本發明產物之組成係依反應混合物之整體濃度而定。於較低濃度時，九硼酸胍被獲得。當反應濃度於 $q=5$ 時增加時，產物組成產生變化，先至九硼酸胍加五硼酸胍之混合物，然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

後，當濃度進一步增加，基本上由純硼酸組成之產物被獲得。於大於5之q值及相對較低整體濃度時，五硼酸鹽被獲得。一般，於較高濃度時係獲得較高產率，但淤漿變得太黏而無法於最高濃度實驗中輕易處理。

範例4：溫度對九硼酸胍形成之作用

一系列實驗係依據範例1所述程序進行，其中反應混合物被保持於20、45、50、60、70、90及100℃之溫度保持約1小時。額外實驗係藉由使含有起始試劑及水之燒瓶置於120℃之高壓釜內1小時而完成。此等實驗之結果指示於3.0之q值時，九硼酸胍化合物僅於高於45℃之溫度獲得。低於此溫度時，四硼酸鹽(Q=2)被發現，即使反應混合物具有之q值為3。結果係綜述於第4表。

第4表
於Q=3.0時之溫度作用

溫度(℃)	Q	產物
20	2.0	四硼酸胍
45	2.0	四硼酸胍
50	3.0	九硼酸胍
60	3.0	九硼酸胍
70	3.0	九硼酸胍
90	3.0	九硼酸胍
120	3.0	九硼酸胍

範例5：自氯化胍、硼酸鈉及硼酸之製備

1公升之燒瓶被裝配迴流冷凝器、加熱罩、磁性攪拌器及溫度控制器。燒瓶被注以225毫升之去離子水及47.77

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

克(0.50莫耳)之氯化胍。形成之溶液被加熱至約40℃，且72.84克(0.25莫耳)四硼酸鈉被攪拌添加。然後，混合物被加熱至90℃，且攪拌保持。於保持1小時後，形成之淤漿被冷卻至約50℃並過濾。混合物之最後pH值係8.2。形成之白色固體以約200毫升去離子水清洗，且於40℃之空氣中乾燥。產物以x-射線繞射、熱重分析及滴定分析鑑定為實質上純的九硼酸胍。

範例6：自硼酸及四硼酸胍之製備

被裝配迴流冷凝器、磁性攪拌器及溫度控制器之燒瓶被注以225毫升之去離子水及86.9克(0.25莫耳)之四硼酸胍二水合物。於加熱至約45℃後，30.9克(0.50莫耳)之硼酸被攪拌添加。然後，混合物被加熱至90℃且以攪拌保持1小時。然後，淤漿被冷卻至約45℃並過濾。形成之白色固體以約100毫升去離子水清洗，且於105℃乾燥。藉由x-射線繞射及滴定分析鑑定為九硼酸胍。

範例7：九硼酸咪唑之製備

被裝配迴流冷凝器、磁性攪拌器及溫度控制器之燒瓶被注以225毫升之去離子水及70.0克(1.0莫耳)之咪唑($C_3H_4N_2$)。形成溶液被加熱至約45℃，且185.5克(3.0莫耳)之硼酸被攪拌添加。然後，混合物被加熱至90℃且以攪拌保持1小時，冷卻至45℃，且以水清洗。形成之白色粉末以約100毫升去離子水清洗，且於105℃乾燥。藉由x-射線繞射及滴定分析鑑定為九硼酸咪唑。產物之元素分析及九硼酸咪唑($[C_3H_5N_2]_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$)之理論性分析係如

五、發明說明 (17)

第5表所示。

第5表
九硼酸咪唑產物之分析

<u>組份</u>	<u>分析</u>	
	<u>理論性</u>	<u>測量</u>
碳，%	18.06	18.13
氫，%	3.53	3.49
氮，%	14.04	14.12
硼，%	16.25	16.67

範例 8：

藉由熱解使九硼酸胍轉化成陶瓷材料

10.00克之九硼酸胍被置於Lindberg箱式爐內。爐子於室溫時以N₂氣體吹氣約1小時，然後加熱至850℃。樣品於850℃保持約2.5小時，然後，以連續之N₂吹氣冷卻至室溫。形成之材料係凝固之白色粉末，其被輕易弄碎成自由流動之粉末。樣品於熱解期間損失5.13克，產生48.70%之產物產率。此係與方程式4一致。

熱解產物之x-射線分析指示其主要係不定形，但含有暗示為六角形氮化硼之結構。熱解產物之元素分析產生下述組成：31.93%之B、16.96及17.14%之N(二種決定)及50.94%之O(差異)。未發現碳或氫(即，<0.5%)。此分析指示熱解產物具有之組成係B_{1.43-1.45}N_{1.00}O_{3.36-3.44}。

範例 9：使用九硼酸胍作為阻燃劑

一系列實驗被保持以評估於含溴聚丙烯樹脂系統中之作為阻燃劑之氧化銻之部份取代時之九硼酸胍對無焰燃燒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (18)

時間之作用。組成物A係藉由使聚丙烯樹脂(可購自 Montell(Royal Dutch/Shell Croup之子公司)之Montell 6523)與聚丙烯偶合劑(可購自 Uniroyal化學公司之 Polybond 3150)、滑石、DBDPO(十溴二苯基氧化物，用於聚合物組成物之普遍鹵素來源)及氧化銻(Sb_2O_3)化合而製備。組成物B、C及D具有與組成物A基本上相同之組成，但係以九硼酸胍(化合物I)個別取代25、50及75%之氧化銻。A、B、C及D之組成係描述於第6表。組成物A、B、C及D之無焰燃燒時間係依據標準UL-94測試評估。測試結果係如第6表所示者。

第6表
含有九硼酸胍之阻燃劑組成物

組份	百分率組成(w/w)			
	A	B	C	D
Montell 6523	51.9	51.9	51.9	51.9
Polybond 3150	1.0	1.1	1.1	1.1
滑石	19.8	20.0	20.0	20.0
DBDPO	17.9	17.0	17.0	17.0
氧化銻	10.0	7.5	5.0	2.5
九硼酸胍	0.0	2.5	5.0	7.5
測試結果				
UL-94分級(1/8英吋)	V-0	V-0	V-0	V-0
總無焰燃燒時間	40.8	11.0秒	7.5秒	2.2秒

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

UL-94測試中之V-0等級指示五個樣品之燃燒時間總和(包含無焰燃燒)(二個10秒鐘燃燒每一者係使用標準火焰)係少於50秒，且無個別樣品燃燒超過10秒鐘。V-0亦指示無樣品產生燃燒液滴(其點燃位於樣品下之棉花)。

無焰燃燒時間之降低係以於所有九硼酸胍取代量時保持V-0等級(通過)而獲得。含有氧化銻及九硼酸鹽之混合物之組成物(組成物B、C及D)提供比含有氧化銻但無硼酸鹽之組成物(即使更高含量之溴)顯著較佳之無焰燃燒性能。

本發明之各種改變及改良可被為之，且係至此等改變係併入本發明精神之程度，其等係用以被包含於所附申請專利範圍之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：九硼酸鹽組合物及其製備方法)

一族硼酸鹽化合物，其係含有具結構化學式 $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$ 之隔離(有限)之九硼酸鹽陰離子。較佳之胺九硼酸鹽化合物具有分解氧化物化學式 $A_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ ，其中A係胺鹽之單價陽離子，諸如，胍陽離子及咪唑陽離子。亦提供一種藉由於溫和條件下自水性溶液結晶製備此等化合物且不會形成大量副產物之方法。此等化合物具有作為用於生產先進之氮化硼陶瓷材料之先質及作為阻燃劑、腐蝕抑制劑及殺生物劑之可能應用。

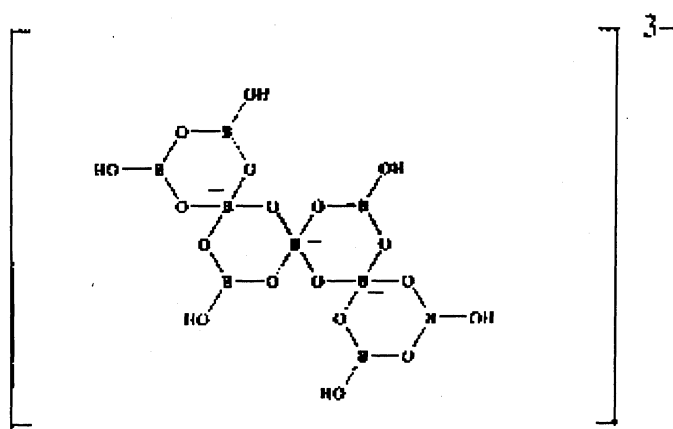
英文發明摘要(發明之名稱：NONABORATE COMPOSITIONS AND THEIR PREPARATION)

A family of borate compounds containing an isolated (finite) nonaborate anion with the structural formula $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$. Preferred amine nonaborate compounds have a resolved oxide formula of $A_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$, where A is the monovalent cation of an amine salt, such as guanidinium and imidazolium. Also provided is a method for preparing these compounds by crystallization from an aqueous solution under mild conditions without the formation of significant amounts of by-products. These compounds have potential application as precursors for the production of advanced boron nitride ceramic materials, and as flame retardants, corrosion inhibitors, and biocides.

六、申請專利範圍

第90101327號專利申請案，申請專利範圍修正本92年7月11日

1. 一種結晶九硼酸鹽化合物，包含具化學式 $[B_9O_{12}(OH)_6]^{3-}$ 之隔離九硼酸鹽陰離子。
2. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中該陰離子具有如下之化學結構：



3. 如申請專利範圍第2項之化合物，其具有化學式 $A_3[B_9O_{12}(OH)_6]$ ，其中A係單價陽離子。
4. 如申請專利範圍第3項之化合物，其中A係單價陽離子胺。
5. 如申請專利範圍第4項之化合物，其中A係胍陽離子。
6. 一種製備如申請專利範圍第5項之結晶九硼酸鹽化合物之方法，包含於熱水性介質中使硼酸與胍鹽反應，其中該反應中之 $B_2O_3:[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例係於2.5:1至5:1之範圍內。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該反應係於高於45°C之溫度完成。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該溫度係於50°C至

六、申請專利範圍

120°C之範圍。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該胍鹽係選自碳酸胍、氯化胍、硫代硫酸胍及硫酸胍。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該胍鹽係碳酸胍。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該反應中之 $B_2O_3:[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例係2.5:1至4:1之範圍。
12. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該反應中之 $B_2O_3:[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例係3:1。
13. 一種製備如申請專利範圍第5項之結晶九硼酸鹽化合物之方法，包含於熱水性介質中使胍鹽與硼酸鹽反應，其中該反應中之 $B_2O_3:[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例係於2.5:1至5:1之範圍內。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該胍鹽係氯化胍。
15. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該硼酸鹽係包含硼酸及硼酸鈉。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該氯化胍係與硼酸及四硼酸鈉五水合物之混合物反應。
17. 一種製備如申請專利範圍第5項之結晶九硼酸鹽化合物之方法，包含於熱水性介質中使四硼酸胍二水合物與硼酸反應，其中該反應中之 $B_2O_3:[C(NH_2)_3]_2O$ 之莫耳比例係於2.5:1至5:1之範圍內。
18. 如申請專利範圍第4項之化合物，其中A係咪唑陽離子。
19. 一種製備如申請專利範圍第18項之結晶九硼酸鹽化合物。

六、申請專利範圍

- 物之方法，其特徵在於水性介質中使硼酸與咪唑反應。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該反應係於20℃至100℃範圍之溫度完成。
21. 一種製備氮化硼陶瓷先質之方法，包含使申請專利範圍第4項之化合物於650℃至1200℃範圍之溫度加熱。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該化合物係選自九硼酸胍及九硼酸咪唑。
23. 如申請專利範圍第4項之結晶九硼酸鹽化合物，其中一有效量之該結晶九硼酸鹽化合物係被用來製備一種阻燃性組成物。
24. 如申請專利範圍第4項之結晶九硼酸鹽化合物，其中一有效量之申請專利範圍第4項之結晶九硼酸鹽化合物係被用來製備一種阻燃性組成物，該阻燃性組成物包含具有溴來源及氧化銻之以滑石填充的聚丙烯。
25. 如申請專利範圍第4項之結晶九硼酸鹽化合物，其中一有效量之該結晶九硼酸鹽化合物係被用來製備一種殺生物組成物。
26. 如申請專利範圍第4項之結晶九硼酸鹽化合物，其中一有效量之該結晶九硼酸鹽化合物係被用來製備一種抑制腐蝕性之組成物。