

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-16281

(P2006-16281A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int. Cl.

C 0 1 B 17/38 (2006.01)

F I

C 0 1 B 17/38

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-197945 (P2004-197945)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成16年7月5日(2004.7.5)	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	檜森 俊男 千葉県市原市五井1659 C-102
		(72) 発明者	山内 暢彦 千葉県市原市辰巳台東3-27-6

(54) 【発明の名称】 無水アルカリ金属硫化物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機極性溶媒や有機スルホン酸金属塩等を存在させなくとも、反応装置内が腐食しないで、微粒子状の無水アルカリ金属硫化物を得ることができる無水アルカリ金属硫化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】接液部がジルコニウムで構成されている装置を用いて、含水アルカリ金属硫化物と、好ましくは、少なくとも70以上の沸点を有し、かつ200以下の温度で水と共沸する非水溶性の分散媒とを接触させ脱水を行うことを特徴とする無水アルカリ金属硫化物の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

接液部がジルコニウムで構成されている装置を用いて、含水アルカリ金属硫化物と非水溶性の分散媒とを接触させ脱水を行うことを特徴とする無水アルカリ金属硫化物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記非水溶性の分散媒がポリハロ芳香族化合物及び / 又は炭化水素化合物である請求項 1 記載の無水アルカリ金属硫化物の製造方法。

## 【請求項 3】

含水アルカリ金属硫化物と非水溶性の分散媒とを 100 ~ 200 の温度範囲で接触させ脱水を行う請求項 2 記載の無水アルカリ金属硫化物の製造方法。 10

## 【請求項 4】

前記含水アルカリ金属硫化物が、含水アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物水溶液と反応させて得られるものである請求項 1 記載の無水アルカリ金属硫化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、微粒子状の無水アルカリ金属硫化物の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、含水アルカリ金属硫化物と分散媒とを接触させ脱水を行う工程において、耐食性に優れた装置を用いた無水アルカリ金属硫化物の製造方法に関するものである。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、エンジニアリングプラスチックや医薬品の原料として高純度でありかつ取り扱いの容易な無水アルカリ金属硫化物、中でもポリアリーレンスルフィド（以下、PASと省略する）やスルフィド結合を有する医薬品等の原料である無水硫化ナトリウムが要求されている。現在、一般に市販されている硫化ナトリウムとしては、硫化ナトリウム水溶液を冷却または濃縮して晶析させた結晶水を有する硫化ナトリウム結晶（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等）や60重量%程度の濃度の硫化ナトリウム熱水溶液をペレット状、フレーク状、チップ状等に固化して得られる含水硫化ナトリウム等がある。しかしながら、これらの硫化ナトリウムは水分を30重量%以上含有するものであり、純度が低いことに加えて潮解性が強く酸化され易いという欠点を有する。 30

## 【0003】

これらアルカリ金属硫化物を原料とする化学反応においては、製品中に存在する水が好ましくない副反応を誘発することや反応の平衡状態を変えるという問題点があるため、反応に使用する前に脱水等の操作が必要となって操作が煩雑となる。また反応をスムーズに進行させるために反応溶媒に良分散して溶解し易い様な微粒子状の無水アルカリ金属硫化物が望まれている。

## 【0004】

これら問題を解決する技術として、含水アルカリ金属硫化物を出発原料とし、これを脱水して得る無水アルカリ金属硫化物の製造方法において、含水アルカリ金属硫化物を脱水する際に、水と共沸し得る化合物を媒体に使用することで、低温でかつ容易に脱水が可能になり、更には脱水によって無水アルカリ金属硫化物が分散性良好な微粒子状で得られる製造方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この場合アルカリ金属硫化物水溶液が反応系内に存在することになり、アルカリ金属硫化物水溶液は、高温、高濃度になればなる程、金属に対する腐食性は増すことは知られていることから、脱水中系内にはアルカリ金属水硫化物より遙かに腐食性が高いアルカリ金属硫化物の形態で実質的に存在する本技術では、従来技術で接液部材として有効であったチタンでは耐食性の面で不十分であるといった課題が生じた。工業的には接液部の減肉により装置のメンテナンス頻度が高くなる、設備費用が高くなるなどの不具合が生じる。 40

## 【0005】

また、含水アルカリ金属硫化物の水分を除くのに、アルカリ金属硫化物1モル当たり1モル以上のN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと省略する)中で加熱留去する方法も提案されている(例えば、特許文献2参照。)。この場合、脱水過程及び脱水後の系内には原料のアルカリ金属硫化物は実質的にはアルカリ金属硫化物の形態で存在せず、NMPとアルカリ金属水酸化物との加水分解反応により生成する4-(N-メチルアミノ)酪酸アルカリ金属塩と、アルカリ金属硫化物より遙かに腐食性が低いアルカリ金属水硫化物との混合物の形態で存在するので、反応装置内が腐食しにくくはなる。しかし、NMP等の有機極性溶媒類の存在が必須となる。

## 【0006】

また、有機極性溶媒を存在させずに、反応装置内が腐食しにくい方法としては、炭化水素溶媒と有機スルホン酸金属塩等の存在下で含水アルカリ金属硫化物を脱水して無水アルカリ金属硫化物組成物を製造する方法(例えば、特許文献3参照。)やポリハロ芳香族化合物と有機スルホン酸金属塩等の存在下で含水アルカリ金属硫化物を脱水して無水アルカリ金属硫化物組成物を製造する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかし、これらの方法では無水アルカリ金属硫化物組成物を製造する工程に有機スルホン酸金属塩等を添加して装置に対する耐食性を高めているが、重合後に多量の有機スルホン酸金属塩等を除去するのに多大な労力と費用が必要であることから工業的な方法とは言えない。

## 【0007】

【特許文献1】特開平9-67108号公報

【特許文献2】特公平3-39537号公報

【特許文献3】特開昭60-200807号公報

【特許文献4】特開昭60-210509号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

従って、本発明の課題は、前記のような有機極性溶媒や有機スルホン酸金属塩等を存在させなくとも、反応装置内が腐食しないで、微粒子状の無水アルカリ金属硫化物を得ることができる無水アルカリ金属硫化物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者は上記の課題を解決するために鋭意試験研究を重ねた結果、含水アルカリ金属硫化物と非水溶性の分散媒とを接触させ、無水アルカリ金属硫化物を製造する工程において、少なくとも接液部がジルコニウムで構成されている装置を用いることにより、上記課題を解決出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

即ち、本発明は、接液部がジルコニウムで構成されている装置を用いて、含水アルカリ金属硫化物と非水溶性分散媒とを接触させ脱水を行うことを特徴とする無水アルカリ金属硫化物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

## 【0011】

本発明は、含水アルカリ金属硫化物と分散媒とを接触させ脱水を行う工程において、少なくとも接液部がジルコニウムで構成されている装置を用いることで、接液部の耐食性が飛躍的に改善され、分散性良好な微粒子状の高純度の無水アルカリ金属硫化物が得られる。得られた無水アルカリ金属硫化物は硫黄系のポリマーであるポリアリーレンスルフィドや医薬品の原料として使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明で用いる含水アルカリ金属硫化物としては、特に制限されるものではなく、例え

10

20

30

40

50

ば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等の水和物が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、好ましいのは硫化リチウム、硫化ナトリウム等の水和物であり、更に好ましいのは硫化ナトリウム水和物である。

【0013】

尚、通常、アルカリ金属硫化物中には、アルカリ金属水硫化物やチオ硫酸アルカリ金属が微量存在するので、これらを除くため、少量のアルカリ金属水酸化物を加えても差し支えない。

【0014】

前記含水アルカリ金属硫化物類は、例えば、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物とを、又は硫化水素とアルカリ金属水酸化物とを反応容器内で事前に反応させることによっても得られる。また、反応系外で予め調製しておいてもよい。

10

【0015】

前記アルカリ金属水酸化物としては、特に制限されるものではなく、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、中でも水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物は共に、固体状態でも液体状態でも熔融状態などどのような形態で反応に用いてもよく、特に制限はない。その使用量は、特に制限されるものではないが、アルカリ金属水硫化物1モル当

20

【0016】

アルカリ金属水硫化物としては、特に制限されるものではなく、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム、またはこれらの水和物等が挙げられるが、中でも水硫化リチウムと水硫化ナトリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。アルカリ金属水硫化物は、アルカリ金属水硫化物の無水物又は含水物又は水溶液として用いることが出来る。

【0017】

前記含水アルカリ金属硫化物としては、含水アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物水溶液とを非水溶性分散媒中で反応させて得られるものであってもよい。

30

【0018】

また、本発明で使用される非水溶性の分散媒は、アルカリ金属硫化物水溶液の沸点以下の融点を有する有機化合物であればかまわない。より具体的にはかかる分散媒は、水と共沸し、かつ脱水時に生成した無水アルカリ金属硫化物を実質的に分散する有機化合物である。これらの例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン、ジフェニル等の芳香族炭化水素、nヘキサン、nヘプタン、nオクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素の炭化水素化合物；プロモベンゼン、ヨードベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ジクロロジフェニルスルホン、ジクロロジフェニルエーテル等のポリハロ芳香族化合物及びこれらの混合物が挙げられる。これらのうち好適に使用されるものは、反応系において水が除去されるための温度条件として少なくとも70以上の沸点を有し、かつ200以下の温度で水と共沸するものである。このようなもののうち、特にキシレン、pジクロロベンゼンは好適である。本発明で得られる無水アルカリ金属硫化物をそのままポリアリーレンスルフィドの製造に用いる場合には、分散媒として特にpジクロロベンゼンを用いることが、そのまま反応に用いることができることから好ましい。使用する分散媒の量は、特に制限されるものではないが、アルカリ金属硫化物1モル当たり、0.1~10モルの範囲が好ましく、特に1~5モルの範囲が好ましい。

40

50

## 【0019】

本発明では含水アルカリ金属硫化物と分散媒とを水が除去され得る温度、一般に70～200、好ましくは100～200の温度に加熱接触し脱水を行なう。その接触の方法は、(1)アルカリ金属硫化物水溶液と分散媒を同時に仕込んで加熱脱水をする方法、(2)分散媒を仕込、水が留出する温度に加熱しながら該水溶液を滴下し、脱水を行なう方法、(3)該水溶液を仕込、水が留出する温度に加熱しながら分散媒を滴下し、脱水を行なう方法のいずれでもかまわない。反応操作の面から好ましいのは(1)の方法である。この時、水と同時に分散媒が留出するが、留出した分散媒はデカンター等で分離し系内に戻してもよいし、留出した分を追加仕込してもかまわない。また水の沸点よりも高い沸点の分散媒を選べば回収する必要性が低減できる。

10

## 【0020】

脱水中の含水アルカリ金属硫化物と分散媒との混合物の液温は、脱水の進行と共に上昇していく。さらに脱水を続けていくと急激に液温が上昇し、分散媒沸点まで上昇する。この時点で系内は無水となり脱水終了である。この脱水時間として好ましくは10分より24時間以内、生産性の面から見てさらに好ましくは30分より8時間以内である。脱水が終了した時点での系内は、微粒状の無水アルカリ金属硫化物が分散している状態である。分散媒中にアルカリ金属硫化物水溶液と分散媒との界面付近で該水溶液の濃縮が起こりアルカリ金属硫化物粒子が析出し、用いた分散媒が析出した粒子の凝集を防ぎ、潮解性、比酸化性の少ない微粒状の無水アルカリ金属硫化物が得られる。これらの脱水工程は不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。使用する不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられ、中でも経済性及び取扱いの容易さの面から窒素が好ましい。

20

## 【0021】

前述の無水アルカリ金属硫化物と分散媒の混合物の状態から減圧して分散媒を取り除くことによって無水アルカリ金属硫化物が得ること可能である。また、ろ過して分散媒を取り除き、ろ取した固体を減圧乾燥して無水アルカリ金属硫化物が得ることが可能である。さらにこの無水アルカリ金属硫化物を用いた反応を行なうのであれば、その反応で用いる分散媒を用いて脱水を行なえば、脱水終了後そのまま引き続いて反応を行なうことも可能である。例えば、pジクロロベンゼンを用いた場合は、必要ならば水を添加し200～280で反応させるとポリフェニレンスルフィド(PPS)が得られる。

30

## 【0022】

本発明において使用し得る装置としては、例えば、図1に示されるような脱水容器に攪拌装置、蒸気留出ライン、コンデンサー、デカンター、留出液戻しライン、排気ライン、硫化水素捕捉装置、及び加熱装置を備えた脱水装置が挙げられる。含水アルカリ金属硫化物と分散媒とを接触させ脱水を行い無水アルカリ金属硫化物を製造する工程において、脱水容器と攪拌装置の直接接液する部分が最も腐食を受け易いことから、これらの部分にチタンを用いた場合、腐食により接液部の減肉が起き、工業的にメンテナンス頻度が高くなる、設備費用が高くなるなどの不具合が生じる。本発明のように、少なくともこれらの接液部分にジルコニウムを用いることでこれらは飛躍的に改善される。

40

## 【0023】

本発明で「ジルコニウムで構成されている装置」ということは、ジルコニウム単体で作成してもよいし、ジルコニウム被覆した金属材で作成してもよいことを意味する。もちろん、接液部のみでなく他の部分、例えば蒸気留出ライン或いは脱水装置全体にジルコニウムを使用してもよい。特に腐食を受け易い接液部のみをジルコニウム製とし、その他の部位を別の材質とした場合も本発明の範囲内であって、その場合も全てをジルコニウム製の装置にした場合に得られるPASに準じた品質の製品を得ることが出来る。もちろん、全ての装置にジルコニウムを使用することが出来るのは当然のことである。

## 【0024】

本発明の好適な実施形態について以下に説明する。少なくとも接液部がジルコニウムで構成されている装置を用い、含水アルカリ金属硫化物とアルカリ金属硫化物1モル当たり

50

1 ~ 5 モルの炭化水素化合物或いはポリハロ芳香族化合物を分散媒として仕込み、これらを 100 ~ 200 の温度で加熱接触し、脱水をおこなって無水アルカリ金属硫化物を得る。さらに、これらから前記分散媒を除去して、微粒子状の無水アルカリ金属硫化物を製造する。

【実施例】

【0025】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。例中「部」「重量%」と表示しているものはそれぞれ重量部、重量%を表す。

【0026】

(耐食性の判定基準)「化学工学便覧：化学工学協会編」によると金属材料の耐食性判定基準は、浸食度 0.05 mm/年以下のものは「完全耐食」、0.05 ~ 1.00 mm/年のものは「耐食性あり(但し、使用に当たっては要注意)」、1.00 mm/年以上のものは「耐食性なし」と規定されている。

【0027】

実施例 1

圧力計、温度計、コンデンサ -、デカンタ - を連結した攪拌翼付きジルコニウムライニングの 1 リットルオートクレーブに p - ジクロロベンゼン(以下、p - DCB と略す) 220.5 g (1.5 モル)、68% NaSH 123.6 g (1.5 モル)、及び 48% NaOH 125.0 g を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で 173 まで 2 時間掛けて昇温して、水 131.2 g を留出させた後、釜を密閉した。その際、共沸により留出した DCB はデカンタ - で分離して、随時釜内に戻した。脱水終了後の釜内は微粒子状の無水硫化ナトリウムが DCB 中に分散した状態であった。冷却後粒子をろ取し、100 で 2 時間減圧乾燥して黄色の微粒子状の無水硫化ナトリウム 115.9 g (収率 99.0%) を得た。生成物は硫化ナトリウム 98% 及び水分 0.001% を含むものであった。得られた無水硫化ナトリウムの粒子径は、150 ~ 600 μm であった。

【0028】

上記と同一の装置を用い、同一の操作を 10 回繰り返した後、ジルコニウム製攪拌翼の重量は 40.9999 g から 40.9971 g に減少した。反応装置の接液部の表面に変化は見られなかった。上記工程におけるジルコニウムの浸食度は 0.03 mm/年で、耐食性の判定基準は「完全耐食」であった。

【0029】

実施例 2

圧力計、温度計、コンデンサ -、デカンタ - を連結した攪拌翼付きジルコニウムライニングの 1 リットルオートクレーブにキシレン 159.0 g (1.5 モル)、68% NaSH 123.6 g (1.5 モル)、及び、48% NaOH 125.0 g を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で 140 まで 4 時間掛けて昇温して、水 131.2 g を留出させた後、釜を密閉した。その際、共沸により留出したキシレンはデカンターで分離して、随時釜内に戻した。脱水終了後の釜内は微粒子状の無水硫化ナトリウムがキシレン中に分散した状態であった。冷却後粒子をろ取し、100 で 2 時間減圧乾燥して黄色の微粒子状の無水硫化ナトリウム 115.6 g (収率 98.7%) を得た。生成物は硫化ナトリウム 98% 及び水分 0.001% を含むものであった。得られた無水硫化ナトリウムの粒子径は、150 ~ 600 μm であった。

【0030】

上記と同一の装置を用い、同一の操作を 10 回繰り返した後、ジルコニウム製攪拌翼の重量は 40.9971 g から 40.9938 g に減少した。反応装置の接液部の表面に変化は見られなかった。上記工程におけるジルコニウムの浸食度は 0.02 mm/年で、耐食性の判定基準は「完全耐食」であった。

【0031】

〔比較例 1〕

10

20

30

40

50

チタンライニング製の 1 リットルオートクレーブを使用した以外は実施例 1 と同じ操作を行い、黄色の微粒子状の無水硫化ナトリウム 115.9 g (収率 99.0%) を得た。生成物は硫化ナトリウム 98% 及び水分 0.001% を含むものであった。得られた無水硫化ナトリウムの粒子径は、150 ~ 600  $\mu\text{m}$  であった。

【0032】

上記と同一の装置を用い、同一の操作を 10 回繰り返した後、チタン製攪拌翼の重量は 26.9812 g から 26.9532 g に減少した。反応装置の接液部の表面は艶が無くなり白色に変化した。上記工程におけるジルコニウムの浸食度は 0.49 mm / 年で、耐食性の判定基準は「耐食性あり(但し、使用に当たっては要注意)」であり、工業的には接液部の減肉により装置のメンテナンス頻度が高くなる、設備費用が高くなる、製品に金属が混入する等などの不具合が発生する。