

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年04月12日；60/561,381

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

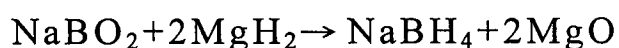
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

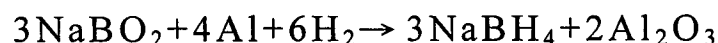
本發明通常係關係一種自含硼鹽及金屬或金屬氫化物製備硼氫化物之方法。

【先前技術】

自偏硼酸鈉及鹼金屬氫化物或鹼土氫化物或氫化鋁製備硼氫化鈉之方法在美國專利第3,140,150號中有描述。描述該氫化鎂之反應之反應式如下：



先前技藝亦知可以使硼酸鈉鹽、鋁及氫反應，以產生硼氫化鈉，其反應如下：



然而，在該先前技藝之方法中，典型上需要高溫及高壓。而且，所揭示金屬及金屬氫化物之數目受到限制。

藉由本發明處理之問題為，找出一種自含硼鹽及金屬或金屬氫化物製備硼氫化物之有效率及經濟之方法。

【發明內容】

本發明係關於一種製備硼氫化物之方法。該方法包括以下步驟：(a)結合一含硼鹽、一金屬及其氫化物中至少一個；其中該金屬為鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鎳、矽或過渡金屬；及一可溶解該硼氫化物之溶劑；(b)將步驟(a)所形成之混合物磨碎，以形成該硼氫化物；及(c)分離含該硼氫化物之溶液。

本發明進一步係關於一種製備硼氫化物之方法。該方法

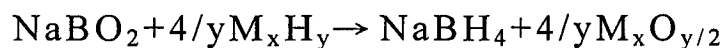
包括以下步驟：(a)結合一含硼鹽、及一金屬及其氫化物當中至少一個；其中該金屬為鋁、矽或過渡金屬；及(b)將步驟(a)所形成之混合物磨碎，以形成該硼氫化物。

【實施方式】

除非另有指定，所有百分比係以所述全部組成為基準計之重量百分比。"過渡金屬"為IUPAC週期表之第3至12族中之任一元素，亦即，原子數為21至30、39至48、57至80及89至103之該等元素。"含硼鹽"為含硼之錯陰離子(較佳為僅含硼及氧之錯陰離子)之酸或鹽。含硼鹽更佳為含 $B_4O_7^{-2}$ 或 BO_2^{-1} 離子之酸或鹽，最佳為該鈉鹽。該硼氫化物較佳為硼氫化鈉、硼氫化鉀或硼氫化鈣；最佳為硼氫化鈉；而該含硼鹽為鈉鹽。若使用具有不相等莫耳數之鈉及硼之硼化合物的鈉鹽(例如， $Na_2B_4O_7$)，作為該含硼鹽，較佳添加氫氧化鈉以得到1：1之較佳Na：B莫耳比率。

在使用溶劑之此等具體實施例中，合適之溶劑為該硼氫化物可溶於其中，且與硼氫化物及所使用之金屬及/或金屬氫化物相當不能反應之溶劑。該硼氫化物可溶於其中之溶劑為可溶解至少2%(較佳至少5%)該硼氫化物之溶劑。較佳溶劑包括液態氨、烷基胺、雜環系胺、烷醇胺、仲烷基二胺、乙二醇醚、醯胺溶劑(例如，雜環系醯胺及脂肪系醯胺)、二甲基亞砷及其組合。該溶劑較佳實質上無水，例如，其水含量少於0.5%、更佳少於0.2%。更特佳之溶劑包括氨、 C_1 - C_4 烷基胺、吡啶、1-甲基-2-吡咯酮、2-胺基乙醇、乙二胺、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲





可藉由選用可以使 x/y 之比率最低化之金屬，以使反應效率最佳化；例如，鏷、釷、鈾、鈦、鋳、鋁及矽金屬及/或金屬氫化物。

將該等反應物磨碎可加速該反應，且可以使用施用能量至固體顆粒以誘發機械化學反應之任何方法來進行該磨碎步驟，特別為可以使固體大小減至微米大小範圍(較佳為該次微米大小範圍)，並持續曝露新表面供反應之任何方法，例如，衝擊磨法、噴射磨法或磨耗法。較佳方法包括球磨法、振動(其包括超音波)磨法、風力分級磨法、萬能/針磨法、噴射(其包括螺旋式及流化噴射)磨法、轉子磨法、顆粒磨法。更特佳之方法為平面式球磨法、離心式球磨法、及高動能旋轉球磨法之類似方法。較佳在氫大氣或惰性大氣(例如，氮)中進行磨法。在使用溶劑之一具體實施例中，可使用適於研磨漿體之任何方法進行該等反應物之研磨。

可加速該反應之另一方法為僅使用輻射技術或與反應性磨法併用。例如，微波照射可引導能量於特定反應表面，以提供快速加熱及該等反應物之深能量穿透。可以使用微波吸收體(例如，金屬粉末)作為研磨介質，且亦可添加雙極性有機液體至該反應系統以促進該反應。這些技術之優點為於比使用電阻性加熱之熱技術所得到之溫度，還低很多之加工溫度下，可以得到高反應速率。

不想受限於理論，咸信可以使用較低反應溫度之方法較佳，因為於較高溫度下，該反應平衡會變得不理想。當未

使用溶劑進行研磨時，該反應溫度較佳小於 250°C ，且更佳小於 150°C 。當使用溶劑時，較佳反應溫度在該研磨設備內之壓力下該溶劑之沸點以下。該壓力較佳在自100千帕(kPa)至7000千帕之範圍內，更佳自100千帕至2000千帕。

可以使用可自氣相氫催化表面氫化物形成之材料，以進一步氫化動力學。合適觸媒之實例包括該等過渡金屬、及彼等氧化物之粉末，較佳為鏷、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鐵、鎳、鈮、鉑及銅；矽及鋁之氧化物，較佳為氧化鋁及氧化矽；及 AB_2 、 AB_5 、 AB 、及 A_2B 型之合金，其中A及B為過渡金屬，例如， FeTi 及 LaNi_5 。廣泛的氫化合金之列示提供於the Sandia National Laboratory，其網址為hydpark.ca.sandia.gov/。

在該含硼鹽與金屬結合之本發明一具體實施例中，如上文提供之反應式所示，需要氫氣。在該具體實施例中，氫之壓力較佳自100 kPa(千帕)至7000 kPa，更佳自100 kPa至2000 kPa。

於該反應已實質上完成後，較佳自該金屬氧化物副產物分離該硼氫化物產物。在使用溶劑之一具體實施例中，係自該不溶性金屬氧化物產物及任何研磨介質(其亦具不溶性)分離該溶劑。然後可藉由習知方法自該溶劑分離該硼氫化物。例如，可藉由過濾或使用任何其它習知固液分離裝置(例如，離心機)，移除該富含硼氫化物之溶劑。收集該不溶性固體金屬氧化物，並乾燥。可藉由蒸發該溶劑或藉由降低溫度以晶化或沉澱該硼氫化物產物，以自該溶劑相回收高純度硼氫化物。該較佳方法係取決於所選用溶劑之溶

解度-溫度特徵。可以使用額外的溶劑洗液以改良回收率及純度。在後續步驟中，可以使該金屬氧化物還原，再變成金屬，以形成本方法之循環迴路。

於該反應過程期間，亦可以取出該液態流以移除該硼氫化物，並使該溶劑返回反應器內以降低該反應器之硼氫化物含量，並驅使該反應進一步完成。因此，為了得到更高產率，可增強具平衡制束性之反應。硼氫化物之形成亦具有高放熱性。藉由冷卻該返回反應器之溶劑流，亦提供一控制反應溫度之裝置。例如，所取出溶劑之溫度係該反應器溫度。若該溶劑流經充份冷卻，則會形成硼氫化物結晶，且可以使用如上述之習知方法移除。使該具有較低硼氫化物含量之冷溶劑返回反應器，以維持該標的條件下之反應器溫度。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備硼氫化物之方法。該方法包括以下步驟：(a)結合一含硼鹽、一金屬及其氫化物中至少一個；其中該金屬為鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鎳、矽或過渡金屬；及一可溶解該硼氫化物之溶劑；(b)將步驟(a)所形成之混合物磨碎，以形成該硼氫化物；及(c)分離含該硼氫化物之溶液。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

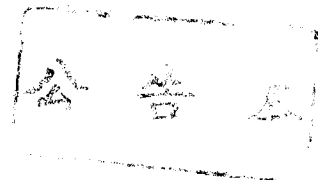
(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

94.8.10



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：094(1003)/

※ 申請日期：94.3.30

※IPC 分類：C01B 6/04

一、發明名稱：(中文/英文)

製備硼氫化物之方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF A BOROHYDRIDE COMPOUND

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)

愛德樂 馬可 S

ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美國 / U. S. A.

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文)

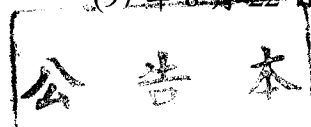
亞瑟 亞琴 秦

CHIN, ARTHUR ACHHING

國 籍：(中文/英文)

美國 / U. S. A.

97 8 22 /



十、申請專利範圍：

1. 一種製備硼氫化物之方法，該方法包括以下步驟：

(a) 結合一含硼鹽、一金屬及其氫化物中至少一個及一可溶解該硼氫化物之溶劑，以形成一混合物；其中該金屬為鈹、鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鎳、矽或過渡金屬；

(b) 將步驟(a)所形成之該混合物磨碎，以形成該硼氫化物；及

(c) 分離含該硼氫化物之溶液。

2. 如請求項 1 之方法，其中該溶劑係選自以下所組成之群組：液態氨、烷基胺、雜環系胺、烷醇胺、仲烷基二胺、乙二醇醚、鹽胺之溶劑、二甲基亞碲及其組合。

3. 如請求項 2 之方法，其中該金屬為鎂、鈣、鋁、鈦、鋳、鋅、鋁或矽。

4. 如請求項 3 之方法，其尚包含一選自該等過渡金屬及彼等氧化物之粉末；鋁及矽之氧化物；式 AB_2 、 AB_5 、 AB 或 A_2B 之合金，其中 A 及 B 為過渡金屬；及其組合之觸媒。

5. 如請求項 4 之方法，其中該硼氫化物為硼氫化鈉。

6. 一種製備硼氫化物之方法，該方法包括以下步驟：

(a) 結合一含硼鹽、一礦物油及一金屬及其氫化物中至少一個，以形成一混合物；其中該金屬為鋁、矽或過渡金屬；及

(b) 將步驟(a)所形成之該混合物磨碎，以形成該硼氫化物。

7. 如請求項 6 之方法，其中該金屬係選自由鏷、釷、鈾、鈦、鎢、鋅、鋁及矽所組成之群組。
8. 如請求項 7 之方法，其尚包含一選自該等過渡金屬及彼等氧化物之粉末；式 AB_2 、 AB_5 、 AB 或 A_2B 之合金，其中 A 及 B 為過渡金屬；及其組合之觸媒。
9. 如請求項 8 之方法，其中該硼氫化物為硼氫化鈉。
10. 一種製備硼氫化物之方法，該方法包括以下步驟：
 - (a) 結合一含硼鹽以及一矽及其氫化物中至少一個，以形成一混合物；及
 - (b) 將步驟(a)所形成之該混合物磨碎，以形成該硼氫化物。
11. 如請求項 10 之方法，其復包含將一礦物油與該含硼鹽及該矽與矽氫化物中至少一個結合以形成該混合物。
12. 如請求項 11 之方法，其中該硼氫化物為硼氫化鈉。
13. 如請求項 12 之方法，其尚包含選自過渡金屬及彼等氧化物之粉末之觸媒。