



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I574952 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：102112489

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07D301/26 (2006.01)

C07D405/12 (2006.01)

C07D409/14 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/16 日本

2012-093196

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(JP)

日本

(72)發明人：青木崇 AOKI, TAKASHI (JP)；堀越裕 HORIKOSHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 3673260A

Shizuo FUJISAKI et al, "Syntheses of Alkyl 3-Chloro-2-hydroxypropyl Sulfides via Sulfonium Salts Obtained from Alkyl 2-Cyanoethyl Sulfides and 1-Chloro-2, 3-epoxypropane", NIPPON KAGAKU KAISHI, 1975, 2, 402-404。

審查人員：林美君

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

含硫環氧化合物之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供不發生浮渣狀的不溶物之含硫環氧化合物之製造方法。依照本發明，可提供含硫環氧化合物之製造方法，其特徵為將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應。於本發明中，較佳為上述有機溶劑係由甲苯及苯中選出的至少 1 種以上之化合物之態樣，上述鹼性化合物係由氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣中選出的至少 1 種以上之化合物之態樣，反應溫度為-5℃~30℃之態樣等。

發明摘要

※申請案號：102112489

※申請日：102 年 04 月 09 日

※IPC 分類：C07D301/56 (2006.01)
C07D405/12 (2006.01)
C07D409/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含硫環氧化合物之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供不發生浮渣狀的不溶物之含硫環氧化合物之製造方法。依照本發明，可提供含硫環氧化合物之製造方法，其特徵為將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應。於本發明中，較佳為上述有機溶劑係由甲苯及苯中選出的至少 1 種以上之化合物之態樣，上述鹼性化合物係由氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣中選出的至少 1 種以上之化合物之態樣，反應溫度為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之態樣等。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

“Circuitry”;

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含硫環氧化合物之製造方法

【技術領域】

本發明關於含硫環氧化合物及其製造方法。尤其關於塑膠透鏡、稜鏡、光纖、資訊記錄基盤、濾片等之光學材料，特別是成為適合塑膠透鏡使用之環硫化物的化合物之原料的含硫環氧化合物及其製造方法。

【先前技術】

塑膠材料由於輕量且富有韌性，而且染色容易，故近幾年多使用於各種光學材料，尤其眼鏡片。光學材料尤其眼鏡片所特別要求之性能，於物理性質中為低比重、高透明性及低黃色度、高耐熱性、高強度等，於光學性能中為高折射率與高阿貝數。高折射率係使透鏡的薄壁化成為可能，高阿貝數減低透鏡的色像差，但由於折射率愈上升則阿貝數愈低，而實施使兩者同時提高之檢討。此等檢討之中的最代表之方法係使用專利文獻 1～3 中所示之環硫化物化合物的方法。

此等環硫化物化合物係在製造環硫部分的硫原子為氧原子之含硫環氧化合物後，進行硫化而得。作為含硫環氧化合物之製造方法，有提案專利文獻 4、5 中所示之製

法，進行收率提高及將硫化所得之環硫化物化合物予以硬化，進行所得之樹脂的透明性之改善。又，專利文獻 6 中亦記載含硫環氧化合物之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開平 9-71580 號公報

[專利文獻 2] 特開平 9-110979 號公報

[專利文獻 3] 特開平 9-255781 號公報

[專利文獻 4] 特開 2000-143651 號公報

[專利文獻 5] 特開 2003-48883 號公報

[專利文獻 6] 特開平 11-322930 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

然而，於如前述的含硫環氧化合物之製造方法中，在含硫環氧化合物之萃取時，發生浮渣狀的不溶物，有發生堵塞配管之困擾。

因此，本發明之課題在於提供不發生浮渣狀的不溶物之含硫環氧化合物之製造方法。

[解決問題的手段]

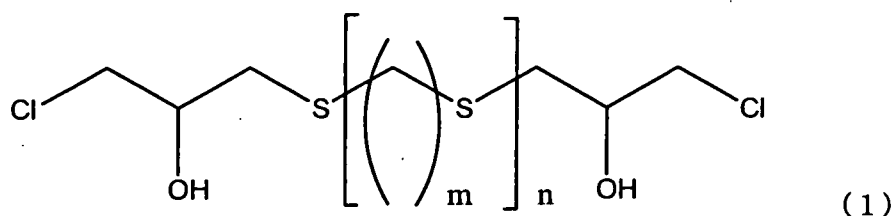
本發明者鑒於如此的狀況，重複專心致力的研究，結果發現：藉由將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應，可不發生浮渣狀的

不溶物，而製造含硫環氧化合物。即，本案發明係如下述。

1.一種含硫環氧化合物之製造方法，其特徵為將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應。

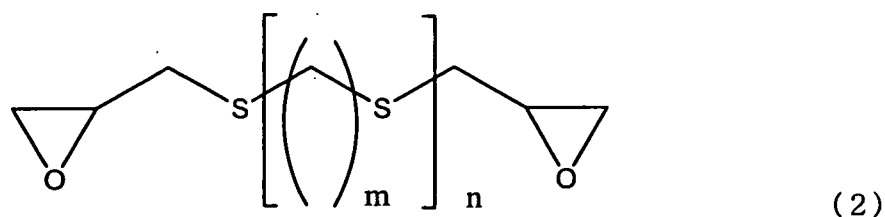
2.如 1.記載的含硫環氧化合物之製造方法，其中前述含硫鹵醇化合物係下述(1)式所示的化合物，前述含硫環氧化合物係下述(2)式所示的含硫環氧化合物，

【化1】



(惟， m 表示 0~4 之整數， n 表示 0~2 之整數，但 m 為 0 時， n 不為 2)，

【化2】



(惟， m 表示 0~4 之整數， n 表示 0~2 之整數，但當 m 為 0 時， n 不為 2)。

3.如 1.記載的含硫環氧化合物之製造方法，其中前述有機溶劑係由甲苯及苯中選出的至少 1 種以上之化合物。

4.如 1.記載的含硫環氧化合物之製造方法，其中前述鹼性化合物係由氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣中選出的至少 1 種以上之化合物。

5.如 1.記載的含硫環氧化合物之製造方法，其反應溫度為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[發明的效果]

依照本發明之製造方法，可不發生以往技術之製造方法中所發生之浮渣狀的不溶物，而製造含硫環氧化合物。依照本發明之製造方法，由於不發生浮渣狀的不溶物，故抑制配管堵塞等之製造困擾，為非常有意義。

【實施方式】

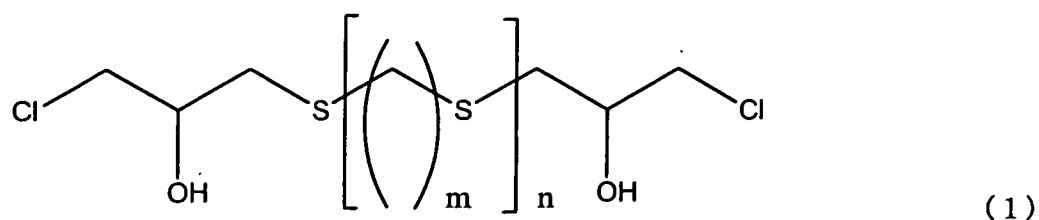
[實施發明的形態]

本案發明之特徵為將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應。

本發明所用之含硫鹵醇化合物包括全部的含硫鹵醇化合物，作為具體例，分成具有鏈狀脂肪族骨架、脂肪族環狀骨架、芳香族骨架之化合物而列舉。

作為具有鏈狀脂肪族骨架之化合物，可舉出下述(1)式所示的化合物。

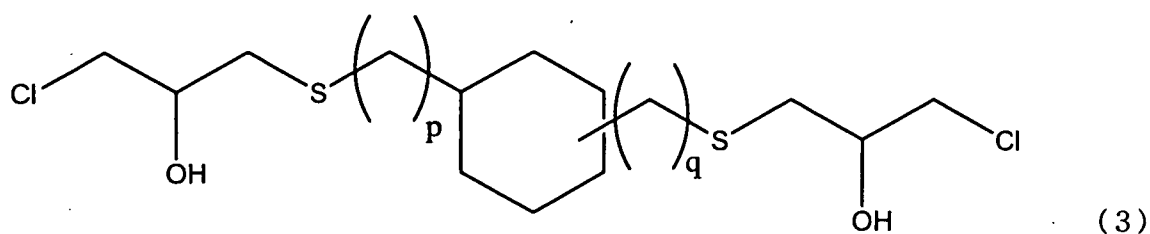
【化3】



(惟， m 爲 $0 \sim 4$ 之整數， n 爲 $0 \sim 2$ 之整數，但當 m 爲 0 時， n 不爲 2)

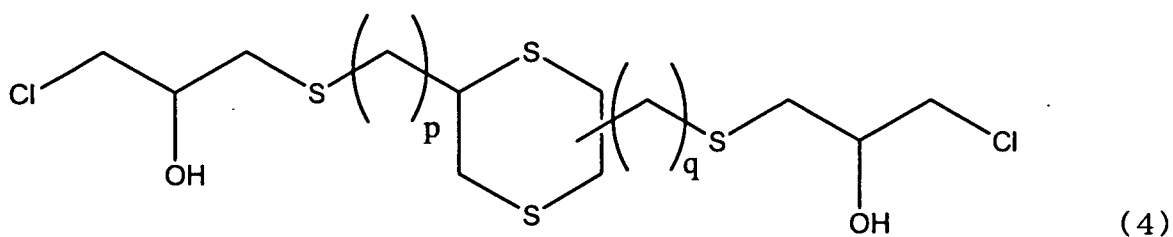
作爲具有脂肪族環狀骨架之化合物，可舉出下述(3)式或(4)式所示的化合物。

【化4】



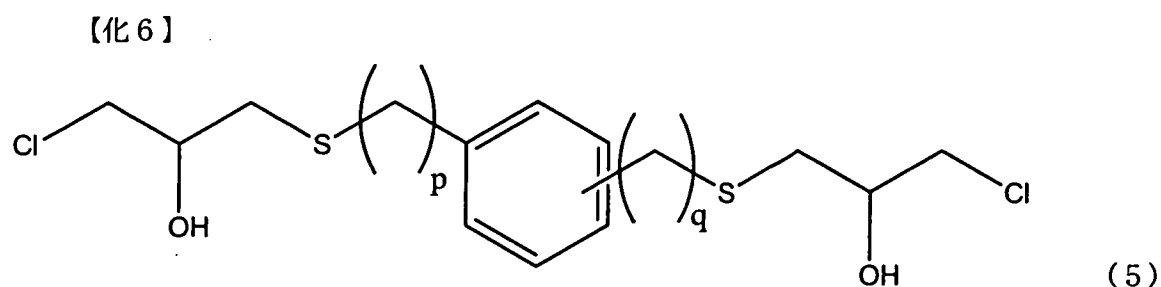
(p 、 q 各自表示 $0 \sim 4$ 之整數)。

【化5】



(p 、 q 各自表示 $0 \sim 4$ 之整數)。

作爲芳香族骨架之化合物，可舉出下述(5)式所示的化合物。



(p、q 各自表示 0~4 之整數)。

若舉出較佳的具體例，則於具有鏈狀脂肪族骨架之上
述(1)式所示的化合物中， $n=0$ 、 $n=1$ 且 $m=0$ 或 2、 $n=2$ 且
 $m=2$ ，於具有脂肪族環狀骨架之上述(3)、(4)式所示的化
合物中， $p=q=0$ 或 1，於具有芳香族環狀骨架之上述(5)式
所示的化合物中， $p=q=0$ 或 1。

其中較佳的化合物係具有鏈狀脂肪族骨架之(1)式所
示的化合物，具體地為 $n=0$ 之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化
物、 $n=1$ 且 $m=0$ 之雙(3-氯-2-羥基丙基)二硫化物，最佳的
化合物係 $n=0$ 之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。

以下記載含硫鹵醇化合物之合成。

含硫鹵醇化合物係使表氯醇與硫化氫或多硫醇化合物
反應而得。多硫醇化合物包含可得到含硫環氧化合物的所有
化合物。若例示一部分，則自硫化氫、甲二硫醇、1,2-
二巯基乙烷、1,3-二巯基丙烷、1,4-二巯基丁烷、雙(2-巯
基乙基)硫化物等起，可得到(1)式所示的化合物，自 1,3-
環己烷二硫醇、1,4-環己烷二硫醇、1,3-雙(巯基甲基)環己
烷、1,4-雙(巯基甲基)環己烷等起，可得到(3)式所示的化
合物，自 2,5-二巯基-1,4-二噻烷、2,6-二巯基-1,4-二噻
烷、2,5-雙(巯基甲基)-1,4-二噻烷、2,6-雙(巯基甲基)-1,4-

二噻烷等起，可得到(4)式所示的化合物，自 1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯等起，可得到(5)式所示的化合物。

於使表氯醇與硫化氫或多硫醇化合物反應時，較佳為使用觸媒。觸媒係可舉出無機酸、有機酸、路易士酸、矽酸、硼酸、四級銨鹽、無機鹼、有機鹼。較佳為有機酸、四級銨鹽、無機鹼，更佳為四級銨鹽、無機鹼。作為具體例，可舉出氯化四甲銨、溴化四甲銨、乙酸四甲銨、氯化四乙銨、溴化四乙銨、乙酸四乙銨、氯化四丁銨、溴化四丁銨、乙酸四丁銨、氯化四己銨、溴化四己銨、乙酸四己銨、氯化四辛銨、溴化四辛銨、乙酸四辛銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣。其中較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣。

觸媒之添加量只要是為了使反應進行，則沒有特別的限制，但較佳為相對於表氯醇 1 莫耳，使用 0.00001~0.5 莫耳，更佳使用 0.001~0.1 莫耳。未達 0.00001 莫耳時，反應不進行或過慢而不宜，超過 0.5 莫耳時，反應過度進行，控制困難而不宜。

表氯醇與硫化氫或多硫醇化合物之比例，只要是反應進行者，則沒有特別的限制，較佳為相對於多硫醇化合物的硫醇基(SH 基)或硫化氫之 H，表氯醇之莫耳比為 0.3~4，更佳為 0.4~3，尤佳為 0.5~2。未達 0.3 或超過 4 時，未反應之原材料的剩餘量變多，在經濟上不宜。

反應溫度只要是為了使反應進行，則沒有特別的限

制，但較佳爲 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更佳爲 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，尤佳爲 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，最佳爲 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。反應時間並沒有特別的制限，通常爲 10 分鐘以上 20 小時以下。未達 -10°C 時，反應不進行或過慢而不宜，超過 100°C 時，寡聚物化或變高分子量而不宜。

溶劑係可使用或不使用，當使用時，使用醇類、醚類、酮類、芳香族烴類或鹵化烴類。作爲具體例，可舉出水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中較佳爲水、甲醇、甲苯，最佳爲水、甲醇。

又，(1)式中 $m=0$ 、 $n=1$ 之具有二硫化物鍵的化合物，係在使表氯醇與硫化氫反應，得到具有氨基、醇性羥基及硫醇基的化合物後，使用鹵素化合物與鹼性化合物將 SH 基彼此在分子間反應以進行二硫化物化而得。

二硫化物化所用之鹵素化合物的具體例爲氯、溴、碘，較佳爲溴、碘。相對於 SH 基 1 莫耳，鹵素化合物係使用 $0.1 \sim 5$ 莫耳，較佳爲 $0.2 \sim 3$ 莫耳，更佳爲 $0.3 \sim 1$ 莫耳。未達 0.1 或超過 5 莫耳時，未反應的原材料之剩餘量變多，在經濟上不宜。

鹼性化合物之具體例爲碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣。較佳爲碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀。

相對於 SH 基 1 莫耳，鹼性化合物係使用 0.1~10 莫耳，較佳為 0.2~5 莫耳，更佳為 0.3~3 莫耳。未達 0.1 或超過 10 莫耳時，未反應的原材料之剩餘量變多，在經濟上不宜。

溶劑係可使用或不使用，當使用時，使用醇類、醚類、酮類、芳香族烴類、鹵化烴類。作為具體例，可舉出水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中較佳為水、甲醇、甲苯，最佳為水、甲醇。

反應溫度只要是為了使反應進行，則沒有特別的限制，但較佳為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。反應時間並沒有特別的限制，但通常為 20 小時以下。未達 -10°C 時，反應不進行或過慢而不宜，超過 80°C 時，寡聚物化或變高分子量而不宜。

將如此所得之含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中，使反應而得到含硫環氧化合物。

本發明所使用之有機溶劑係沒有特別的限制，可使用任何的有機溶劑，但較佳為使用醇類、醚類、酮類、脂肪族烴類、芳香族烴類、鹵化烴類。此等係可單獨或混合使用。作為醇類之具體例，可舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇，作為醚類之具體例，可舉出二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷，作為酮類之具體例，可舉出甲基溶纖劑、乙基溶纖

劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮，作為脂肪族烴類之具體例，可舉出己烷、庚烷、辛烷，作為芳香族烴類之具體例，可舉出苯、甲苯、二甲苯，作為鹵化烴類之具體例，可舉出二氯乙烷、氯仿、氯苯。更佳為醇類、脂肪族烴類、芳香族烴類，其具體例為甲醇、丙醇、異丙醇、己烷、庚烷、苯、甲苯。其中較佳為醇類、芳香族烴類，其具體例為甲醇、丙醇、異丙醇、苯、甲苯。更佳為芳香族烴類，其具體例為苯、甲苯。最佳為甲苯。

有機溶劑之量係沒有特別的限制，通常相對於含硫鹵醇化合物 100 質量份而言為 5~1000 質量份，較佳為 50~500 質量份，更佳為 100~300 質量份。

本發明所使用之鹼性化合物係沒有特別的限制，可使用任何的鹼性化合物，但較佳為鹼金屬或鹼土類金屬鹽。其較佳的具體例為碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣。其中，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣，更佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀。

相對於含硫鹵醇化合物 1 當量，鹼性化合物係使用 0.5~10 當量。較佳為 0.7~5 當量，更佳為 0.8~2 當量。未達 0.5 或超過 10 時，未反應之原材料的剩餘量變多，在經濟上不宜。

上述鹼性化合物係作為水溶液使用。水之量只要是溶解鹼性化合物者，則沒有特別的限制。

於本發明中，將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼

性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應。含硫鹵醇化合物之滴下方法係沒有特別的限制，可直接滴下，或溶解在溶劑中後滴下，或在合成含硫鹵醇化合物後，不單離而滴下。較佳為溶解在溶劑後滴下，或在合成含硫鹵醇化合物後，不單離而滴下之方法，更佳為在合成含硫鹵醇化合物後，不單離而滴下之方法。

將含硫鹵醇化合物溶解在溶劑中後滴下時，所使用的溶劑係沒有限制，但較佳為使用水、醇類、醚類、酮類、脂肪族烴類、芳香族烴類或鹵化烴類。此等係可單獨或混合使用。作為醇類之具體例，可舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇，作為醚類之具體例，可舉出二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷，作為酮類之具體例，可舉出甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基乙基酮、丙酮，作為脂肪族烴類之具體例，可舉出己烷、庚烷、辛烷，作為芳香族烴類之具體例，可舉出苯、甲苯、二甲苯，作為鹵化烴類之具體例，可舉出二氯乙烷、氯仿、氯苯。更佳為水、醇類，其具體例為水、甲醇、丙醇、異丙醇。其中較佳為水、甲醇。溶劑之量係沒有特別的限制，通常相對於含硫鹵醇化合物 100 質量份而言為 5~1000 質量份，較佳為 50~500 質量份，更佳為 100~300 質量份。

在合成含硫鹵醇化合物後不單離而滴下之情況，合成含硫鹵醇化合物時所用之原料、溶劑、觸媒等亦可殘留而沒有關係。

於本發明中，將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼

性化合物的水溶液之混合溶劑中而使反應之反應溫度，只要是為了使反應進行，則沒有特別的的限制，但較佳為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。反應時間係沒有特別的的限制，但通常為 20 小時以下。未達 -10°C 時，反應不進行或過慢而不宜，超過 80°C 時，寡聚物化或變高分子量而不宜。

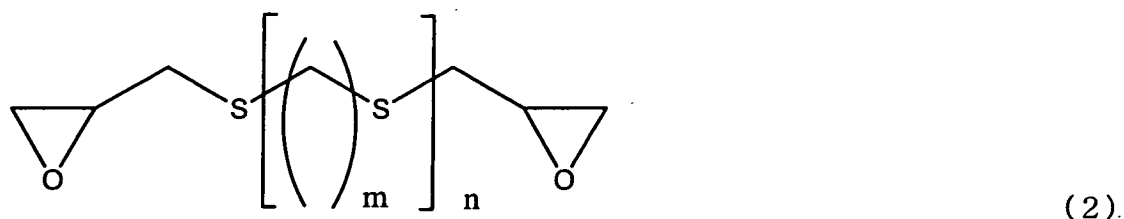
反應結束後，可直分離有機層，但亦可追加投入有機溶劑而萃取。藉由本發明之製造方法，於此抑制浮渣狀不溶物之發生，即使接著水洗步驟也可無問題地分離。若發生浮渣則界面分離變差，不僅難以生產，而且由於損失有機層而亦造成收率之降低。

所得之有機層係藉由水洗來去除鹼性化合物。然後，藉由餾去有機溶劑而得到含硫環氧化合物。

作為如此所得之含硫環氧化合物，可舉出以下所示之化合物。

作為具有鏈狀脂肪族骨架之化合物，可舉出下述 (2) 式所示的化合物。

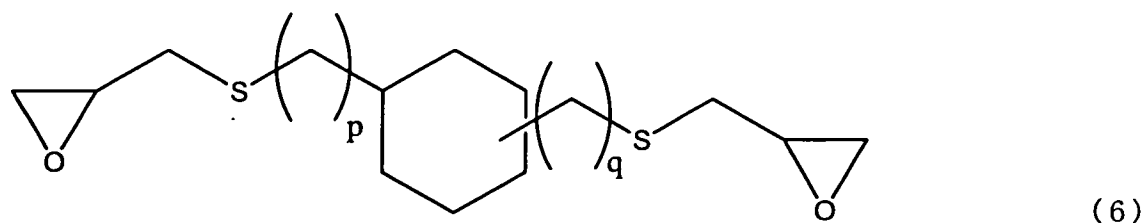
【化 7】



(惟， m 表示 $0 \sim 4$ 之整數， n 表示 $0 \sim 2$ 之整數，但當 m 為 0 時， n 不為 2)。

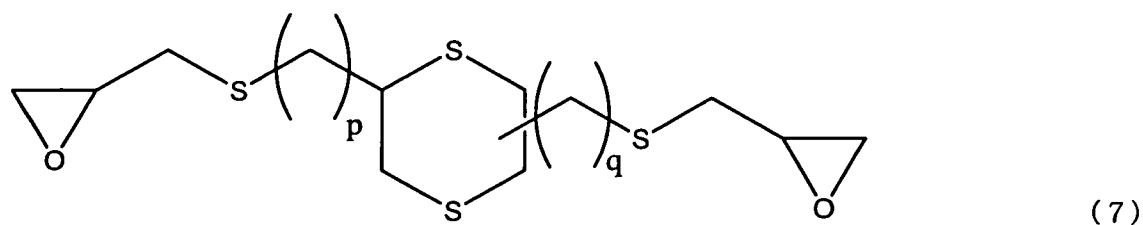
作為具有脂肪族環狀骨架之化合物，可舉出下述(6)式或(7)式所示的化合物。

【化8】



(p、q 各自表示 0~4 之整數)。

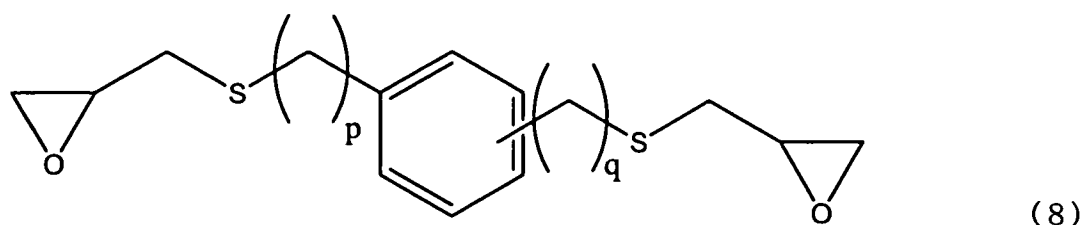
【化9】



(p、q 各自表示 0~4 之整數)。

作為具有芳香族骨架之化合物，可舉出下述(8)式所示的化合物。

【化10】



(p、q 各自表示 0~4 之整數)。

若舉出較佳的具體例，則於具有鏈狀脂肪族骨架之上
述(2)式所示的化合物中， $n=0$ 、 $n=1$ 且 $m=0$ 或 2、 $n=2$ 且

$m=2$ ，於具有脂肪族環狀骨架之上述(6)、(7)式所示的化合物中， $p=q=0$ 或 1 ，於具有芳香族環狀骨架之上述(8)式所示的化合物中， $p=q=0$ 或 1 。

其中較佳的化合物係具有鏈狀脂肪族骨架之(2)式所示的化合物，具體地為 $n=0$ 之雙(β -環氧基丙基)硫化物、 $n=1$ 且 $m=0$ 之雙(β -環氧基丙基)二硫化物，最佳的化合物係 $n=0$ 之雙(β -環氧基丙基)硫化物。

[實施例]

以下，藉由實施例來具體說明本發明，惟本發明不受此等所限定。

(實施例 1)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、甲苯 10ml、溴化四正丁銨 0.97g，邊攪拌邊保持在液溫 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 而吹入硫化氫 35g(1.0mol)。然後用甲苯萃取，餾去溶劑，得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物(上述(1)式所示的化合物)210g(0.96mol，收率 96%)。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到雙(β -環氧基丙基)硫化物

(上述(2)式所示的化合物)138g(總收率 95%)。

(實施例 2)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 5g、32%氫氧化鈉水溶液 1.5g，邊攪拌邊保持在液溫 5~15℃而吹入硫化氫 35g(1.0mol)，得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物 210g(0.96mol，收率 96%)。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到雙(β -環氧基丙基)硫化物 138g(總收率 95%)。

(實施例 3)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、甲苯 10ml、溴化四正丁銨 0.97g，邊攪拌邊保持在液溫 20~25℃而吹入硫化氫 35g(1.0mol)，得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，於不單離下邊將反應槽液溫保持 0~10℃邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣

狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到雙(β -環氧基丙基)硫化物 138g(總收率 95%)。

(實施例 4)

加入表氯醇表氯醇 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 5g、32%氫氧化鈉水溶液 1.5g，邊攪拌邊保持在液溫 5~15℃而吹入硫化氫 35g(1.0mol)，得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，於不單離下邊將反應槽液溫保持 0~10℃邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到雙(β -環氧基丙基)硫化物 138g(總收率 95%)。

(比較例 1)

以實施例 1 之手法得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物 210g(0.96mol，收率 96%)。

其次，於裝有 32%氫氧化鈉水溶液 260g 之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物。由於滴下至有機溶劑不存在的液中，於結束後的時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(比較例 2)

以實施例 1 之手法得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物 210g(0.96mol，收率 96%)。

於裝有上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物與甲苯 410g 之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下 32% 氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成，於結束後之時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(比較例 3)

以實施例 4 之手法得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物後，於不單離下邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下 32%氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成，於結束後之時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(比較例 4)

以實施例 4 之手法得到雙(3-氯-2-羥基丙基)硫化物後，於不單離下追加甲苯 410g，邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下 32%氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成，於結束後之時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(實施例 5)

加入表氯醇 190g(2.1mol)、甲醇 500ml、氫氧化鈣 1.0g，邊攪拌邊保持在液溫 0～5℃而吹入硫化氫 75g(2.2mol)，得到氯巯基丙醇。其次，投入水 1000ml、碳酸氫鈉 168g，邊將液溫保持在 5～10℃邊投入碘 254g。於 10℃反應 12 小時後，進行過濾、乾燥，得到雙(3-氯-2-羥基丙基)二硫化物。

其次，於裝有由甲苯 500g 及 47%氫氧化鈉水溶液 240g 所構成的混合溶劑之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 0～10℃邊滴下上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)二硫化物與甲醇 250g 之混合液。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。追加甲苯 100g，進行萃取，去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到雙(β -環氧基丙基)二硫化物 171g。

(比較例 5)

以實施例 5 之手法得到雙(3-氯-2-羥基丙基)二硫化物。

其次，於裝有上述之雙(3-氯-2-羥基丙基)二硫化物甲醇 250g 之反應槽中，邊將反應槽液溫保持在 0～10℃，邊將甲苯 500g、47%氫氧化鈉水溶液 240g 各自同時地滴下。由於將甲苯、氫氧化鈉水溶液各自地同時滴下而合成，於結束後的時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變

困難。

(實施例 6)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 30g、32%氫氧化鈉水溶液 1.5g，邊攪拌邊保持在液溫 5~15℃滴下 1,3-雙(巰基甲基)環己烷 176g(1.0mol)，得到 1,3-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)環己烷(上述(3)式所示的化合物)。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，在不單離下邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下上述之 1,3-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)環己烷。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到 1,3-雙(β-環氧基丙基硫甲基)環己烷(上述(6)式所示的化合物)277g(總收率 96%)。

(實施例 7)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 30g、32%氫氧化鈉水溶液 1.5g，邊攪拌邊保持在液溫 5~15℃滴下 1,3-雙(巰基甲基)苯 170g(1.0mol)，得到 1,3-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)苯(上述(5)式所示的化合物)。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，在不單離下邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下上述之 1,3-雙(1-氯-2-羥

基-4-硫庚基)苯。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到 1,3-雙(β -環氧基丙基硫甲基)苯(上述(8)式所示的化合物)274g(總收率 97%)。

(實施例 8)

加入表氯醇 185g(2.0mol)、水 30g、甲醇 30g、32%氫氧化鈉水溶液 1.5g，邊攪拌邊保持在液溫 5~15℃而吹入 2,5-雙(巰基甲基)-1,4-二噻烷 212g(1.0mol)，得到 2,5-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)-1,4-二噻烷(上述(4)式所示的化合物)。

其次，於裝有由甲苯 410g 及 32%氫氧化鈉水溶液 260g 所構成的混合溶劑之反應槽中，在不單離下邊將反應槽液溫保持在 0~10℃邊滴下上述之 2,5-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)-1,4-二噻烷。於結束後的時間點，沒有浮渣狀的不溶物之發生。去除水層，用水 180g 洗淨有機層 3 次後，沒有浮渣狀的不溶物之發生。然後，餾去溶劑，得到 2,5-雙(β -環氧基丙基硫甲基)-1,4-二噻烷(上述(7)式所示的化合物)305g(總收率 94%)。

(比較例 6)

以實施例 6 之手法得到 1,3-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)環己烷後，在不單離下追加甲苯 410g，邊將反應槽液溫

保持在 0～10℃ 邊滴下 32% 氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成。於結束後的時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(比較例 7)

以實施例 7 之手法得到 1,3-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)苯後，在不單離下追加甲苯 410g，邊將反應槽液溫保持在 0～10℃ 邊滴下 32% 氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成。於結束後的時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

(比較例 8)

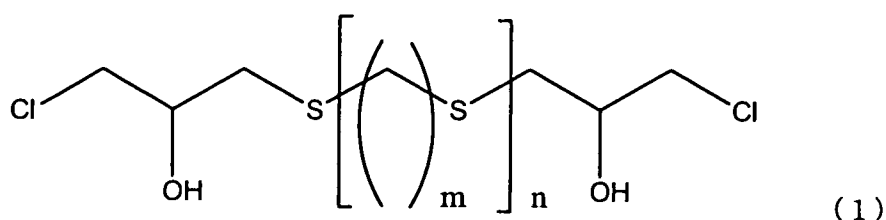
以實施例 8 之手法得到 2,5-雙(1-氯-2-羥基-4-硫庚基)-1,4-二噻烷，在不單離下追加甲苯 410g，邊將反應槽液溫保持在 0～10℃ 邊滴下 32% 氫氧化鈉水溶液 260g。由於滴下氫氧化鈉水溶液而合成。於結束後的時間點，發生浮渣狀的不溶物，分離係變困難。

申請專利範圍

1. 一種含硫環氧化合物之製造方法，其特徵為將含硫鹵醇化合物滴下至有機溶劑與鹼性化合物的水溶液之混合溶劑中而使其反應，其中

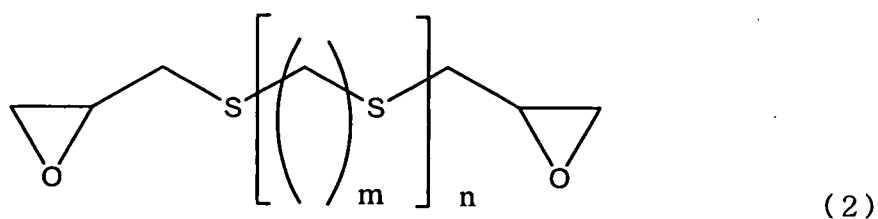
(A)其中前述含硫鹵醇化合物係下述(1)式所示的化合物，前述含硫環氧化合物係下述(2)式所示的含硫環氧化合物，

【化1】



惟， m 表示 $0 \sim 4$ 之整數， n 表示 $0 \sim 2$ 之整數，但 m 為 0 時， n 不為 2 ，

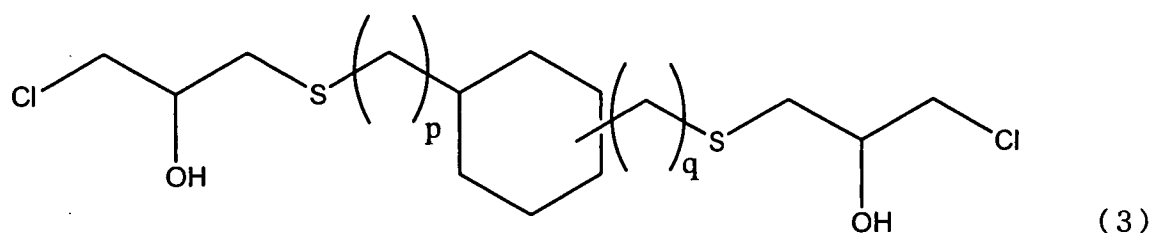
【化2】



惟， m 表示 $0 \sim 4$ 之整數， n 表示 $0 \sim 2$ 之整數，但當 m 為 0 時， n 不為 2 ；或

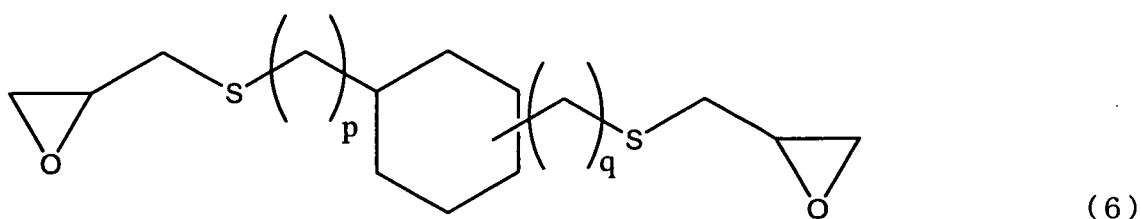
(B)其中前述含硫鹵醇化合物係下述(3)式所示的化合物，前述含硫環氧化合物係下述(6)式所示的含硫環氧化合物，

【化 4】



惟， p 、 q 各自表示 0~4 之整數，

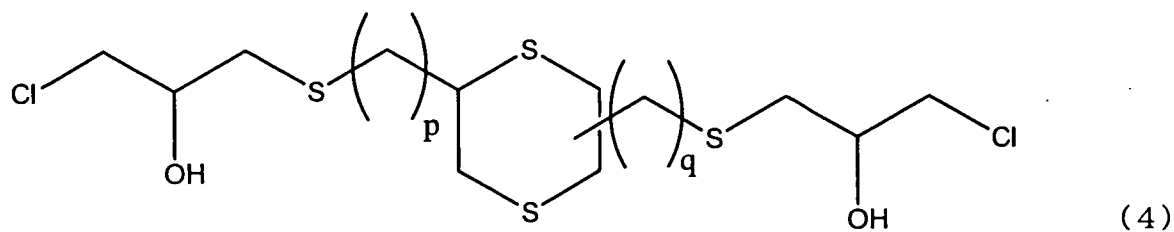
【化 8】



惟， p 、 q 各自表示 0~4 之整數；或

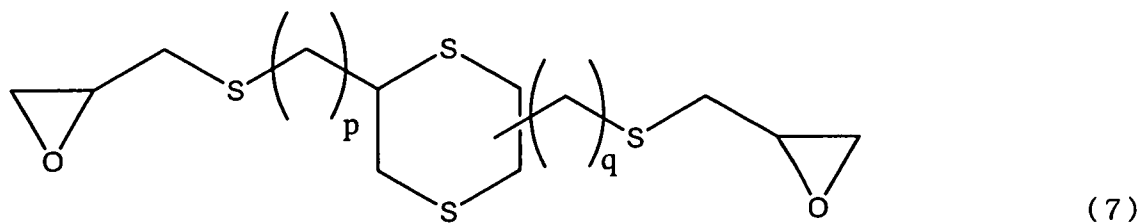
(C)其中前述含硫鹵醇化合物係下述(4)式所示的化合物，前述含硫環氧化合物係下述(7)式所示的含硫環氧化合物，

【化 5】



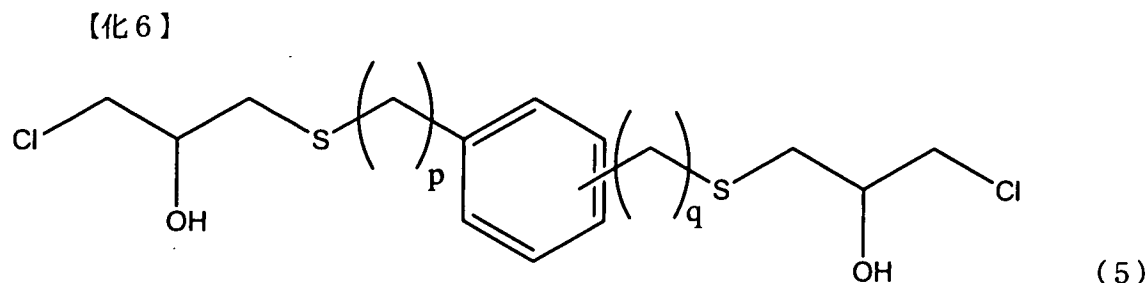
惟， p 、 q 各自表示 0~4 之整數，

【化 9】

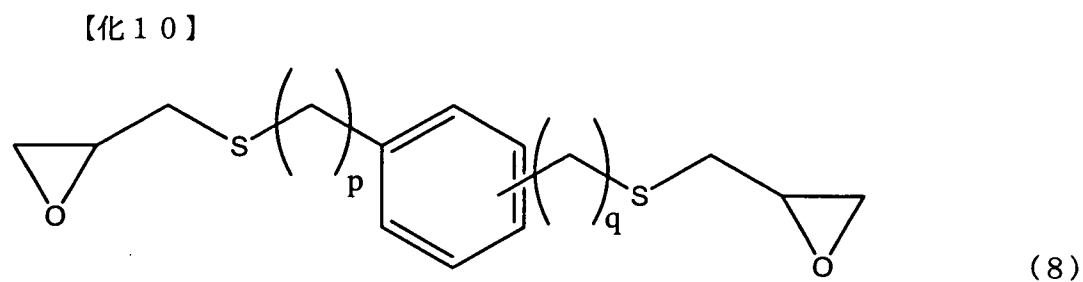


惟， p 、 q 各自表示 0~4 之整數；或

(D)其中前述含硫鹵醇化合物係下述(5)式所示的化合物，前述含硫環氧化合物係下述(8)式所示的含硫環氧化合物，



惟， p 、 q 各自表示 0~4 之整數，



p 、 q 各自表示 0~4 之整數。

2.如請求項 1 之含硫環氧化合物之製造方法，其中前述有機溶劑係由甲苯及苯中選出的至少 1 種以上之化合物。

3.如請求項 1 之含硫環氧化合物之製造方法，其中前述鹼性化合物係由氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣中選出的至少 1 種以上之化合物。

4.如請求項 1 之含硫環氧化合物之製造方法，其反應溫度為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。