

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6148326号
(P6148326)

(45) 発行日 平成29年6月14日 (2017. 6. 14)

(24) 登録日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 213/89 (2006. 01) C O 7 D 213/89
C O 7 F 1/04 (2006. 01) C O 7 F 1/04

請求項の数 22 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-504666 (P2015-504666)	(73) 特許権者	508154379
(86) (22) 出願日	平成25年4月2日 (2013. 4. 2)		アーチ・ケミカルズ・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2015-519304 (P2015-519304A)		アメリカ合衆国ジョージア州30328,
(43) 公表日	平成27年7月9日 (2015. 7. 9)		アトランタ, ニュー・ノースサイド・ドライブ・ノースウエスト, 5660 スイート 1100
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/034882	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02013/151958		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成28年4月1日 (2016. 4. 1)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	61/619, 485	(74) 代理人	100101373
(32) 優先日	平成24年4月3日 (2012. 4. 3)		弁理士 竹内 茂雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100118902
(31) 優先権主張番号	13/838, 470		弁理士 山本 修
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピリジンオキシドからのアルカリ金属ピリチオンおよびその多価金属複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属ピリチオンの製造方法であって：

溶媒ブレンドに、ピリジン N - オキシド、少なくとも 1 種の硫化剤、および少なくとも 1 種の塩基物質を添加し、第一の反応混合物を形成する工程であり、ここで溶媒ブレンドは、界面活性剤と第一の有機溶媒とを含有し；硫化剤および塩基物質は、ピリジン N - オキシドに対して予め決められたモル比で添加される、工程；

第一の反応混合物を第一の予め決められた温度に加熱する工程；

第一の反応混合物を第二の予め決められた温度に冷却する工程；

冷却した反応混合物に水溶液を添加して、有機層と水層とを有する二相の液体を形成する工程；

水層または二相の液体を濾過して、濾過ケーキと濾液とを得る工程；

濾過の前又は後に、二相の液体から水層を分離する工程；

化学的に不活性なガスでトラップ中に水層または濾液を散布することにより、第二の反応混合物を形成する工程であり、ここでトラップは、アルカリ金属水酸化物を含む、工程；および

第二の反応混合物からアルカリ金属ピリチオンを単離する工程を含む、上記方法。

【請求項 2】

第一の反応混合物の加熱中に水が生成し、加熱中に第一の反応混合物から水が連続的に

10

20

除去される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

濾過ケーキを水性の液体で洗浄し、洗浄後に水性の液体を捕捉すること；および捕捉された水性の液体を濾液に添加することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記硫化剤が、硫黄元素、塩化硫黄、およびアルカリ金属多硫化物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記界面活性剤が、非イオン界面活性剤およびイオン性界面活性剤からなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記溶媒ブレンドが、ピリジン N - オキシドの 0 . 0 5 重量 % から 1 0 重量 % の量で界面活性剤を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

分離した水層の pH 値を 6 . 0 ~ 7 . 0 に調節する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

第二の反応混合物の pH 値を 7 . 0 ~ 1 0 . 0 に調節する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

20

前記塩基物質が、硫化ナトリウム水和物、硫化水素ナトリウム、水酸化カルシウム、およびアルカリ金属水酸化物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

第一の有機溶媒が、ジエチルベンゼン、ジブロピルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、キシレン、トルエン、およびアルキルエーテル（例えばエチレングリコールジメチルまたはジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエチレングリコールジアルキルエーテル）、ならびに有機アミンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

第一の予め決められた温度が、60 から 210 である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

第一の反応混合物を第一の予め決められた温度に加熱することを促進する工程をさらに含む、ここで加熱はマイクロ波によって促進される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記硫化剤が硫黄元素であり、硫黄元素のピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、1 から 3 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 種の塩基物質が水酸化カルシウムであり、水酸化カルシウムのピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、0 . 2 から 1 . 5 である、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記少なくとも 1 種の塩基物質が硫化ナトリウムであり、硫化ナトリウムのピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、0 . 2 から 1 . 0 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記溶媒ブレンドが、ピリジン N - オキシドの 0 . 2 重量 % から 2 0 重量 % の量で界面活性剤を含有し；

前記少なくとも 1 種の塩基物質が水酸化カルシウムであり、水酸化カルシウムのピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、0 . 2 から 1 . 5 であり、前記少なくとも 1 種の塩基物質が硫化ナトリウムであり、硫化ナトリウムのピリジン N - オキシドに

50

対する予め決められたモル比は、0.2から1.0であり；

前記硫化剤が硫黄元素であり、硫黄元素のピリジンN-オキシドに対する予め決められたモル比は、1から3であり；

第一の有機溶媒が、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、キシレン、トルエン、およびアルキルエーテル（例えばエチレングリコールジメチルまたはジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエチレングリコールジアルキルエーテル）、ならびに有機アミンからなる群より選択され；および

該方法は、分離した水層のpH値を6.0～7.0に調節する工程、および第二の反応混合物のpH値を7.0～10.0に調節する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項17】

多価金属ピリチオンの製造方法であって；

請求項1に記載の方法に従ってアルカリ金属を含むアルカリ金属ピリチオンを形成すること、および

アルカリ金属ピリチオンを多価金属を含む多価金属塩と反応させて、多価金属ピリチオンを形成すること

を含む、上記方法。

【請求項18】

前記多価金属塩中の多価金属の対イオンが、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、および酸化物からなる群より選択される、請求項17に記載の方法。

20

【請求項19】

前記アルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、およびカリウムからなる群より選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記多価金属が、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Zr、およびZnからなる群より選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項21】

多価金属ピリチオンの製造方法であって；

請求項16に記載の方法に従ってアルカリ金属ピリチオンを形成すること；および

アルカリ金属ピリチオンを多価金属塩と反応させて、多価金属ピリチオンを形成すること

を含む、上記方法。

30

【請求項22】

前記多価金属塩が、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、ZrまたはZnの塩化物、硫酸塩、硝酸塩、および酸化物からなる群より選択される、請求項21に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

関連出願

[0001]本出願は、合衆国法典第35巻第119条(e)の下で、2012年4月3日付けで出願された「A NOVEL PROCESS FOR PREPARING A ALKALI METAL PYRITHIONE AND ITS POLYVALENT METAL COMPLEXES FROM PYRIDINE OXIDE」という表題の米国特許出願第61/619,485号に基づく優先権を主張する。米国特許出願第61/619,485号の開示は、その全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

発明の分野

[0002]本発明は、一般的に、硫化剤(sulfuration agent)と塩基物質とを使用したピリジンN-オキシドからのアルカリ金属ピリチオンの製造方法に関する。加えて、本発

50

明は、本明細書で説明されるアルカリピリチオンからのピリチオンの多価金属複合体の効率的な製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]ピリチオン（また、2 - メルカプトピリジン - 1 - オキシド、2 - ピリジンチオール - 1 - オキシド、および2 - ピリジンチオンとしても知られている）、ならびにピリチオンの1価の金属塩（Li、Na、およびK）および多価金属塩（Mg、Ca、Zn、およびCu）は、周知の抗菌剤であり、ふけ予防シャンプー、防汚塗料、金属作業流体、魚の養殖網、建築用塗料、ならびにその他の工業用、家庭用、および建築用材において殺真菌剤、殺菌剤、および保存剤/カビ駆除剤（mildewicide）として広く使用されている。

10

【0004】

[0004]ナトリウムピリチオンは、ピリチオンの多価塩、特に殺生剤とし広く使用される亜鉛ピリチオンおよび銅ピリチオンを生産するための重要な中間体である。ますます高まる市場での需要を満たすためにより効率的に且つ経済的にナトリウムピリチオンを生産することは、困難な作業であり続けている。

【0005】

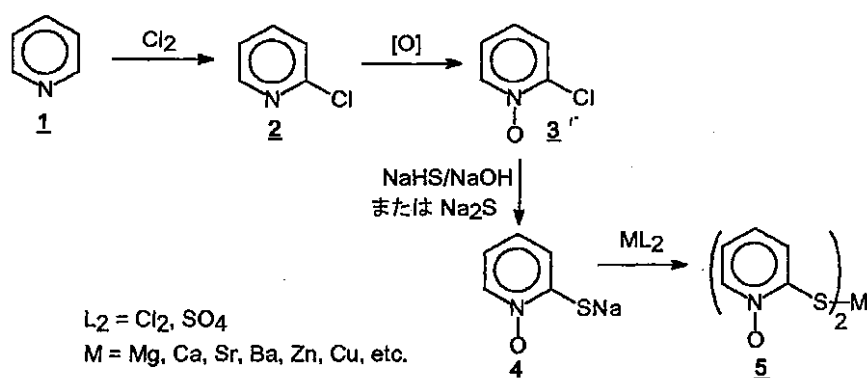
[0005]スキーム1は、従来のナトリウムピリチオン製造方法を示しており、この方法は：1）ピリジン1を2 - クロロピリジン2に塩素化する工程；2）2を2 - クロロピリジンをN - オキシド3に酸化する工程；3）硫化水素ナトリウムまたは硫化ナトリウムを用いて3をナトリウムピリチオン4にメルカプト化（mercaptization）する工程；および4）2価の金属塩（ ML_2 、式中 $L_2 = Cl_2$ 、 SO_4 であり； $M = Mg$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、および Cu である）を用いて4を錯化して、ピリチオン5の金属塩を生産する工程を包含する。

20

【0006】

【化1】

スキーム1



30

【0007】

[0006]スキーム1において、2 - クロロピリジンN - オキシド3のメルカプト化は、硫化ナトリウム、または硫化水素ナトリウム/水酸化ナトリウムのいずれかを用いて達成できる（DE 2 71 7 3 2 5、米国特許第4,080,329号）。硫化ナトリウムまたは水酸化ナトリウムを使用した3のメルカプト化はクリーンな反応であり、ほぼ定量的な収量のピリチオンのナトリウム塩4を生成する。さらに、塩化物および硫酸塩の多価金属塩で得られた4を金属錯化することにより、高い純度を有する対応する金属ピリチオン5が高い収量で生産される（米国特許第4396766号および3,159,640号）。

40

【0008】

[0007]しかしながら、スキーム1に示される方法は、ピリジン1の複雑な塩素化と2 - クロロピリジン2の不完全な酸化を包含することから、相対的に低い収量の生成物しか生

50

産しない。未反応の2-クロロピリジン2は回収可能であるが、回収方法は、未反応のピリジンおよび他の塩素化したピリジン、または2-クロロピリジンN-オキシドおよび触媒のいずれかを含有する反応混合物からの2-クロロピリジンの費用のかかる分離を必要とする。それゆえに、多くの努力は、スキーム1の塩素化および酸化工程の改善に焦点を当てている。

【0009】

[0008] 2-クロロピリジン2は、1の熱および光化学的な塩素化により製造されてきた (DE 2208007; 米国特許第3,297,556号; 米国特許第5,536,376号; 特開平01-308255号、1989; J. Chinese medicine industry、21(7)、317、1990; およびGuangzhou Huaxue (2003)、28(1)、23~25、58)。熱および光化学的な塩素化方法はいずれも複雑であり、一般的には、未反応のピリジン1、望ましい2-クロロピリジン2、ならびに2,6-ジクロロピリジン、3-、4-、5-クロロピリジン、およびタールの混合物を含有する生成物の混合物が生じる。反応混合物からの2-クロロピリジンの連続的な精製は、費用がかかり、長期にわたる方法である。塩素の電子求引性特性のために、2-クロロピリジン2の2-クロロピリジンN-オキシド3への酸化は、ピリジン1の2への塩素化よりも難しい。ペルオキシ酸を用いた2の酸化に関する初期の試みにより中程度の収量の生成物が得られたが、未反応の出発原料の複数回の再利用が必要であった (米国特許第2,951,844号)。この酸化は後に、触媒の存在下で過酸化水素と酢酸からその場で生成したペルオキシ酢酸を使用して改善されており、2-クロロピリジンN-オキシド3が40~68%の範囲の収量で得られている。この目的に使用される触媒としては、マレイン酸、無水マレイン酸または無水フタル酸 (米国特許第4,504,667号)、硫酸および硫酸水素ナトリウム (sodium hydrosulfate) (米国特許第4,585,871号)、タングステン酸 (米国特許第3,047,579号)、またはスルホン酸およびカルボン酸部分を有する不均一ポリマー (米国特許第5869678号) が挙げられる。米国特許第3,203,957号は、70%の過酸化水素、触媒として1等量の無水マレイン酸、および溶媒として塩化メチレンを使用することによって2の酸化を改善する方法を開示している。しかしながら、この方法は3の収量を改善しない。

【0010】

[0009] 上記の従来技術の酸化方法は、大量の未反応の出発原料2の回収と、相当量の酢酸および触媒の除去または回収とを包含する複雑で費用のかかる分離過程を必要とする。さらに、水相中に残存した酸と2-クロロピリジンN-オキシド3生成物との大量の塩が、それに続くスキーム1の反応工程にとって問題となる。

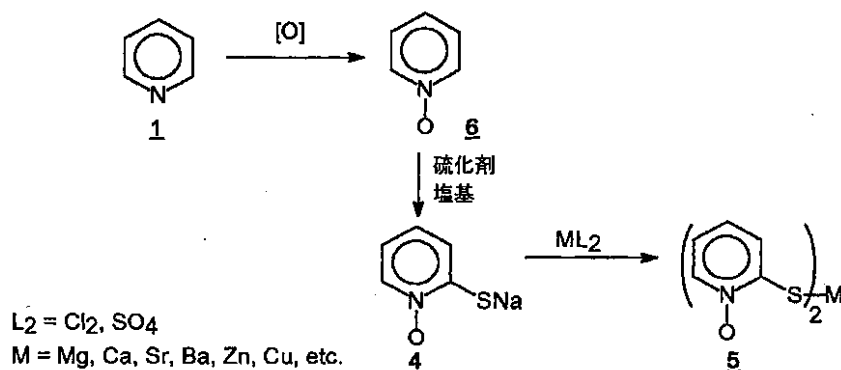
【0011】

[0010] スキーム2に多価金属ピリチオンを製造する別のアプローチを示すが、これは、ピリジンから開始する3つの工程を含み、塩素化工程を包含しないアプローチである。スキーム2は、ピリジン1をピリジンN-オキシド6に酸化する工程、塩基物質の存在下で硫化剤を用いて6を硫化する工程、続いて対応する多価金属塩でナトリウムピリチオン4を金属錯化して、対応する金属ピリチオン5を形成する工程を含む。

【0012】

【化 2】

スキーム 2



【 0 0 1 3 】

【0011】スキーム 2 は、複雑な塩素化工程を含まず、スキーム 1 に示した 2 - クロロピリジンの酸化よりも容易なピリジンの酸化を含む。ピリジンの酸化は、スキーム 2 で示されるように、スキーム 1 の 2 - クロロピリジンの酸化で使用される条件と類似の条件下で、ほぼ定量的な収量のピリジン N - オキシド 6 を生産する。したがって、ピリジンを回収する必要がない。

【 0 0 1 4 】

【0012】従来技術の方法と相違する形態の一つは、ピリジン N - オキシド 6 の活性な炭素アニオン（これは次に硫化剤と反応してナトリウムピリチオン 4 を形成する）を生成するのに使用される塩基のタイプである。米国特許第 3, 590, 035 号および 3, 700, 676 号は、ピリジン N - オキシドの炭素アニオンを生成するために、水素化ナトリウム、ブチリチウム、およびカリウム *tert* - ブトキシドを使用することを開示している。得られた炭素アニオンを硫黄元素または塩化硫黄で処理することにより、それぞれナトリウムまたはリチウムピリチオンが生産されている。これらの方法で使用された塩基は費用効率が低く、生成物の収量は約 40 % である。特開昭 58 - 088362 号、特開昭 59 - 112968 号、および特開昭 58 - 152867 号は、炭素アニオンを生成するために、それより弱い塩基の水酸化ナトリウムを使用することを開示している。特開昭 58 - 088362 号、特開昭 59 - 112968 号、および特開昭 58 - 152867 号で開示された方法によれば、まずピリジン N - オキシド 6 を NaOH で処理して 6 の炭素アニオンを生成し、次いで例えば DMF およびトルエンなどの有機溶媒の存在下で S 元素または SCl₂ と反応させることにより、ピリジン N - オキシドに基づき収量約 10 % のナトリウムピリチオンを形成している。

【 0 0 1 5 】

【0013】Zhengら（Huaxue Shijie、34（9）、437～40、1993）まで、ピリジン N - オキシドの直接の硫化により作製されたピリチオンの多価塩の品質に関するデータは入手不可能であった。Zhengらはスキーム 2 を改良し DMSO / トルエン中の 6 と硫黄元素および水酸化ナトリウムとの反応によりナトリウムピリチオンを生成した。次いで得られたナトリウムピリチオンを茶色の亜鉛ピリチオンに変換し、その収量は約 20 % であった。亜鉛ピリチオンの低収量および茶色は、商業目的では許容しがたい。

【 0 0 1 6 】

【0014】近年、カリウム *tert* - ブトキシドを使用して、有機溶媒（韓国特許出願第 10 - 2000 - 0062795 号）中でピリジン N - オキシド 6 の炭素アニオンを生成し、得られた炭素アニオンを 30 倍の硫黄元素で処理することにより、カリウムピリチオンが 65～73 % の収量で生産された。しかしながら、カリウムピリチオンは単離されず、

10

20

30

40

50

その品質も報告されていない。この方法で使用される過量の硫黄は、高価だけでなく、生成物の分離も難しくする。より重要なことに、この方法で作製された多価金属ピリチオンのデータがなく、したがって多価金属ピリチオンの品質、色、および純度は不明である。

【 0 0 1 7 】

[0015]米国特許第 3 , 7 7 3 , 7 7 0 号は、2 - ピコリン酸 N - オキシドまたはその塩の 6 の炭素アニオンへの脱炭酸反応、続いて硫黄元素での 6 の処理を含む、ナトリウムピリチオンを生産する方法を開示している。この方法から生成したナトリウムピリチオンは多価金属ピリチオンに変換されるが、収量は約 4 0 % と低く、品質も許容しがたい。

【 0 0 1 8 】

[0016]従来技術の方法を使用して生成したナトリウムピリチオンおよび多価ピリチオンは費用効率が低く、商業的な用途で規定されている色および純度の仕様を満たしていない。例えば亜鉛ピリチオンは、ふけ予防シャンプー調合物の場合の仕様を満たすためには、白色またはオフホワイト色で少なくとも 9 8 % の純度であることが求められることが多く、銅ピリチオンは、防汚塗料のゲル化を引き起こさないと予想される純度が求められる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】 D E 2 7 1 7 3 2 5

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 , 0 8 0 , 3 2 9 号

【 特許文献 3 】 米国特許第 4 3 9 6 7 6 6 号

【 特許文献 4 】 米国特許第 3 , 1 5 9 , 6 4 0 号

【 特許文献 5 】 D E 2 2 0 8 0 0 7

【 特許文献 6 】 米国特許第 3 , 2 9 7 , 5 5 6 号

【 特許文献 7 】 米国特許第 5 , 5 3 6 , 3 7 6 号

【 特許文献 8 】 特開平 0 1 - 3 0 8 2 5 5 号

【 特許文献 9 】 米国特許第 2 , 9 5 1 , 8 4 4 号

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 4 , 5 0 4 , 6 6 7 号

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 4 , 5 8 5 , 8 7 1 号

【 特許文献 1 2 】 米国特許第 3 , 0 4 7 , 5 7 9 号

【 特許文献 1 3 】 米国特許第 5 8 6 9 6 7 8 号

【 特許文献 1 4 】 米国特許第 3 , 2 0 3 , 9 5 7 号

【 特許文献 1 5 】 米国特許第 3 , 5 9 0 , 0 3 5 号

【 特許文献 1 6 】 米国特許第 3 , 7 0 0 , 6 7 6 号

【 特許文献 1 7 】 特開昭 5 8 - 0 8 8 3 6 2 号

【 特許文献 1 8 】 特開昭 5 9 - 1 1 2 9 6 8 号

【 特許文献 1 9 】 特開昭 5 8 - 1 5 2 8 6 7 号

【 特許文献 2 0 】 韓国特許出願第 1 0 - 2 0 0 0 - 0 0 6 2 7 9 5 号

【 特許文献 2 1 】 米国特許第 3 , 7 7 3 , 7 7 0 号

【 非特許文献 】

【 0 0 2 0 】

【 非特許文献 1 】 J. Chinese medicine industry、21 (7) 、317、1990

【 非特許文献 2 】 Guangzhou Huaxue (2003) 、28 (1) 、23 ~ 25、58)

【 非特許文献 3 】 Zheng ら、Huaxue Shijie、34 (9) 、437 ~ 40、1993

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 1 】

[0017]したがって、上述した製品品質の問題と本方法に伴う高いコストを克服する必要がある。特に、ピリジン N - オキシドから高収量のナトリウムピリチオンを生産して、白色またはオフホワイト色で高品質の多価金属ピリチオン、特に亜鉛ピリチオンを得るより

10

20

30

40

50

優れた方法を提供する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

【0018】したがって、本発明は、ピリジン N - オキシドからの高収量のナトリウムピリチオンの製造方法に関する。特に本発明は、ピリジン N - オキシドを、少なくとも 1 種の硫化剤および少なくとも 1 種の塩基物質と反応させることを含む、アルカリ金属ピリチオンの作製方法を対象とする。この反応は、溶媒ブレンド中で起こる。溶媒ブレンドは、界面活性剤と混合された有機溶媒である。まず溶媒ブレンドに、アルカリ金属ピリチオン、硫化剤（複数可）、および塩基物質（複数可）を添加して、第一の反応混合物を形成し、ここで硫化剤（複数可）および塩基物質（複数可）は、ピリジン N - オキシドに対して予め決められたモル比で添加される。次に、第一の反応混合物を第一の予め決められた温度に加熱し、ここで加熱中に生成したあらゆる水は除去される。加熱後、反応混合物を第二の予め決められた温度に冷却する。冷却されたら、冷却した反応混合物に水溶液を添加して、有機層と水層とを有する二相の液体を形成する。次いで、濾過の前後に、二相の液体から水層を分離する。二相の液体またはこれらの層を濾過して、濾過ケーキおよび濾液を得る。濾過後、化学的に不活性なガスでトラップに水層を散布することにより、第二の反応混合物を形成する（ここでトラップは、アルカリ金属水酸化物を含む）。最終的に、第二の反応混合物からアルカリ金属ピリチオンを単離する。

10

【 0 0 2 3 】

【0019】次いで、本発明の他の実施態様において、濾過ケーキを水性の液体で洗浄し、洗浄後に水性の液体を捕捉し、散布前に濾液に添加する。

20

【 0 0 2 4 】

【0020】本発明の一形態において、本方法のアルカリ金属ピリチオン収量は、約 8 0 % ~ 9 5 % である。

【 0 0 2 5 】

【0021】本発明の一実施態様において、界面活性剤は、非イオン界面活性剤もしくはイオン性界面活性剤またはそれらの混合物から選択される。溶媒ブレンドを形成するために第一の有機溶媒に添加される界面活性剤の量は、ピリジン N - オキシドの重量に基づき約 0 . 0 5 重量 % から約 1 0 重量 % である。

【 0 0 2 6 】

30

【0022】本発明のさらなる実施態様において、硫化剤は、硫黄元素、塩化硫黄、およびアルカリ金属多硫化物から選択される。硫化剤が硫黄元素である場合、硫黄元素のピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、約 1 から約 3 であってもよい。

【 0 0 2 7 】

【0023】また本発明の様々な他の実施態様も本発明の範囲内で使用が可能である。いくつかの追加の実施態様は：分離した水層の pH 値を約 6 . 0 ~ 7 . 0 に調節するさらなる工程を個々に包含し；第二の反応混合物の pH 値を約 7 . 0 ~ 1 0 . 0 に調節する工程をさらに含み；塩基物質は、硫化ナトリウム水和物、硫化水素ナトリウム、水酸化カルシウム、およびアルカリ金属水酸化物から選択され；第一の有機溶媒は、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、テトラヒドロナフタレン（tetrahydronathelene）、デカヒドロナフタレン、キシレン、トルエン、およびアルキルエーテル（例えばエチレングリコールジメチルまたはジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエチレングリコールジアルキルエーテル）、または有機アミンから選択され；および / または第一の予め決められた温度は、約 6 0 から約 2 1 0 である。

40

【 0 0 2 8 】

【0024】本発明のさらなる実施態様において、第一の予め決められた温度への加熱は、マイクロ波を使用して促進してもよい。

【 0 0 2 9 】

【0025】本発明のさらなる実施態様において、塩基物質は、アルカリ金属水酸化物であってもよく、その場合、アルカリ金属水酸化物のピリジン N - オキシドに対する予め決めら

50

れたモル比は、約 0.2 から約 3.5 であってもよい。さらなる実施態様において、塩基物質は、水酸化カルシウムであり、その場合、水酸化カルシウムのピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、約 0.2 から約 1.5 であってもよい。

【0030】

[0026]本発明のさらなる実施態様において、塩基物質は、硫化ナトリウムと水酸化カルシウムとの混合物であってもよい。硫化ナトリウムとピリジン N - オキシドとの予め決められたモル比は、約 0.4 から約 2.0 であり、水酸化カルシウムのピリジン N - オキシドに対する予め決められたモル比は、約 0.2 から約 1.5 である。

【0031】

[0027]本発明の別の形態は、上記で説明したアルカリ金属ピリチオンを形成すること、続いてアルカリ金属ピリチオンを多価金属塩と反応させて、多価金属ピリチオンを形成することを含む、多価金属ピリチオンの製造方法である。多価金属塩中の多価金属の対イオンは、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、または酸化物であってもよい。多価金属は、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Zr または Zn から選択される金属イオンである。このようにして得られた本発明の方法に従って製造されたピリチオンの多価金属塩は、白色またはオフホワイト色の亜鉛ピリチオンを含む高純度のピリチオンの多価金属塩である。

【0032】

[0028]本発明のこれらの実施態様および他の実施態様、加えてその利点および特性を以下の文章と共により詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

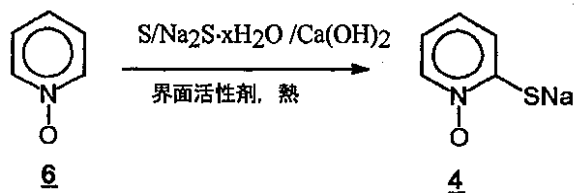
【0033】

[0029]本発明は、ピリジン N - オキシドからピリチオンの多価金属塩を製造する方法に関する。ピリチオンの金属塩は、約 80% の収量および商業的な用途で許容できる純度で形成される。ここで驚くべきことに、好適な界面活性剤または分散剤および有機溶媒の存在下、高温で、特定のモル比または重量比でピリジン N - オキシド 6 と硫化剤および塩基物質とを反応させることにより、少なくとも 80% の収量のアルカリ金属ピリチオン 4 の形成が起こることが見出された（スキーム 3）。一般的には、収量は、80% ~ 95% の範囲と予想される。

【0034】

【化 3】

スキーム 3



【0035】

[0030]本発明の実施態様は、アルカリ金属ピリチオンの製造方法に関し、本方法は、有機溶媒中において、予め決められた温度で、ピリジン N - オキシド、硫化剤（複数可）、および塩基物質（複数可）を反応させることを包含する。反応物である N - オキシド、硫化剤（複数可）、および塩基物質は、予め決められたモル比で有機溶媒中に存在する。反応が完了したら、生成物の混合物を冷却し、水と混合し、水層と有機層とを有する二相の液体を形成し、有機層から水層を分離する。分離した水層を濾過し、場合により濾過ケーキを過量の水で洗浄する。濾過した水層の濾液を得る。濾液中の有機層から水層を分離し、分離した濾液を中和装置に移し、ここで水層の pH を望ましい値に調節する。本発明の一実施態様において、pH 値は、約 6.0 ~ 7.0 に調節される。化学的に不活性なガスで中和した水溶液をアルカリ金属水酸化物のトラップに散布する。アルカリ金属水酸化物のトラップから得られた溶液の pH を、アルカリ金属水酸化物溶液で塩基性条件に調節す

る。本発明の一実施態様において、トラップからのアルカリ金属水酸化物溶液のpH値は、約7.0～10.0に調節される。得られた生成物の溶液を濾過して、水性アルカリ金属ピリチオンを単離する。

【0036】

[0031]本発明に係る方法で使用できる典型的な硫化剤としては、硫黄元素、塩化硫黄、アルカリ金属多硫化物などが挙げられる。本発明の一実施態様において、硫化剤として、硫黄元素と硫化ナトリウムとの組み合わせを使用してもよい。また硫化ナトリウムは塩基物質としても作用する可能性があることが知られている。本発明の他の実施態様において、硫化剤として、硫黄元素と多硫化物との組み合わせを使用してもよく、この場合、多硫化物は、硫黄元素と硫化ナトリウムまたは水酸化ナトリウムとの反応によりその場で生成させてもよい。

10

【0037】

[0032]本発明の一実施態様において、硫黄元素のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約1.0から約3であり、硫化ナトリウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.3から約1.0であり、水酸化カルシウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.2から約1.5である。本発明の他の実施態様において、硫黄元素のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.5から2.0であり、硫化ナトリウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.2から約1.5であり、水酸化カルシウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.2から約1.5である。本発明の一例において、硫黄元素のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.2から

20

【0038】

[0033]また驚くべきことに、有機溶媒中において、高温で、特定のモル比または重量比でピリジンN-オキシド6と、アルカリ金属水酸化物、硫黄元素、水酸化カルシウム、および界面活性剤とを反応させることにより、アルカリ金属ピリチオン4が形成されることも見出された。本発明の一実施態様において、アルカリ金属水酸化物として水酸化ナトリウムを使用することにより、ナトリウムピリチオンが約70%の収量で形成される。本発明の一実施態様において、アルカリ金属水酸化物のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約1.5から約3.5であり、硫黄元素のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約1.5から約4であり、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.5から約1.5である。本発明の他の実施態様において、アルカリ金属水酸化物のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約1.0から約2.5であり、硫黄元素のピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約1.5から約3.5であり、水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムのピリジンN-オキシド6に対するモル比は、約0.7から約1.0である。

30

【0039】

[0034]本発明の実施態様に係る方法で使用できる典型的なアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、および水酸化カリウム、またはその場で生成されるアルカリ金属水酸化物が挙げられる。本発明における水酸化ナトリウムおよび硫化ナトリウムは、他のアルカリ金属水酸化物および硫化物であってもよく、例えば水酸化リチウムおよび水酸化カリウム、ならびに硫化リチウムおよび硫化カリウムなどであってもよい。しかしながら、水酸化リチウムまたは硫化リチウム、水酸化カリウムまたは硫化カリウムが使用される場合、それぞれリチウムまたはカリウムピリチオンが生産されると予想される。本発明の一実施態様において、水酸化ナトリウム、硫化ナトリウム、および硫化ナトリウム水和物は、粉末化した形態で使用される。本発明の他の実施態様において、水酸化ナトリウム、硫化ナトリウム、および硫化ナトリウム水和物は、水溶液として使用される。

40

【0040】

[0035]水酸化カルシウムを硫化ナトリウムと共に共塩基(co-base)として使用するこ

50

とにより、ピリジン N - オキシドを脱プロトン化してピリジン N - オキシドの 2 - 炭素アニオンを形成する。本発明の一実施態様において、水酸化カルシウムの代わりに、酸化カルシウムを使用してもよい。水酸化カルシウムは、酸化カルシウムと反応混合物中に存在する水との反応によりその場で生成される。

【0041】

[0036]本発明の一形態において、界面活性剤または分散剤を使用することにより、反応物、反応中間体、および生成物の混合を改善し、それらが反応装置の表面に貼り付かないようにして、ナトリウムピリチオン 4 の収量を改善する。本発明で使用する典型的な界面活性剤または分散剤としては、例えばダウファックス (DowFax) (登録商標) 2 A 1、ダウファックス (登録商標) 4 3 9 0、ダウファックス (登録商標) 8 3 9 0、C 6 L、C 1 0 L、B Y K P - 1 0 4、B Y K P - 1 0 5、アイディアル (Ideal) C O - 2 1 0、プルトニック (Plutonic) 3 1 R 1、プルトニック 3 1 R 1、ウィトコノール (Witconol) (登録商標) N P - 4 0、アルカネート (alkanat)、エンピコール (EMPICOL) (登録商標) L X シリーズ、スルフォニック (SURFONIC) (登録商標) P O A シリーズなどの非イオン性およびイオン性界面活性剤が挙げられる。

【0042】

[0037]本発明の実施態様に係る方法で使用する界面活性剤または分散剤の量は、界面活性剤または分散剤のタイプ、および反応混合物中のピリジン N - オキシド 6 の濃度によって決まる。反応混合物の混合を改善するためには、一般的には、ピリジン N - オキシドの重量に基づき約 0 . 0 5 重量% ~ 約 1 0 重量%の界面活性剤が使用される。界面活性剤は、一般的には、ピリジン N - オキシドの重量に基づき約 0 . 1 ~ 約 2 . 0 %の量で添加されると予想される。

【0043】

[0038]本発明で使用するピリジン N - オキシド、硫化ナトリウム、界面活性剤または分散剤は、自由水または水和水のいずれかを含有する。本発明の一実施態様において、ピリジン N - オキシド 6 中の水の含量は、約 1 %から 5 0 %であり、硫化ナトリウム水合物中の水の含量は、約 3 0 から約 7 0 %である。本発明の他の実施態様において、ピリジン N - オキシド 6 中の水の含量は、約 2 %から約 1 0 %であり、硫化ナトリウム水合物中の水の含量は、約 4 0 %から約 4 5 %である。市販の界面活性剤または分散剤中の水の含量は、約 0 % ~ 約 7 0 %である。本発明のいくつかの形態において、ピリジン N - オキシド 6、界面活性剤または分散剤、硫化ナトリウム、および他の反応物中に存在する、ならびに反応から生成した全ての水は、反応を完了させるために、ディーン・スターク・トラップ装置を使用して反応中に除去される。

【0044】

[0039]本発明の実施態様に係る方法で使用するのに好適な溶媒 (複数可) または溶媒の混合物は、少なくとも 7 5 の沸点を有する。本発明で使用する典型的な溶媒としては、例えばジエチルベンゼン (D E B)、ジプロピルベンゼン (D I B)、デカヒドロナフタレン、トルエン、およびキシレンなどのアルキルベンゼンが挙げられる。共溶媒は、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのグリコールアルキルエーテル、ジメチルスルホキシド (D M S O)、アミンなどから選択できる。これらの溶媒はまた、制御された条件下での反応における反応物のための希釈剤としても使用できる。反応に使用される溶媒の量は、ピリジン N - オキシドの重量の 5 から 2 0 倍の範囲、典型的にはピリジン N - オキシドの重量の 7 から 1 2 倍の範囲である。

【0045】

[0040]本発明の実施態様によれば、反応は、溶媒または希釈剤の沸点に応じて一般的には 6 0 ~ 2 1 0 で、1 8 0 ~ 2 0 0 で、または 1 9 0 ~ 2 0 0 で実行される。反応時間は、典型的には反応温度と反応物の濃度によって決まる。例えば、ピリジン N - オキシド 6 の約 9 5 %の変換を達成するには、反応は、一般的には約 1 9 0 で約 1 時間 ~ 約 7 時間、約 2 0 0 で約 3 ~ 約 4 時間行われる。

【 0 0 4 6 】

[0041]本発明のいくつかの実施態様において、有機溶媒中にピリジンN - オキシド6、硫化ナトリウムまたは水酸化ナトリウム、硫黄元素、水酸化カルシウム、および界面活性剤を含む反応混合物からナトリウムピリチオン4を生産するための加熱は、マイクロ波を使用して促進できる。マイクロ波による加熱を使用する反応からのナトリウムピリチオン4の収量は、従来の加熱を使用した場合の収量と極めて類似しているが、マイクロ波の使用は、加熱を促進し、ナトリウムピリチオン4の生産効率を有意に改善する。

【 0 0 4 7 】

[0042]本発明の他の実施態様は、多価金属ピリチオンの製造方法に関し、本方法は、有機溶媒中において、予め決められた温度で、ピリジンN - オキシド、硫化剤（複数可）、および塩基物質を反応させることを包含する。反応物であるN - オキシド、硫化剤（複数可）、および塩基物質（複数可）は、予め決められたモル比で有機溶媒中に存在する。反応が完了したら、生成物の混合物を冷却し、水と混合し、有機層と水層とを有する二相の液体を形成する。有機層から水層を分離し、次いで水層を濾過する。濾過により、濾過ケーキと濾液が得られる。得られた濾過ケーキを、過量の水溶液、一般的には水で洗浄する。あるいは濾過後に、濾液中の有機層から水層を分離する。いずれの場合においても、分離した水層を中和装置に移し、ここで水層のpHを望ましい値に調節する。本発明の一実施態様において、pH値は、約6.0～7.0に調節される。化学的に不活性なガスで中和した水溶液をアルカリ金属水酸化物のトラップに散布する。アルカリ金属水酸化物のトラップから得られた溶液のpHを、アルカリ金属水酸化物溶液で塩基性条件に調節する。本発明の一実施態様において、アルカリ金属水酸化物溶液のpH値は、約7～10に調節される。得られた溶液を濾過して、水性アルカリ金属ピリチオンを単離する。次の工程で、アルカリ金属ピリチオン水溶液から残留した多硫化物を除去し、次いで多価金属塩と反応させ、多価金属ピリチオンを形成する。

【 0 0 4 8 】

[0043]多価金属ピリチオンの製造方法は、上記で説明したアルカリ金属ピリチオンを形成すること、続いてアルカリ金属ピリチオンを多価金属塩と反応させて、多価金属ピリチオンを形成することを含む。好適な多価金属塩としては、これらに限定されないが、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、ZrまたはZnから選択される金属イオンを有する塩などが挙げられ、多価金属塩中の多価金属の対イオンは、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、または酸化物であってもよい。このようにして得られた本発明の方法に従って製造されたピリチオンの多価金属塩は、白色またはオフホワイト色の亜鉛ピリチオンを含む高純度のピリチオンの多価金属塩である。

【 0 0 4 9 】

[0044]以下の本発明の実施例は本発明の範囲をさらに説明し実証することを意図したものであって、本発明の範囲を限定する意図はない。実施例は単に解説のために示され、本発明の限定として理解されないものとし、したがって本発明の範囲内で多くの変更が可能である。

【 0 0 5 0 】

[0045]以下の実施例において、ピリジン、ピリジンN - オキシド、ナトリウムピリジンの分析にはHPLCとGCを使用した。亜鉛および銅ピリジンは標準的な公知の方法を使用して分析し、亜鉛ピリチオンの色はグレッタグ・マクベス（Gretag Macbeth）のカラー・アイ（Color-Eye）（登録商標）3100を使用して測定した。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

実施例 1

[0046]1Lの反応装置を窒素でパージし、以下のものを攪拌しながら列挙した順番で投入した：300mlの1,3 - ジイソプロピルベンゼン（DIB）、3.6gのダウファックス^{*}2A1界面活性剤、24.2g（0.242マイル）の95%ピリジンN - オキシド、11.0g（0.343マイル）の硫黄元素、22.2gのすりつぶした60～6

3 %の Na_2S 、および17.6 g (0.242マイル)の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。反応混合物を加熱し、200 になるまで3.5時間攪拌した。ディーン・スターク・トラップから約14 mlの H_2O と27 mlのDIBを収集した。

【0052】

[0047]反応混合物を70 に冷却し、200 mlの水を添加した。この混合物を濾過し、濾過した湿潤ケーキを3 × 45 mlの水で洗浄した。水層を分離し、中和装置に移し、23.5 gの37 %の HCl を用いてpHを6.0 ~ 6.3に調節し、40 %の NaOH トラップに窒素で1時間散布した。次いで50 %の NaOH を用いて反応溶液のpHを約8.0に調節した。得られた混合物を濾過して、353.3 gのナトリウムピリチオン水溶液を得た。HPLC分析から、この溶液は、8.07 %のナトリウムピリチオンを含むことが示された。収量は79.7 %であり、93.7 %のピリジンN - オキシドが変換された。

10

【0053】

実施例 2

[0048]実施例1で説明したのと同じ設定を用いて、300 mlの1, 3 - イソプロピルベンゼンと36.65 gの55.39 %のピリジンN - オキシド溶液(20.30 gの100 %ピリジンN - オキシド)との混合物を170 で1.5時間攪拌した。トラップから16 mlの H_2O と6 mlのDIBを回収した。反応装置を85 に冷却し、3.13 gのダウファックス^{*} 2A1、15.60 gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、20.53 gのすりつぶした60 %の Na_2S 、および10.23 gの硫黄をこの順番で添加した。

20

【0054】

[0049]反応混合物を2時間攪拌しながら202 に加熱した。トラップ中に16 mlの水が見出された。反応装置を90 に冷却し、170 mlの水を添加した。反応混合物を25 で濾過し、固体を約250 mlの水で洗浄した。水層を分離し、1 Lの三口フラスコに移し、攪拌して窒素で1時間散布しながら37 %の HCl を用いてpHを6.0に調節し、次いで50 %の NaOH で約8.0に調節した。得られた混合物を濾過して、489 gのナトリウムピリチオン溶液を得た。HPLC分析から、ナトリウムピリチオンの収量は73.6 %であり、93.6 %のピリジンN - オキシドが変換されたことが示された。

【0055】

30

実施例 3

[0050]190 で6.5時間反応させたことを除いて、実施例1で説明したような方式で実験を実行した。83.8 %の収量を達成し、94.1 %のピリジンN - オキシドが変換された。

【0056】

実施例 4

[0051]ジエチルベンゼン中でピリジンN - オキシド、硫黄元素、水酸化ナトリウム、および酸化カルシウムを1.0 : 3.5 : 2.5 : 1.0のモル比で使用して、183 で4時間反応させたことを除いて、実施例1で説明したような方式で実験を実行した。収量68 %のナトリウムピリチオンを得て、88 %のピリジンN - オキシドが変換された。

40

【0057】

実施例 5

[0052]マイクロ波を使用して反応混合物を200 で1.5時間加熱したことを除いて、実施例1で説明したような方式で実験を実行した。この反応から、収量74.1 %のナトリウムピリチオンを得て、90.9 %が変換された。

【0058】

実施例 6

[0053]テフロン (Teflon) 製の反応装置を使用したことを除いて、実施例5で説明したような方式で実験を実行した。マイクロ波により200 で1.5時間加熱することにより、この反応から、収量80.8 %のナトリウムピリチオンを得て、91.4 %が変換さ

50

れた。

【 0 0 5 9 】

[0054] 上記で本発明をその具体的な実施態様を参照しながら説明したが、本明細書で開示された発明概念から逸脱することなく多くの変更、改造、および改変をなすことができることは明らかである。したがって、添付の請求項の本質とその広範な範囲内に含まれるこのような全ての変更、改造、および改変が包含されていることが意図されている。本明細書で引用された全ての特許出願、特許、および他の出版物は、参照によりそれら全体が開示に組み入れられる。

フロントページの続き

(74)代理人 100141265

弁理士 小笠原 有紀

(72)発明者 ハニ, ラヒム

アメリカ合衆国ジョージア州 3 0 0 0 5 , アルファレッタ, ニューポート・ベイ・パッセージ 8
2 3 0

(72)発明者 ヤルダス, ジョン・ジョセフ

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 6 1 2 , ロチェスター, スタットソン・ストリート 2 0 0

(72)発明者 デュマス, リチャード

アメリカ合衆国コネチカット州 0 6 5 1 2 , イースト・ヘブン, ブロケット・プレイス 2

(72)発明者 レイ, デヴィッド

アメリカ合衆国ジョージア州 3 0 0 0 4 , アルファレッタ, ウェイブリー・グレン・ドライブ 1
3 8 0

審査官 齋藤 光介

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 0 8 8 3 6 2 (J P , A)

特表平 0 9 - 5 0 6 9 0 3 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 2 2 9 0 9 2 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 7 9 9 7 8 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 0 1 2 3 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)