

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4069342号
(P4069342)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | |
|-------------|-----------|-------------|
| C07D 301/27 | (2006.01) | C07D 301/27 |
| C07D 303/34 | (2006.01) | C07D 303/34 |
| C07D 331/02 | (2006.01) | C07D 331/02 |

請求項の数 4 (全 23 頁)

| | |
|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-325453 |
| (22) 出願日 | 平成10年11月16日(1998.11.16) |
| (65) 公開番号 | 特開2000-143651(P2000-143651A) |
| (43) 公開日 | 平成12年5月26日(2000.5.26) |
| 審査請求日 | 平成16年3月19日(2004.3.19) |

| | |
|-----------|----------------------------------------------|
| (73) 特許権者 | 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 |
| (72) 発明者 | 雨谷 章一 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 |
| (72) 発明者 | 吉村 祐一 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 |
| (72) 発明者 | 紫牟田 正則 大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社 浪速工場内 |
| (72) 発明者 | 新谷 宣宏 大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社 浪速工場内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハロヒドリン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第四級アンモニウム塩と有機溶媒の存在下、エピクロルヒドリンと硫化水素を反応させ、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドを得、その後該化合物と塩基性物質を反応させたグリシジルスルフィドの製造方法。

【請求項2】

第四級アンモニウム塩がテトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイドおよびテトラ-n-ブチルアンモニウムクロリドから選ばれる1種以上である請求項1記載のグリシジルスルフィドの製造方法。

【請求項3】

有機溶媒がベンゼン、トルエン、およびキシレンから選ばれる1種以上である請求項1記載のグリシジルスルフィドの製造方法。

【請求項4】

硫化水素のHに対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比が0.3以上4以下である請求項1記載のグリシジルスルフィドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロヒドリン化合物の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ハロヒドリン化合物は、種々の化合物、特にエポキシ化合物の重要な原料である。エポキシ化合物はそれ自体樹脂の原料として使用され、さらには、高付加価値樹脂の原料として重要なエピスルフィド化合物の原料としても使用される。

ハロヒドリン化合物を、エピハロヒドリン化合物とメルカプト化合物または硫化水素から製造する場合、一般的には、たとえば U S P 2 7 3 1 4 3 7 号に記載があるように、触媒量の塩基性物質存在下、メルカプト化合物に対して大過剰のエピハロヒドリン化合物を用いて反応を行う。この場合、純度および収率は十分に満足のいくものではなかった。大過剰のエピハロヒドリン化合物を用いることは、経済性の観点から好ましくなく、また、過剰分の除去が必要となり、操作性の上からも煩雑となり好ましくない。 B . S j o b e r g g , S v e n k ; K e m . , T i d . 5 0 , 2 5 0 (1 9 3 8) 記載の方法ではエピクロルヒドリンに無触媒下で硫化水素を作用させて、エポキシ化合物の前駆体であるクロロヒドリン化合物を得ている。 U S P 3 3 6 6 6 9 3 号記載の方法では 2 , 2 ' - チオジエタノールを触媒としてエピクロルヒドリンと硫化水素からクロロヒドリン化合物を得ている。しかし、これらの場合も純度および収率が満足できるものではなかった。そのため、これら従来技術でクロロヒドリン化合物を製造してエポキシ化合物を製造する場合、さらには、該エポキシ化合物からエピスルフィド化合物を製造する場合には、経済的に好ましい手法とは言えなかった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、エピハロヒドリン化合物と 1 分子中に 2 個以上の S H 基を有するメルカプト化合物もしくは硫化水素から上記 (2) 式で表される構造を 1 分子中に 1 個以上有するハロヒドリン化合物を製造するに際し、従来技術では純度および収率が十分に満足の行くものでなく、十分に経済的な手法ではないことがある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、上記課題について鋭意研究を重ねた結果、

酸性物質の存在下、上記 (1) 式で表されるエピハロヒドリン化合物と 1 分子中に 1 個以上の S H 基を有するメルカプト化合物または硫化水素とを反応させて、上記 (2) 式で表される構造を 1 分子中に 1 個以上有するハロヒドリン化合物を製造することにより解決された。

【 0 0 0 5 】

本発明の (1) 式で表されるエピハロヒドリン化合物の一例として、エピクロルヒドリン、エピプロモヒドリン、およびこれらの化合物のエポキシ基の水素の少なくとも 1 個が炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、アリール基、アリル基、ビニル基、アラルキル基等の炭化水素基で置換された化合物等が挙げられる。

【 0 0 0 6 】

本発明で言うところの 1 分子中に 2 個以上の S H 基を有するメルカプト化合物として、分子中に S H 基を 2 個以上有する、メルカプタン類、チオフェノール類、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、およびチオフェノール類等があげられる。より具体的には

メルカプタン類としては、メタンジチオール、1 , 2 - ジメルカプトエタン、1 , 2 - ジメルカプトプロパン、2 , 2 - ジメルカプトプロパン、1 , 3 - ジメルカプトプロパン、1 , 2 , 3 - トリメルカプトプロパン、1 , 4 - ジメルカプトブタン、1 , 6 - ジメルカプトヘキサン、ビス (2 - メルカプトエチル) スルフィド、1 , 2 - ビス (2 - メルカプトエチルチオ) エタン、1 , 5 - ジメルカプト - 3 - オキサベンタン、1 , 8 - ジメルカプト - 3 , 6 - ジオキサオクタン、2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジチオール、3 , 4 - ジメトキシブタン - 1 , 2 - ジチオール、1 , 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノール、2 , 3 - ジメルカプトプロパノール、2 - メルカプトメチル - 1 , 3 - ジメルカプトプロパン、2 - メルカプトメチル - 1 , 4 - ジメルカプトブタン、2 - (2 - メルカプト

10

20

30

40

50

エチルチオ) - 1 , 3 - ジメルカプトプロパン、1 , 2 - ビス(2 - メルカプトエチルチオ) - 3 - メルカプトプロパン、1 , 1 , 1 - トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2 - メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、1 , 4 - ブタンジオールビス(2 - メルカプトアセテート)、1 , 4 - ブタンジオールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2 - メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2 - メルカプトセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトプロピオネート)、1 , 1 - ジメルカプトシクロヘキサン、1 , 4 - ジメルカプトシクロヘキサン、1 , 3 - ジメルカプトシクロヘキサン、1 , 2 - ジメルカプトシクロヘキサン、1 , 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1 , 3 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2 , 5 - ビス(メルカプトメチル) - 1 , 4 - ジチアン、2 , 5 - ビス(2 - メルカプトエチル) - 1 , 4 - ジチアン、2 , 5 - ビス(メルカプトメチル) - 1 - チアン、2 , 5 - ビス(2 - メルカプトエチル) - 1 - チアン、1 , 4 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、ビス(4 - メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4 - メルカプトフェニル)エーテル、2 , 2 - ビス(4 - メルカプトフェニル)プロパン、ビス(4 - メルカプトメチルフェニル)スルフィド、ビス(4 - メルカプトメチルフェニル)エーテル、2 , 2 - ビス(4 - メルカプトメチルフェニル)プロパン、2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、3 , 4 - チオフェジチオール等のポリメルカブタン類をあげることができる。

チオフェノール類としては、1 , 2 - ジメルカプトベンゼン、1 , 3 - ジメルカプトベンゼン、1 , 4 - ジメルカプトベンゼン、4 , 4' - チオジ(メルカプトベンゼン)等のチオフェノール類をあげることができる。

また、不飽和基を有するメルカブタン類、チオフェノール類、メルカプトアルコール類を以下に具体的に示す。

不飽和基を有するメルカブタン類としては、3 - (1 , 2 - ジメルカプトエチル)スチレン、4 - (1 , 2 - ジメルカプチル)スチレン等があげられる。

不飽和基を有するチオフェノール類としては、2 , 3 - ジメルカプトスチレン、2 , 4 - ジメルカプトスチレン、3 , 4 - ジメルカプトスチレン、3 , 5 - ジメルカプトスチレン等をあげることができる。

好ましい化合物はメルカブタン類、チオフェノール類である。これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0007】

本発明で言うところの酸性物質とは、無機酸類、有機酸類、ルイス酸類、ケイ酸類、ホウ酸類、四級アンモニウム塩類、アミン系化合物と酸類から生成する塩類等が使用される。具体例としては、下記のものが挙げられる。

1 塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、硝酸、磷酸、炭酸、青酸等の無機酸類およびこれらの半エステル類；

2 蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、2 - メチルペンタン酸、3 - メチルペンタン酸、4 - メチルペンタン酸、2 - エチルブタン酸、3 - エチルブタン酸、ヘプタン酸、2 - メチルヘキサン酸、3 - メチルヘキサン酸、4 - メチルヘキサン酸、5 - メチルヘキサン酸、2 - エチルペンタン酸、3 - エチルペンタン酸、4 - エチルペンタン酸、オクタン酸、2 - メチルヘプタン酸、4 - メチルヘプタン酸、5 - メチルヘプタン酸、6 - メチルヘプタン酸、2 - エチルヘキサン酸、3 - エチルヘキサン酸、4 - エチルヘキサン酸、5 - エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、葎酸酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アクリル酸、プロピオル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、しょうのう酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、

10

20

30

40

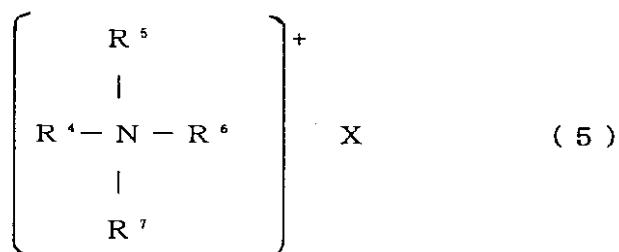
50

ナフト工酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、けい皮酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フル酸、テン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、等の有機酸類およびこれらの半エステル類；

3 テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムテラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムパラトルエンスルフォネート、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-n-オクチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリエチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリ-n-ブチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムフルオライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムヨーダイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、N-メチルピリジニウムプロマイド、N-エチルピリジニウムプロマイド、N-n-ブチルピリジニウムプロマイド、N-n-ヘキシルピリジニウムプロマイド、N-n-オクチルピリジニウムプロマイド、N-n-ドデシルピリジニウムプロマイド、N-フェニルピリジニウムプロマイド、N-メチル-2-ピコリニウムプロマイド、N-メチル-3-ピコリニウムプロマイド、N-メチル-4-ピコリニウムプロマイド、N-エチル-2-ピコリニウムプロマイド、N-エチル-3-ピコリニウムプロマイド、N-エチル-4-ピコリニウムプロマイド、N-n-ブチル-2-ピコリニウムプロマイド、N-n-ブチル-3-ピコリニウムプロマイド、N-n-ブチル-4-ピコリニウムプロマイド、N-n-ヘキシル-2-ピコリニウムプロマイド、N-n-ヘキシル-3-ピコリニウムプロマイド、N-n-オクチル-2-ピコリニウムプロマイド、N-n-オクチル-3-ピコリニウムプロマイド、N-n-オクチル-4-ピコリニウムプロマイド、N-n-ドデシル-2-ピコリニウムプロマイド、N-n-ドデシル-3-ピコリニウムプロマイド、N-n-ドデシル-4-ピコリニウムプロマイド、N-フェニル-2-ピコリニウムプロマイド、N-フェニル-3-ピコリニウムプロマイド、N-フェニル-4-ピコリニウムプロマイド等の下記(5)式で表される4級アンモニウム塩類；

【0008】

【化5】



(ここに、R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は炭化水素基を示す。これらのうち、少なくとも 2つが、これらが結合するNとで環構造を構成してもかまわない。また、O、S、N等のヘテロ原子を含有してもかまわない。Xはハロゲンを示す。)

10

4 アミン系化合物と鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等から生成する塩類；

- 5 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート、等のルイス酸類；
- 6 アミン系化合物とボランまたは三フッ化ホウ素とのコンプレックス；
- 7 ケイ酸およびケイ酸の半エステル類；
- 8 ホウ酸およびホウ酸の半エステル類；

等である。これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの中でも好ましいものは、有機酸類、四級アンモニウム塩類並びにアミン系化合物と鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等から生成する塩類である。より好ましくは、四級アンモニウム塩類並びにアミン系化合物と鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等から生成する塩類であり、最も好ましいものは、四級アンモニウム塩類である。

20

さらに言うならば、四級アンモニウム塩の中でも、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムパラトルエンスルフォネート、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-n-オクチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヨーダイド、テトラ-n-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリエチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチル-n-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムフルオライド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウムヨーダイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムプロマイド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、n-ブチルトリフェニルアンモニウムプロマイド等が好ましい。

30

本発明で言うアミン系化合物とは、エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミスチリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノブ

40

50

ロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペントノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、-フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノベンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1,2-、1,3-または1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-または4-アミノペリジン、2-または4-アミノメチルペリジン、2-または4-アミノエチルペリジン、N-アミノエチルペリジン、N-アミノプロピルペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルペラジン、o-、m-、またはp-フェニレンジアミン、2,4-または2,6-トリレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-、またはp-キシリレンジアミン、1,5-または2,6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニシジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントアミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルペラジン、N-アミノプロピルペラジン、1,4-ビス(アミノエチルペラジン)、1,4-ビス(アミノプロピルペラジン)、2,6-ジアミノピリジン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン；
 ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-s e c -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-、3-、4-ピコリン、2,4-、2,6-、3,5-ルペチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン；
 N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,5-ジアミノベンタン、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジメチル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,4-50

-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-または2,6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1,1-ジ-(4-ピペリジル)メタン、1,2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1,3-ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1,4-ジ-(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン；

トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-isoo-プロピルアミン、トリ-1,2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-isoo-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリ-ドデシルアミン、トリ-ラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ-シクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N,N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1,3,2-ジオキサボルナン等の3級アミン；

テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N,N,N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2,4,6-トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン；

イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3,3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；

1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のアミジン類；

等を言う。

【0009】

本発明の(2)式で示される構造を1分子中に1個以上有する化合物を以下に例示する。

1 (2)式で示される構造を1分子中に1個有する化合物の具体例としては、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドおよびビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの2-クロロ-1-ヒドロキシエチル基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等が挙げられる。

2 (2)式で示される構造を1分子中に2個以上有する化合物としては、

(A) (2)式で示される構造が1分子中に2個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物、

10

20

30

40

50

(B) (2) 式で示される構造が1分子中に2個以上結合した環状脂肪族骨格を有する有機化合物、

(C) (2) 式で示される構造が1分子中に2個以上結合した芳香族骨格を有する有機化合物およびこれらの化合物の2-クロロ-1-ヒドロキシエチル基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物、等があげられる。

さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルファン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

【0010】

(A) の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖および分岐状に分類されるが、いずれでもかまわない。また、これら的好ましい具体的例示としては、

ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)プロパン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)プロパン、1,4-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)ブタン、1,3-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)ブタン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-3-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)ブタン、1,5-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)ペンタン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-4-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)ペンタン、1,6-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)ヘキサン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-5-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)ヘキサン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2-[(2-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)チオ]エタン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2-[(2-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)チオエチル]チオ]エタン等の鎖状3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ化合物；

テトラキス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)プロパン、1,5-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1,5-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2,4-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-4-チアヘキサン、1,5,6-トリス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-4-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-4-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-4,4-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2,4,5-トリス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-2,5-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,9-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-5-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオメチル)-5-[(2-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)チオメチル]-3,7-ジチアノナン、1,10-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-5,6-ビス[(2-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)チオ]-3,6,9-トリチアデカン、1,11-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)-4,8-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロ

10

20

30

40

50

ピルチオメチル) - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、1 , 11 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ) - 5 , 7 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオメチル) - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、1 , 11 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ) - 5 , 7 - [(2 - 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオエチル)チオメチル] - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、1 , 11 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ) - 4 , 7 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオメチル) - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、等の分岐状3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ化合物；

およびこれらの化合物の2 - クロロ - 1 - ヒドロキシエチル基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2 - プロペニル基等のアリル基、等で置換された化合物等があげられる。

【0011】

(B)の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1 , 3または1 , 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)シクロヘキサン、1 , 3または1 , 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2 , 2 - ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、
2 , 5 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオメチル) - 1 , 4 - ジチアン、
2 , 5 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオエチルチオメチル) - 1 , 4 -
ジチアン等の環状脂肪族3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ化合物およびこれらの化合物の2 - クロロ - 1 - ヒドロキシエチル基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2 - プロペニル基等のアリル基、等で置換された化合物等があげられる。

【0012】

(C)の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1 , 3または1 , 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)ベンゼン、1 , 3または1 , 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)フェニル]メタン、2 , 2 - ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)フェニル]スルファン、4 , 4' - ビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ)ビフェニル等の芳香族3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ化合物およびこれらの化合物の2 - クロロ - 1 - ヒドロキシエチル基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2 - プロペニル基等のアリル基、等で置換された化合物等があげられる。

もちろん、これらに限定されるわけではない。

【0013】

本発明をさらに詳しく述べるならば、(2)式で表される構造のうち特に好ましいのは、3 - ハロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオ基であり、これは、(a)、(b)、(c)に対応する、直鎖、分岐の鎖状脂肪族、環状脂肪族、芳香族のメルカプト基を1個以上有するメルカプトの化合物もしくは硫化水素と(1)式で表されるエピハロヒドリン化合物を酸性物質の存在下で反応させて製造される。(1)式で表されるエピハロヒドリン化合物として好ましいものは、エピクロルヒドリンである。エピハロヒドリン化合物は、エポキシ基が本願記載のメルカプト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対してモル比で通常0 . 3以上4以下、好ましくは0 . 4以上3以下使用し、より好ましくは0 . 5以上2以下を使用して反応する。0 . 3より少い場合はメルカプト化合物のSH基もしくは硫化水素のHがエピハロヒドリン化合物のエポキシ基に対して大過剰となり、また、4より大きい場合は、メルカプト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対してエピハロヒドリン化

10

20

30

40

50

合物のエポキシ基が大過剰となり、経済性の面から得策ではなく、また、副生成物が増加し、純度および収率を低下させる。

該反応を行う場合、酸性物質の添加を行う。酸性物質の添加により従来技術では避けることのできなかった副生成物を抑え、従来技術ではなしえなかった純度のクロロヒドリン化合物を得ることが可能となった。酸性物質の添加は反応中のいかなる時点でも構わないが、反応開始時に一括して添加しておくのが特に効果的である。該酸性物質は触媒量の添加で効果を示すが、具体的には

エピハロヒドリン化合物のエポキシ基に対してモル比で、通常 1×10^{-5} 以上 5×10^{-2} 使用し、好ましくは 1×10^{-4} 以上 1.5×10^{-2} 使用する。 1×10^{-5} より小さい場合、反応速度が低下して反応終了まで長時間を要し、 5×10^{-2} より大きい場合、副生成物が増加して純度を低下させるため、ともに好ましくない。

反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないと、溶媒を使用するときは、エピハロヒドリン、本願記載のメルカプト化合物または硫化水素のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。具体例としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらを併用使用してもかまわない。

反応は窒素等の不活性ガスまたは空気、いずれの雰囲気下でも行うことができるが、安全性等の観点から不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

反応温度は通常 -10 以上 100 以下で実施されるが、好ましくは 0 以上 80 以下、より好ましくは 10 以上 60 以下である。

反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないと通常 20 時間以下が適当である。

生成したハロヒドリン化合物は、通常は分離精製することなく対応するエポキシ化合物の合成に使用される。経済性を問題にしないのであれば、通常の精製法により精製することができる。具体的には、再結晶、シリカゲルカラムもしくは蒸留等による精製である。

【0014】

本発明の (3) 式で示される構造を 1 分子中に 1 個以上有する化合物を例示するならば、(3) 式で示される構造を 1 分子中に 1 個有する化合物の具体例としては、グリシジルスルフィドおよびグリシジルスルフィドのエポキシ基の水素の少なくとも 1 個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられ、(3) 式で示される構造を 1 分子中に 2 個以上有する化合物としては、

(D) (3) 式で示される構造が 1 分子中に 2 個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物、

(E) (3) 式で示される構造が 1 分子中に 2 個以上結合した環状脂肪族骨格を有する有機化合物、

(F) (3) 式で示される構造が 1 分子中に 2 個以上結合した芳香族骨格を有する有機化合物、

およびこれらの化合物のエポキシ基の水素の少なくとも 1 個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられ、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルファン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

【0015】

(D) の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖および分岐状に分類されるが、いずれでもかまわないと、これらの好ましい具体的例示としては、

ビス(-エポキシプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(-エポキシプロピルチオ)

10

20

30

40

50

エタン、1, 3-ビス(-エポキシプロピルチオ)プロパン、
 1, 2-ビス(-エポキシプロピルチオ)プロパン、1-(-エポキシプロピルチオ)
)-2-(-エポキシプロピルチオメチル)プロパン、1, 4-ビス(-エポキシプロピルチオ)
 ブタン、1, 3-ビス(-エポキシプロピルチオ)ブタン、1-(-エポキシプロピルチオ)
)-3-(-エポキシプロピルチオメチル)ブタン、1, 5-ビス(-エポキシプロピルチオ)
 ペンタン、1-(-エポキシプロピルチオ)-4-(-エポキシプロピルチオメチル)ペンタン、1, 6-ビス(-エポキシプロピルチオ)
 ヘキサン、
 1-(-エポキシプロピルチオ)-5-(-エポキシプロピルチオメチル)ヘキサン
 、1-(-エポキシプロピルチオ)-2-[(2- -エポキシプロピルチオエチル)
 チオ]エタン、1-(-エポキシプロピルチオ)-2-[[2-(2- -エポキシプロピルチオエチル)チオ]エタン等の鎖状 -エポキシプロピルチオ化合物
 ;
 テトラキス(-エポキシプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(-エポ
 キシプロピルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス(-エポキシプロピルチオ)-2-
 (-エポキシプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(-エポキシ
 プロピルチオ)-2, 4-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)-3-チアペンタン
 、1-(-エポキシプロピルチオ)-2, 2-ビス(-エポキシプロピルチオメチル
)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス(-エポキシプロピルチオ)-4-(-
 エポキシプロピルチオメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(-エポキシプロピ
 ルチオ)-4-(-エポキシプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8
 -ビス(-エポキシプロピルチオ)-4, 5ビス(-エポキシプロピルチオメチル)
 -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(-エポキシプロピルチオ)-4, 4-ビス
 (-エポキシプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(-エ
 ポキシプロピルチオ)-2, 4, 5-トリス(-エポキシプロピルチオメチル)-3,
 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(-エポキシプロピルチオ)-2, 5-ビス(-
 エポキシプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(-エポキシ
 プロピルチオ)-5-(-エポキシプロピルチオメチル)-5-[(2- -エポキシ
 プロピルチオエチル)チオメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(-エポ
 キシプロピルチオ)-5, 6-ビス[(2- -エポキシプロピルチオエチル)チオ]-
 3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(-エポキシプロピルチオ)-4, 8-
 ビス(-エポキシプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11
 -ビス(-エポキシプロピルチオ)-5, 7-ビス(-エポキシプロピルチオメチル
)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(-エポキシプロピルチオ)-
 5, 7-[(2- -エポキシプロピルチオエチル)チオメチル]-3, 6, 9-トリチ
 アウンデカン、1, 11-ビス(-エポキシプロピルチオ)-4, 7-ビス(-エポ
 キシプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、等の分岐状 -エポキシ
 プロピルチオ化合物；
 およびこれらの化合物のエポキシ基の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、
 フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があ
 げられる。
 【0016】
 (E)の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3または1, 4-ビス(-エポキシプロピルチオ)シクロヘキサン、
 1, 3または1, 4-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[
 4-(-エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、
 2, 2-ビス[4-(-エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4
 -(-エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、
 2, 5-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、
 2, 5-ビス(-エポキシプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン等の環

10
20
30
40
50

状脂肪族 - エポキシプロピルチオ化合物およびこれらの化合物のエポキシ基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられる。

【0017】

(F)の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1,3または1,4-ビス(-エポキシプロピルチオ)ベンゼン、1,3または1,4-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(-エポキシプロピルチオ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(-エポキシプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(-エポキシプロピルチオ)フェニル]スルファン、4,4'-ビス(-エポキシプロピルチオ)ビフェニル等の芳香族 - エポキシプロピルチオ化合物およびこれらの化合物のエポキシ基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられる。

【0018】

これらのエポキシ化合物は、本願記載の製造法で製造されたハロヒドリン化合物に塩基性物質を作用させて製造する。反応は量論以上の塩基性物質存在下において行うが、通常は(2)式で表される構造に対して塩基性物質をモル比で、0.5以上10以下、好ましくは0.7以上5以下使用し、より好ましくは0.9以上3以下使用して反応する。0.5より少ない場合、エポキシ化反応が完結せず、また、10より大きい場合、生成したエポキシ化合物が反応してオリゴマーを生成し、純度および収率を低下させるため、ともに好ましくない。

ここで言うところの塩基性物質とは無機塩基類または有機塩基類である。

無機塩基類の具体例としては、

水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属の水酸化物；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炭酸塩；

等があげられる。

有機塩基類としては、

既述のアミン系化合物；

アルコールやフェノールのアルカリ金属誘導体アルコキシド、フェノキシド類；カルボン酸またはカルボン酸の半エステルと塩基との反応で生成する塩基性のカルボン酸塩；

等があげられる。

ここで言うカルボン酸とは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、2-メチルペンタン酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチルブタン酸、3-エチルブタン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、4-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、5-エチルヘキサン酸ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、葎酸酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アクリル酸、プロピオル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、しょうのう酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフト工酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、けい皮酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フル酸、テン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、等があげられる。

また、ここで言う塩基とは既述の無機塩基を言う。

10

20

30

40

50

これらのなかで好ましいものは、無機塩基類である。より好ましいものは、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物である。

また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。

反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、(2)で表される構造を有するハロヒドリン化合物あるいは本願記載の塩基性物質のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、無機塩の水溶液、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。さらに具体には、水、各種濃度の無機塩の水溶液等の水類；メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらを併用使用してもかまわない。

ここで言うところの無機塩類類とは、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、磷酸ナトリウム、磷酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等のアルカリ金属の塩類；

塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム等のアルカリ土類金属の塩類；

等があげられる。これらは、併用使用してもかまわない。

反応は窒素等の不活性ガスまたは空気、いずれの雰囲気下でも行うことができるが、安全性等の観点から不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

該反応を行う場合ハロヒドリン化合物と塩基性物質は、反応開始時に一括して混合しても良いが、反応系の温度制御の観点から、いずれか一方を他方へ少量づつ添加していくのが効果的である。

反応温度は通常-10以上100以下で実施されるが、好ましくは-10以上80以下であり、より好ましくは-10~50である。

反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常20時間以下が適当である。

反応終了後は適当な溶剤で抽出し、抽出溶液の洗浄を行い、抽出溶剤を減圧下または常圧下で留去して目的物を得ることができる。抽出を行わずに、そのまま洗浄を行うことも可能である。また、抽出、洗浄を行わずに目的物を得ることも可能である。

生成物の純度は反応条件、特に(2)に示される構造と本願記載の塩基性物質のモル比および反応温度に依存するが通常は十分に満足できる純度を有している。さらに高い純度を望む場合でも、通常の精製法により精製することができる。具体的には、再結晶、シリカゲルカラムもしくは蒸留等による精製であり、生産性、経済性を考慮すると蒸留が最も好ましい。蒸留は回分式単蒸留により行えるが、熱的負荷が少くてすむ薄膜蒸留、分子蒸留等が好ましい。蒸留時には安定剤としてtert-ブチルカテコールなどのヒンダートフェノールを用いても構わない。

【0019】

本発明の(4)式で示される構造を1分子中に1個以上有する化合物を例示するならば、(4)式で示される構造を1分子中に1個有する化合物の具体例としては、ビス(-エピチオプロピル)スルフィドおよびビス(-エピチオプロピル)スルフィドのエピスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられ、(4)式で示される構造を1分子中に2個以上有する化合物としては、

(G)(4)式で示される構造が1分子中に2個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物、

(H)(4)式で示される構造が1分子中に2個以上結合した環状脂肪族骨格を有する有機化合物、

(I)(4)式で示される構造が1分子中に2個以上結合した芳香族骨格を有する有機化

10

20

30

40

50

合物、

およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられ、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルファン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

【0020】

(G)の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖および分岐状に分類されるが、いずれでもかまわない。また、これら的好ましい具体的例示としては、

ビス(-エピチオプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(-エピチオプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(-エピチオプロピルチオ)プロパン、

1,2-ビス(-エピチオプロピルチオ)プロパン、1-(-エピチオプロピルチオ) -2-(-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1,4-ビス(-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,3-ビス(-エピチオプロピルチオ)ブタン、1-(-エピチオプロピルチオ) -3-(-エピチオプロピルチオメチル)ブタン、1,5-ビス(-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1-(-エピチオプロピルチオ) -4-(-エピチオプロピルチオメチル)ペンタン、1,6-ビス(-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、

1-(-エピチオプロピルチオ) -5-(-エピチオプロピルチオメチル)ヘキサン、1-(-エピチオプロピルチオ) -2-[(2- -エピチオプロピルチオエチル)チオ]エタン、1-(-エピチオプロピルチオ) -2-[(2-(2- -エピチオプロピルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン等の鎖状 -エピチオプロピルチオ化合物；

テトラキス(-エピチオプロピルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス(-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1,5-ビス(-エピチオプロピルチオ) -2-(-エピチオプロピルチオメチル) -3-チアペンタン、1,5-ビス(-エピチオプロピルチオ) -2,4-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3-チアペンタン、1-(-エピチオプロピルチオ) -2,2-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -4-チアヘキサン、1,5,6-トリス(-エピチオプロピルチオ) -4-(-エピチオプロピルチオメチル) -3-チアヘキサン、1,8-ビス(-エピチオプロピルチオ) -4-(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(-エピチオプロピルチオ) -4,5ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(-エピチオプロピルチオ) -2,4,5-トリス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(-エピチオプロピルチオ) -2,5-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6-ジチアオクタン、1,9-ビス(-エピチオプロピルチオ) -5-(-エピチオプロピルチオメチル) -5-[(2- -エピチオプロピルチオエチル)チオメチル] -3,7-ジチアノナン、1,10-ビス(-エピチオプロピルチオ) -5,6-ビス[(2- -エピチオプロピルチオエチル)チオ] -3,6,9-トリチアデカン、1,11-ビス(-エピチオプロピルチオ) -4,8-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(-エピチオプロピルチオ) -5,7-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(-エピチオプロピルチオ) -4,7-ビス(-エピチオプロピルチオメチル) -3,6,9-トリチアウンデカン、等の分岐状 -エピチオプロピルチオ化合物；

およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられる。

10

20

30

40

50

【0021】

(H) の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3 または 1, 4 - ビス (- エピチオプロピルチオ) シクロヘキサン、1, 3 または 1, 4 - ビス (- エピチオプロピルチオメチル) シクロヘキサン、ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) シクロヘキシル] メタン、2, 2 - ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) シクロヘキシル] プロパン、ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) シクロヘキシル] スルフィド、2, 5 - ビス (- エピチオプロピルチオメチル) - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス (- エピチオプロピルチオエチルチオメチル) - 1, 4 - ジチアン等の環状脂肪族 - エピチオプロピルチオ化合物およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも 1 個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2 - プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられる。
10

【0022】

(I) の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3 または 1, 4 - ビス (- エピチオプロピルチオ) ベンゼン、1, 3 または 1, 4 - ビス (- エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) フェニル] メタン、2, 2 - ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) フェニル] プロパン、ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (- エピチオプロピルチオ) フェニル] スルファン、4, 4' - ビス (- エピチオプロピルチオ) ピフェニル等の芳香族 - エピチオプロピルチオ化合物およびこれらの化合物のエピスルフィド基の水素の少なくとも 1 個がメチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2 - プロペニル基等のアリル基等で置換された化合物等があげられる。
20

もちろん、これらに限定されるわけではない。

【0023】

これらのエピスルフィド化合物は、本願記載のエポキシ化合物にチア化剤を作用させて製造する。反応は量論的には、(3)式で表される構造に対してチア化剤をモル比 1 で、使用するが、通常は 1 以上 10 以下、好ましくは 1 以上 5 以下で使用する。1 より少ない場合、チア化反応が完結せず、また、10 より大きい場合、副生成物が生成し、純度および収率を低下させるため、ともに好ましくない。ここで言うところのチア化剤とは、アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属のチオシアノ酸塩およびチオ尿素等を言う。これらは単独でも 2 種類以上を混合して用いても良い。
30

【0024】

反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわぬが、溶媒を使用するときは、チオシアノ酸塩あるいはチオ尿素さらには本願記載のエポキシ化合物のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、無機塩の水溶液、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。さらに具体には、水、既述したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の無機塩の各種濃度水溶液等に代表される水類；メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらの併用、例えば、エーテル類、ヒドロキシエーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類とアルコール類の組み合わせ等は効果的である。また、反応液中に酸および酸無水物を重合抑制剤として添加することは、反応成績を上げる面から有効な手段である。酸および酸無水物の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、ヒ酸、磷酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、亜硫酸、酒石酸、プロピオン酸、酪酸、琥珀酸、マレイン酸、安息香酸、無水硝酸、無水硫酸、無水ホウ酸、五酸化ヒ素、五酸化磷、無水クロム酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水琥珀酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水タル酸、シリカゲル、シリカアルミナ、塩化アルミニウム等があげられ、これらのいくつかを併用することも可能
40
50

である。添加量は通常反応液総量に対して、0.001~10 wt %である。反応は窒素等の不活性ガスまたは空気、いずれの雰囲気下でも行うことができるが、安全性等の観点から不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

該反応を行う場合エポキシ化合物とチア化剤は、反応開始時に一括して混合しても、また、いずれか一方を他方へ少量づつ添加してもかまわない。

反応温度は通常-10以上100以下で実施されるが、好ましくは-10以上80以下であり、より好ましくは-10~50である。

反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常20時間以下が適当である。

反応終了後は適当な溶剤で抽出し、抽出溶液の洗浄を行い、抽出溶剤を減圧下または常圧下で留去して目的物を得ることができる。抽出を行わずに、そのまま洗浄を行うことも可能である。また、抽出、洗浄を行わずに目的物を得ることも可能である。洗浄を行う場合、酸性水溶液を用いた洗浄によって、得られる化合物の安定性を向上せしめることが可能である。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、磷酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔥酸、酒石酸、琥珀酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は、通常pH6以下で効果を示すが、より効果的にはpH3以下である。

生成物の純度は反応条件、特に(3)式に表される構造と本願記載のチア化剤のモル比および反応温度に依存するが通常は十分に満足できる純度を有している。さらに高い純度を望む場合でも、通常の精製法により精製することができる。具体的には、再結晶、シリカゲルカラムもしくは蒸留等による精製である。蒸留を行う場合、蒸留は回分式単蒸留により行えるが、熱的負荷が少くてすむ薄膜蒸留、分子蒸留等が好ましい。蒸留時には安定剤としてtert-ブチルカテコールなどのヒンダートフェノールを用いても構わない。

【0025】

【発明の効果】

本発明の製造法により上記(2)式で表される構造を1個以上有するハロヒドリン化合物を高純度、かつ、高収率で製造することが可能となった。そのため、該ハロヒドリン化合物を原料とするエポキシ化合物、さらには、該エポキシ化合物を原料とするエピスルフィド化合物の提供が容易となった。

【0026】

【実施例】

以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

反応液は、ガスクロマトグラフィー(GC)または高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析を行った。

実施例中で、反応率、純度および収率は、下記の方法により測定した。

1 反応率

メルカプト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対するエピハロヒドリン化合物のエポキシ基のモル数 1の場合：

反応率 = { (反応したメルカプト化合物または硫化水素の重量) / (仕込んだメルカプト化合物または硫化水素の重量) } * 100 (%)

メルカプト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対するエピハロヒドリン化合物のエポキシ基のモル数 < 1の場合：

反応率 = { (反応したエピハロヒドリン化合物の重量) / (仕込んだエピハロヒドリン化合物の重量) } * 100 (%)

2 ハロヒドリン化合物の純度 = { (目的とするハロヒドリン化合物のハロヒドリン構造のモル数) / (反応したエピハロヒドリン化合物のモル数) } * 100 (%)

3 エポキシ化合物の純度 = { (目的とするエポキシ化合物の重量) / (収量) } * 100 (%)

10

20

30

40

50

4 エピスルフィド化合物の純度 = { (目的とするエピスルフィド化合物の重量) / (収量) } * 100 (%)

5 ハロヒドリン化合物の収率 = { 反応率 / 100 } * (目的とするハロヒドリン化合物の純度 / 100) } * 100 (%)

6 エポキシ化合物の収率 = { (収量 * 純度 / 100) / (目的とするエポキシ化合物の仕込みエピハロヒドリン化合物量から計算される理論収量) } * 100 (%)

7 エピスルフィド化合物の収率 = { (収量 * 純度 / 100) / (目的とするエピスルフィド化合物の仕込みエポキシ化合物量から計算される理論収量) } * 100 (%)

10

【0027】

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを装着したフラスコにエピクロルヒドリン 18.5 g、トルエン 11 m l および 2 - エチルヘキサン酸 8.7 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながらビス (2 - メルカプトエチル) スルフィド 154 g を液温度を 21 ~ 25 に保ちつつ滴下した。滴下終了後、HPLC 分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は 99 % であった。減圧下にトルエンおよび未反応物を留去して、生成物 347 g を得た。HPLC 分析の結果、生成した付加体であるビス (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオエチル) スルフィドの純度および収率はそれぞれ 81 %、83 % と高いものであった。

この反応において、ビス (2 - メルカプトエチル) スルフィドの SH 基に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は 1.0、エピクロルヒドリンのエポキシ基に対する 2 - エチルエキサン酸のモル比は 3.0×10^{-2} であった。

20

【0028】

実施例 2、5、6、9 ~ 11、13 および 14

表 1 に示す種々のエピハロヒドリン化合物、メルカプト化合物、酸性物質を用い、表 1 に示す反応温度で実施例 1 と同様な操作を行った。

エピハロヒドリン化合物の反応率、ハロヒドリン化合物の純度および収率を表 1 に示す。どの場合も、ハロヒドリン化合物を高純度、かつ、高収率で得ることができた。

【0029】

実施例 3

30

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管およびガス吹き込み管を装着したフラスコにエピクロルヒドリン 18.5 g、テトラエチルアンモニウムクロライド 0.5 g、トルエン 11 m l を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら硫化水素 14 g を液温度を 38 ~ 46 に保ちつつ吹き込んだ。吹き込み終了後、HPLC 分析を行ったところ、硫化水素の反応率は 98 % であった。減圧下にトルエンおよび未反応物を留去して、生成物 89 g を得た。HPLC 分析の結果、生成した付加体であるビス (3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル) スルフィドの純度は 86 % と高いものであった。また、収率も 84 % と高いものであった。

この反応において、硫化水素の H に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は 2.5、テトラ - n - ブチルアンモニウムプロマイドのエピクロロヒドリンのエポキシ基に対するモル比は 1.5×10^{-2} であった。

40

【0030】

実施例 4、7、8、12 および 15

表 1 に示す種々のエピハロヒドリン化合物、メルカプト化合物および酸性物質を用い、表 1 に示す反応温度で実施例 3 と同様な操作を行った。

エピハロヒドリン化合物の反応率、ハロヒドリン化合物の純度および収率を表 1 に示す。どの場合も、ハロヒドリン化合物を高純度、かつ、高収率で得ることができた。

【0031】

実施例 1 6

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを装着したフラスコに実施例 1 で得られた生成

50

物 3 4 6 g、20% 塩水 6 4 0 m l を添加し、40% 水酸化ナトリウム水溶液 2 0 0 g を液温度を 0 ~ 1 0 に保ちながら滴下した。滴下終了後、0 ~ 1 0 に保ちながら 1 時間攪拌を行った。攪拌終了後、トルエン 3 0 0 m l を加え反応生成物を抽出し、さらに、このトルエン溶液を 1 0 0 m l の水で 3 回洗浄した後、減圧下にトルエンを留去して、ビス(- エポキシプロピルチオエチル)スルフィド 2 1 0 g を得た。

H P L C 分析の結果純度は 9 0 % と高いものであった。また、収率も 8 9 % と高いものであった。

【 0 0 3 2 】

実施例 1 7

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを装着したフラスコに実施例 1 6 で得られた生成物 2 0 0 g、トルエン 4 5 0 m l、メタノール 9 0 0 m l、無水酢酸 1 0 g、チオ尿素 3 0 0 g を入れ窒素雰囲気下、攪拌しながら、液温度を 2 5 ~ 3 0 に保って 1 0 時間反応を行った。続いて、トルエン 1 0 0 0 m l を添加して反応生成物を抽出し、5% 硫酸 2 0 0 m l で洗浄を行った。さらに、1 5 0 m l の水で 5 回洗浄した後、減圧下にトルエンを留去して、ビス(- エピチオプロピルチオエチル)スルフィド 1 9 3 g を得た。

H P L C 分析の結果、純度は 9 3 % と高いものであった。また、収率も 9 0 % と高いものであった。

【 0 0 3 3 】

実施例 1 8

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを装着したフラスコに実施例 7 で得られた生成物 2 0 0 g、20% 塩水 6 5 0 m l を添加し、40% 水酸化ナトリウム水溶液 2 2 4 g を液温度を 1 ~ 1 0 に保ちながら滴下した。滴下終了後、1 ~ 1 0 に保ちながら 1 時間攪拌を行った。攪拌終了後、トルエン 4 0 0 m l を加え反応生成物を抽出し、さらに、このトルエン溶液を 1 5 0 m l の水で 3 回洗浄した後、減圧下にトルエンを留去して、ビス(- エポキシプロピルチオエチル)スルフィド 1 2 5 g を得た。

H P L C 分析の結果純度は 9 3 % と高いものであった。また、収率も 9 0 % と高いものであった。

【 0 0 3 4 】

実施例 1 9

攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを装着したフラスコに実施例 1 6 で得られた生成物 1 0 0 g、トルエン 5 0 0 m l、メタノール 5 0 0 m l、無水酢酸 1 0 g、チオ尿素 2 0 0 g を入れ窒素雰囲気下、攪拌しながら、液温度を 2 3 ~ 2 9 に保って 1 0 時間反応を行った。続いて、トルエン 1 0 0 0 m l を添加して反応生成物を抽出し、5% 硫酸 2 0 0 m l で洗浄を行った。さらに、1 5 0 m l の水で 5 回洗浄した後、減圧下にトルエンを留去して、ビス(- エピチオプロピルチオエチル)スルフィド 1 0 6 g を得た。

H P L C 分析の結果純度は 9 8 % と高いものであった。また、収率も 9 2 % と高いものであった。

【 0 0 3 5 】

比較例 1

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管および滴下ロートを装着したフラスコにエピクロルヒドリン 1 8 5 g、トルエン 1 1 m l を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながらビス(2 - メルカプトエチル)スルフィド 1 5 4 g を液温度を 9 8 ~ 1 0 7 に保ちつつ滴下した。滴下終了後、9 8 ~ 1 0 7 で 5 時間攪拌を行った。攪拌終了後、G C 分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は 3 3 % であった。減圧下にトルエンおよび未反応物を留去して、生成物 2 1 6 g を得た。H P L C 分析の結果、生成したビス(3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの純度は 2 6 % であった。また、収率は 1 7 % であった。

この反応において、ビス(2 - メルカプトエチル)スルフィドの S H 基に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は 1 . 0 であった。

酸性物質を使用しなかったため、エピクロルヒドリンとビス(2 - メルカプトエチル)ス

10

20

30

40

50

ルフィドとの反応における反応率、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの純度および収率が低いものであった。

【0036】

比較例2

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管および滴下ロートを装着したフラスコにエピクロルヒドリン185g、トルエン11mlを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながらエタンジチオール94gを液温度を99~107に保ちつつ滴下した。滴下終了後99~107

で5時間攪拌を行った。攪拌終了後、GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は38%であった。減圧下にトルエンおよび未反応のエピクロルヒドリンを留去して、生成物107gを得た。HPLC分析の結果、生成した1,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)エタンの純度は31%であった。また、収率は12%であった。

この反応において、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドのSH基に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。

酸性物質を使用しなかったため、エピクロルヒドリンとエタンジチオールとの反応における反応率、1,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)エタンの純度および収率が低いものであった。

【0037】

比較例3

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管およびガス吹き込み管を装着したフラスコにエピクロルヒドリン185g、トルエン11mlを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら硫化水素34gを液温度を102~108に保ちつつ吹き込んだ。GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は42%であった。減圧下にトルエンおよび未反応のエピクロルヒドリンを留去して、生成物93gを得た。

HPLC分析の結果、生成したビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度は29%であった。また、収率は12%であった。

この反応において、硫化水素のHに対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。

酸性物質を使用しなかったため、エピクロルヒドリンとエタンジチオールとの反応における反応率、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度および収率が低いものであった。

【0038】

比較例4

攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ロートを装着したフラスコにエピクロルヒドリン185g、トルエン11ml、40%水酸化ナトリウム3.0gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながらビス(2-メルカプトエチル)スルフィド154gを液温度を45~53に保ちつつ滴下した。滴下終了後、45~53で1時間攪拌を行った。攪拌終了後、GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は60%であった。減圧下にトルエンおよび未反応のエピクロルヒドリンを留去して、生成物266gを得た。HPLC分析の結果、生成したビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの純度は16%であった。また、収率は13%であった。

この反応において、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドのSH基に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ基に対する水酸化ナトリウムのモル比は 1.5×10^{-3} であった。酸性物質の代わりに塩基性物質である水酸化ナトリウムを使用したため、エピクロルヒドリンとビス(2-メルカプトエチル)スルフィドとの反応における反応率、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの純度および収率が低いものであった。

【0039】

比較例5

攪拌機、温度計、窒素導入管および滴下ロートを装着したフラスコにエピクロルヒドリン

10

20

30

40

50

185 g、トルエン11ml、40%水酸化ナトリウム3.0 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながらエタンジチオール94 gを液温度を50~53に保ちつつ滴下した。滴下終了後50~53で5時間攪拌を行った。攪拌終了後、GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は62%であった。減圧下にトルエンおよび未反物を留去して、生成物174 gを得た。HPLC分析の結果、生成した1,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)エタンの純度は14%であった。また、収率は9%であった。

この反応において、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドのSH基に対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオエチル)スルフィドの3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ基に対する水酸化ナトリウムのモル比は 1.5×10^{-3} であった。酸性物質の代わりに塩基性物質を用いたため、エピクロルヒドリンとエタンジチオールとの反応における反応率、1,2-ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ)エタンの純度および収率が低いものであった。

【0040】

比較例6

攪拌機、温度計、窒素導入管およびガス吹き込み管を装着したフラスコにエピクロルヒドリン185 g、トルエン11ml、40%水酸化ナトリウム3.0 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら硫化水素34 gを液温度を52~55に保ちつつ吹き込んだ。GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は65%であった。減圧下にトルエンおよび未反応のエピクロルヒドリンを留去して、生成物143 gを得た。HPLC分析の結果、生成した付加体であるビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度は27%であった。また、収率は18%であった。

この反応において、硫化水素のHに対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ基に対する水酸化ナトリウムのモル比は 1.5×10^{-3} であった。

酸性物質の代わりに塩基性物質である水酸化ナトリウムを使用したため、エピクロルヒドリンと硫化水素との反応における反応率、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度および収率が低いものであった。

【0041】

比較例7

攪拌機、温度計、窒素導入管およびガス吹き込み管を装着したフラスコにエピクロルヒドリン185 g、トルエン11ml、2,2'-チオジエタノール7.3 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら硫化水素34 gを液温度を63~68に保ちつつ吹き込んだ。GC分析の結果エピクロルヒドリンの反応率は53%であった。減圧下にトルエンおよび未反応のエピクロルヒドリンを留去して、生成物125 gを得た。HPLC分析の結果、生成した付加体であるビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度は33%であった。また、収率は17%であった。

この反応において、硫化水素のHに対するエピクロルヒドリンのエポキシ基のモル比は1.0であった。ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ基に対する水酸化ナトリウムのモル比は 3.0×10^{-2} であった。

酸性物質の代わりにアルコールである2,2'-チオジエタノールを使用したため、エピクロルヒドリンと硫化水素との反応における反応率、ビス(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)スルフィドの純度および収率が低いものであった。

【0042】

【表1】

| | エビノヒドリン化合物 の量(%) | カルカト化合物 の量(%) | 酸性物質 の量(%) | エボキシ酸 の量(%) | 酸性物質/ エボキシ酸(%) | 反応率3) % 純度4) | 收率5) % |
|------------|------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| 実施例 | 1 エビノヒドリン | 185 ピス(2-メルカプトエチル)スルファト | 154.2-エチルヘキサン酸 | 8.7 | 1.0 | 3.0E-02 | 21~25 99 81 80 |
| 2 エビノヒドリン | 185 1,2-エタジンチオール | 94 酸性 | 1.6 | 1.0 | 3.0E-02 | 20~26 98 81 79 | |
| 3 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | 14.05ト | 0.5 | 2.5 | 1.5E-03 | 38~46 98 86 84 | |
| 4 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | トライオブチルアンモニウムヨウ | 19.3 | 1.0 | 3.0E-02 | 22~27 98 99 97 | |
| 5 エビノヒドリン | 185 ピス(2-メルカプトエチル)スルファト | 154.2-エチルヘキサン酸 | 0.43 | 1.0 | 1.5E-03 | 39~45 96 91 89 | |
| 6 エビノヒドリン | 185 1,2-エタジンチオール | 94 酸性 | 0.18 | 1.0 | 1.5E-03 | 41~44 99 92 91 | |
| 7 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | トライオブチルアンモニウムヨウ | 0.97 | 1.0 | 1.5E-03 | 40~46 99 98 97 | |
| 8 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | 34 酸性 | 0.18 | 1.0 | 1.5E-03 | 39~45 98 91 89 | |
| 9 エビノヒドリン | 185 2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメチルスルホキド | 134 酸性 | 0.18 | 1.0 | 1.5E-03 | 41~45 99 92 91 | |
| 10 エビノヒドリン | 185.0-3-メルカプトプロパン | トライオブチルモニウムヨウ | 164.05ト | 0.50 | 1.0 | 1.5E-03 | 40~46 99 98 97 |
| 11 エビノヒドリン | 185.72 | トライオブチルアンモニウムヨウ | 212.05ト | 0.50 | 1.0 | 1.5E-03 | 40~45 98 97 95 |
| 12 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | トリエバフチルアンモニウムヨウ | 97.ムカラバト | 0.67 | 0.35 | 1.5E-03 | 41~46 99 94 93 |
| 13 エビノヒドリン | 185 ピス(2-メルカプトエチル)スルファト | 154.2-エチルヘキサン酸 | 0.014 | 1.0 | 5.0E-05 | 52~57 90 75 68 | |
| 14 エビノヒドリン | 185 1,2-エタジンチオール | 94 酸性 | 0.006 | 1.0 | 5.0E-05 | 50~56 92 78 72 | |
| 15 エビノヒドリン | 185 硫化水素 | トライオブチルアンモニウムヨウ | 0.032 | 1.0 | 5.0E-05 | 50~55 91 77 70 | |

【0043】

【表2】

1)カルカト化合物のSH基もしくは硫化水素のH⁺に対するエビノヒドリン化合物のエボキシ酸のモル比2)カルカト化合物のエボキシ酸のモル比3)カルカト化合物のSH基もしくは硫化水素のH⁺に対するエビノヒドリン化合物のエボキシ酸のモル比4)エビノヒドリン化合物の純度(%)5)エビノヒドリン化合物の純度(%) / (反応したエビノヒドリン化合物のモル数) * 100 (%)6)酸性物質の收率(%) / (反応したエビノヒドリン化合物のモル数) * 100 (%)7)酸性物質の代わりにカルコールを使用

| | エビハロヒトリ化合物 重量(g) | マルカフト化合物 重量(g) | 酸性物質 重量(g) | ホキシ基 /SH or H 1) | 酸性物質/ ホキシ基 2) | 反応温度 °C | 反応率3) | 純度4) % | 収率5) % |
|-------------------|------------------------|-------------------|---------------|---------------------|------------------|------------|-------|-----------|-----------|
| 比較例 1 エビクロルヒトリ | 185 ビス(2-フルカフトエチル)スルフド | 154 未使用 | - | 1.0 | - | 99~107 | 33 | 26 | 9 |
| 2 エビクロルヒトリ | 185 1,2-イダシオール | 94 未使用 | - | 1.0 | - | 99~107 | 38 | 31 | 12 |
| 3 エビクロルヒトリ | 185 硫化水素 | 34 未使用 | - | 1.0 | - | 102~108 | 42 | 29 | 12 |
| 4 エビクロルヒトリ | 185 ビス(2-フルカフトエチル)スルフド | 154 水酸化ナトリウム 6) | 0.12 | 1.0 | 1.5E-03 | 45~53 | 60 | 16 | 10 |
| 5 エビクロルヒトリ | 185 1,2-イダシオール | 94 水酸化ナトリウム 6) | 0.12 | 1.0 | 1.5E-03 | 50~53 | 62 | 14 | 9 |
| 6 エビクロルヒトリ | 185 硫化水素 | 34 水酸化ナトリウム 6) | 0.12 | 1.0 | 1.5E-03 | 52~55 | 65 | 27 | 18 |
| 7 エビクロルヒトリ | 185 硫化水素 | 34 2-チオジエタール 7) | 0.12 | 1.0 | 3.0E-02 | 64~72 | 53 | 33 | 17 |

- 1)カルカフト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対する酸性物質のモル比
 2)エビハロヒトリ化合物のホキシ基に対する酸性物質のモル比
 3)マルカフト化合物のSH基もしくは硫化水素のHに対するエビハロヒトリ化合物のホキシ基のモル比
 反応率 = (反応したマルカフト化合物のSH基もしくは硫化水素の重量) / (仕込んだマルカフト化合物のSH基もしくは硫化水素の重量) * 100 (%)
 ホキシ基もしくは硫化水素のHに対するエビハロヒトリ化合物のホキシ基のモル比
 反応率 = (反応したエビハロヒトリ化合物の重量) / (仕込んだエビハロヒトリ化合物の重量) * 100 (%)
 4)エビハロヒトリ化合物の純度 = (目的とするエビハロヒトリ化合物のホキシ基のモル数) / (反応したエビハロヒトリ化合物のモル数) * 100 (%)
 5)エビハロヒトリ化合物の収率 = (反応率 / 100) * (目的とするエビハロヒトリ化合物の純度 / 100) * 100 (%)
 6)酸性物質の代わりに塩基性物質を使用
 7)酸性物質の代わりにアルコールを使用

フロントページの続き

(72)発明者 植村 伸幸

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社 浪速工場内

(72)発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 田村 匡希

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社 浪速工場内

(72)発明者 堀越 裕

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

審査官 今村 玲英子

(56)参考文献 特開昭59-007181(JP, A)

米国特許第02731437(US, A)

特開昭61-024583(JP, A)

特開昭54-014910(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 301/27

REGISTRY(STN)

CAplus(STN)

JMEDPlus(JDream2)

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)