(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年3 月8 日 (08.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/026766 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 233/82 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317113

(22) 国際出願日: 2006 年8 月30 日 (30.08.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-255557 2005 年9 月2 日 (02.09.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日宝化学株式会社 (NIPPOH CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030022 東京都中央区日本橋室町三丁目３番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 和久 (INOUE, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒2980104 千葉県いすみ市松丸１２４０ 日宝化学株式会社内 Chiba (JP). 花村 幸彦 (HANAMURA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒2980104 千葉県いすみ市松丸１２４０ 日宝化学株式会社内 Chiba (JP). 宮澤 孝明 (MIYAZAWA, Takaaki) [JP/JP]; 〒1030022 東京都中央区日本橋室町三丁目３番３号 日宝化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 八田 幹雄, 外 (HATTA, Mikio et al.); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** 1,3-DIIODOHYDANTOIN COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: １，３－ジヨードヒダントイン化合物およびその製造方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a means for preventing the release of I_2 during the production or storage of a 1,3-diiodohydantoin compound to thereby prevent the reduction in purity of the compound or overcome various disadvantages caused by I_2. A process for producing a 1,3-diiodohydantoin compound comprising the steps of providing a wet material containing the 1,3-diiodohydantoin compound, and (1) contacting the wet material with a heated air to dry the wet material or (2) lyophilizing the wet material; a method for storage of a 1,3-diiodohydantoin compound comprising the step of storing the 1,3-diiodohydantoin compound under the temperature condition of 15°C or lower; and a 1,3-diiodohydantoin compound having a free I_2 content of 1% by mass of less.

(57) 要約: 本願は、１，３－ジヨードヒダントイン化合物の製造時や貯蔵時におけるI_2の遊離を抑制し、これにより当該化合物の純度低下や、I_2に起因する種々の問題を解決しうる手段を提供する。 本願は、１，３－ジヨードヒダントイン化合物を含む湿体を準備する工程と、（１）前記湿体を加熱気体に接触させることにより、前記湿体を乾燥させる工程、または（２）前記湿体を凍結乾燥させる工程とを有する、１，３－ジヨードヒダントイン化合物の製造方法、１，３－ジヨードヒダントイン化合物を、１５℃以下の温度条件下にて貯蔵する工程を有する、１，３－ジヨードヒダントイン化合物の貯蔵方法、並びに、遊離I_2の含有量が１質量%以下である、１，３－ジヨードヒダントイン化合物を提供する。

WO 2007/026766 A1

明 細 書

1，3－ジヨードヒダントイン化合物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、1，3－ジヨードヒダントイン化合物およびその製造方法に関する。詳細には、本発明は、当該化合物の長期安定性を向上させるための改良に関する。

背景技術

[0002] 1，3－ジヨードヒダントイン化合物（以下、単に「DIH化合物」とも称する）は、写真等の感光剤として、あるいは医薬品、農薬、化学品等の製造工程におけるヨウ素化剤または酸化剤として、広く用いられている。

[0003] DIH化合物を製造する手法としては、例えば、水溶液中、塩基の存在下で、ヒダントイン化合物に一塩化ヨウ素を反応させる手法が開示されている（例えば、特開2002－30072号公報およびJ. Org. Chem. , 30（1965）1101～1104を参照）。かような手法は、簡便かつ高効率であり、精製や廃液処理等の後処理も容易であるという利点を有している。

[0004] ここで、特開2002－30072号公報には、反応系からDIH化合物を精製する手法として、「析出した結晶を濾集し、得られた結晶を減圧下で乾燥する」旨が記載されている。

[0005] ところで、上記の文献に記載の手法などにより製造されたDIH化合物は、上述した用途に使用されるまで貯蔵されるのが通常である。かような貯蔵方法としては、例えば、減圧条件下、窒素雰囲気下で、暗所にて貯蔵する手法が開示されている（例えば、J. Labelled Compd. Radiopharm. , 44－12（2001）815－830を参照）。

発明の開示

[0006] しかしながら、上記文献には、取扱いが容易で保存安定性に優れるDIH化合物についての記載はなく、上記文献に記載の製造方法によりDIH化合物を製造する際や、上記文献に記載のような一般的な貯蔵方法によりDIH化合物を貯蔵した場合、当該DIH化合物は純度が低下しやすいという問題があることが、本発明者らの検討により判明した。かような純度の低下は、DIH化合物が分解してヨウ素原子がヨウ素の

単体(I_2)として遊離することに起因するものと考えられる。このようにI_2が遊離すると、当該I_2による資機材の着色や腐食という問題や、取扱者に対する危険性の増大といった問題が生じる虞がある。

[0007] そこで本発明は、DIH化合物の製造時や貯蔵時におけるI_2の遊離を抑制し、これによりDIH化合物の純度低下や、I_2に起因する種々の問題を解決しうる手段を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく、DIH化合物の製造時や貯蔵時にI_2が遊離してしまう原因を、鋭意探索した。

[0009] その結果、本発明者らは、DIH化合物は水や有機溶媒などの液体成分をある程度含んだ湿体の状態では常温でも不安定であり、これが上述したようなI_2遊離の原因となっていることを見出した。また、かような湿体からのI_2遊離は比較的高い温度条件下においてより顕著であることをも見出した。

[0010] そこで本発明者らは、上記の知見に基づき、DIH化合物の製造時の乾燥手段や貯蔵時の温度条件を制御することで、DIH化合物の分解とそれに伴うI_2の遊離を防止しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明は、1，3－ジヨードヒダントイン化合物を含む湿体を準備する工程と、(1)前記湿体を加熱気体に接触させることにより、前記湿体を乾燥させる工程、または(2)前記湿体を凍結乾燥させる工程とを有する、1，3－ジヨードヒダントイン化合物の製造方法である。

[0012] また本発明は、1，3－ジヨードヒダントイン化合物を、15℃以下の温度条件下にて貯蔵する工程を有する、1，3－ジヨードヒダントイン化合物の貯蔵方法である。

[0013] さらに本発明は、遊離I_2の含有量が1質量%以下である、1，3－ジヨードヒダントイン化合物である。

[0014] 本発明によれば、DIH化合物の製造時や貯蔵時におけるI_2の遊離が抑制され、これによりDIH化合物の純度低下や、I_2に起因する種々の問題の発生が防止されうる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の第1は、DIH化合物の製造方法に関する。具体的には、まず、DIH化合

物を含む湿体を準備する。続いて、(1)前記湿体を加熱気体に接触させることにより、前記湿体を乾燥させる、または(2)前記湿体を凍結乾燥させる。

[0016] 上述したように、DIH化合物は液体成分をある程度含んだ湿体の状態では不安定であり、これが上述したようなI_2遊離の原因となっていることが見出された。そしてかようなI_2の遊離は、比較的高い温度条件下において顕著であることも見出された。本発明においては、このI_2の遊離を効果的に抑制する方法を提供する。

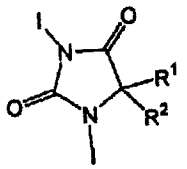
[0017] なお、DIH化合物の製造時または貯蔵時にI_2が遊離するメカニズムは必ずしも明らかではないが、DIH化合物が熱分解するというメカニズムが推定されている。ただし、かようなメカニズムはあくまでも推測に過ぎず、別のメカニズムによりI_2が遊離していたとしても、本発明の技術的範囲は何ら影響を受けることはない。

[0018] 以下、本発明の第1の製造方法について、詳細に説明する。

[0019] まず、本発明の第1の製造方法における第1の工程、すなわち、DIH化合物を含む湿体を準備する工程について説明する。

[0020] 本発明において「DIH化合物」とは、下記化学式(I):

[0021] [化1]



(I)

[0022] (式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素原子、またはC_1～C_6のアルキル基である)

で示される化合物を意味する。

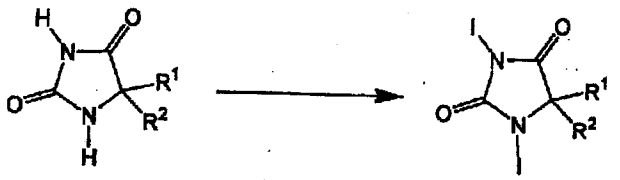
[0023] DIH化合物を含む湿体の入手方法については、特に限定されない。DIH化合物を含む湿体は、公知の手法(例えば、上記特開2002－30072号公報に記載の手法)に従って合成したものを用いてもよいし、市販されている商品を購入することにより用いてもよい。DIH化合物を含む湿体を自ら調製する手法としては、例えば、以下に示す手法が用いられうる。ただし、下記の調製方法は単なる一例に過ぎず、下記の形態以外の手法により調製された「DIH化合物を含む湿体」が用いられても、勿論

よい。

[0024] 本発明において、DIH化合物(化学式(I))は、例えば、下記化学反応式1に示すように、水溶液中、塩基の存在下で、ヒダントイン化合物(化学式(II))に一塩化ヨウ素を反応させることにより製造される。

[0025] [化2]

[化学反応式1]

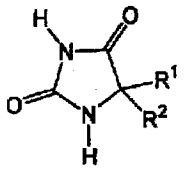


(II) (I)

[0026] 式中、R^1およびR^2は、上記と同様の定義である。

[0027] 化学反応式1に従ってDIH化合物を製造するには、まず、原料として用いられる、化学式(II)で示されるヒダントイン化合物を準備する。

[0028] [化3]



(II)

[0029] 式中、R^1およびR^2は、上記と同様の定義である。

R^1およびR^2は、上述した通り、水素原子またはC_1～C_6のアルキル基である。R^1およびR^2は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。合成反応の収率や取り扱いの容易性を考慮すると、R^1およびR^2は好ましくは同一である。アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、環状であってもよい。アルキル基の有する炭素数は、1～6個、好ましくは1～2個、さらに好ましくは1個である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s－ブチル基、t－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。これら以外のアルキル基が用いられてもよい。なかでも、工業的に安価で入手が容易であるという観点からは、R^1およびR^2の双方がメチル基で

あることが好ましい。

[0030] ヒダントイン化合物(II)の入手方法については、特に限定されない。ヒダントイン化合物は、公知の手法に従って合成したものを用いてもよいし、市販されているヒダントイン化合物を購入することにより用いてもよい。

[0031] 一塩化ヨウ素は、「ICl」の化学式で示される化合物であり、酸化数＋1のヨウ素を含むことから反応性が高く、多くの合成反応においてヨウ素化剤として用いられている。

[0032] 一塩化ヨウ素(ICl)の入手方法についても特に制限はなく、公知の手法に従って合成したものを用いてもよいし、市販されている一塩化ヨウ素を購入することにより用いてもよい。なお、一塩化ヨウ素を自ら合成する手法としては、例えば、ヨウ素上に塩素を通じ、液化後蒸留する手法が例示される。その他の手法により合成された一塩化ヨウ素を用いても、勿論よい。

[0033] ヒダントイン化合物と一塩化ヨウ素との反応は、塩基の存在下において行われる。この塩基は、ヒダントイン化合物および一塩化ヨウ素を含む反応系において、触媒として機能する。

[0034] 塩基の具体的な形態は特に制限されず、かような合成反応において一般的に用いられる塩基が同様に用いられうる。塩基の一例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の、アルカリ金属／アルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩などが挙げられる。なお、これらの塩基は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0035] 上記の反応は水溶液中で行われるが、水以外の溶媒が含まれてもよい。例えば、アミド系溶媒やエステル系溶媒が含まれうる。

[0036] 上記の反応における各成分の配合比は特に制限されず、従来公知の知見(特に、上記特開2002－30072号公報)が適宜参照されうる。

[0037] 上記の反応が終了したら、反応系からDIH化合物以外の成分を除去する。これにより、DIH化合物の溶液が得られる。続いて、当該溶液中に含まれる溶媒の大部分を除去する。これにより、「DIH化合物を含む湿体」が調製されうる。ただし、溶媒を除去する工程が、DIH化合物以外の成分を除去する前に行われてもよい。

[0038] 反応系からDIH化合物以外の成分を除去する手法は特に制限されないが、例えば、濾過、再結晶および抽出、並びにこれらの組み合わせの手法などが例示される。その他の手法が用いられてもよい。

[0039] また、DIH化合物の溶液から溶媒の大部分を除去する手法についても特に制限はないが、例えば、濾過、遠心分離およびデカンテーション、並びにこれらの組み合わせの手法などが例示される。その他の手法が用いられてもよい。

[0040] なお、本工程において準備される「DIH化合物を含む湿体」は、DIH化合物、溶媒、および場合によっては微量の不純物からなるが、当該湿体における溶媒の含有量は特に制限されない。一例を挙げると、溶媒の含有量は、湿体の全量に対して8～30質量%程度である。湿体中の溶媒の含有量は多くても構わないが、溶媒の含有量が多すぎると乾燥に長時間を要し、製造コストが高騰する虞がある。

[0041] 以下、本発明の製造方法の特徴的な工程について説明する。

[0042] 上述したように、本発明の製造方法では、上記で得られた「DIH化合物を含む湿体」について、(1)前記湿体を加熱気体に接触させることにより、前記湿体を乾燥させる、または(2)前記湿体を凍結乾燥させる。

[0043] まず、(1)の手法について詳細に説明する。

[0044] (1)の手法においては、上記で調製した「DIH化合物を含む湿体」を、加熱気体に接触させることにより、当該湿体を乾燥させる。すなわち、(1)の手法では、いわゆる「流動乾燥」を採用する。

[0045] 従来、DIH化合物を含む湿体を乾燥させる手法としては、工業的に一般的な乾燥方法が採用されていた。具体的には、例えばコニカルドライヤーを用いた減圧加熱乾燥法や、例えば棚段乾燥機を用いた常圧加熱乾燥法などが採用されていた。しかしながら、本発明者らは、上述したように、これらの方法によっては、DIH化合物を含む湿体の一部が分解してしまい、I_2が遊離してしまうことを見出した。具体的には、2～15%の水分を含有する、DIH化合物(5, 5－ジメチル体)の湿体を40℃に加熱して3時間保持すると、当該化合物の4～6%が分解してしまい、I_2が遊離する。また、同様に70℃に加熱して3時間保持すると、9～30%が分解してしまうのである。その結果、DIH化合物の純度低下および遊離したI_2によって資機材が着色または腐食と

いう問題や、取扱者に対する危険性が増大するといった問題が生じる虞がある。

[0046] これに対し、上記の(1)のような手法によれば、湿体の乾燥時に従来問題となっていたI_2の遊離が最小限に抑制されうる。なお、従来の乾燥手法と本願の乾燥手法とでI_2の遊離の程度に差が生じるメカニズムは完全には明らかではないが、従来の乾燥手法では湿体が数時間単位といった長時間にわたって高温条件下にさらされることで、熱に不安定なDIH化合物が分解してしまうのではないかと考えられる。従って、本願の製造方法によれば、DIH化合物の製造時のI_2の遊離が最小限に抑制されるばかりか、加熱時間も短縮されるため、迅速な製造が可能となり、製造コストの削減にも寄与しうる。ただし、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、メカニズムによる影響を受けることはない。

[0047] 流動乾燥の具体的な形態については特に制限されず、化合物の合成分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。以下、流動乾燥における好ましい形態を例示する。ただし、下記の形態のみには制限されない。

[0048] 本願において「加熱気体」とは、DIH化合物を含む湿体との接触により当該湿体を乾燥させうる程度の温度を有する気体を意味する。加熱気体は、DIH化合物と反応しない気体であることが好ましい。加熱気体の具体的な組成としては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、空気ガス、およびこれらの混合ガスなどが挙げられるが、加熱気体の組成がこれらに制限されることはない。加熱気体としては、好ましくは空気ガスが用いられる。

[0049] 前記湿体と接触する際の加熱気体の温度については特に制限されず、製造されるDIH化合物の物性や流動乾燥における一般的な知見を総合的に勘案して決定されうる。ただし、加熱気体の温度は、好ましくは20～200℃、より好ましくは40～170℃、さらに好ましくは90～130℃である。加熱気体の温度が低すぎると、熱量が不充分である結果、乾燥に長時間を要し、または所望の含液率にまで乾燥できない虞がある。一方、加熱気体の温度が高すぎると、過熱によりDIH化合物の変質(分解や融解)が発生する虞がある。

[0050] 前記湿体と接触する際の加熱気体の流量についても特に制限はないが、好ましくは0．1～10．0m／秒、より好ましくは0．3～5．0m／秒、さらに好ましくは0．5～3．

0m／秒である。加熱気体の流量が小さすぎると、加熱気体が湿体全体に充分に接触できない結果、乾燥に長時間を要し、または所望の含液率にまで乾燥できない虞がある。一方、加熱気体の流量が大きすぎると、湿体が過度に飛散して捕集が困難となる虞がある。

[0051] 続いて、(2)の手法について詳細に説明する。

[0052] (2)の手法においては、上記で準備した「DIH化合物を含む湿体」を、凍結乾燥させる。かような手法によっても、湿体の乾燥時に従来問題となっていたI_2の遊離が最小限に抑制されうる。なお、凍結乾燥の採用によって従来の問題が解決されるメカニズムは、上記の流動乾燥の場合と同様であると推定されている。

[0053] このように、湿体の乾燥時におけるI_2の遊離を最小限に抑制するという点においては、(1)の手法と(2)の手法とは同様である。

[0054] 「凍結乾燥」とは、フリーズドライとも称され、湿体を急速に氷点以下の温度で凍結させ、当該凍結物の溶媒の蒸気圧以下に減圧して溶媒を昇華させて除去し、前記湿体を乾燥させる手法である。

[0055] 凍結乾燥の具体的な形態については特に制限されず、化合物の合成分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。以下、凍結乾燥における好ましい形態を例示する。ただし、下記の形態のみには制限されない。

[0056] まず、DIH化合物を含む湿体を、所定の温度まで急速に冷却する。これにより、前記湿体は凍結する。急速冷却により到達する温度は制限されることはないが、好ましくは－196～0℃、より好ましくは－100～－20℃にまで湿体を冷却するとよい。

[0057] その後、凍結物を減圧するが、この際の圧力条件にも特に制限はなく、湿体に含まれる溶媒を除去するのに必要な程度まで減圧すればよい。一例を挙げると、10～1500Pa程度、好ましくは100～700Paまで減圧すればよい。

[0058] (2)の手法により湿体を乾燥させる際には、上記で準備した「DIH化合物を含む湿体」にさらに溶媒を添加してスラリー状の湿体を調製し、得られたスラリー状の湿体を上述した手法により凍結乾燥させるとよい。かような形態によれば、上記で準備した湿体を単にそのまま凍結乾燥させる場合と比較して、スラリー状の湿体全体の凍結により、内部からの昇華が起こり易くなるという好ましい効果が得られる。

かような形態において、スラリー状の湿体を調製する際に湿体に添加する溶媒は特に制限されない。ただし、DIH化合物と反応せず、後の凍結乾燥において昇華しやすい溶媒を用いることが好ましい。添加溶媒の一例を挙げると、水のほか、酢酸エチル、酢酸n－ブチル、N，N－ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。なかでも、安価で取扱い易く、凍結乾燥に適しているという観点からは、水をさらに添加することが好ましい。

[0059] 湿体へ溶媒を添加する際の溶媒の添加量も特に制限されないが、スラリー状の湿体の全量に対する溶媒の合計含有量が、好ましくは30～70質量%、より好ましくは50～60質量%となる量の溶媒を添加すればよい。

[0060] 上述した本発明の第1の製造方法によれば、(1)および(2)のいずれの手法によっても、DIH化合物の製造時におけるI_2の遊離が最小限に抑制され、I_2の遊離に伴う従来の種々の問題の解決が図られる。換言すると、本発明の第1の製造方法によれば、遊離I_2の含有量が従来よりも低減されたDIH化合物が製造されうる。すなわち、本発明の第2は、遊離I_2の含有量が低減されたDIH化合物である。この際、本発明の第2のDIH化合物における遊離I_2の含有量は、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0．8質量%以下であり、さらに好ましくは0．4質量%以下であり、特に好ましくは0．2質量%以下である。上述したように、遊離I_2は種々の問題の発生原因となる不純物であることから、得られるDIH化合物における遊離I_2の含有量は少ないほど好ましい。ただし、本発明の第1の製造方法の技術的範囲が、かような量の遊離I_2を含有するDIH化合物を製造する形態のみに制限されるわけではない。場合によっては、この範囲を外れる量の遊離I_2を含有するDIH化合物が製造されてもよい。また、本発明のDIH化合物の技術的範囲が、本発明の第1の製造方法により製造される形態のみに制限されるわけではなく、場合によっては、他の製造方法により製造されたものであってもよい。なお、製造されたDIH化合物における遊離I_2の含有量としては、後述する実施例に記載の手法により測定される値を採用するものとする。

[0061] また、本発明の第2のDIH化合物は、遊離I_2の含有量に加えて、水の含有量も少ないほど好ましい。これは、DIH化合物の製造時や貯蔵時におけるDIH化合物の分解やこれに伴うI_2の遊離は、水分量が多いほど生じやすいためである。具体的には、本

発明の第2のDIH化合物における水の含有量は、好ましくは6質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下である。従って、本発明の第1の製造方法においてDIH化合物を含む湿体を流動乾燥(1)または凍結乾燥(2)させるにあたっては、得られるDIH化合物における水の含有量が上記の範囲内の値となるように乾燥条件を制御するとよい。

[0062] 本発明の第2のDIH化合物の用途としては、特に制限されないが、例えば、写真等の感光剤、あるいは医薬品、農薬、化学品等の製造工程におけるヨウ素化剤または酸化剤などの用途に採用されうる。

[0063] 以上、本発明の第1としてDIH化合物の製造方法について説明し、本発明の第2としてDIH化合物自体について説明したが、本願は、本発明の第3として、DIH化合物の貯蔵方法をも提供する。

[0064] 本発明の第3の貯蔵方法は、DIH化合物の分解やそれに伴うI_2の遊離が、比較的高い温度条件下において起こりやすいという知見に基づきなされたものである。

[0065] すなわち、本発明の第3は、DIH化合物を、15℃以下の温度条件下にて貯蔵する工程を有する、DIH化合物の貯蔵方法である。

本発明の第3の貯蔵方法に用いられるDIH化合物は特に制限されず、従来公知のDIH化合物が用いられる。ただし、DIH化合物の分解およびこれによるI_2の遊離を充分に抑制するという観点からは、本発明の第1の製造方法によって製造されたDIH化合物、または本発明の第2で提供されたDIH化合物が好ましく用いられる。これらのDIH化合物の具体的な形態については、上述した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

[0066] 本発明の第3においては、15℃以下、好ましくは10℃以下、より好ましくは5℃以下の温度条件下にて、DIH化合物を貯蔵する。これにより、DIH化合物の分解およびこれによるI_2の遊離が抑制されうる。

[0067] 本発明の第3においては、上記の温度条件下にて貯蔵されること以外の具体的な形態は特に制限されず、化合物の貯蔵についての従来公知の知見が適宜参照されうる。なお、本願においては、DIH化合物が1箇所に留め置かれることのみならず、所定の用途に用いられるまでの間種々の箇所を移動する「輸送」などの形態もまた、

「貯蔵」の概念に包含されうる。

[0068] 本発明の第3において、DIH化合物を貯蔵する際の湿度条件は特に制限されないが、一般的には低湿度条件下で貯蔵されることが好ましい。具体的には、貯蔵場所の雰囲気の相対湿度(RH)は、好ましくは50%以下であり、より好ましくは30%以下である。

[0069] 本発明の第3の貯蔵方法において、DIH化合物は通常、所定の容器中に充填された状態で貯蔵されるが、当該容器の具体的な形態も特に制限されず、化合物の貯蔵分野において従来公知の貯蔵容器が適宜採用されうる。貯蔵容器の構成材料としては、工業的に汎用されている樹脂が挙げられ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。貯蔵容器の形状も特に制限されず、袋状、箱状、ドラム状などが例示される。

[0070] 本発明の第3の貯蔵方法によっても、貯蔵中にDIH化合物からごく微量のI_2は遊離しうる。従って、貯蔵容器は、密封機能を有するものであることが好ましい。かような観点から、貯蔵容器の構成材料としては、ポリ塩化ビニリデン／ポリエチレン複合材料や高バリア性ポリマーが採用されることが好ましい。樹脂ライニング金属製容器もまた、貯蔵容器として用いられうる。ただし、かような形態においては、貯蔵期間が極めて長期に亘ると、遊離したごく微量のI_2の透過によって金属材料が腐食しうる点に留意すべきである。

[0071] 本発明の第3の貯蔵方法では、貯蔵期間の全期間に亘って温度条件が上記の範囲内である必要はないが、移動等のため一時的に常温程度の温度条件下に置かれる期間を除き、約100%の期間において、温度条件が上記の範囲内であればよい。

[0072] 本発明の第3の貯蔵方法は、本発明の第1の製造方法と組み合わされてもよい。

[0073] 例えば、本発明の第3の貯蔵方法を用いてDIH化合物を貯蔵することが前提の場合には、本発明の第1の製造方法によりDIH化合物を製造し、そのまま本発明の第3の貯蔵方法によりDIH化合物を貯蔵すると、簡便である。

実施例

[0074] 以下、実施例および比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲が下記の形態のみに制限されるわけではない。

[0075] ＜実施例1＞

DIH化合物を含む湿体として、酢酸n－ブチル（2質量%）および水（13質量%）を含有する5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントイン（20kg）を準備した。

[0076] 上記で準備した湿体を流動乾燥器中に仕込み、加熱気体として110℃の空気を1m／秒の流量で前記湿体に30分間接触させることにより前記湿体を乾燥させて、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントインの淡黄色結晶粉末を、98%以上の純度で得た。

[0077] 次いで、得られた粉末における遊離I_2および水の含有量を測定した。その結果、遊離I_2の含有量は0．2質量%以下であり、水の含有量は1質量%以下であった。なお、遊離I_2および水の含有量の測定は以下の手法により行った。

[0078] ＜遊離I_2含有量の測定方法＞

「2004年度版JISハンドブック 49 化学分析」に記載のJIS－K0067^{-1992} 4．1．4（1）「第1法 大気圧下で加熱乾燥する方法」に準拠し、試料を大気圧下で60℃にて2時間加熱し、質量の減少を測定して、遊離I_2含有量とした。

[0079] ＜水含有量の測定方法＞

「2004年度版JISハンドブック 49 化学分析」に記載のJIS－K0067^{-1992} 4．1．4（1）「第1法 大気圧下で加熱乾燥する方法」に準拠し、遊離I_2含有量の測定に使用した試料を大気圧下で105℃にて2時間乾燥し、質量の減少を測定して、水含有量とした。

[0080] ＜実施例2＞

DIH化合物を含む湿体として、水（8質量%）を含有する5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントイン（50g）を準備した。

[0081] 上記で準備した湿体を凍結乾燥機中に仕込み、－80℃まで冷却し、前記湿体を凍結させた。次いで、得られた凍結体を270Paの減圧条件下、20℃にて22時間昇華乾燥させて、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントインの淡黄色結晶粉末を、95%以上の純度で得た。

[0082] 次いで、得られた粉末における遊離I_2および水の含有量を測定した。その結果、遊離I_2の含有量は0．2質量%以下であり、水の含有量は5質量%であった。

[0083] ＜実施例3＞

DIH化合物を含む湿体として、水(8質量%)を含有する5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントイン(21g)を準備した。

[0084] 上記で準備した湿体にさらに溶媒として水(22g)を添加し、スラリー状の湿体を調製した。

[0085] 上記で調製したスラリー状の湿体を凍結乾燥機中に仕込み、－80℃まで冷却し、前記湿体を凍結させた。次いで、得られた凍結体を270Paの減圧条件下、20℃にて14時間昇華乾燥させて、5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントインの淡黄色結晶粉末を、98%以上の純度で得た。

[0086] 次いで、得られた粉末における遊離I_2および水の含有量を測定した。その結果、遊離I_2の含有量は0. 2質量%以下であり、水の含有量は1質量%であった。

[0087] ＜保存安定性＞

上記の実施例1～3で得られた5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントインの淡黄色結晶粉末をポリエチレン製容器中に密封した状態で5℃にて貯蔵した。その結果、6ヶ月経過しても化合物の外観および遊離I_2含有量の変化は観察されなかった。

[0088] ＜比較例1＞

DIH化合物を含む湿体として、酢酸n－ブチル(2質量%)および水(13質量%)を含有する5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントイン(200kg)を準備した。

[0089] 上記で準備した湿体を1000Lコニカルドライヤー中に仕込み、2700～5300Paの減圧条件下、40～70℃にて乾燥させた。

[0090] その結果、乾燥開始から約4時間後に5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントインの分解が進行し、I_2が遊離した。そして乾燥開始から約8時間後には、遊離I_2により減圧ラインが閉塞し、以降、コニカルドライヤーによる乾燥が継続できない状態となった。この際、得られた5, 5－ジメチル－1, 3－ジヨードヒダントインは赤色結晶であって、2質量%以上の遊離I_2および8質量%の水を含有しており、実用には供し得ないものであった。なお、この赤色結晶をポリエチレン製容器中に密封した状態で5℃にて貯蔵したが、数週間のうちにさらにI_2の遊離が進行し、遊離したI_2が容器上部に付着する様子が観察された。

[0091] ＜貯蔵試験＞

DIH化合物として、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントイン（遊離I_2含有量：0．2質量％、水含有量：1質量％）を20kg準備した。

[0092] 一方、貯蔵容器として、ポリ塩化ビニリデン／ポリエチレン複合材料からなる袋を2枚準備した。

[0093] 上記で準備した貯蔵容器のそれぞれに、同じく上記で準備したDIH化合物を10kgずつ充填し、充填後にそれぞれの袋をヒートシールした。

[0094] その後、DIH化合物が充填された貯蔵容器の一方を5℃にて貯蔵し（実施例）、他方を25℃にて貯蔵した（比較例）。その結果、実施例では1年以上貯蔵後にもDIH化合物の品位（具体的には、遊離I_2含有量）の変化は観察されなかった。これに対し、比較例では2ヶ月貯蔵後にDIH化合物の分解が開始してI_2が遊離し、袋の着色が観察された。

[0095] 以上の結果から、DIH化合物を含む湿体を流動乾燥または凍結乾燥させることで、乾燥時のDIH化合物の分解およびこれによるI_2の遊離が抑制され、取扱いが容易で保存安定性に優れる高品位のDIH化合物が製造されうることが示唆される。また、本発明の貯蔵方法によれば、長期間に亘ってDIH化合物を高品位に保持しうることが示唆される。

[0096] よって本発明によれば、DIH化合物の製造時や貯蔵時におけるI_2の遊離が抑制され、これによりDIH化合物の純度低下や、I_2に起因する種々の問題の発生の防止が期待される。

[0097] なお、本出願は2005年9月2日に出願された日本国特許出願第2005－255557号に基づいており、その開示の内容は、参照により全体として引用される。

請求の範囲

[1] 1，3－ジヨードヒダントイン化合物を含む湿体を準備する工程と、

前記湿体を加熱気体に接触させることにより、前記湿体を乾燥させる工程と、

を有する、1，3－ジヨードヒダントイン化合物の製造方法。

[2] 1，3－ジヨードヒダントイン化合物を含む湿体を準備する工程と、

前記湿体を凍結乾燥させる工程と、

を有する、1，3－ジヨードヒダントイン化合物の製造方法。

[3] 準備された前記湿体に、溶媒を添加してスラリー状の湿体を調製する工程をさらに有し、

前記湿体が前記スラリー状の湿体である、請求項2に記載の製造方法。

[4] 前記1、3－ジヨードヒダントイン化合物が、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントインである、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[5] 1，3－ジヨードヒダントイン化合物を、15℃以下の温度条件下にて貯蔵する工程を有する、1，3－ジヨードヒダントイン化合物の貯蔵方法。

[6] 前記1，3－ジヨードヒダントイン化合物が、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントインである、請求項5に記載の貯蔵方法。

[7] 遊離I2の含有量が1質量%以下である、1，3－ジヨードヒダントイン化合物。

[8] さらに、水の含有量が6質量%以下である、請求項7に記載の1，3－ジヨードヒダントイン化合物。

[9] 前記1，3－ジヨードヒダントイン化合物が、5，5－ジメチル－1，3－ジヨードヒダントインである、請求項7または8に記載の化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D233/82(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)
C07D233/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-30072 A (Nihon Nohyaku Co., Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Full text (Family: none)	7-9 1-6
X A	JP 9-316057 A (Bromine Compounds, Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Particularly, Claims; Par. Nos. [0006], [0007] & US 5780641 A & US 5953456 A & EP 785192 A1	5-9 1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 November, 2006 (01.11.06)	14 November, 2006 (14.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１７１１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D233/82(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D233/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN),REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2002-30072 A（日本農薬株式会社）2002.01.29，全文	7-9
A	（ファミリーなし）	1-6
X	JP 9-316057 A（プロマイン　コンパウンズ　リミテッド）	5-9
A	1997.12.09，特に，特許請求の範囲，[0006]，[0007] & US 5780641 A & US 5953456 A & EP 785192 A1	1-4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．１１．２００６	１４．１１．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｐ　８５１７
今村　玲英子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９２