



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월07일

(11) 등록번호 10-2063030

(24) 등록일자 2019년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 1/04 (2006.01) C07D 213/89 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7030800

(22) 출원일자(국제) 2013년04월02일

심사청구일자 2018년03월29일

(85) 번역문제출일자 2014년10월31일

(65) 공개번호 10-2014-0145186

(43) 공개일자 2014년12월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/034882

(87) 국제공개번호 WO 2013/151958

국제공개일자 2013년10월10일

(30) 우선권주장

13/838,470 2013년03월15일 미국(US)

61/619,485 2012년04월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030058858 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자

아크 캐미컬스 인크

미국 뉴저지주 07401 앨런데일 보로라인 로드 90

(72) 발명자

하니 라힘

미국 조지아주 30005 알파레타 뉴포트 베이 패시지 8230

자르다스 존 조셉

미국 뉴욕주 14612 로체스터 스투트슨 스트리트 200

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

심사관 : 홍수민

(54) 발명의 명칭 피리딘 옥사이드로부터의 알칼리 금속 피리티온 및 이의 다가 금속 착물의 제조 방법

## (57) 요약

본 발명은, 일반적으로, 황화 시약 및 염기 시약을 사용하여 피리딘 N-옥사이드로부터 알칼리 금속 피리티온을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 본원 명세서에 기재된, 알칼리 금속 피리딘 N-옥사이드로부터 나트륨 피리티온의 다가 금속 착물을 제조하는 효율적인 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**두마스 리차드**

미국 코네티컷주 06512 이스트 헤이븐 브로켓 플레  
이스 2

**레이 데이비드**

미국 조지아주 30004 알파레타 웨이벌리 글렌 드라  
이브 1380

(56) 선행기술조사문헌

JP09506903 A

JP58088362 A

US03590035 A1

US03700676 A1

KR100344476 B1

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알칼리 금속 피리디온의 제조 방법으로서,

피리딘 N-옥사이드, 적어도 하나의 황화 시약(sulfuration agent) 및 적어도 하나의 염기 시약(base agent)을 용매 블렌드에 첨가하여 제1 반응 혼합물을 형성하는 단계로서, 이때 상기 용매 블렌드는 계면활성제 및 제1 유기 용매를 함유하며, 상기 황화 시약 및 상기 염기 시약은 상기 피리딘 N-옥사이드에 대해 소정의 몰 비로 첨가되는 단계;

상기 제1 반응 혼합물을 제1의 소정 온도로 가열하는 단계;

상기 제1 반응 혼합물을 제2의 소정 온도로 냉각시키는 단계;

상기 냉각된 반응 혼합물에 수성 용액을 첨가하여, 유기 층 및 수성 층을 갖는 2상 액체를 형성하는 단계;

상기 수성 층 또는 상기 2상 액체를 여과하여 필터 케이크 및 여액을 수득하는 단계;

여과하기 전에 또는 여과한 후에 상기 2상 액체로부터 상기 수성 층을 분리하는 단계;

상기 수성 층 또는 상기 여액을, 화학적 불활성 기체를 사용하여, 알칼리 금속 수산화물을 포함한 트랩(trap) 중에 산포(sparging)하여 제2 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 제2 반응 혼합물로부터 상기 알칼리 금속 피리디온을 단리하는 단계

를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 반응 혼합물을 가열하는 동안에 물이 생성되고, 가열 동안 상기 제1 반응 혼합물로부터 물이 연속으로 제거되는, 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 필터 케이크를 수성 액체로 세척하고, 세척 후에 상기 수성 액체를 수집하고; 상기 수집된 수성 액체를 상기 여액에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 황화 시약은 황 원소, 염화황 및 알칼리 금속 폴리설파이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제 및 이온성 계면활성제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용매 블렌드는 상기 계면활성제를 상기 피리딘 N-옥사이드의 0.05중량% 내지 10중량%의 양으로 함유하는, 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 분리된 수성 층의 pH 값을 6.0 내지 7.0으로 조절하는 단계,

상기 제2 반응 혼합물의 pH 값을 7.0 내지 10.0으로 조절하는 단계, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 염기 시약은 수화 황화나트륨, 황화수소나트륨, 수산화칼슘 및 알칼리 금속 수산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 제1 유기 용매는 디에틸벤젠, 디프로필벤젠, 테트라하이드로나프탈렌, 데카하이드로나프탈렌, 크실렌, 톨루엔, 알킬에테르 및 유기 아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 제1의 소정 온도는 60℃ 내지 210℃인, 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 제1의 소정 온도로의 상기 제1 반응 혼합물의 가열을 촉진시키는 단계를 추가로 포함하고, 이때 상기 가열은 마이크로파에 의해 촉진되는, 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 황화 시약은 황 원소이고, 이때 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황 원소의 상기 소정의 몰 비는 1 내지 3이거나,

상기 적어도 하나의 염기 시약은 수산화칼슘이고, 이때 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 수산화칼슘의 소정의 몰 비는 0.2 내지 1.5이거나,

상기 적어도 하나의 염기 시약은 황화나트륨이고, 이때 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황화나트륨의 소정의 몰 비는 0.2 내지 1.0이거나, 또는 이들의 조합인, 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 용매 블렌드는 상기 계면활성제를 상기 피리딘 N-옥사이드의 0.2중량% 내지 20중량%의 양으로 함유하고;

상기 적어도 하나의 염기 시약은 수산화칼슘 및 황화나트륨이고, 이때 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 수산화칼슘의 소정의 몰 비는 0.2 내지 1.5이고, 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황화나트륨의 소정의 몰 비는 0.2 내지 1.0이며;

상기 황화 시약은 황 원소이고, 이때 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황 원소의 상기 소정의 몰 비는 1 내지 3이고;

상기 제1 유기 용매는 디에틸벤젠, 디프로필벤젠, 테트라하이드로나프탈렌, 데카하이드로나프탈렌, 크실렌, 톨루엔, 알킬에테르 및 유기 아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

상기 방법은, 상기 분리된 수성 층의 pH 값을 6.0 내지 7.0으로 조절하는 단계 및 상기 제2 반응 혼합물의 pH 값을 7.0 내지 10.0으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항의 방법에 따라, 알칼리 금속을 포함하는 알칼리 금속 피리티온을 형성하고, 상기 알칼리 금속 피리티온을 다가 금속을 포함하는 다가 금속 염과 반응시켜 다가 금속 피리티온을 형성함을 포함하는, 다가 금속 피리티온의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 다가 금속 염 중의 상기 다가 금속에 대한 카운터 이온은 클로라이드, 설페이트, 니트레이트 및 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나,

상기 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나,

상기 다가 금속은 Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Zr 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는 이들의 임의의 조합인, 방법.

#### 청구항 16

제9항에 있어서, 상기 알킬에테르가 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르인, 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르가 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르를 포함하는, 방법.

#### 청구항 18

제13항에 있어서, 상기 알킬에테르가 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르인, 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르가 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르를 포함하는, 방법.

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

#### [0001] 관련출원

[0002] 본 출원은 발명의 명칭 "피리딘 옥사이드로부터의 알칼리 금속 피리티온 및 이의 다가 금속 착물의 신규한 제조 방법(A NOVEL PROCESS FOR PREPARING A ALKALI METAL PYRITHIONE AND ITS POLYVALENT METAL COMPLEXES FROM PYRIDINE OXIDE)"으로 2012년 4월 3일자로 출원된 미국 가특허원 제61/619,485호에 대해 35 U.S.C. § 119(a) 하에 우선권을 주장한다. 미국 가특허원 제61/619,485호의 개시 내용은 그 전문이 본원 명세서에 인용되어 포함된다.

#### [0003] 기술분야

[0004] 본 발명은, 일반적으로, 황화 시약(sulfuration agent) 및 염기 시약(base agent)을 사용하여 피리딘 N-옥사이드로부터 알칼리 금속 피리티온을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본원 명세서에 기재된 알칼리 피리티온으로부터 피리티온의 다가 금속 착물을 제조하는 효율적인 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

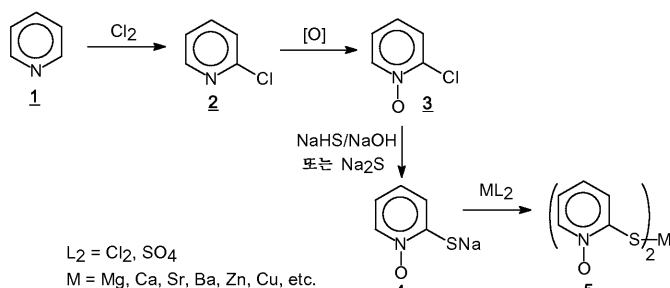
[0005] 피리티온(2-머캅토피리딘-1-옥사이드, 2-피리딘티올-1-옥사이드 및 2-피리딘티온으로도 공지됨) 및 피리티온의 1가 금속 염(Li, Na 및 K) 및 다가 금속 염(Mg, Ca, Zn 및 Cu)은 익히 공지된 항균제이며, 비듬방지 샴푸, 오염 방지 도료, 금속 가공 유제, 양어 그물, 건축용 도료, 및 기타 산업용, 가정용 및 건축용 제품에서 살진균제,

살균제 및 방부제/방미제로서 널리 사용된다.

[0006] 나트륨 피리티온은, 살생물제로서 널리 사용되는, 피리티온의 다가 염, 특히, 아연 피리티온 및 구리 피리티온을 제조하기 위한 중요한 중간체이다. 증가하는 시장 수요를 만족시키기 위해 나트륨 피리티온을 더 효율적이고 경제적으로 제조하는 것이 도전 과제가 되어 왔다.

[0007] 반응식 1은 나트륨 피리티온의 통상적인 제조 방법을 나타내며, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다: 1) 피리딘(1)을 염소화시켜 2-클로로피리딘(2)으로 되도록 하는 단계; 2) 2를 산화시켜 2-클로로피리딘 N-옥사이드(3)로 되도록 하는 단계; 3) 3을 황화수소나트륨 또는 황화나트륨으로 머캅토화(mercaptization)시켜 나트륨 피리티온(4)으로 되도록 하는 단계; 및 4) 4를 2가 금속 염( $ML_2$ , 여기서,  $L_2 = Cl_2, SO_4$ ;  $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$  및  $Cu$ )으로 착화시켜 피리티온의 금속 염(5)을 생성하는 단계.

[0008] 반응식 1



[0009]

[0010] 반응식 1에서, 2-클로로피리딘 N-옥사이드(3)의 머캅토화는 황화나트륨, 또는 황화수소나트륨/수산화나트륨으로 달성할 수 있다(참조: DE 제2717325호, 미국 특허 제4,080,329호). 황화나트륨 또는 수산화나트륨을 사용하는 3의 머캅토화는 청정 반응(clean reaction)이어서 피리티온 나트륨 염(4)을 거의 정량적인 수율로 생성한다. 또한, 수득된 4의, 염화물 및 황산염 다가 금속 염과의 금속 착화는, 고순도의 상응하는 금속 피리티온(5)을 높은 수율로 생성한다(참조: 미국 특허 제4396766호 및 제3,159,640호).

[0011] 그러나, 반응식 1에 나타난 공정은 피리딘(1)의 복잡한 염소화 및 2-클로로피리딘(2)의 불완전한 산화를 포함하므로 생성물이 비교적 낮은 수율로 생성된다. 미반응된 2-클로로피리딘(2)을 회수할 수는 있지만, 상기 회수 공정은 미반응된 피리딘 및 기타 염소화된 피리딘, 또는 2-클로로피리딘 N-옥사이드 및 촉매를 함유하는 반응 혼합물로부터 2-클로로피리딘을 분리하는 고비용의 단계를 요구한다. 따라서, 반응식 1의 염소화 및 산화 단계를 개선시키는 데에 많은 노력이 집중되어 왔다.

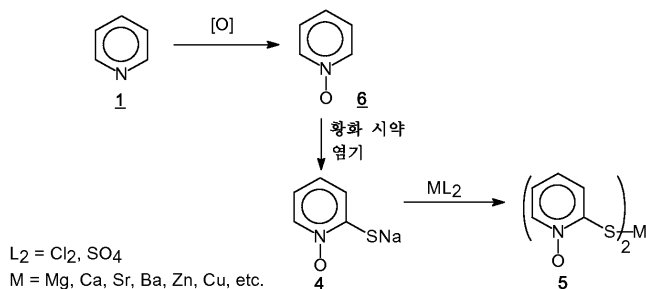
[0012] 2-클로로피리딘(2)은 피리딘(1)의 열적 염소화 및 광화학적 염소화에 의해 제조되어 왔다[참조: DE 제2208007호; 미국 특허 제3,297,556호; 미국 특허 제5,536,376호; 일본 공개 특허 공보 JP 제01 308,255호, 1989; J. Chinese medicine industry, 21(7), 317, 1990; 및 Guangzhou Huaxue (2003), 28(1), 23-25, 58]. 열적 염소화 공정과 광화학적 염소화 공정은 둘 다 복잡하며, 일반적으로는 미반응된 피리딘(1), 목적하는 2-클로로피리딘(2), 및 2,6-디클로로피리딘, 3-, 4-, 5-클로로피리딘 및 타르의 혼합물을 함유하는 생성물 혼합물을 초래한다. 상기 반응 혼합물로부터의 2-클로로피리딘의 순차적인 정제는 비용이 많이 들고 시간이 오래 걸리는 공정이다. 2-클로로피리딘(2)이 2-클로로피리딘 N-옥사이드(3)로 산화하는 것은, 염소의 전자-구인 특성으로 인해, 피리딘(1)이 2로 염소화하는 것보다 더 어렵다. 과산화산에 의한 2의 산화를 포함하는 종래의 시도들은 생성물을 중간 정도의 수율로 수득하였지만, 미반응된 출발 물질들의 복잡한 재순환이 필요하였다(참조: 미국 특허 제2,951,844호). 후에 이러한 산화는, 촉매의 존재하에 동일 반응계에서 과산화수소와 아세트산으로부터 발생된 과아세트산을 사용하여 개선되어, 2-클로로피리딘 N-옥사이드(3)를 40 내지 68% 범위의 수율로 수득하였다. 이러한 목적에 사용된 촉매로는, 말레산, 말레산 무수물 또는 프탈산 무수물(참조: 미국 특허 제4,504,667호), 황산 및 황산수소나트륨(참조: 미국 특허 제4,585,871호), 텅스텐산(참조: 미국 특허 제3,047,579호), 또는 설폰산 및 카복실산 잔기들을 갖는 이중 중합체(참조: 미국 특허 제5869678호)가 포함된다. 미국 특허 제3,203,957호에는 70% 과산화수소, 촉매로서의 말레산 무수물 1당량, 및 용매로서의 메틸렌 클로라이드를 사용함으로써, 2의 산화를 개선시키는 공정이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 공정은 3의 수율을 개선시키지 못한다.

[0013] 상기 선행 기술의 산화 방법들은, 다량의 미반응된 출발 물질(2)의 회수 및 상당량의 아세트산 및 촉매의 폐기 또는 회수를 포함하는 복잡하고 비용이 많이 드는 분리 공정들을 요구한다. 또한, 2-클로로피리딘 N-옥사이드

(3) 생성물을 갖는, 수성 상에 남아있는 산의 다량의 염은 반응식 1의 후속 반응 단계들에 대해 문제를 야기한다.

[0014] 다가 금속 피리티온을 제조하기 위한 또 다른 접근이 반응식 2에 나타나며, 이는 피리딘으로부터 출발하는 3개의 단계들을 포함하고 염소화 단계를 포함하지 않는다. 반응식 2는, 피리딘(1)을 산화시켜 피리딘 N-옥사이드(6)로 되도록 하는 단계, 6을 염기 시약의 존재하에 황화 시약으로 황화시키는 단계, 이어서 나트륨 피리티온(4)을 상응하는 다가 금속 염과 금속 착화시켜, 상응하는 금속 피리티온(5)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0015] 반응식 2



[0016]

[0017] 반응식 2는 복잡한 염소화 단계들을 포함하지 않으며, 이는 반응식 1에 나타난 2-클로로피리딘의 산화보다 더 쉬운 피리딘의 산화를 포함한다. 피리딘의 산화는, 반응식 2에 나타난 바와 같이, 반응식 1에서 2-클로로피리딘의 산화에 사용된 것과 유사한 조건하에서 피리딘 N-옥사이드(6)를 거의 정량적인 수율로 수득한다. 따라서, 피리딘의 회수가 필요하지 않다.

[0018] 상기 선행 기술의 공정들이 서로 차이를 나타내는 하나의 측면은, 피리딘 N-옥사이드(6)의 활성 탄소 음이온을 발생시키는 데 사용되는 염기들의 타입이며, 상기 활성 탄소 음이온은 이후에 황화 시약과 반응하여 나트륨 피리티온(4)을 형성한다. 미국 특허 제3,590,035호 및 제3,700,676호에는 피리딘 N-옥사이드의 탄소 음이온을 발생시키기 위한 수소화나트륨, 부틸리튬 및 칼륨 3급-부톡사이드의 사용이 기재되어 있다. 수득된 탄소 음이온을 황 원소 또는 염화황으로 처리하여 각각 나트륨 피리티온 또는 리튬 피리티온을 생성하였다. 이러한 방법들에 사용된 염기는 비용 효율적이지 못하며, 생성물 수율은 약 40%이다. JP 제58088362호, 제59112968호 및 제58152867호에는 탄소 음이온을 발생시키기 위해 더욱 약염기인 수산화나트륨을 사용하는 것이 기재되어 있다. JP 제58088362호, 제59112968호 및 제58152867호에 기재된 방법들에 따르면, 피리딘 N-옥사이드(6)를 먼저 NaOH로 처리하여 6의 탄소 음이온을 발생시킨 다음, DMF 및 톨루엔과 같은 유기 용매의 존재하에 원소 S 또는 SCl과 반응시켜, 피리딘 N-옥사이드를 기준으로 하여 약 10% 수율을 갖는 나트륨 피리티온을 형성하였다.

[0019] 정 등(Zheng et.al.)[참조: Huaxue Shijie, 34(9), 437-40, 1993] 이전까지는, 피리딘 N-옥사이드의 직접 황화로 부터 제조된 피리티온 다가 염의 품질에 대한 데이터가 입수 가능하지 않았다. 정(Zheng)은 반응식 2를 변형시켜 DMSO/톨루엔 중에서 6을 황 원소 및 수산화나트륨과 반응시켜 나트륨 피리티온을 발생시켰다. 이어서, 수득된 나트륨 피리티온을 갈색을 갖는 아연 피리티온으로 약 20% 수율로 전환시켰다. 아연 피리티온의 낮은 수율 및 갈색은 상업화 적용에서 허용되지 못한다.

[0020] 더욱 최근에는, 유기 용매 중에서 칼륨 3급-부톡사이드를 사용하여 피리딘 N-옥사이드(6)의 탄소 음이온을 발생시키고(참조: KR 출원 제10-2000-0062795호) 수득된 탄소 음이온을 30배의 황 원소로 처리하여 칼륨 피리티온을 65 내지 73% 수율로 생성하였다. 그러나, 칼륨 피리티온을 분리하지 않았으며 이의 품질이 보고되어 있지 않다. 상기 공정에서 사용된 과량의 황은 고가일 뿐만 아니라 생성물의 분리를 어렵게 만든다. 더욱 중요하게는, 이러한 공정으로부터 제조된 다가 금속 피리티온의 데이터가 존재하지 않으며, 따라서 다가 금속 피리티온의 품질, 색 및 순도가 공지되어 있지 않다.

[0021] 미국 특허 제3,773,770호에는, 2-피콜린산 N-옥사이드 또는 이의 염을 탈카복실화시켜 6의 탄소 음이온을 발생시킨 다음 6을 황 원소로 처리함을 포함하는, 나트륨 피리티온의 제조 방법이 기재되어 있다. 이러한 공정으로부터 생성된 나트륨 피리티온은 약 40%의 낮은 수율 및 허용 불가능한 품질을 갖는 다가 금속 피리티온으로 전환된다.

[0022] 선행 기술의 방법들을 사용하여 생성된 나트륨 피리티온 및 다가 피리티온은 비용 효율적이지 못하고, 상업적 적용을 위한 색 및 순도 사양들을 만족시키지 못한다. 예를 들면, 아연 피리티온은 종종 비듬방지 샴푸 제형을



위한 사양을 만족시키기 위해 적어도 98% 순도 및 백색 또는 회백색(off-white)을 요구하며, 구리 피리티온은 오염방지 도료의 겔화를 유발하지 않는 순도를 요구한다.

- [0023] 따라서, 상기 언급된 제품 품질 문제들 및 상기 공정들과 관련된 높은 비용을 극복하는 것이 요구된다. 특히, 높은 품질의 다가 금속 피리티온, 특히, 백색 또는 회백색을 갖는 아연 피리티온을 생성하는, 피리딘 N-옥사이드로부터 나트륨 피리티온을 높은 수율로 제조하기 위한 더 우수한 방법을 제공하는 것이 요구된다.

## 발명의 내용

- [0024] **발명의 개요**

- [0025] 따라서, 본 발명은, 피리딘 N-옥사이드로부터 나트륨 피리티온을 높은 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 피리딘 N-옥사이드를 적어도 하나의 황화 시약 및 적어도 하나의 염기 시약과 반응시킴을 포함하는, 알칼리 금속 피리티온의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 반응은 용매 블렌드 중에서 수행된다. 상기 용매 블렌드는 계면활성제와 혼합된 유기 용매이다. 먼저, 알칼리 금속 피리티온, 황화 시약(들) 및 염기 시약(들)을 용매 블렌드에 첨가하여 제1 반응 혼합물을 형성하며, 여기서, 상기 황화 시약(들) 및 염기 시약(들)은 피리딘 N-옥사이드에 대해 소정의 몰 비로 첨가한다. 이어서, 상기 제1 반응 혼합물을 제1의 소정 온도로 가열하고, 여기서, 상기 가열 동안에 발생된 임의의 물은 제거한다. 가열 후에, 상기 반응 혼합물을 제2의 소정 온도로 냉각시킨다. 냉각되면, 상기 냉각된 반응 혼합물에 수성 용액을 첨가하여, 유기 층과 수성 층을 갖는 2상 액체를 형성한다. 이어서, 여과하기 전에 또는 여과한 후에 상기 2상 액체로부터 상기 수성 층을 분리한다. 상기 2상 액체 또는 상기 수성 층을 여과하여 필터 케이크 및 여액을 수득한다. 여과 후에 상기 수성 층을, 화학적 불활성 기체를 사용하여, 알칼리 금속 수산화물을 함유한 트랩(trap) 중에 산포(sparging)하여, 제2 반응 혼합물을 형성한다. 마지막으로, 상기 제2 반응 혼합물로부터 알칼리 금속 피리티온을 단리한다.

- [0026] 본 발명의 또 다른 양태에서는, 상기 필터 케이크를 수성 액체로 세척하고, 세척 후에 상기 수성 액체를 수집하여 산포 전에 상기 여액에 첨가한다.

- [0027] 본 발명의 하나의 측면에서, 상기 알칼리 금속 피리티온의 공정 수율은 약 80% 내지 95%이다.

- [0028] 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제 또는 이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물들로부터 선택된다. 상기 용매 블렌드를 형성하기 위해 상기 제1 유기 용매에 첨가되는 계면활성제의 양은 상기 피리딘 N-옥사이드의 중량을 기준으로 하여 약 0.05중량% 내지 약 10중량%이다.

- [0029] 본 발명의 추가의 양태에서, 상기 황화 시약은 황 원소, 염화황 및 알칼리 금속 폴리설파이드로부터 선택된다. 상기 황화 시약이 황 원소인 경우, 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황 원소의 소정의 몰 비는 약 1 내지 약 3일 수 있다.

- [0030] 또한, 본 발명의 각종 다른 양태들이 본 발명의 범위 내에서 사용될 수 있다. 몇몇 추가의 양태는, 개별적으로, 상기 분리된 수성 층의 pH 값을 약 6.0 내지 7.0로 조절하는 추가의 단계를 포함하고/하거나; 상기 제2 반응 혼합물의 pH 값을 약 7.0 내지 10.0으로 조절하는 단계를 추가로 포함하고/하거나; 상기 염기 시약은 수화 황화나트륨, 황화수소나트륨, 수산화칼슘 및 알칼리 금속 수산화물로부터 선택된다는 것을 포함하고/하거나; 상기 제1 유기 용매는 디에틸벤젠, 디프로필벤젠, 테트라하이드로나프탈렌, 데카하이드로나프탈렌, 크실렌, 톨루엔 및 알킬 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메틸 또는 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르와 같은 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르 또는 유기 아민으로부터 선택된다는 것을 포함하고/하거나; 상기 제1의 소정 온도는 약 60℃ 내지 약 210℃임을 포함한다.

- [0031] 본 발명의 추가의 양태에서, 상기 가열은, 마이크로파를 사용함으로써 상기 제1의 소정 온도까지 촉진시킬 수 있다.

- [0032] 본 발명의 추가의 양태들에서, 상기 염기 시약은 알칼리 금속 수산화물일 수 있으며, 여기서, 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 알칼리 금속 수산화물의 소정의 몰 비는 약 0.2 내지 약 3.5일 수 있다. 추가의 양태에서, 상기 염기 시약은 수산화칼슘이고, 여기서, 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 수산화칼슘의 소정의 몰 비는 약 0.2 내지 약 1.5일 수 있다.

- [0033] 본 발명의 추가의 양태들에서, 상기 염기 시약은 황화나트륨과 수산화칼슘의 혼합물일 수 있다. 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한 상기 황화나트륨의 소정의 몰 비는 약 0.4 내지 약 2.0이고, 상기 피리딘 N-옥사이드에 대한



상기 수산화칼슘의 소정의 물 비는 약 0.2 내지 약 1.5이다.

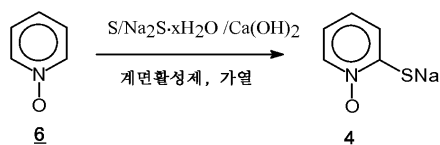
[0034] 본 발명의 또 다른 측면은, 위에 기술된 알칼리 금속 피리티온을 형성한 후에 상기 알칼리 금속 피리티온을 다가가 금속 염과 반응시켜 다가가 금속 피리티온을 형성하는, 다가가 금속 피리티온의 제조 방법이다. 상기 다가가 금속 염 중의 다가가 금속에 대한 카운터 이온(counter ion)은 클로라이드, 설페이트, 니트레이트 또는 옥사이드일 수 있다. 상기 다가가 금속은 Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Zr 또는 Zn으로부터 선택된 금속 이온이다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 피리티온의 최종 다가가 금속 염은 백색 또는 회백색의 아연 피리티온을 갖는 피리티온의 고순도 다가가 금속 염이다.

[0035] 본 발명의 상기 및 기타 양태들, 양태들의 이점 및 특징들을 아래의 기재 내용과 결부시켜 더욱 상세히 설명하겠다.

### [0036] 발명의 상세한 설명

[0037] 본 발명은, 피리딘 N-옥사이드로부터 피리티온의 다가가 금속 염을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 피리티온 금속 염은 약 80%의 수율로 그리고 상업적 적용에 허용되는 순도로 형성된다. 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 적합한 계면활성제 또는 분산제 및 유기 용매의 존재하에 승온에서 피리딘 N-옥사이드(6)를 황화 시약 및 염기 시약과 특정 물 비 또는 중량 비로 반응시키면 적어도 80%의 수율을 갖는 알칼리 금속 피리티온(4)이 형성되는 것으로 밝혀졌다(반응식 3). 일반적으로, 상기 수율은 80% 내지 95% 범위 내일 것이다.

### [0038] 반응식 3



[0039] 본 발명의 양태는 알칼리 금속 피리티온의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 피리딘 N-옥사이드, 황화 시약(들) 및 염기 시약(들)을 소정의 온도에서 유기 용매 중에서 반응시킴을 포함한다. 상기 반응물들인 N-옥사이드, 황화 시약(들) 및 염기 시약(들)은 상기 유기 용매 중에서 소정의 물 비로 존재한다. 상기 반응이 완결되면, 상기 생성물 혼합물을 냉각시키고 물과 혼합하여, 수성 층 및 유기 층을 갖는 2상 액체를 형성한다. 상기 수성 층을 상기 유기 층으로부터 분리한다. 상기 분리된 수성 층을 여과하고, 상기 필터 케이크를 임의로 과량의 물로 세척한다. 상기 여과된 수성 층의 여액 중에서 유기 층으로부터 수성 층을 분리하고, 상기 분리된 여액을 중화기로 옮겨 상기 수성 층의 pH를 목적하는 값으로 조절한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 pH 값은 약 6.0 내지 7.0로 조절한다. 상기 중화된 수성 용액을, 화학적 불활성 기체를 사용하여, 알칼리 금속 수산화물 트랩 중에 산포한다. 상기 알칼리 금속 수산화물 트랩으로부터 수득된 용액의 pH를, 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 염기성 상태로 조절한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 트랩으로부터의 알칼리 금속 수산화물 용액의 pH 값은 약 7.0 내지 10.0으로 조절한다. 수득된 생성물 용액을 여과하여 수성 알칼리 금속 피리티온을 단리한다.

[0041] 본 발명에 따른 공정에 사용될 수 있는 예시적인 황화 시약에는 황 원소, 염화황, 알칼리 금속 폴리설파이드 등이 포함된다. 본 발명의 하나의 양태에서, 황 원소 및 황화나트륨의 배합물이 황화 시약으로서 사용될 수 있다. 황화나트륨은 또한 염기 시약으로서 사용될 수 있다는 것에 주목한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 황 원소 및 폴리설파이드의 배합물이 황화 시약으로서 사용될 수 있고, 여기서, 폴리설파이드는 동일 반응계에서 황 원소와 황화나트륨 또는 수산화나트륨 사이의 반응으로부터 생성될 수 있다.

[0042] 본 발명의 하나의 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황 원소의 물 비는 약 1.0 내지 약 3이고, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황화나트륨의 물 비는 약 0.3 내지 약 1.0이며, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 수산화칼슘의 물 비는 약 0.2 내지 약 1.5이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황 원소의 물 비는 약 0.5 내지 2.0이고, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황화나트륨의 물 비는 약 0.2 내지 약 1.5이며, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 수산화칼슘의 물 비는 약 0.2 내지 약 1.5이다. 본 발명의 하나의 예에서, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황 원소의 물 비는 약 0.2 내지 1.5이다. 일반적으로, 약 60 내지 63%의 수화 황화나트륨이 본 발명의 양태에 따른 공정에서 사용된다.

[0043] 또한, 놀랍게도, 유기 용매 중에서 피리딘 N-옥사이드(6)를 승온에서 알칼리 금속 수산화물, 황 원소, 수산화칼슘 및 계면활성제와 특정 물 비 또는 중량 비로 반응시키면 알칼리 금속 피리티온(4)이 형성되는 것으로 밝혀졌

다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 알칼리 금속 수산화물로서 수산화나트륨을 사용하면 약 70% 수율을 갖는 나트륨 피리디온의 형성이 초래된다. 본 발명의 하나의 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 알칼리 금속 수산화물의 몰 비는 약 1.5 내지 약 3.5이고, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황 원소의 몰 비는 약 1.5 내지 약 4이며, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 수산화칼슘 또는 산화칼슘의 몰 비는 약 0.5 내지 약 1.5이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 알칼리 금속 수산화물의 몰 비는 약 1.0 내지 약 2.5이고, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 황 원소의 몰 비는 약 1.5 내지 약 3.5이며, 피리딘 N-옥사이드(6)에 대한 수산화칼슘 또는 산화칼슘의 몰 비는 약 0.7 내지 약 1.0이다.

[0044] 본 발명의 양태에 따른 공정에 사용될 수 있는 예시적인 알칼리 금속 수산화물에는 수산화나트륨, 수산화리튬 및 수산화칼륨, 또는 동일 반응계에서 생성된 알칼리 금속 수산화물이 포함된다. 본 발명에서 수산화나트륨 및 황화나트륨은 수산화리튬, 황화리튬, 수산화칼륨 및 황화칼륨과 같은 다른 알칼리 금속 수산화물 및 황화물일 수 있다. 그러나, 수산화리튬, 황화리튬, 수산화칼륨, 또는 황화칼륨이 사용되는 경우에는, 각각 리튬 피리디온 또는 칼륨 피리디온이 생성될 것이다. 본 발명의 하나의 양태에서, 수산화나트륨, 황화나트륨 및 수화 황화나트륨은 분말화된 형태로 사용된다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 수산화나트륨, 황화나트륨 및 수화 황화나트륨은 수성 용액으로서 사용된다.

[0045] 수산화칼슘은, 피리딘 N-옥사이드를 탈양성자화시켜 피리딘 N-옥사이드의 2-탄소 음이온을 형성하기 위해 황화나트륨과 함께 보조-염기(co-base)로서 사용된다. 본 발명의 하나의 양태에서, 수산화칼슘 대신에 산화칼슘을 사용할 수 있다. 수산화칼슘은 반응 혼합물 중에 존재하는 물과 산화칼슘의 반응으로부터 동일 반응계에서 생성된다.

[0046] 본 발명의 하나의 측면에서, 계면활성제 또는 분산제는, 혼합을 개선시키기 위해, 그리고 반응물, 반응 중간체 및 생성물이 반응기 표면에 들러붙는 것을 방지하고 이에 의해 나트륨 피리디온(4)의 수율을 개선시키기 위해 사용된다. 본 발명에서 사용될 수 있는 예시적인 계면활성제 또는 분산제에는 비이온성 및 이온성 계면활성제, 예를 들면, DowFax<sup>®</sup> 2A1, DowFax<sup>®</sup> 4390, DowFax<sup>®</sup> 8390, C6L, C10L, BYKP-104, BYK P-105, Ideal CO-210, Plutonic 31R1, Plutonic 31R1, Witconol<sup>®</sup> NP-40, 알카나트(alkanat), EMPICOL<sup>®</sup> LX 시리즈, SURFONIC<sup>®</sup> POA 시리즈 등이 포함된다.

[0047] 본 발명의 양태에 따른 공정에서 사용될 수 있는 계면활성제 또는 분산제의 양은 계면활성제 또는 분산제의 투입, 및 상기 반응 혼합물 중의 피리딘 N-옥사이드(6)의 농도에 의존한다. 일반적으로, 상기 반응 혼합물의 혼합을 개선시키기 위해, 피리딘 N-옥사이드의 중량을 기준으로 하여 약 0.05% 내지 약 10중량%의 계면활성제가 사용된다. 일반적으로, 상기 계면활성제는 피리딘 N-옥사이드의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 2.0%의 양으로 첨가될 것이다.

[0048] 본 발명에서 사용되는 피리딘 N-옥사이드, 황화나트륨, 계면활성제 또는 분산제는 자유수 또는 수화수를 함유한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6) 중의 함수량은 약 1% 내지 50%이고, 수화 황화나트륨 중의 함수량은 약 30 내지 약 70%이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 피리딘 N-옥사이드(6) 중의 함수량은 약 2% 내지 약 10%이고, 수화 황화나트륨 중의 함수량은 약 40% 내지 약 45%이다. 시판되는 계면활성제 또는 분산제 중의 함수량은 약 0% 내지 약 70%이다. 본 발명의 몇몇 측면들에서, 피리딘 N-옥사이드(6), 계면활성제 또는 분산제, 황화나트륨 및 기타 반응물들 중에 존재하는, 그리고 상기 반응들로부터 발생하는 모든 물은, 반응 동안에 딘-스타크 트랩 장치(Dean-Stark trap device)를 사용하여 제거하여 상기 반응들이 완결되도록 한다.

[0049] 본 발명의 양태에 따른 공정에서 사용하기에 적합한 용매(들) 또는 용매들의 혼합물은 적어도 75°C의 비점을 갖는다. 본 발명에서 사용될 수 있는 예시적인 용매에는 알킬벤젠, 예를 들면, 디에틸벤젠(DEB), 디프로필벤젠(DIB), 데카하이드로나프탈렌, 톨루엔 및 크실렌이 포함된다. 보조-용매(co-solvent)는 글리콜 알킬 에테르, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디메틸설폭사이드(DMSO), 아민 등으로부터 선택될 수 있다. 이들 용매들은 또한, 제어된 조건하에 반응에서 반응물을 위한 희석제로서 사용될 수 있다. 상기 반응에 사용되는 용매의 양은 피리딘 N-옥사이드의 중량의 5배 내지 20배, 통상적으로는 7배 내지 12배의 범위이다.

[0050] 본 발명의 양태에 따르면, 상기 반응은 일반적으로는 용매 또는 희석제의 비점에 따라 60°C 내지 210°C에서, 180°C 내지 200°C에서, 또는 190°C 내지 200°C에서 수행된다. 반응 시간은 통상적으로는 반응 온도 및 반응물들의 농도에 의존한다. 예를 들면, 상기 반응은 일반적으로는 약 190°C에서 약 1시간 내지 약 7시간 및 약 200°C에서 약 3시간 내지 약 4시간 소요되어, 피리딘 N-옥사이드(6)의 약 95% 전환을 달성한다.

- [0051] 본 발명의 몇몇 양태들에서, 유기 용매 중에 피리딘 N-옥사이드(6), 황화나트륨 또는 수산화나트륨, 황 원소, 수산화칼슘 및 계면활성제를 포함하는 반응 혼합물로부터 나트륨 피리티온(4)을 생성하기 위해 마이크로파를 사용하여 가열을 촉진시킬 수 있다. 마이크로파 가열을 사용했을 때 반응들로부터의 나트륨 피리티온(4)의 수율은 통상의 가열을 사용했을 때와 매우 유사하지만, 마이크로파의 사용은 가열을 촉진시켜 나트륨 피리티온(4)의 생성 효율을 상당히 개선시킨다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 양태는 다가 금속 피리티온의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 소정의 온도에서 유기 용매 중에서 피리딘 N-옥사이드, 황화 시약(들) 및 염기 시약을 반응시킴을 포함한다. 상기 반응물들인 N-옥사이드, 황화 시약(들) 및 염기 시약(들)은 상기 유기 용매 중에서 소정의 물 비로 존재한다. 상기 반응이 완결되면, 상기 생성물 혼합물을 냉각시키고 물과 혼합하여, 수성 층 및 유기 층을 갖는 2상 액체를 형성한다. 상기 수성 층을 상기 유기 층으로부터 분리한 다음, 상기 수성 층을 여과한다. 상기 여과에 의해 필터 케이크 및 여액이 수득된다. 수득된 필터 케이크를 과량의 수성 용액, 일반적으로는 물로 세척한다. 또는, 여과 후의 여액 중에서 유기 층으로부터 수성 층을 분리한다. 어떠한 경우라도, 상기 분리된 수성 층을 중화기로 옮겨 상기 수성 층의 pH를 목적하는 값으로 조절한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 pH 값은 약 6.0 내지 7.0로 조절한다. 상기 중화된 수성 용액을, 화학적 불활성 기체를 사용하여, 알칼리 금속 수산화물 트랩 중에 산포한다. 상기 알칼리 금속 수산화물 트랩으로부터 수득된 용액의 pH를, 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 염기성 상태로 조절한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 알칼리 금속 수산화물 용액의 pH 값은 약 7 내지 10으로 조절한다. 수득된 용액을 여과하여 수성 알칼리 금속 피리티온을 단리한다. 후속 단계에서, 폴리설파이드 잔류물을 상기 수성 알칼리 금속 피리티온 용액으로부터 제거한 다음, 다가 금속 염과 반응시켜 다가 금속 피리티온을 형성한다.
- [0053] 상기 방법은, 위에 기술된 알칼리 금속 피리티온을 형성한 후에 상기 알칼리 금속 피리티온을 다가 금속 염과 반응시켜 다가 금속 피리티온을 형성하는, 다가 금속 피리티온의 제조 방법이다. 적합한 다가 금속 염에는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Zr 또는 Zn으로부터 선택된 금속 이온을 갖는 염이 포함되지만 이에 한정되지 않고, 상기 다가 금속 염 중의 다가 금속에 대한 카운터 이온은 클로라이드, 설페이트, 니트레이트 또는 옥사이드일 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 피리티온의 최종 다가 금속 염은 백색 또는 회백색의 아연 피리티온을 갖는 피리티온의 고순도 다가 금속 염이다.
- [0054] 본 발명의 하기 실시예는 본 발명의 범위를 추가로 설명하고 예시하기 위한 것이지만, 결코 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 따라서 본 발명의 범위 내에서 다수의 변형들이 가능하기 때문에, 이들 실시예는 단지 예시 목적으로 제공되며 본 발명을 한정하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0055] 하기 실시예에서, HPLC 및 GC는 피리딘, 피리딘 N-옥사이드, 나트륨 피리딘을 분석하기 위해 사용하였다. 아연 및 구리 피리딘은 표준 공지 방법들을 사용하여 분석하였으며, 아연 피리티온 색은 Gretag Macbeth Color-Eye® 3100을 사용하여 측정하였다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 실시예 1
- [0057] 1ℓ 반응기를 질소로 피징하고, 하기 성분들을 열거된 순서로 교반하에 충전시켰다: 1,3-디이소프로필벤젠(DIB) 300ml, DowFax\*2A1 계면활성제 3.6g, 95% 피리딘 N-옥사이드 24.2g(0.242miles), 황 원소 11.0g(0.343miles), 분쇄된 60 내지 63% Na<sub>2</sub>S 22.2g 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 17.6g(0.242miles). 상기 반응 혼합물을 3.5시간 동안 200℃로 가열하고 교반하였다. H<sub>2</sub>O 약 14ml 및 DIB 27ml를 딥-스타크 트랩으로부터 수집하였다.
- [0058] 상기 반응 혼합물을 70℃로 냉각시키고 물 200ml를 첨가하였다. 상기 혼합물을 여과하고, 상기 여과된 습윤 케이크를 물 3×45ml로 세척하였다. 상기 수성 층을 분리하고, 중화기로 옮겨 37% HCl 23.5g을 사용하여 pH 6.0 내지 6.3으로 조절하고, 1시간 동안 질소를 사용하여, 40% NaOH 트랩 중에 산포하였다. 이어서, 상기 반응 용액의 pH를 50% NaOH를 사용하여 ~8.0으로 조절하였다. 수득된 혼합물을 여과하여 수성 나트륨 피리티온 용액 353.3g을 수득하였다. HPLC 분석은, 상기 용액이 8.07% 나트륨 피리티온을 함유하였음을 나타냈다. 수율은 79.7%였고, 피리딘 N-옥사이드 전환율은 93.7%였다.
- [0059] 실시예 2
- [0060] 실시예 1에 기술된 것과 동일한 설정으로, 1,3-이소프로필벤젠 300ml 및 55.39% 피리딘 N-옥사이드 용액

36.65g(100% 피리딘 N-옥사이드 20.30g)의 혼합물을 170℃에서 1.5시간 동안 교반하였다. H<sub>2</sub>O 16ml 및 DIB 6ml를 상기 트랩으로부터 회수하였다. 상기 반응기를 85℃로 냉각시키고, DowFax\*2A1 3.13g, Ca(OH)<sub>2</sub> 15.60g, 분쇄된 60% Na<sub>2</sub>S 20.53g 및 황 10.23g을 상기 순서로 첨가하였다.

[0061] 상기 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하여 202℃로 가열하였다. 물 16ml가 상기 트랩 중에서 발견되었다. 상기 반응기를 90℃로 냉각시키고 물 170ml를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 25℃에서 여과하고, 상기 고체를 물 ~250ml로 세척하였다. 상기 수성 층을 분리하여 1ℓ 3구 플라스크로 옮기고, 교반하여 37% HCl에 의해 pH 6.0으로 조절하고, 1시간 동안 질소로 산포한 다음, 50% NaOH에 의해 ~8.0로 조절하였다. 수득된 혼합물을 여과하여 나트륨 피리티온 용액 489g을 수득하였다. HPLC 분석은, 나트륨 피리티온의 수율이 73.6%였고, 피리딘 N-옥사이드 전환율이 93.6%였음을 나타냈다.

[0062] 실시예 3

[0063] 상기 실험은 실시예 1에 기술된 방식으로 수행되었지만, 190℃에서 6.5시간 동안 실행되었다. 83.8% 수율이 수득되었고, 피리딘 N-옥사이드 전환율은 94.1%였다.

[0064] 실시예 4

[0065] 상기 실험은 실시예 1에 기술된 방식으로 수행되었지만, 디에틸벤젠 중에서 피리딘 N-옥사이드, 황 원소, 수산화나트륨 및 산화칼슘을 1.0:3.5:2.5:1.0의 몰 비로 사용하여 183℃에서 4시간 동안 실행되었다. 나트륨 피리티온이 68% 수율로 수득되었고, 피리딘 N-옥사이드 전환율은 88%였다.

[0066] 실시예 5

[0067] 상기 실험은 실시예 1에 기술된 방식으로 수행되었지만, 마이크로파를 사용하여 상기 반응 혼합물을 200℃에서 1.5시간 동안 가열하였다. 상기 반응은 나트륨 피리티온을 74.1% 수율로 제공하였고, 전환율은 90.9%였다.

[0068] 실시예 6

[0069] 상기 실험은 실시예 5에 기술된 방식으로 수행되었지만, 테플론(Teflon) 반응기가 사용되었다. 200℃에서 1.5시간 동안 마이크로파 가열에 의해, 상기 반응은 나트륨 피리티온을 80.8% 수율로 제공하였고, 전환율은 91.4%였다.

[0070] 위에서 본 발명은 이의 특정 양태들과 관련하여 기술되었지만, 본원 명세서에 기재된 본 발명의 개념으로부터 벗어나지 않으면서 다수의 변화, 변형 및 변동이 이루어질 수 있음이 명백하다. 따라서, 첨부된 특허청구범위의 취지 및 광역 범위에 속하는 이러한 변화, 변형 및 변동을 모두 포함하는 것으로 의도된다. 본원 명세서에서 인용된 모든 특허 출원, 특허 및 기타 공보들은 이들의 전문이 인용되어 포함된다.