

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6128124号
(P6128124)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 301/27 (2006.01)
C07D 303/34 (2006.01)C07D 301/27
C07D 303/34

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-522582 (P2014-522582)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月21日 (2013.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/067032
 (87) 国際公開番号 WO2014/002876
 (87) 国際公開日 平成26年1月3日 (2014.1.3)
 審査請求日 平成28年4月22日 (2016.4.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-143171 (P2012-143171)
 (32) 優先日 平成24年6月26日 (2012.6.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-181524 (P2012-181524)
 (32) 優先日 平成24年8月20日 (2012.8.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-181523 (P2012-181523)
 (32) 優先日 平成24年8月20日 (2012.8.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100110663
 弁理士 杉山 共永
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (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
 (72) 発明者 竹内 基晴
 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株
 式会社 鹿島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ビス(β-エポキシプロピル)スルフィドおよびビス(β-エポキシプロピル)ポリスルフィドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エピハロヒドリンに、水硫化金属、硫化金属および多硫化金属からなる群より選択される金属化合物を、-5～30でエピハロヒドリン／金属化合物のモル比が5～20となるように添加して反応させることを特徴とするビス(β-エポキシプロピル)スルフィドまたはビス(β-エポキシプロピル)ポリスルフィドの製造方法。

【請求項2】

前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記水硫化金属が水硫化ナトリウムまたは水硫化カリウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記硫化金属が硫化ナトリウムまたは硫化カリウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】

前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記多硫化金属が多硫化ナトリウムまたは多硫化カリウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項5】

エピハロヒドリンに水硫化金属を-5～30でエピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が5～20となるように添加して反応させた後に、さらに塩基性化合物を塩基性化合物／前記水硫化金属のモル比が1.0～3.5となるように添加して-5～30で反応させる請求項1または2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、含硫工ポキシ化合物及びその製造方法に関する。中でもプラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、特にプラスチックレンズに好適に使用されるエピスルフィドの化合物の原料となる含硫工ポキシ化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、中でも眼鏡レンズに特に要求される性能は、物理的性質としては、低比重、高透明性及び低黄色度、高耐熱性、高強度等であり、光学性能としては高屈折率と高アッペ数である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減するが、屈折率が上昇するほどアッペ数は低くなるため、両者を同時に向上させる検討が実施されている。これらの検討の中で最も代表的な方法は、特許文献1に示されるエピスルフィド化合物を使用する方法である。

このエピスルフィド化合物は、エピチオ部分の硫黄原子が酸素原子である含硫工ポキシ化合物を製造したのち、チア化して得られる。含硫工ポキシ化合物の製造方法については、特許文献1～3に示される製法が提案されており、収率向上やチア化して得られるエピスルフィド化合物を硬化して得られる樹脂の透明性の改善がされている。

しかしながら、これらの製造方法では、主原料として硫化水素を用いており取り扱いが困難であった。硫化水素を用いずに製造する方法については、特許文献1に示されているが、収率が低く、またオリゴマーが多く生成するためその後の蒸留精製が困難であった。

したがって、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制する含硫工ポキシ化合物の製造方法の開発が望まれていた。

【0003】

また、反応後に塩基性化合物と反応させることが必要であり、2段階の反応となっていた。したがって、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し、1段階で収率よく含硫工ポキシ化合物を得る製造方法の開発も望まれていた。

【0004】

さらに屈折率を上げる手法として、特許文献4に示されるジスルフィドを有するエピスルフィド化合物も提案されている。このエピスルフィド化合物は、エピチオ部分の硫黄原子が酸素原子である含硫工ポキシ化合物を製造したのち、チア化して得られる。

しかしながら、この製造方法は、主原料として硫化水素を用いており取り扱いが困難である場合があった。また、反応後にハロゲンを用いてジスルフィド結合を合成する必要があり、反応が煩雑であった。

また、さらに屈折率を高くしようとした場合、特許文献4に示される手法ではジスルフィドが限界であり、トリ以上のポリスルフィドを有するエポキシ化合物の製造ができなかったことから、ポリスルフィドを有するエポキシ化合物の製造方法が望まれていた。

従って、硫化水素を用いずにポリスルフィドを有するエポキシ化合物の製造方法の開発も望まれていた。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開平9-71580号公報

【特許文献2】特開2000-143651号公報

【特許文献3】特開2003-48883号公報

【特許文献4】特開11-322930号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドを製造することにある。また、別の本発明が解決しようとする課題は、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し、1段階で収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドを製造することにある。更に、別の本発明が解決しようとする課題は、硫化水素を用いずにポリスルフィドを有するエポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）ポリスルフィドを製造することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明者らは、このような状況に鑑み、銳意研究を重ねた結果、エピハロヒドリンと水硫化金属と塩基性化合物を用い、特定の条件下で反応させることにより、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドが得られることを見出した。また、エピハロヒドリンと硫化金属とを、特定の条件下で反応させることにより、硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し、1段階で収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドが得られることを見出した。更に、エピハロヒドリンと多硫化金属を反応させて含硫エポキシ化合物を得る製造方法により、硫化水素を用いずにポリスルフィドを有するエポキシ化合物を得ることを見出した。すなわち、本願発明は下記のとおりである。

20

<1> エピハロヒドリンに、水硫化金属、硫化金属および多硫化金属からなる群より選択される金属化合物を、-5～30でエピハロヒドリン／金属化合物のモル比が5～20となるように添加して反応させることを特徴とするビス（-エポキシプロピル）スルフィドまたはビス（-エポキシプロピル）ポリスルフィドの製造方法である。

<2> 前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記水硫化金属が水硫化ナトリウムまたは水硫化カリウムである上記<1>記載の製造方法である。

<3> 前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記硫化金属が硫化ナトリウムまたは硫化カリウムである上記<1>記載の製造方法である。

<4> 前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンであり、前記多硫化金属が多硫化ナトリウムまたは多硫化カリウムである上記<1>記載の製造方法である。

30

<5> エピハロヒドリンに水硫化金属を-5～30でエピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が5～20となるように添加して反応させた後に、さらに塩基性化合物を塩基性化合物／前記水硫化金属のモル比が1.0～3.5となるように添加して-5～30で反応させる上記<1>または<2>記載の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかった硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制する含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドの製造が可能となった。硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成が抑制されるため、容易に収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドが得られ非常に有意義である。また、本発明の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかった硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し、1段階で収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドの製造が可能となった。硫化水素を用いずに、1段階でかつオリゴマーの生成を抑制されるため、容易に収率良く含硫エポキシ化合物のビス（-エポキシプロピル）スルフィドが得られ非常に有意義である。更に、本発明の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかった硫化水素を用いずにポリスルフィドを有するエポキシ化合物を製造することが可能となった。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、エピハロヒドリンに、水硫化金属、硫化金属および多硫化金属からなる群よ

50

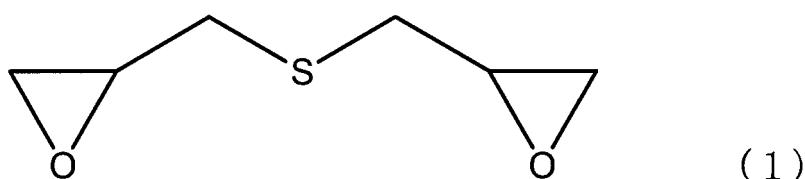
り選択される金属化合物を、-5～30でエピハロヒドリン／金属化合物のモル比が5～20となるように添加して反応させることを特徴とするビス(-エポキシプロピル)スルフィドまたはビス(-エポキシプロピル)ポリスルフィドの製造方法である。

<第1の好ましい実施形態>

本発明の第1の好ましい実施形態は、エピハロヒドリンに水硫化金属を-5～30でエピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が5～20となるように添加して反応させた後には、さらに塩基性化合物を塩基性化合物／前記水硫化金属のモル比が1.0～3.5となるように添加して-5～30で反応させる製造方法である。本発明の第1の好ましい実施形態により、下記(1)式で表される含硫エポキシ化合物(ビス(-エポキシプロピル)スルフィド)が得られる。

10

【化1】

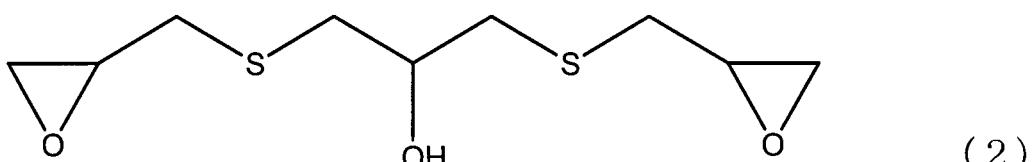


【0010】

20

本発明の第1の好ましい実施形態が副生を抑制しようとするオリゴマーは、反応中間体が多量化して得られる化合物であり、代表的な構造は下記(2)式で示す構造である。(2)式構造を有する化合物を定量することは、本発明の目標であるオリゴマーの生成が抑制できるかどうかの指標となる。

【化2】



30

本発明の第1の好ましい実施形態で用いられるエピハロヒドリンは全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易なエピクロロヒドリンである。本発明の第1の好ましい実施形態で用いられる水硫化金属は全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易な水硫化ナトリウム、水硫化カリウムであり、より好ましくは水硫化ナトリウムである。

【0011】

本発明の第1の好ましい実施形態の1段目の反応である、エピハロヒドリンと水硫化金属の反応については、以下の通りである。

40

エピハロヒドリンに水硫化金属を添加して反応させる。その際、水硫化金属をエピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が5～20となるように添加する。好ましくは、5～15、より好ましくは5～10である。なお、ここでのモル比は実際の反応系内のモル比を表わすものではなく、エピハロヒドリンの仕込み量と水硫化金属の最終的な添加量とのモル比を表わす。

エピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が5未満の場合、(2)式の化合物が多く生成し、収率の低下を招く。さらに、その後の蒸留精製をする場合、(2)式の化合物が釜残として残留するため処理が困難となる。

一方、エピハロヒドリン／水硫化金属のモル比が20を超える場合、エピハロヒドリンを大過剰に使用するため経済的に好ましくない。

50

【0012】

エピハロヒドリンへの水硫化金属の添加は一度に添加するのではなく徐々に添加する方法が(2)式の化合物の生成が少なく好ましい。

溶媒は、エピハロヒドリンと水硫化金属が反応するのであれば特に使用しなくてもよいが、好ましくは溶媒を使用する。溶媒を使用する場合は、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくはメタノールである。これら溶媒は単独で用いても混合して用いても構わない。

溶媒は、水硫化金属を溶解するために使用することが好ましい。さらに言うのであれば、エピハロヒドリンと溶媒に溶解した水硫化金属を反応させることが好ましく、より好ましくはエピハロヒドリンへ溶媒に溶解した水硫化金属を滴下することである。10

【0013】

反応温度は-5~30であり、好ましくは0~20、最も好ましくは5~15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると(2)式の化合物が増加して好ましくない。

なお、1段目の反応を完結させるために、水硫化金属添加終了後に1分~10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分~5時間であり、更に好ましくは10分~3時間である。

【0014】

上記のエピハロヒドリンと水硫化金属を反応させたのち、2段目の反応として1段目の反応で得られた反応生成物に塩基性化合物を添加して反応させる。20

本発明の第1の好ましい実施形態で使用する塩基性化合物は、特に制限は無くいかなる塩基性化合物を使用しても良いが、好ましくはアミン、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩であり、より好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩である。その好ましい具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムである。中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが好ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0015】

塩基性化合物は、塩基性化合物/水硫化金属のモル比が1.0~3.5となるように添加する。より好ましくは1.2~3.0、更に好ましくは1.5~3.0である。なお、ここでのモル比は実際の反応系内でのモル比を表わすものではなく、塩基性化合物の添加量と1段目の反応での水硫化金属の添加量とのモル比を表わす。30

塩基性化合物/水硫化金属のモル比で塩基性化合物が1.0未満の場合、エポキシ化合物が十分に生成せず、収率が低下する。塩基性化合物/水硫化金属のモル比で塩基性化合物が3.5を超える場合、過剰となる塩基を取り除くための水洗操作が多くなり経済的に好ましくない。また、水洗回数の増加に伴い、収率の低下を招く。

1段目の反応で得られた反応生成物への塩基性化合物の添加は一度に添加するのではなく徐々に添加する方法が反応を制御する上で好ましい。40

溶媒は、塩基性化合物と、エピハロヒドリンと水硫化金属との反応生成物が反応するのであれば特に使用しなくてもよいが、好ましくは溶媒を使用する。溶媒を使用する場合は、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくは水である。これらは単独で用いても混合して用いても構わない。

【0016】

溶媒は、塩基性化合物を溶解するために使用することが好ましい。さらに言うのであれば、塩基性化合物を溶媒に溶解した後、エピハロヒドリンと水硫化金属との反応生成物と反応させることが好ましく、より好ましくは塩基性化合物を溶媒に溶解した後、エピハロ50

ヒドリンと水硫化金属との反応生成物へ滴下することである。

2段目の反応温度は-5~30であり、好ましくは0~20、最も好ましくは5~15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると(2)式の化合物が増加して好ましくない。

なお、2段目の反応を完結させるために、滴下終了後に1分~10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分~5時間であり、更に好ましくは10分~3時間である。

【0017】

反応終了後は、有機溶媒を投入して目的の含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドを抽出することが好ましい。好ましくは炭化水素類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類である。好ましい具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルムであり、最も好ましくはトルエンである。また、得られた有機層は、塩基性化合物を除去するために水洗することが好ましい。より好ましくは水洗水のpHが10以下、更に好ましくは9以下になるまで水洗することである。

このようにして得られた有機層から溶媒を留去して、目的の含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドが得られる。

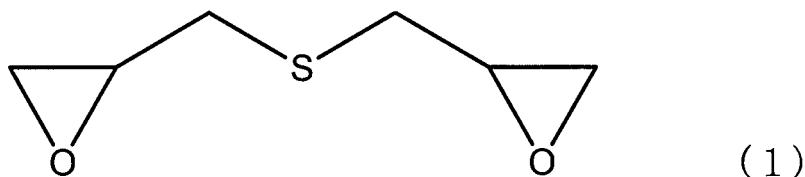
本発明の第1の好ましい実施形態の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかった硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制する(1)式で示される含硫エポキシ化合物の製造が可能となった。硫化水素を用いずに、かつ(2)式で表される化合物の生成が抑制されるため、容易に収率良く含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドが得られる。

【0018】

<第2の好ましい実施形態>

本発明の第2の好ましい実施形態は、エピハロヒドリンに硫化金属を-5~30でエピハロヒドリン/硫化金属のモル比が5~20となるように添加して反応させることを特徴とする、下記(1)式で表される含硫エポキシ化合物(ビス(-エポキシプロピル)スルフィド)の製造方法に関する。

【化3】



本発明の第2の好ましい実施形態が副生を抑制しようとするオリゴマーは、反応中間体が多量化して得られる化合物であり、代表的な構造は下記(2)式で示す構造である。(2)式構造を有する化合物を定量することは、本発明の目標であるオリゴマーの生成が抑制できるかどうかの指標となる。

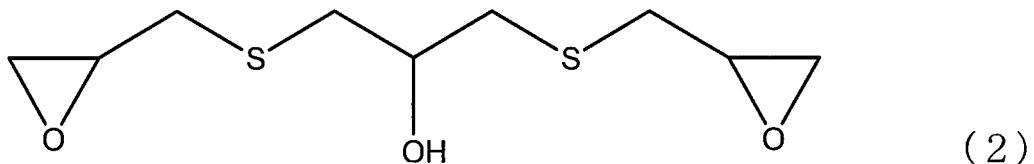
10

20

30

40

【化4】



本発明の第2の好ましい実施形態で用いられるエピハロヒドリンは全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易なエピクロロヒドリンである。本発明の第2の好ましい実施形態で用いられる硫化金属は全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易な硫化ナトリウム、硫化カリウムであり、より好ましくは硫化ナトリウムである。

【0019】

エピハロヒドリンと硫化金属の反応については、以下の通りである。

エピハロヒドリンに硫化金属を添加して反応させる。その際、エピハロヒドリン／硫化金属のモル比が5～20となるように添加する。好ましくは、5～15、より好ましくは5～10である。なお、ここでのモル比は実際の反応系内でのモル比を表わすものではなく、エピハロヒドリンの仕込み量と硫化金属の最終的な添加量とのモル比を表わす。

エピハロヒドリン／硫化金属のモル比が5未満の場合、(2)式の化合物が多く生成し、収率の低下を招く。さらに、その後の蒸留精製をする場合、(2)式の化合物が釜残として残留するため処理が困難となる。

一方、エピハロヒドリン／硫化金属のモル比が20を超える場合、エピハロヒドリンを大過剰に使用するため経済的に好ましくない。

エピハロヒドリンへの硫化金属の添加は一度に添加するのではなく徐々に添加する方法が(2)式の化合物の生成が少なく好ましい。

【0020】

溶媒は、エピハロヒドリンと硫化金属が反応するのであれば特に使用しなくてもよいが、好ましくは溶媒を使用する。溶媒を使用する場合は、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくは水である。これら溶媒は単独で用いても混合して用いても構わない。

溶媒は、硫化金属を溶解するために使用することが好ましい。さらに言うのであれば、エピハロヒドリンと溶媒に溶解した硫化金属を反応させることが好ましく、より好ましくはエピハロヒドリンへ溶媒に溶解した硫化金属を滴下することである。

反応温度は-5～30であり、好ましくは0～20、最も好ましくは5～15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると(2)式の化合物が増加して好ましくない。

なお、反応を完結させるために、硫化金属添加終了後に1分～10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分～5時間であり、更に好ましくは10分～3時間である。

【0021】

上記のエピハロヒドリンと硫化金属を反応させたのち、さらに反応を完結させるために塩基性化合物を反応させてよい。

塩基性化合物は、特に制限は無いかなる塩基性化合物を使用しても良いが、好ましくはアミン、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩であり、より好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩である。その好ましい具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムである。中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが好

10

20

30

40

50

ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0022】

塩基性化合物を添加する場合はいかなる量を添加しても構わないが、経済性を考慮すれば、塩基性化合物は硫化金属に対して1当量以下、より好ましくは0.5当量以下である。

この際に使用する溶媒は特に制限はないが、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくは水である。これらは単独で用いても混合して用いても構わない。また、塩基性化合物を溶媒に溶解した後、エピハロヒドリンと硫化金属との反応生成物へ滴下することは好ましいことである。

反応温度は-5~30であり、好ましくは0~20、最も好ましくは5~15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると(2)式の化合物が増加して好ましくない。

なお、滴下終了後に1分~10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分~5時間であり、更に好ましくは10分~3時間である。

【0023】

反応終了後は、有機溶媒を投入して目的の含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドを抽出することが好ましい。好ましくは炭化水素類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類である。好ましい具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルムであり、最も好ましくはトルエンである。また、得られた有機層は、塩基性化合物を除去するために水洗することが好ましい。より好ましくは水洗水のpHが10以下、更に好ましくは9以下になるまで水洗することである。

このようにして得られた有機層から溶媒を留去して、目的の含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドが得られる。

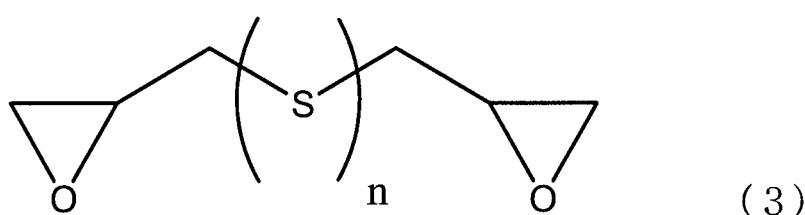
本発明の第2の好ましい実施形態の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかった硫化水素を用いずに、かつオリゴマーの生成を抑制し、1段階で収率良く含硫エポキシ化合物の製造することが可能となった。硫化水素を用いずに、1段階でかつオリゴマーの生成を抑制されるため、容易に収率良く含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)スルフィドが得られる。

【0024】

<第3の好ましい実施形態>

本発明の第3の好ましい実施形態は、エピハロヒドリンと多硫化金属を反応させることを特徴とする、下記(3)式で表される含硫エポキシ化合物(ビス(-エポキシプロピル)ポリスルフィド)の製造方法に関する。

【化5】



(ただし、nは2以上の整数を示す)

好ましくは、nは2~5の整数であり、最も好ましくはnは2である。

本発明の第3の好ましい実施形態で用いられるエピハロヒドリンは全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易なエピクロロヒドリンである。本発明の第3の好ましい実

10

20

30

40

50

施形態で用いられる多硫化金属は全ての化合物を包含するが、好ましくは入手が容易な多硫化ナトリウム、多硫化カリウムであり、より好ましくは多硫化ナトリウムである。さらに好ましくは、二硫化ナトリウム、三硫化ナトリウム、四硫化ナトリウム、五硫化ナトリウムであり、最も好ましくは二硫化ナトリウムである。

【0025】

エピハロヒドリンと多硫化金属の反応については、以下の通りである。

エピハロヒドリンと、多硫化金属を反応させる際、好ましくはエピハロヒドリンに多硫化金属を添加して反応させる。その際、エピハロヒドリン／多硫化金属のモル比が5～20となるように添加することが好ましい。より好ましくは、5～15、さらに好ましくは5～10である。10

エピハロヒドリン／多硫化金属のモル比が5未満の場合、収率の低下を招く。

一方、エピハロヒドリン／多硫化金属のモル比が20を超える場合、エピハロヒドリンを大過剰に使用するため経済的に好ましくない。

【0026】

溶媒は、エピハロヒドリンと多硫化金属が反応するのであれば特に使用しなくてよいが、好ましくは溶媒を使用する。溶媒を使用する場合は、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくは水である。これら溶媒は単独で用いても混合して用いても構わない。

溶媒は、多硫化金属を溶解するために使用することが好ましい。さらに言うのであれば、エピハロヒドリンと溶媒に溶解した多硫化金属を反応させることが好ましく、より好ましくはエピハロヒドリンへ溶媒に溶解した多硫化金属を滴下することである。20

反応温度は好ましくは-5～30であり、より好ましくは0～20、最も好ましくは5～15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると収率が低下して好ましくない。

なお、反応を完結させるために、多硫化金属添加終了後に1分～10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分～5時間であり、更に好ましくは10分～3時間である。

【0027】

上記のエピハロヒドリンと多硫化金属を反応させたのち、さらに反応を完結させるために塩基性化合物を反応させててもよい。30

塩基性化合物は、特に制限は無いかなる塩基性化合物を使用しても良いが、好ましくはアミン、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩であり、より好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩である。その好ましい具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムである。中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが好ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0028】

塩基性化合物を添加する場合はいかなる量を添加しても構わないが、経済性を考慮すれば、塩基性化合物は多硫化金属に対して1当量以下、より好ましくは0.5当量以下である。40

この際に使用する溶媒は特に制限はないが、好ましくは水、アルコール類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは水、アルコール類であり、さらに好ましくは水、メタノールであり、最も好ましくは水である。これらは単独で用いても混合して用いても構わない。また、塩基性化合物を溶媒に溶解した後、エピハロヒドリンと多硫化金属との反応生成物へ滴下することは好ましいことである。

反応温度は-5～30であり、好ましくは0～20、最も好ましくは5～15である。-5を下回ると反応速度が低下して経済的に好ましくなく、30を超えると50

収率が低下して好ましくない。

なお、滴下終了後に1分～10時間攪拌することは好ましいことである。より好ましくは5分～5時間であり、更に好ましくは10分～3時間である。

【0029】

反応終了後は、有機溶媒を投入して目的の含硫エポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)ポリスルフィドを抽出することが好ましい。好ましくは炭化水素類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類であり、より好ましくは芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類である。好ましい具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルムであり、最も好ましくはトルエンである。また、得られた有機層は、塩基性化合物を除去するために水洗することが好ましい。より好ましくは水洗水のpHが10以下、更に好ましくは9以下になるまで水洗することである。このようにして得られた有機層から溶媒を留去して、目的の含硫エポキシ化合物が得られる。10

本発明の第3の好ましい実施形態の製造方法により、従来技術の製造方法では得られなかつた硫化水素を用いずにポリスルフィドを有するエポキシ化合物のビス(-エポキシプロピル)ポリスルフィドを製造することが可能となった。

【実施例】

【0030】

以下、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。20

【0031】

(実施例1)

エピクロルヒドリン(以下EPC_Hと略)232g(2.5mol)に、70%水硫化ナトリウム40g(0.5mol)をメタノール100mlに溶解した液を5～10で攪拌しながら滴下し、その後1時間攪拌した。次に水酸化ナトリウム70g(1.75mol)を水200mlに溶解した液を5～10で攪拌しながら滴下し、その後1時間攪拌した。

反応終了後トルエン500mlで抽出し、その後水500mlで水洗水のpHが9以下になるまで洗浄、溶媒を留去してビス(-エポキシプロピル)スルフィドを63g(収率86%)得た。また、得られたビス(-エポキシプロピル)スルフィドを液体クロマトグラフで分析した結果、(2)式の化合物は4.8%であった。結果を表1に示す。30

【0032】

(実施例2)

実施例1において、EPC_Hの量を925g(10mol)にする以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

【0033】

(実施例3)

実施例1において、水酸化ナトリウムの量を20g(0.5mol)にする以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

【0034】

(実施例4)

実施例1において、EPC_Hの量を925g(10mol)、水酸化ナトリウムの量を20g(0.5mol)にする以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。40

【0035】

(実施例5)

実施例1において、EPC_Hの量を463g(5mol)、水酸化ナトリウムの量を40g(1.0mol)にする以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

【0036】

(比較例1)

実施例1において、EPC_Hの量を185g(2mol)にする以外は、実施例1を繰り返す。50

り返した。E P C H の量が少なかったため、収率が低下し、さらに不純物である(2)式の化合物が増加した。結果を表1に示す。

【0037】

(比較例2)

実施例1において、水硫化ナトリウム滴下開始から水酸化ナトリウム滴下開始までの温度を35にする以外は、実施例1を繰り返した。反応温度が高かったため、収率が低下し不純物である(2)式の化合物が増加した。結果を表1に示す。

【0038】

(比較例3)

実施例1において、水硫化ナトリウム滴下開始から水酸化ナトリウム滴下開始までの温度を-10にする以外は、実施例1を繰り返した。反応温度が低かったため、収率が低下した。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

例	EPCH/NaSH (モル比)	反応温度1 (°C)	NaOH/NaSH (モル比)	反応温度2 (°C)	収率 (%)	(2)式化 合物(%)
実施例1	5	5~10	3.5	5~10	86	4.8
実施例2	20	5~10	3.5	5~10	91	1.8
実施例3	5	5~10	1.0	5~10	82	3.4
実施例4	20	5~10	1.0	5~10	85	1.4
実施例5	10	5~10	2.0	5~10	89	2.4
比較例1	4	5~10	3.5	5~10	68	10.5
比較例2	5	35	3.5	5~10	56	15.5
比較例3	5	-10	3.5	5~10	25	0

反応温度1：水硫化ナトリウム滴下開始から水酸化ナトリウム滴下開始までの温度

反応温度2：水酸化ナトリウム滴下開始から反応終了までの温度

【0040】

(実施例6)

エピクロルヒドリン(以下E P C Hと略)232g(2.5mol)に、メタノール250mlを混合攪拌し、10とした。硫化ナトリウム9水和物120g(0.5mol)を水1000mlに溶解した液を5~10で攪拌しながら滴下し、その後1時間攪拌した。反応終了後トルエン1000mlで抽出し、その後水500mlで水洗水のpHが9以下になるまで洗浄、溶媒を留去してビス(-エポキシプロピル)スルフィドを60g(収率82%)得た。また、得られたビス(-エポキシプロピル)スルフィドを液体クロマトグラフで分析した結果、(2)式の化合物は4.8%であった。結果を表2に示す。

【0041】

(実施例7)

実施例6において、E P C Hの量を925g(10mol)にする以外は、実施例6を繰り返した。結果を表2に示す。

【0042】

(実施例8)

実施例6において、E P C Hの量を463g(5mol)にする以外は、実施例6を繰り返した。結果を表2に示す。

【0043】

(比較例4)

10

20

30

40

50

実施例 6において、E P C Hの量を185 g (2 mol)にする以外は、実施例 6を繰り返した。E P C Hの量が少なかったため、収率が低下し、さらに不純物である(2)式の化合物が増加した。結果を表2に示す。

【0044】

(比較例5)

実施例 6において、反応温度を35 °Cにする以外は、実施例 6を繰り返した。反応温度が高かったため、収率が低下し不純物である(2)式の化合物が増加した。結果を表2に示す。

【0045】

(比較例6)

実施例 6において、反応温度を-10 °Cにする以外は、実施例 6を繰り返した。反応温度が低かったため、収率が低下した。結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

例	EPCH/Na ₂ S (モル比)	反応温度 (°C)	収率 (%)	(2)式化合物 (%)
実施例 6	5	5~10	82	4.8
実施例 7	20	5~10	88	1.5
実施例 8	10	5~10	85	2.7
比較例 4	4	5~10	62	15.5
比較例 5	5	35	50	21.5
比較例 6	5	-10	22	0

【0047】

(実施例9)

エピクロルヒドリン232 g (2.5 mol)にメタノール250 mlを混合攪拌し、10 °Cとした。二硫化ナトリウム28 g (0.25 mol)を水70 mlに溶解した液を5~10 °Cで攪拌しながら滴下し、その後2時間攪拌した。反応終了後トルエン1000 mlで抽出し、その後水500 mlで水洗水のpHが9以下になるまで洗浄、溶媒を留去してビス(-エポキシプロピル)ジスルフィドを36 g (収率80%)得た。結果を表3に示す。

【0048】

(実施例10)

実施例9において、E P C Hの量を925 g (10 mol)にする以外は、実施例9を繰り返した。結果を表3に示す。

【0049】

(実施例11)

実施例9において、二硫化ナトリウムの代わりに三硫化ナトリウムを0.25 mol使用する以外は実施例9を繰り返し、ビス(-エポキシプロピル)トリスルフィドを収率62%で得た。結果を表3に示す。

【0050】

(実施例12)

実施例11において、E P C Hの量を925 g (10 mol)にする以外は、実施例11を繰り返した。結果を表3に示す。

【0051】

10

20

30

40

50

(実施例 13)

実施例 9において、二硫化ナトリウムの代わりに四硫化ナトリウムを0.25mol 使用する以外は実施例 9を繰り返し、ビス(- エポキシプロピル)テトラスルフィドを収率 51 %で得た。結果を表 3 に示す。

【0052】

(実施例 14)

実施例 13において、EPC H の量を 925 g (10 mol) にする以外は、実施例 13 を繰り返した。結果を表 3 に示す。

【0053】

(実施例 15)

実施例 9において、二硫化ナトリウムの代わりに五硫化ナトリウムを0.25mol 使用する以外は実施例 9を繰り返し、ビス(- エポキシプロピル)ペンタスルフィドを収率 35 %で得た。結果を表 3 に示す。

【0054】

(実施例 16)

実施例 15において、EPC H の量を 925 g (10 mol) にする以外は、実施例 15 を繰り返した。結果を表 3 に示す。

【0055】

(比較例 7)

実施例 9において、EPC H の量を 185 g (2 mol) にする以外は、実施例 9を繰り返した。EPC H の量が少なかったため、収率が低下した。結果を表 3 に示す。

【0056】

(比較例 8)

実施例 9において、反応温度を 35 にすることによる以外は、実施例 9を繰り返した。反応温度が高かったため、収率が低下した。結果を表 3 に示す。

【0057】

(比較例 9)

実施例 9において、反応温度を -10 にすることによる以外は、実施例 9を繰り返した。反応温度が低かったため、収率が低下した。結果を表 3 に示す。

【0058】

10

20

30

【表3】

例	EPCH/多硫化金属 (モル比)	反応温度 (°C)	収率 (%)
実施例9	5	5~10	80
実施例10	20	5~10	83
実施例11	5	5~10	62
実施例12	20	5~10	65
実施例13	5	5~10	51
実施例14	20	5~10	54
実施例15	5	5~10	35
実施例16	20	5~10	38
比較例7	4	5~10	47
比較例8	5	35	21
比較例9	5	-10	10

10

20

30

フロントページの続き

審査官 伊佐地 公美

(56)参考文献 特開平9-110979(JP,A)
特開2003-335859(JP,A)
国際公開第2009/066687(WO,A1)
特開2003-048883(JP,A)
特開平11-180977(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 301
C07D 303
Caplus/REGISTRY(STN)