(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월23일
(11) 등록번호 10-1562636
(24) 등록일자 2015년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 301/26 (2006.01) *C07D 303/34* (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01) *C07D 409/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7021692
(22) 출원일자(국제) 2013년04월12일
심사청구일자 2015년03월17일
(85) 번역문제출일자 2014년08월01일
(65) 공개번호 10-2015-0008375
(43) 공개일자 2015년01월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/061017
(87) 국제공개번호 WO 2013/157490
국제공개일자 2013년10월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-093196 2012년04월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011195487 A
US03673260 A1
EP0761665 A2

(73) 특허권자
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
아오키, 타카시
일본, 오사카 5510022, 오사카-시, 다이쇼-구, 후나마치 1-쵸메, 3-27, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 나니와공장내
호리코시, 히로시
일본, 도쿄 1258601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-쵸메, 1-1, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 도쿄연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 **황 함유 에폭시 화합물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 스컴 형상의 불용물이 발생하지 않는 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명에 따르면, 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시키는 것을 특징으로 하는, 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법을 제공할 수 있다. 본 발명에서는, 상기 유기용매가, 톨루엔 및 벤젠으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 태양, 상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 태양, 반응온도가 -5℃~30℃인 태양 등이 바람직하다.

명 세 서

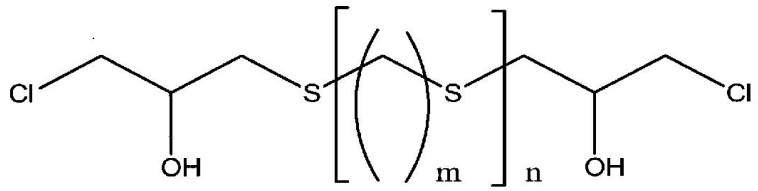
청구범위

청구항 1

황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시키는 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법이며,

상기 황 함유 할로하이드린 화합물이 하기 (1)식으로 표시된 화합물이며, 상기 황 함유 에폭시 화합물이 하기 (2)식으로 표시된 황 함유 에폭시 화합물인 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

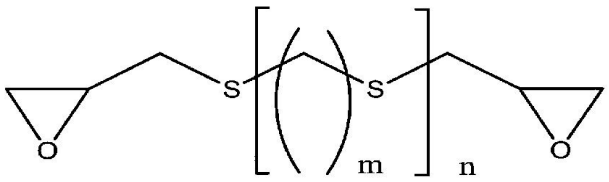
[화학식 1]



(1)

(단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

[화학식 2]



(2)

(단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기용매가, 톨루엔 및 벤젠으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

반응온도가 -5℃~30℃인 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 황 함유 에폭시 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 그 중에서도 플라스틱 렌즈, 프리즘, 광 섬유, 정보기록기반, 필터 등의 광학재료, 특히 플라스틱 렌즈에 호적하게 사용되는 에피설파이드의 화합물의 원료가 되는 황 함유 에폭시 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라스틱 재료는 경량이면서 인성이 풍부하고, 또한 염색이 용이한 점에서, 각종 광학재료, 특히 안경렌즈에 최근 많이 사용되고 있다. 광학재료, 그 중에서도 안경렌즈에 특히 요구되는 성능은, 물리적 성질로는, 저비중, 고투명성 및 저황색도, 고내열성, 고강도 등이며, 광학성능으로서는 고굴절율과 고아베수이다. 고굴절율은 렌즈의 박육화를 가능하게 하고, 고아베수는 렌즈의 색수차를 저감하는데, 굴절율이 상승할수록 아베수는 낮아지기 때문에, 양자를 동시에 향상시키는 검토가 실시되고 있다. 이들의 검토 중에서 가장 대표적인 방법은, 특허문헌 1~3에 개시된 에피설파이드 화합물을 사용하는 방법이다.

[0003] 이들의 에피설파이드 화합물은, 에피티오 부분의 황원자가 산소원자인 황 함유 에폭시 화합물을 제조한 후, 티아화하여 얻어진다. 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법에 대해서는, 특허문헌 4, 5에 개시되는 제법이 제안되고 있으며, 수율향상이나 티아화하여 얻어지는 에피설파이드 화합물을 경화하여 얻어지는 수지의 투명성의 개선이 이루어지고 있다. 또한, 특허문헌 6에도 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법에 대하여 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H9-71580호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 H9-110979호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 H9-255781호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허공개 2000-143651호 공보

(특허문헌 0005) 일본특허공개 2003-48883호 공보

(특허문헌 0006) 일본특허공개 H11-322930호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 상기한 바와 같은 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법에서는, 황 함유 에폭시 화합물의 추출시에 스컴(scum) 형상의 불용물이 발생하여, 배관이 폐색하는 등의 트러블이 발생하는 경우가 있었다.

[0006] 따라서, 본 발명은, 스컴 형상의 불용물이 발생하지 않는 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

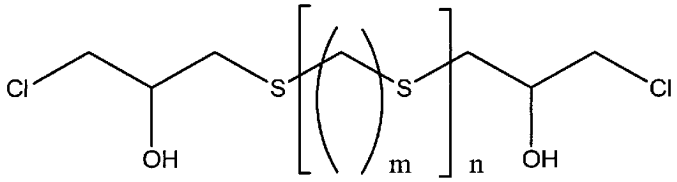
[0007] 본 발명자들은, 이러한 상황을 감안하여, 예의연구를 거듭한 결과, 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시킴으로써, 스컴 형상의 불용물을 발생시키지

않고 황 함유 에폭시 화합물을 제조할 수 있는 것을 발견하였다. 즉, 본원 발명은 하기와 같다.

[0008] 1. 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시키는 것을 특징으로 하는, 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

[0009] 2. 상기 황 함유 할로하이드린 화합물이 하기 (1)식으로 표시된 화합물이며, 상기 황 함유 에폭시 화합물이 하기 (2)식으로 표시된 황 함유 에폭시 화합물인 1.에 기재된 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

[0010] [화학식 1]

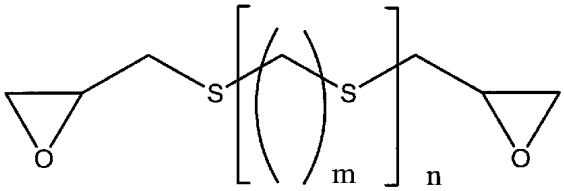


(1)

[0011]

[0012] (단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

[0013] [화학식 2]



(2)

[0014]

[0015] (단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

[0016] 3. 상기 유기용매가, 톨루엔 및 벤젠으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 1.에 기재된 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

[0017] 4. 상기 염기성 화합물이, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물인 1.에 기재된 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

[0018] 5. 반응온도가 -5℃~30℃인 1.에 기재된 황 함유 에폭시 화합물의 제조방법.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 제조방법에 따라, 종래기술의 제조방법에서는 발생했던 스컴 형상의 불용물을 발생시키지 않고 황 함유 에폭시 화합물을 제조하는 것이 가능해졌다. 본 발명의 제조방법에 의해 스컴 형상의 불용물이 발생하지 않게 되므로, 배관 폐색 등의 제조 트러블이 억제 가능해져 상당히 의의가 있다.

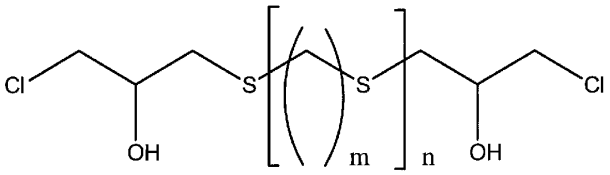
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본원 발명은, 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시키는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명에서 이용되는 황 함유 할로하이드린 화합물은, 모든 황 함유 할로하이드린 화합물을 포괄하지만, 구체예로서 쇄상 지방족 골격, 지방족 환상 골격, 방향족 골격을 가지는 화합물로 나누어 열거한다.

[0022] 쇄상 지방족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (1)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0023] [화학식 3]



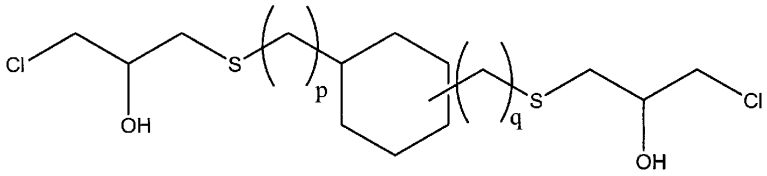
(1)

[0024]

[0025] (단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

[0026] 지방족 환상 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (3)식 또는 (4)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0027] [화학식 4]

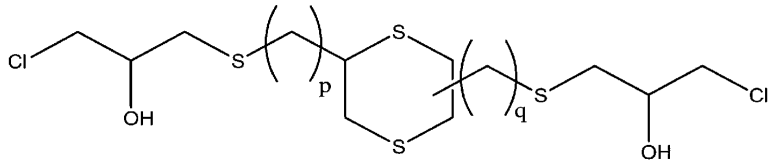


(3)

[0028]

[0029] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0030] [화학식 5]



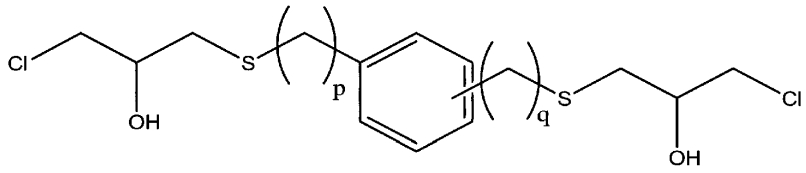
(4)

[0031]

[0032] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0033] 방향족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (5)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0034] [화학식 6]



(5)

[0035]

[0036] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0037] 바람직한 구체예를 든다면, 쇄상 지방족 골격을 가지는 상기 (1)식으로 표시된 화합물로는, n=0, n=1 또한 m=0 또는 2, n=2 또한 m=2이며, 지방족 환상 골격을 가지는 상기 (3), (4)식으로 표시된 화합물로는, p=q=0 또는 1이며, 방향족 환상 골격을 가지는 상기 (5)식으로 표시된 화합물로는, p=q=0 또는 1이다.

[0038] 그 중에서도 바람직한 화합물은 쇄상 지방족 골격을 가지는 (1)식으로 표시된 화합물이며, 구체적으로는 n=0인 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드, n=1 또한 m=0인 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디설파이드이며, 가장 바람직한 화합물은 n=0인 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드이다.

[0039] 이하, 황 함유 할로하이드린 화합물의 합성에 대하여 기재한다.

[0040] 황 함유 할로하이드린 화합물은, 에피클로로하이드린과 황화수소 또는 폴리티올 화합물을 반응시켜 얻어진다. 폴리티올 화합물은 황 함유 에폭시 화합물을 얻을 수 있는 모든 화합물을 포함한다. 일부를 예시하면, 황화수소, 메탄디티올, 1,2-디메르캅토에탄, 1,3-디메르캅토프로판, 1,4-디메르캅토부탄, 비스(2-메르캅토에틸)설파이드 등으로부터는 (1)식으로 표시된 화합물이, 1,3-시클로(シキロ)헥산디티올, 1,4-시클로헥산디티올, 1,3-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(메르캅토메틸)시클로헥산 등으로부터는 (3)식으로 표시된 화합물이, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,6-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안, 2,6-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안 등으로부터는 (4)식으로 표시된 화합물이, 1,3-벤젠디티올, 1,4-벤젠디티올, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠 등으로부터는 (5)식으로 표시된 화합물이 얻어진다.

[0041] 에피클로로하이드린과, 황화수소 혹은 폴리티올 화합물을 반응시킬 때, 바람직하게는 촉매를 사용한다. 촉매는 무기산, 유기산, 루이스산, 규산, 붕산, 제4급 암모늄염, 무기염기, 유기염기를 들 수 있다. 바람직하게는 유기산, 제4급 암모늄염, 무기염기이며, 보다 바람직하게는 제4급 암모늄염, 무기염기이다. 구체예로는, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄아세테이트, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄아세테이트, 테트라부틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄아세테이트, 테트라헥실암모늄클로라이드, 테트라헥실암모늄브로마이드, 테트라헥실암모늄아세테이트, 테트라옥틸암모늄클로라이드, 테트라옥틸암모늄브로마이드, 테트라옥틸암모늄아세테이트, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘이다.

[0042] 촉매의 첨가량은, 반응을 진행시키기 위해서라면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 에피클로로하이드린 1몰에 대하여, 0.00001~0.5몰, 보다 바람직하게는 0.001~0.1몰 사용한다. 0.00001몰 미만에서는 반응이 진행되지 않거나 지나치게 느려서 바람직하지 않고, 0.5몰을 초과하면 반응이 지나치게 진행되어 제어가 곤란해져 바람직하지 않다.

[0043] 에피클로로하이드린과, 황화수소 혹은 폴리티올 화합물의 비율은, 반응이 진행된다면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 폴리티올 화합물의 티올기(SH기) 또는 황화수소의 H에 대한 에피클로로하이드린의 몰비는 0.3~4, 보다 바람직하게는 0.4~3, 더욱 바람직하게는 0.5~2이다. 0.3 미만 혹은 4를 초과하는 경우에는 미반응의 원재료의 잉여가 많아져, 경제적으로 바람직하지 않다.

[0044] 반응온도는, 반응을 진행시키기 위해서라면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 -10℃~100℃, 보다 바람직하게는 0℃~80℃, 더욱 바람직하게는 0℃~60℃, 가장 바람직하게는 0℃~40℃이다. 반응시간은 특별히 제한은 없지만, 통상은 10분 이상 20시간 이하이다. -10℃ 미만에서는 반응이 진행되지 않거나 지나치게 느려서 바람직하지 않고, 100℃를 초과하면 올리고머화하여 고분자량이 되어 바람직하지 않다.

[0045] 용매는 사용해도 하지 않아도 되지만, 사용할 경우는 물, 알코올류, 에테르류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 또는 할로겐화 탄화수소류가 이용된다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸에틸케톤, 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로에탄, 클로로포름, 클로로벤젠 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 물, 메탄올, 톨루엔이며, 가장 바람직하게는 물, 메탄올이다.

[0046] 또한, (1)식에서 m=0, n=1이 되는 디설파이드 결합을 가지는 화합물은, 에피클로로하이드린과 황화수소를 반응시켜 클로로기, 알코올성 수산기 및 티올기를 가지는 화합물을 얻은 후, SH기를 할로겐 화합물과 염기성 화합물을 이용하여 분자간 반응으로 디설파이드화하여 얻어진다.

[0047] 디설파이드화에서 이용하는 할로겐 화합물의 구체예는, 염소, 브롬, 요오드이지만, 바람직하게는 브롬, 요오드이다. 할로겐 화합물은, SH기 1몰에 대하여 0.1~5몰 사용한다. 바람직하게는 0.2~3몰, 보다 바람직하게는 0.3~1몰이다. 0.1 미만 혹은 5몰을 초과한 경우에는 미반응의 원재료의 잉여가 많아져, 경제적으로 바람직하지

않다.

[0048] 염기성 화합물의 구체예는, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘이다. 바람직하게는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨이다.

[0049] 염기성 화합물은, SH기 1몰에 대하여 0.1~10몰 사용한다. 바람직하게는 0.2~5몰, 보다 바람직하게는 0.3~3몰이다. 0.1미만 혹은 10몰을 초과한 경우에는 미반응의 원재료의 잉여가 많아져, 경제적으로 바람직하지 않다.

[0050] 용매는 사용해도 하지 않아도 되지만, 사용하는 경우는 물, 알코올류, 에테르류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 할로겐화 탄화수소류가 이용된다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸에틸케톤, 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로에탄, 클로로포름, 클로로벤젠 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 물, 메탄올, 톨루엔이며, 가장 바람직하게는 물, 메탄올이다.

[0051] 반응온도는, 반응을 진행시키기 위해서라면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 -10℃~80℃, 보다 바람직하게는 0℃~50℃, 더욱 바람직하게는 0℃~40℃이다. 반응시간은 특별히 제한은 없지만, 통상은 20시간 이하이다. -10℃ 미만에서는 반응이 진행되지 않거나 지나치게 느려서 바람직하지 않고, 80℃를 초과하면 올리고머화하여 고분자량이 되어 바람직하지 않다.

[0052] 이와 같이 하여 얻어지는 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시켜 황 함유 에폭시 화합물을 얻는다.

[0053] 본 발명에서 사용하는 유기용매는, 특별히 제한은 없고 어떠한 유기용매를 사용해도 되지만, 바람직하게는 알코올류, 에테르류, 케톤류, 지방족 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 할로겐화 탄화수소류가 이용된다. 이들은 단독으로도 혼합하여 이용해도 상관없다. 알코올류의 구체예로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에테르류의 구체예로는, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 케톤류의 구체예로는, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸에틸케톤, 아세톤, 지방족 탄화수소류의 구체예로는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 방향족 탄화수소류의 구체예로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 할로겐화 탄화수소류의 구체예로는, 디클로로에탄, 클로로포름, 클로로벤젠을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 알코올류, 지방족 탄화수소류, 방향족 탄화수소류이며, 그 구체예는, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔이다. 그 중에서도 바람직하게는 알코올류, 방향족 탄화수소류이며, 그 구체예는, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 벤젠, 톨루엔이다. 더욱 바람직하게는 방향족 탄화수소류이며, 그 구체예는, 벤젠, 톨루엔이다. 가장 바람직하게는 톨루엔이다.

[0054] 유기용매의 양은 특별히 제한은 없지만, 통상은 황 함유 할로하이드린 화합물 100질량부에 대하여, 5~1000질량부, 바람직하게는 50~500질량부, 보다 바람직하게는 100~300질량부이다.

[0055] 본 발명에서 사용하는 염기성 화합물은, 특별히 제한은 없고 어떠한 염기성 화합물을 사용해도 되지만, 바람직하게는 알칼리금속 혹은 알칼리토류금속염이다. 그 바람직한 구체예는, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘이다. 그 중에서도, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨이다.

[0056] 염기성 화합물은, 황 함유 할로하이드린 화합물 1당량에 대하여, 0.5~10당량 사용한다. 바람직하게는 0.7~5당량, 보다 바람직하게는 0.8~2당량이다. 0.5미만 혹은 10을 초과한 경우에는 미반응의 원재료의 잉여가 많아져, 경제적으로 바람직하지 않다.

[0057] 상기 염기성 화합물은, 수용액으로 하여 사용한다. 물의 양은 염기성 화합물이 용해하는 것이면 특별히 제한은 없다.

[0058] 본 발명에서는, 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여

반응시킨다. 황 함유 할로하이드린 화합물의 적하방법에 특별히 제한은 없고, 그대로 적하해도, 용매에 용해하고 나서 적하해도, 황 함유 할로하이드린 화합물을 합성후에 단리하지 않고 적하해도 된다. 바람직하게는, 용매에 용해하고 나서 적하, 혹은 황 함유 할로하이드린 화합물을 합성후에 단리하지 않고 적하하는 방법이며, 더욱 바람직하게는 황 함유 할로하이드린 화합물을 합성후에 단리하지 않고 적하하는 방법이다.

[0059] 황 함유 할로하이드린 화합물을 용매에 용해하고 나서 적하하는 경우, 사용하는 용매에 제한은 없지만, 바람직하게는 물, 알코올류, 에테르류, 케톤류, 지방족 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 또는 할로겐화 탄화수소류가 이용된다. 이들은 단독으로도 혼합하여 이용해도 상관없다. 알코올류의 구체예로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에테르류의 구체예로는, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 케톤류의 구체예로는, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸에틸케톤, 아세톤, 지방족 탄화수소류의 구체예로는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 방향족 탄화수소류의 구체예로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 할로겐화 탄화수소류의 구체예로는, 디클로로에탄, 클로로포름, 클로로벤젠을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 물, 알코올류이며, 그 구체예는, 물, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올이다. 그 중에서도 바람직하게는 물, 메탄올이다. 용매의 양은 특별히 제한은 없지만, 통상은 황 함유 할로하이드린 화합물 100질량부에 대하여, 5~1000질량부, 바람직하게는 50~500질량부, 보다 바람직하게는 100~300질량부이다.

[0060] 황 함유 할로하이드린 화합물을 합성후에 단리하지 않고 적하하는 경우는, 황 함유 할로하이드린 화합물을 합성할 때에 이용한 원료, 용매, 촉매 등이 잔류해도 상관없다.

[0061] 본 발명에 있어서, 황 함유 할로하이드린 화합물을, 유기용매와, 염기성 화합물의 수용액의 혼합용매에 적하하여 반응시키는 반응온도는, 반응을 진행시키기 위해서라면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 -10℃~80℃, 보다 바람직하게는 0℃~50℃, 더욱 바람직하게는 0℃~30℃이다. 반응시간은 특별히 제한은 없지만, 통상은 20시간 이하이다. -10℃ 미만에서는 반응이 진행되지 않거나 지나치게 느려서 바람직하지 않고, 80℃를 초과하면 올리고머화하여 고분자량이 되어 바람직하지 않다.

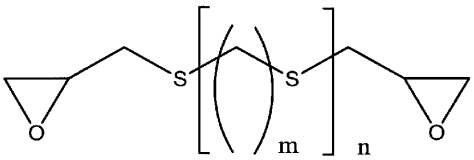
[0062] 반응종료후에는, 유기층을 그대로 분리해도 되지만, 유기용매를 추가로 투입하여 추출을 해도 된다. 본 발명의 제조방법에 의해, 여기서 스컴 형상 불용물의 발생이 억제되고, 계속되는 수세 공정에서도 문제없이 분리가 가능해진다. 스컴이 발생하면 계면분리가 나빠져 생산하기 어려워질 뿐만 아니라, 유기층을 손실함으로써 수율의 저하도 초래한다.

[0063] 얻어진 유기층은, 수세에 의해 염기성 화합물을 제거한다. 그 후, 유기용매를 유거함으로써 황 함유 에폭시 화합물을 얻는다.

[0064] 이와 같이 하여 얻어지는 황 함유 에폭시 화합물로는, 이하에 나타낸 화합물을 들 수 있다.

[0065] 쇄상 지방족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (2)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0066] [화학식 7]



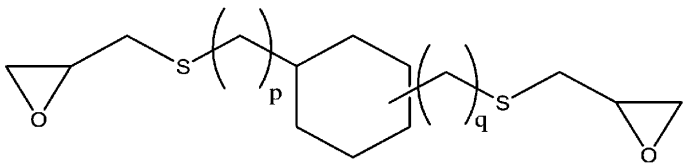
(2)

[0067]

[0068] (단, m은 0~4의 정수, n은 0~2의 정수를 나타내는데, m이 0일 때 n은 2가 되지 않는다.)

[0069] 지방족 환상 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (6)식 또는 (7)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0070] [화학식 8]

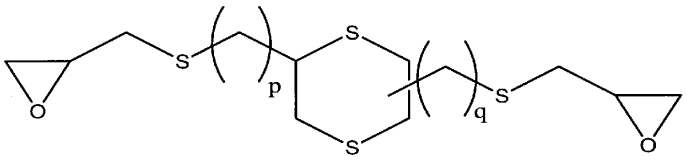


(6)

[0071]

[0072] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0073] [화학식 9]



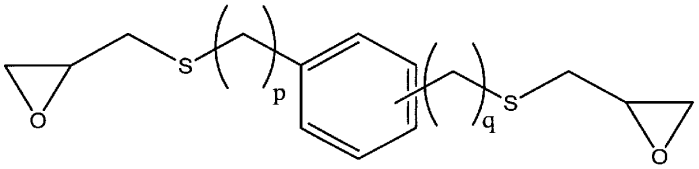
(7)

[0074]

[0075] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0076] 방향족 골격을 가지는 화합물로는, 하기 (8)식으로 표시된 화합물을 들 수 있다.

[0077] [화학식 10]



(8)

[0078]

[0079] (p, q는 각각 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0080] 바람직한 구체예를 들면, 쇄상 지방족 골격을 가지는 상기 (2)식으로 표시된 화합물로는, n=0, n=1 또한 m=0 또는 2, n=2 또한 m=2이며, 지방족 환상 골격을 가지는 상기 (6), (7)식으로 표시된 화합물로는, p=q=0 또는 1이며, 방향족 환상 골격을 가지는 상기 (8)식으로 표시된 화합물로는, p=q=0 또는 1이다.

[0081] 그 중에서도 바람직한 화합물은 쇄상 지방족 골격을 가지는 (2)식으로 표시된 화합물이며, 구체적으로는 n=0인 비스(β-에폭시프로필)설파이드, n=1 또한 m=0인 비스(β-에폭시프로필)디설파이드이며, 가장 바람직한 화합물은 n=0인 비스(β-에폭시프로필)설파이드이다.

[0082] [실시예]

[0083] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0084] (실시예 1)

[0085] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 톨루엔 10ml, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드 0.97g을 넣고, 교반하면서 황화수소 35g(1.0mol)을 액온 20~25℃로 유지하면서 분사하였다. 그 후 톨루엔으로 추출하고, 용매를 유거하여, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드(상기 (1)식으로 표시된 화합물) 210g(0.96mol, 수율 96%)을 얻었다.

[0086] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 비스(β-에폭시프로필)설파이드(상기 (2)식으로 표시된 화합물) 138g(총수율 95%)을 얻었다.

[0087] (실시예 2)

[0088] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 물 30g, 메탄올 5g, 32% 수산화나트륨 수용액 1.5g을 넣고, 교반하면서 황화수소 35g(1.0mol)을 액온 5~15℃로 유지하면서 분사하고, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드 210g(0.96mol, 수율 96%)을 얻었다.

[0089] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 비스(β-에폭시프로필)설파이드 138g(총수율 95%)을 얻었다.

[0090] (실시예 3)

[0091] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 톨루엔 10ml, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드 0.97g을 넣고, 교반하면서 황화수소 35g(1.0mol)을 액온 20~25℃로 유지하면서 분사하고, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 얻었다.

[0092] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 단리하지 않고 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 비스(β-에폭시프로필)설파이드 138g(총수율 95%)을 얻었다.

[0093] (실시예 4)

[0094] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 물 30g, 메탄올 5g, 32% 수산화나트륨 수용액 1.5g을 넣고, 교반하면서 황화수소 35g(1.0mol)을 액온 5~15℃로 유지하면서 분사하고, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 얻었다.

[0095] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 단리하지 않고 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 비스(β-에폭시프로필)설파이드 138g(총수율 95%)을 얻었다.

[0096] (비교예 1)

[0097] 실시예 1의 방법으로 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드 210g(0.96mol, 수율 96%)을 얻었다.

[0098] 이어서, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 유기용매가 존재하지 않는 액에 적하했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0099] (비교예 2)

[0100] 실시예 1의 방법으로 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드 210g(0.96mol, 수율 96%)을 얻었다.

[0101] 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드와 톨루엔 410g을 넣은 반응조에, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0102] (비교예 3)

[0103] 실시예 4의 방법으로 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 얻은 후, 단리하지 않은 채로, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0104] (비교예 4)

[0105] 실시예 4의 방법으로 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)설파이드를 얻은 후, 단리하지 않은 채로 톨루엔 410g을 추가하고, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0106] (실시예 5)

[0107] 에피클로로하이드린 190g(2.1mol), 메탄올 500ml, 수산화칼슘 1.0g을 넣고, 교반하면서 황화수소 75g(2.2mol)을 액온 0~5℃로 유지하면서 분사하고, 클로로메르캅토프로판올을 얻었다. 이어서 물 1000ml, 탄산수소나트륨 168g을 투입하고, 액온을 5~10℃로 유지하면서 요오드 254g을 투입하였다. 10℃에서 12시간 반응후, 여과, 건조를 행하고 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디설파이드를 얻었다.

[0108] 이어서, 톨루엔 500g 및 47% 수산화나트륨 수용액 240g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디설파이드와 메탄올 250g의 혼합액을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 톨루엔 100g을 추가하고 추출, 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 비스(β-에폭시프로필)디설파이드 171g을 얻었다.

[0109] (비교예 5)

[0110] 실시예 5의 방법으로, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디설파이드를 얻었다.

[0111] 이어서, 상기의 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디설파이드와 메탄올 250g을 넣은 반응조에, 톨루엔 500g, 47% 수산화나트륨 수용액 240g을 각각 동시에 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 톨루엔, 수산화나트륨 수용액을 각각 동시에 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0112] (실시예 6)

[0113] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 물 30g, 메탄올 30g, 32% 수산화나트륨 수용액 1.5g을 넣고, 교반하면서 1,3-비스(메르캅토메틸)시클로헥산 176g(1.0mol)을 액온 5~15℃로 유지하면서 적하하고, 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)시클로헥산(상기 (3)식으로 표시된 화합물)을 얻었다.

[0114] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)시클로헥산을 단리하지 않고 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 1,3-비스(β-에폭시프로필티오메틸)시클로헥산(상기 (6)식으로 표시된 화합물) 277g(총수율 96%)을 얻었다.

[0115] (실시예 7)

[0116] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 물 30g, 메탄올 30g, 32% 수산화나트륨 수용액 1.5g을 넣고, 교반하면서 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠 170g(1.0mol)을 액온 5~15℃로 유지하면서 적하하고, 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)벤젠(상기 (5)식으로 표시된 화합물)을 얻었다.

[0117] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)벤젠을 단리하지 않고 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 1,3-비스(β-에폭시프로필티오메틸)벤젠(상기 (8)식으로 표시된 화합물) 274g(총수율 97%)을 얻었다.

[0118] (실시예 8)

[0119] 에피클로로하이드린 185g(2.0mol), 물 30g, 메탄올 30g, 32% 수산화나트륨 수용액 1.5g을 넣고, 교반하면서 2,5-비스(메르캅토메틸)-1,4-디티안 212g(1.0mol)을 액온 5~15℃로 유지하면서 분사하고, 2,5-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)-1,4-디티안(상기 (4)식으로 표시된 화합물)을 얻었다.

[0120] 이어서, 톨루엔 410g 및 32% 수산화나트륨 수용액 260g으로 이루어지는 혼합용매를 넣은 반응조에, 상기의 2,5-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)-1,4-디티안을 단리하지 않고 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 수층을 제거하고, 유기층을 물 180g으로 3회 세정후에도 스컴 형상의 불용물의 발생은 없었다. 그 후, 용매를 유거하여 2,5-비스(β-에폭시프로필티오메틸)-1,4-디티안(상기 (7)식으로 표시된 화합물) 305g(총수율 94%)을 얻었다.

[0121] (비교예 6)

[0122] 실시예 6의 방법으로 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)시클로헥산을 얻은 후, 단리하지 않은 채로 톨루엔 410g을 추가하고, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0123] (비교예 7)

[0124] 실시예 7의 방법으로 1,3-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)벤젠을 얻은 후, 단리하지 않은 채로 톨루엔 410g을 추가하고, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.

[0125] (비교예 8)

[0126] 실시예 8의 방법으로 2,5-비스(1-클로로-2-하이드록시-4-티아헵틸)-1,4-디티안을 얻은 후, 단리하지 않은 채로 톨루엔 410g을 추가하고, 32% 수산화나트륨 수용액 260g을 반응조 액온을 0~10℃로 유지하면서 적하하였다. 수산화나트륨 수용액을 적하하여 합성했기 때문에, 종료 후의 시점에서 스컴 형상의 불용물이 발생하여, 분리가 곤란해졌다.