

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2017 年 6 月 15 日 (15.06.2017)



(10) 国际公布号  
**WO 2017/097156 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C07C 329/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/107859
- (22) 国际申请日: 2016 年 11 月 30 日 (30.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510906094.3 2015 年 12 月 9 日 (09.12.2015) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 刘广义 (LIU, Guangyi); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 黄耀国 (HUANG, Yaoguo); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

### 根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))

### 本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD OF XANTHATE

(54) 发明名称: 黄原酸盐的制备方法

(57) Abstract: Provided is a preparation method of a xanthate, comprising reacting monohydric alcohol (or dihydric alcohol) with carbon disulfide and caustic alkali at a temperature of 0-30°C in tetrahydrofuran as a reaction medium, followed by desolvation to obtain a xanthate compound of high purity with a high yield. The xanthate compound obtained according to the present invention has little smell, higher purity and higher yield, and is especially suitable for use in the preparation of higher xanthate having a carbon chain of C6 or greater, ethyl xanthate, and dioxanthate compounds.

(57) 摘要: 黄原酸盐的制备方法, 是以四氢呋喃作为反应介质, 使一元醇(或二元醇)与二硫化碳和苛性碱在 0 °C~30 °C 以下反应, 经脱溶, 得到高纯度、高收率的黄原酸盐化合物。本发明所获得的黄原酸盐化合物气味轻淡, 纯度更高, 收率更高, 特别适应制备碳链为 C<sub>6</sub> 及以上的高级黄原酸盐、乙基黄原酸盐以及双黄原酸盐化合物。



WO 2017/097156 A1

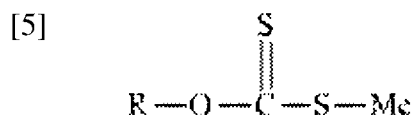
## 发明名称: 黄原酸盐的制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及黄原酸盐类化合物的制备方法。

[3] 背景技术

[4] 黄原酸盐, 俗名'黄药', 基本通式为:



[6] 式中, R 为碳链长度不同的烷基, 芳基, 烷氧基、环烷基等, R 基为 4 个碳原子以上的称为高级黄药, 小于 4 个碳原子的则为低级黄药; Me 一般为钠或钾。1815 年, Zeise 首次合成黄原酸盐; 1925 年, Keller 发现黄原酸盐可以作为硫化矿物的浮选捕收剂。目前, 黄药仍是应用最广泛的硫化矿捕收剂。

[7] 合成黄药的方法主要有'混捏法'和'溶剂法'。混捏法是目前合成黄药的主要方法, 其将醇和二硫化碳直接加入混捏机, 然后再逐步加入粉状苛性碱(氢氧化钠或氢氧化钾), 在 25°C~35 °C 反应生成黄药。混捏法生产过程简单, 成本较低。但其需要粉碱系统对片碱或颗粒碱进行粉碎, 且粉碱的吸湿性和腐蚀性都增强。同时混捏法混捏反应物料时, 传热和传质效果较差, 局部反应温度高、反应物料混合不均匀, 制备的黄原酸盐中杂质含量高, 刺激性气味大, 黄药产品的纯度和收率都较低。此外, 由于混捏不充分, 未反应的苛性碱混在其中, 加速黄药的分解, 影响黄药产品的质量。

[8] 溶剂法与混捏法相比, 体现出了一定的优越性。它是指将醇、二硫化碳和碱在有机介质中进行反应, 反应结束后, 将溶剂蒸除得到黄原酸盐产品。溶剂法在生产过程中不需要粉碱系统, 化学反应在液相中进行, 产生的反应热可以及时的移除。因而醇的转化率高, 黄药的收率和纯度也高。目前报道的溶剂主要有二硫化碳、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二氯乙烷、丙酮、石油醚、原料醇、水、汽油、煤油等(钟宏, 马鑫, 刘广义, 王帅, 曹占芳, 黄志强. 一种粒状黄药的制备方法. CN201410059802.X, 2014.4.21; 钟宏, 刘广义, 马鑫, 王帅, 曹

占芳. 一种黄原酸盐的合成方法. CN201210127361.3, 2012.9.26; 施先义, 覃雪媚, 邓钟燕. 丁基钠黄药合成工艺的改进. 化工技术与开发, 2006, 35(4): 47-48; 胡正吉, 汪世跃, 王庆久, 曲志强. 溶剂法生产异丁基钾黄药. 有色矿冶, 1999(4): 16-18; Konrad Baessler, Georg Polz. Process for the manufacture of alkali xanthates. AU1713170A, 1970-7-3; 田喜双, 王永信. 黄药生产方法探讨. 有色金属 (选矿部分) 1991(03): 30-31; A. M. Ahmed, K. Ibrahim, O. R. Anna, P.F. Jr John. Synthesis, characterization and luminescent properties of dinuclear Gold(I) xanthate complexes: X-ray structure of  $[\text{Au}_2(\text{n-Buxanthate})_2]$ . Inorg Chem 2004, 43:3833-3839; 黄军. 一种丁基黄原酸钠的合成工艺. CN102050769A, 2011-05-11)。

[9] 然而, 采用现有技术中的二硫化碳、原料醇、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二氯乙烷、丙酮、石油醚、水、汽油、煤油等溶剂, 或沸点高、与黄原酸盐分离困难 (原料醇、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、汽油、煤油), 或促进副反应的发生 (二硫化碳、水), 或在反应过程中参加反应 (二氯乙烷、丙酮), 或不利于碱的分散或溶解、反应效率低 (苯、甲苯、二甲苯、乙苯、汽油、煤油、石油醚), 溶剂法合成的黄原酸盐纯度和收率虽然比混捏法的稍高, 但仍存在黄原酸盐产品刺激性气味较大, 纯度和收率还有明显的提升空间, 特别是碳链为  $\text{C}_6$  及以上的高级黄原酸盐、乙基黄原酸盐和双黄原酸盐类化合物收率较低, 故鲜见溶剂法商业制备黄原酸盐类化合物的报道。

[10] 发明内容

[11] 本发明的目的是提供一种气味轻淡、高纯度、高收率黄原酸盐化合物的制备方法。

[12] 将原料醇、二硫化碳和碱在反应介质四氢呋喃中  $0^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  下反应, 反应完成后, 从反应混合物中分离出四氢呋喃即得到黄原酸盐。

[13] 所述的醇为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  脂肪伯醇、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$  脂肪二伯醇、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  羟基醚醇、聚乙二醇中的一种或几种。

[14] 优选的脂肪伯醇为乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、正己醇、异己醇、正辛醇、异辛醇、十二醇中的一种或几种。

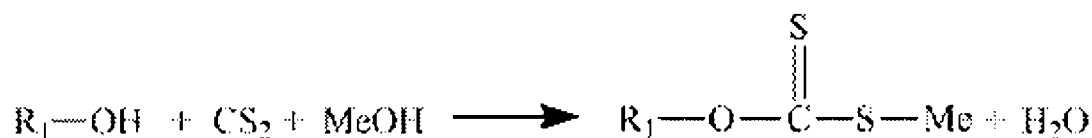
- [15] 脂肪二伯醇优选自新戊二醇。
- [16] 烃氧基醚醇优选为乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单十二烷基醚中的一种或几种。
- [17] 聚乙二醇优选为一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇中的一种或几种。
- [18] 所述的碱为苛性碱。
- [19] 所述的苛性碱为氢氧化钠或氢氧化钾。
- [20] 所述的醇为一元醇时，物质的量之比为一元醇：二硫化碳：苛性碱：四氢呋喃 = 1: 1.0~1.05: 1~1.02: 1~2.5；或所述的醇为一元醇时，物质的量之比为二元醇：二硫化碳：苛性碱：四氢呋喃 = 1: 2.0~2.1: 2~2.04: 1~2.5。
- [21] 本发明中的反应混合物的分离是可以是将反应混合物蒸馏脱除四氢呋喃或是其它脱除溶剂的方式。蒸馏可以是常压蒸馏或减压蒸馏。
- [22] 本发明优选的反应过程是将四氢呋喃、醇和碱搅拌混合均匀后，在 0 °C ~30 °C 下，缓慢加入二硫化碳，反应。
- [23] 优选的反应温度条件为：四氢呋喃、醇和苛性碱（氢氧化钠或氢氧化钾）搅拌混合的温度为 5 °C~20 °C。优选加入二硫化碳的温度为 5 °C~20 °C，加完二硫化碳后的反应温度为 10 °C~20 °C。
- [24] 二硫化碳加完后，反应时间控制在 0.5~5 小时为宜。
- [25] 本发明还优选二硫化碳加完后的反应时间为 2~3 小时。
- [26] 本发明由于采用了四氢呋喃作为反应介质，将醇与二硫化碳和碱在所述的反应介质中反应，经脱除溶剂四氢呋喃后得到黄原酸盐；让发明人惊喜且意料不到的是，所得到的黄原酸盐纯度高、原料转化率高，收率高；且本发明还特别适合于碳链为 C<sub>6</sub> 及以上的高级黄原酸盐、乙基黄原酸盐和双黄原酸盐类化合物的制备，而这类产品的收率在现有技术中的往往收率不高。采用本发明的方法所得到的黄原酸盐的纯度可达到 98% 以上，还有不少制得的黄原酸盐产品可稳定在 99% 以上的纯度，且黄原酸盐相对于醇的收率基本稳定在 96 ~ 98% 之间，有的还可达 99% 以上。由本发明方法制得产品可有效避免的刺激性气味的产生，气味轻淡，效果十分突出。反应原料适应范围广，对 C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> 脂肪伯醇、C<sub>2</sub>

~C<sub>18</sub> 脂肪二伯醇、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> 烃氧基醚醇、聚乙二醇和它们的混合物 都适应。同时，本发明采用的四氢呋喃沸点为 65-66 °C，容易蒸馏回收分离，循环使用。

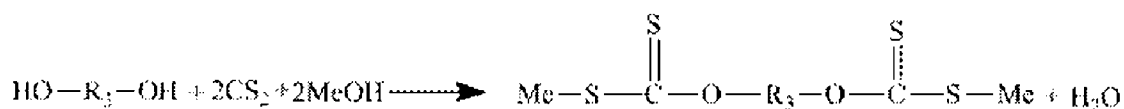
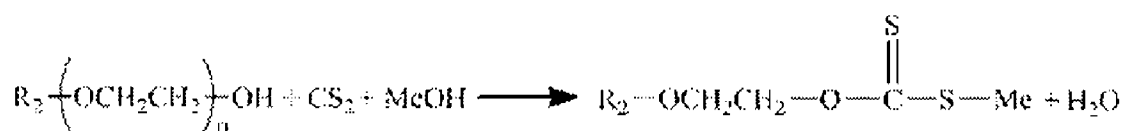
[27] 反应完成后，从反应混合物中蒸馏分离出四氢呋喃，即可得到气味轻淡、高纯度、高收率的黄原酸盐固体产品。

[28] 反应方程式为：

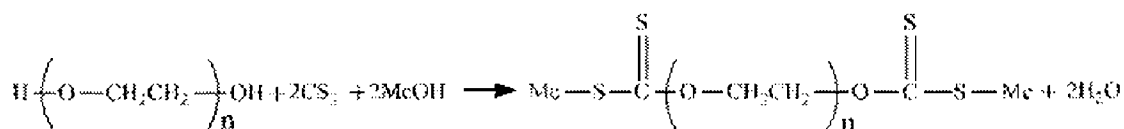
[29]



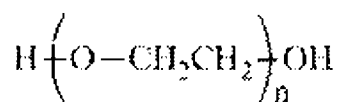
[30]



[31]



[32] 其中 R<sub>1</sub>-OH 为 C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> 脂肪伯醇 中的一种或几种，R<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH 为 C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> 烃氧基醚醇 中的一种或几种，HO-R<sub>3</sub>-OH 为 C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub> 脂肪二伯醇 中的一种或几种。



为聚乙二醇中的一种或几种，Me 为钠或钾。

[33] 反应完成后，从反应混合物中蒸馏分离出四氢呋喃，即可得到气味轻淡、高纯度、高收率的黄原酸盐固体产品。

[34] 具体实施方式

[35] 本发明由以下实施例进一步说明，但不受这些实施例的限制。实施例中所有份数和百分数出另有规定外均指质量。

[36] 本发明中黄原酸盐类化合物的含量分析方法均参照 YS/T 271.1-1994 黄药化学

分析方法 -- 乙酸铅滴定法测定黄原酸盐含量进行分析。

[37] 对照例 1 异丁基黄原酸钠的制备

[38] 参照 M. Alijanianzadeh 等人提供的方法合成异丁基黄原酸钠 ( M. Alijanianzadeh, A. A. Saboury, H. Mansuri-torshizi, K. Haghsheeni, A. A. Moosavi-movahedi. The inhibitory effect of some new synthesized xanthates on mushroom tyrosinase activities. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 2007, 22(2): 239-246. ) 。

[39] 将 14.98 份纯度为 99% 的异丁醇和 5.81 份纯度为 96% 的粉末状氢氧化钠加入反应器中，充分搅拌；然后将反应器用冰水冷却，在 30 分钟内加入 13.93 份纯度为 99% 的二硫化碳，加完二硫化碳后，继续在冰水冷却下搅拌反应 1 小时，然后在室温搅拌反应 2 小时。反应过程中搅拌越来越困难，最后反应器中看不见液体，物料几乎变干，且粗产品中有大量红色斑点，为未反应的氢氧化钠。减压脱掉粗产品中的二硫化碳后，得到异丁基黄原酸钠产品，有刺激性臭味，经分析产品中异丁基黄原酸钠纯度为 84.3%，基于异丁醇的产品收率为 85.5%。

[40] 对照例 2 乙基黄原酸钠的制备

[41] 采用混捏法制备乙基黄原酸钠

[42] 将 80 份纯度为 99% 的二硫化碳和 46 份纯度为 99% 的无水乙醇加入混捏机中，开启混捏并通冷盐水将该混合物冷却 20℃ 以下，然后缓慢加入 43 份粉末状氢氧化钠（纯度为 96%），控制碱加料时的反应温度在 30℃ 以下，加完苛性碱后，在 20℃ ~ 30℃ 下混捏反应 2.5 小时，反应结束，得到所需要的乙基黄原酸钠产物，有刺激性臭味。分析表明乙基黄原酸钠纯度为 80.7%，基于乙醇的产品收率为 84.3%。

[43] 对照例 3 异丁基黄原酸钠的制备

[44] 采用混捏法制备异丁基黄原酸钠

[45] 将对 照例 2 中的 46 份纯度为 99% 的无水乙醇改为 74.1 份纯度为 99% 的异丁醇，其他条件同对 照例 2，得到所需要的异丁基黄原酸钠产物，有刺激性臭味。分析表明异丁基黄原酸钠纯度为 86.3%，基于异丁醇的产品收率为 88.1%

。

[46] 对照例 4 乙基黄原酸钠的制备

[47] 参照发明专利 CN201210127361.3 的方法制备 乙基黄原酸钠（钟宏，刘广义，马鑫，王帅，曹占芳. 一种黄原酸盐的合成方法 . CN201210127361.3, 2012.9.26）。

[48] 将 46.13 份纯度为 99% 的二硫化碳和 9.31 份纯度为 99% 的无水乙醇加入反应器中，在搅拌下将该混合物冷却 15 °C 左右，然后分 3 次，分别为 3 份、3 份和 2.34 份片状氢氧化钠（纯度为 96%）加到反应器中，每次加完后搅拌 10 分钟左右，控制碱加料时的温度为 15 °C ~ 30 °C，加完苛性碱后，在 25 °C 搅拌反应 2 小时，反应结束。将过量二硫化碳溶剂先常压、再减压分步蒸馏回收，得到所需要的乙基黄原酸钠产物，有刺激性臭味。分析表明乙基黄原酸钠纯度为 82.2%，基于乙醇的产品收率为 85.6%。

[49] 对照例 5 异辛基黄原酸钠的制备

[50] 参照发明专利 CN201210127361.3 的方法制备 异辛基黄原酸钠（钟宏，刘广义，马鑫，王帅，曹占芳. 一种黄原酸盐的合成方法 . CN201210127361.3, 2012.9.26）。

[51] 将对 照例 4 中的 9.31 份纯度为 99% 的无水乙醇改为 26.32 份 99% 的异辛醇，其他条件同对 照例 1，得到的异辛基黄原酸钠产品，有刺激性臭味，其中异辛基黄原酸钠纯度为 84.7%，基于异辛醇的收率为 85.9%。

[52] 对照例 6 异丁基黄原酸钠的制备

[53] 参照发明专利 CN201210127361.3 的方法制备 异丁基黄原酸钠（钟宏，刘广义，马鑫，王帅，曹占芳. 一种黄原酸盐的合成方法 . CN201210127361.3, 2012.9.26）。

[54] 将对 照例 4 中的 9.31 份纯度为 99% 的无水乙醇改为 14.98 份纯度为 99% 的异丁醇，其他条件同对 照例 1，得到的异丁基黄原酸钠产品，有刺激性臭味，其中异丁基黄原酸钠纯度为 88.7%，基于异丁醇的收率为 93.8%。

[55] 实施例 1 十二烷基 黄原酸钠的制备

[56] 将 17.78 份纯度为 99% 的四氢呋喃加入反应器中，开启搅拌，加入 18.63 份纯

度为 99% 的十二醇，搅拌 10 分钟，分批加入纯度为 96% 的粒状氢氧化钠共 4.2 份于反应器中，在 5 ~ 20 °C 下充分搅拌 20 分钟。然后缓慢加入 7.84 份二硫化碳，加完后在 10 ~ 20 °C 下搅拌反应 3 小时。反应结束，反应混合物蒸馏脱溶干燥，得到纯度为 99.1% 的十二基黄原酸钠产品， 气味轻淡，无刺激性， 基于十二醇的收率为 97.5% 。

[57] 实施例 2 己氧基乙基黄原酸钾的制备

[58] 将 13.33 份纯度为 99% 的四氢呋喃加入反应器中，开启搅拌，分批加入片状氢氧化钾（纯度 85%）共 6.6 份于反应器中，充分搅拌；在 5 ~ 20 °C 下缓慢加入 14.92 份纯度为 98% 的乙二醇单己醚，加完后继续搅拌 10 分钟。然后缓慢加入 7.74 份二硫化碳，加完后在 10 ~ 22 °C 下搅拌反应 2.5 小时。反应结束，反应混合物蒸馏脱溶干燥，得到纯度为 98.2% 的己氧基乙基黄原酸钾产品， 气味轻淡，无刺激性， 基于乙二醇单己醚的产品收率为 97.2% 。

[59] 实施例 3 一缩二乙二醇与氢氧化钠制备双黄原酸钠

[60] 将 13.33 份纯度为 99% 的四氢呋喃加入反应器中，开启搅拌，分批加入颗粒状氢氧化钠（纯度 96%）共 4.3 份于反应器中，充分搅拌；在 5 ~ 20 °C 下缓慢加入 5.31 份纯度为 99% 的一缩二乙二醇，加完后搅拌反应 20 分钟。然后 缓慢加入 7.91 份二硫化碳，加完后在 10 ~ 22 °C 下搅拌反应 2.5 小时。反应结束，反应混合物蒸馏脱溶干燥，得到纯度为 99.2% 的一缩二乙二醇二 黄原酸钠 产品， 气味轻淡，无刺激性， 基于一缩二乙二醇的收率为 97.1% 。

[61] 实施例 4 新戊二醇与氢氧化钠制备双黄原酸钠

[62] 将 17.78 份纯度为 99% 的四氢呋喃加入反应器中，开启搅拌，加入 5.2 份纯度为 99% 的新戊二醇，搅拌至溶解，分批加入片状氢氧化钠（纯度 96%）共 4.2 份于反应器中，加完后搅拌反应 10 分钟。然后缓慢加入 7.86 份二硫化碳，加完后在 10 ~ 20 °C 下搅拌反应 3 小时。反应结束，反应混合物蒸馏脱溶干燥，得到纯度为 98.6% 的新戊二 黄原酸钠 产品， 气味轻淡，无刺激性， 基于新戊二醇的收率为 99.1% 。

[63] 实施例 5 异辛基黄原酸钠

[64] 将实施 例 1 中的 18.63 份纯度为 99% 的十二醇 改为 13.02 份 99% 的 异辛醇，

其他条件同 实施例 1，得到的纯度为 99.1% 的异辛基黄原酸钠产品， 气味轻淡， 无刺激性， 基于异辛醇的收率为 98.3%。

[65] 实施例 6 辛基黄原酸钠

[66] 将实施例 1 中的 18.63 份纯度为 99% 的十二醇 改为 13.02 份 99% 的正 辛醇， 其他条件同 实施例 1， 得到的纯度为 99.3% 的辛基黄原酸钠产品， 气味轻淡， 无刺激性， 基于辛醇的收率为 98.6%。

[67] 实施例 7 乙基黄原酸钠

[68] 将实施例 1 中的 18.63 份纯度为 99% 的十二醇改用于 4.6 份纯度为 99% 的乙醇， 二硫化碳加完后在 10 ~ 20 °C 下搅拌反应 2 小时。其他条件 同 实施例 1， 得到乙基黄原酸钠的纯度及收率见表 1。

[69] 实施例 8 异丁基黄原酸钠

[70] 将实施例 1 中的 18.63 份纯度为 99% 的十二醇改用于 7.41 份纯度为 99% 的异丁醇， 二硫化碳加完后在 10 ~ 20 °C 下搅拌反应 2 小时。其他条件 同 实施例 1， 得到异丁基黄原酸钠的纯度及收率见表 1。

[71] 实施例 9 正己基黄原酸钾

[72] 将实施例 1 中的 18.63 份纯度为 99% 的十二醇改用于 10.22 份纯度为 99% 的正己醇， 其他条件 同 实施例 1， 得到己基黄原酸钾的纯度及收率见表 1。

[73] 实施例 10 丁氧基乙基黄原酸钾

[74] 将实施例 2 中的 14.92 份纯度为 98% 的乙二醇单己醚改用于 11.82 份纯度为 99% 的乙二醇单丁醚， 其他条件不变， 得到 丁氧基乙基 黄原酸钾的纯度及收率见表 1。

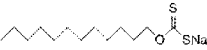
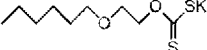
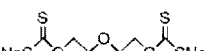
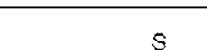
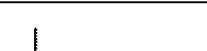
[75] 实施例 11 二缩三乙二醇 二黄原酸钠

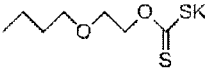
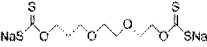
[76] 将实施例 3 中的 5.31 份纯度为 99% 的一缩二乙二醇改用于 7.66 份纯度为 98% 的二缩三乙二醇， 其他条件不变， 得到二缩三乙二醇二黄原酸钠的纯度及收率见表 1。

[77] 表 1 合成黄原酸盐产品的纯度和收率汇总表

[78]

[表1]

| 实施例 | 原料醇    | 黄原酸盐                                                                                | 纯度 % | 收率 /% |
|-----|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|
| 1   | 十二醇    |    | 99.1 | 97.5  |
| 2   | 乙二醇单己醚 |    | 98.2 | 97.2  |
| 3   | 一缩二乙二醇 |    | 99.2 | 97.1  |
| 4   | 新戊二醇   |    | 98.6 | 99.1  |
| 5   | 异辛醇    |  | 99.1 | 98.3  |
| 6   | 正辛醇    |  | 99.3 | 98.6  |
| 7   | 乙醇     |  | 99.3 | 97.4  |
| 8   | 异丁醇    |  | 99.2 | 98.3  |
| 9   | 正己醇    |  | 99.1 | 97.8  |

|    |        |                                                                                   |      |      |
|----|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| 10 | 乙二醇丁醚  |  | 98.4 | 97.3 |
| 11 | 二缩三乙二醇 |  | 99.3 | 96.7 |

## 权利要求书

- [权利要求 1] 1、黄原酸盐的制备方法，将原料醇、二硫化碳和碱在反应介质四氢呋喃中  $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$  下反应，反应完成后，从反应混合物中分离出四氢呋喃即得到黄原酸盐。
- [权利要求 2] 2、根据权利要求 1 所述的制备方法，所述的醇为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  脂肪伯醇、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$  脂肪二伯醇、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  烃氧基醚醇、聚乙二醇中的一种或几种。
- [权利要求 3] 3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述脂肪伯醇为乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、正己醇、异己醇、正辛醇、异辛醇、十二醇中的一种或几种；脂肪二伯醇为新戊二醇；烃氧基醚醇为乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单十二烷基醚中的一种或几种；聚乙二醇选自一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇中的一种或几种。
- [权利要求 4] 4、根据权利要求 1 所述的制备方法，所述的碱为苛性碱。
- [权利要求 5] 5、根据权利要求 4 所述的制备方法，所述的醇为一元醇时，物质的量之比为一元醇：二硫化碳：苛性碱：四氢呋喃 =  $1: 1.0 \sim 1.05: 1 \sim 1.02: 1 \sim 2.5$ ；或所述的醇为二元醇时，物质的量之比为二元醇：二硫化碳：苛性碱：四氢呋喃 =  $1: 2.0 \sim 2.1: 2 \sim 2.04: 1 \sim 2.5$ ；其中，苛性碱为氢氧化钠或氢氧化钾。
- [权利要求 6] 6、根据权利要求 1 所述的制备方法，所述的分离是将反应混合物蒸馏脱除四氢呋喃。
- [权利要求 7] 7、根据权利要求 1-6 任一项所述的制备方法，其中反应过程是将四氢呋喃、醇和碱搅拌混合均匀后，在  $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$  下，缓慢加入二硫化碳，反应。
- [权利要求 8] 8、根据权利要求 7 所述的制备方法，四氢呋喃、醇和苛性碱搅拌混合及加入二硫化碳的温度为  $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ ；加完二硫化碳后的反应温度为  $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。
- [权利要求 9] 9、根据权利要求 7 所述的制备方法，二硫化碳加完后，反应时间

为 0.5~5 小时。

- [权利要求 10] 10、根据权利要求 7 所述的制备方法，二硫化碳加完后，反应时间为 2~3 小时。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/107859**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 329/14 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRSABS, CNKI, VEN, CA: CENTRAL SOUTH UNIVERSITY; carbon disulfide, alcohol, carbonic acid, xanthogenic acid, xanthate, epoxybutane, THF, butylene oxide, diethylene oxide, tetramethylene oxide, furanidine, tetrahydrofuran, hydroxid+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 105384669 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 09 March 2016 (09.03.2016), claims 1-11                                                                                 | 1-10                  |
| X         | CN 104774166 A (LANZHOU TAISHUN TECHNOLOGY CO., LTD.), 15 July 2015 (15.07.2015), description, paragraphs [0030]-[0034]                                            | 1-10                  |
| A         | CN 1735635 A (RHODIA CHIMIE), 15 February 2006 (15.02.2006), the whole document                                                                                    | 1-10                  |
| A         | CN 104761579 A (LUOYANG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 08 July 2015 (08.07.2015), the whole document                                                        | 1-10                  |
| A         | LI, Gang et al., "Research of the Synthesis Process in Lab of Xanthate", JOURNAL OF HEZE MEDICAL COLLEGE, vol. 19, no. 4, 15 December 2007 (15.12.2007), pages 4-6 | 1-10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>21 February 2017 (21.02.2017)                                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br><b>28 February 2017 (28.02.2017)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>WANG, Dawei</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62086318</b>         |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2016/107859**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family    | Publication Date  |
|--------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| CN 105384669 A                             | 09 March 2016    | None             |                   |
| CN 104774166 A                             | 15 July 2015     | None             |                   |
| CN 1735635 A                               | 15 February 2006 | EP 1401903 B1    | 13 August 2008    |
|                                            |                  | US 6437040 B2    | 20 August 2002    |
|                                            |                  | US 2001044498 A1 | 22 November 2001  |
|                                            |                  | AT 404600 T      | 15 August 2008    |
|                                            |                  | EP 1401903 A2    | 31 March 2004     |
|                                            |                  | WO 02068486 A2   | 06 September 2002 |
|                                            |                  | WO 02068486 A3   | 04 December 2003  |
|                                            |                  | DE 60228252 D1   | 25 September 2008 |
|                                            |                  | CN 1735666 A     | 15 February 2006  |
| CN 104761579 A                             | 08 July 2015     | None             |                   |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/107859

## A. 主题的分类

C07C 329/14(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRSABS, CNKI, VEN, CA 中南大学, 二硫化碳, 醇, 碳酸, 黄原酸, 黄酸, 黄药, 四氢呋喃, 环氧丁烷, 氧杂环戊烷, THF, butylene oxide, diethylene oxide, tetramethylene oxide, furanidine, tetrahydrofuran, hydroxid+

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                           | 相关的权利要求 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| PX   | CN 105384669 A (中南大学) 2016年 3月 9日 (2016 - 03 - 09)<br>权利要求1-11                              | 1-10    |
| X    | CN 104774166 A (兰州泰顺科技有限公司) 2015年 7月 15日 (2015 - 07 - 15)<br>说明书第[0030]-[0034]段             | 1-10    |
| A    | CN 1735635 A (罗狄亚化学公司) 2006年 2月 15日 (2006 - 02 - 15)<br>全文                                  | 1-10    |
| A    | CN 104761579 A (洛阳理工学院) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08)<br>全文                                  | 1-10    |
| A    | 李刚 等. “黄原酸盐的实验室合成方法研究”<br>《菏泽医学专科学校学报》, 第19卷, 第4期, 2007年 12月 15日 (2007 - 12 - 15),<br>第4-6页 | 1-10    |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 2月 21日

国际检索报告邮寄日期

2017年 2月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

王大为

电话号码 (86-10) 62086318

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/107859

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|------------|----|----------------|
| CN          | 105384669 | A | 2016年 3月 9日    | 无    |            |    |                |
| CN          | 104774166 | A | 2015年 7月 15日   | 无    |            |    |                |
| CN          | 1735635   | A | 2006年 2月 15日   | EP   | 1401903    | B1 | 2008年 8月 13日   |
|             |           |   |                | US   | 6437040    | B2 | 2002年 8月 20日   |
|             |           |   |                | US   | 2001044498 | A1 | 2001年 11月 22日  |
|             |           |   |                | AT   | 404600     | T  | 2008年 8月 15日   |
|             |           |   |                | EP   | 1401903    | A2 | 2004年 3月 31日   |
|             |           |   |                | WO   | 02068486   | A2 | 2002年 9月 6日    |
|             |           |   |                | WO   | 02068486   | A3 | 2003年 12月 4日   |
|             |           |   |                | DE   | 60228252   | D1 | 2008年 9月 25日   |
|             |           |   |                | CN   | 1735666    | A  | 2006年 2月 15日   |
| CN          | 104761579 | A | 2015年 7月 8日    | 无    |            |    |                |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)