

393457

公告本

申請日期	86.7.16
案號	86110118
類別	IPC 319/4, 319/8

A4
C4

393457

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	含有硫化物基之硫醇化合物的製造方法
	英文	METHOD FOR PRODUCTION OF SULFIDE GROUP-CONTAINING THIOL COMPOUND
二、發明 創作人	姓名	1.伊藤 広一 2.阿部 一徹 3.富田 高史
	國籍	日本
三、申請人	住、居所	1.日本國兵庫縣神戸市東灘區御影中町4-1-31-204 2.日本國大阪府吹田市中ノ島町4-52 3.日本國大阪府高槻市西町5-1-501
	姓名 (名稱)	1.日本觸媒股份有限公司 2.億而富亞都克姆S.A.公司
	國籍	1.日本 2.法國
	住、居所 (事務所)	1.日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1-1 2.法國普提奧克斯92800米歇列特道4/8號
	代表 姓名	1.會田 健二 2.進恩 雷寶廉格

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.7.16. 案號：8-186372，有 無主張優先權
8-186373
8-186374-

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

發明背景

發明領域

本發明係關於含硫化物基硫醇化合物的製造方法。更定言之，本發明係關於一種藉由伸烷基硫化物(alkylene sulfide)開環加成為硫醇化合物來製造含硫化物基硫醇化合物的方法。

本發明方法所得的含硫化物基硫醇化合物係為有用的化合物，例如螯合劑，潤滑用的添加劑，橡膠用的添加劑，精煉石油用的添加劑和聚合反應鏈轉移劑。

先前技術的描述

至於藉由伸烷基硫化物(alkylene sulfide)開環加成為硫醇化合物來製造含硫化物基硫醇化合物的方法，迄今已有 DE-A-696,774 揭示一種在沒有觸沒存在下反影的方法。因為該方法需要高溫，所以 US-A-2,490 提出一種使用三氟化硼當做反應觸媒的方法，而 US-A-2,497,100 則提出一種使用烷氧化鈉之改良方法。化學科學期刊(1947)第 69 冊第 2675-2677 頁，化學科學期刊 (1948)第 1894-1895 頁和化學科學期刊(1949)第 282-287 頁也提出類似使用鹼金屬烷氧化物的方法。雖然這些觸媒的活性高，但是其對目標產物的選擇性低，因為其容易在參與使用環硫乙烷之反應時引發環硫乙烷的聚合反應。

使用三乙基胺當做觸媒的研究已經記載於 Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. (1975)第 3 號第 660-662 頁。然後，US-A-4,163,832 揭示一種類似使用例如三甲基胺和三乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

胺等胺化合物或三甲基磷的方法。此外，氟化學期刊(1975)第6冊第145-159頁揭示一種藉由使用吡啶進行五氟噻吩與環硫乙烷的反應。當胺化合物和吡啶當做觸媒使用時，其的確改良相關反應的選擇性。然而，當反應包括低反應性的硫醇化合物或包括除了環硫乙烷以外的伸烷基硫化物時，該觸媒會有降低反應速度的缺點。而且，因為硫醇化合物是弱酸性，所以存在於系統內的鹼性胺觸媒出現甚至無法利用蒸餾容易地徹底分離和去除的問題。

JP-B-07-5,585 已揭示一種在氫氧化鈉-苯類型水溶液裡以氯化苄基三甲基銨當做觸媒進行反應的方法。然而，該方法的產率和選擇性不足。使用該四級銨化合物當做觸媒，會有由於二相系統裡水的存在而容易使伸烷基硫化物發生聚合反應的缺點，以及無法應用在包含易水解酯基之硫醇化合物的缺點。

至於含硫化物基之巰基羧酸酯的製造方法，化學製藥期刊 38(11)，第 3035-3041 頁(1990) 已經揭示一種藉由乙烷-1, 2-二硫醇與氯醋酸酯在三乙基胺存在下反應的製造方法。然而，該方法在經濟效益方面是不足的，因為其得到包含鹵素的副產物。日本化學期刊第 81 冊第 328-331 頁(1960)記載藉由 β -丙內酯與乙烷-1,2 - 二硫醇的反應產物與乙醇反應而得到酯。該方法形成很多副產物而且得到產率很差。歐洲聚合物期刊 7，第 189-201 頁(1971)記載一種藉由使用巰基丙酸當做鏈轉移劑來聚合環硫丙烷的方法。該反應獲得的產物是一種聚合物。該反應一直無法獲得像具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

有加入伸烷基硫化物莫耳數約 1-3 範圍的加合物。

因此，本發明係提供一種含有硫化物基硫醇化合物的製造方法。

本發明另一目的係提供使用可顯示高活性適用各種硫醇化合物之觸媒製造含硫化物基硫醇化合物的方法，避免引發伸烷基硫化物聚合反應，而且促進高選擇性開環加成反應。

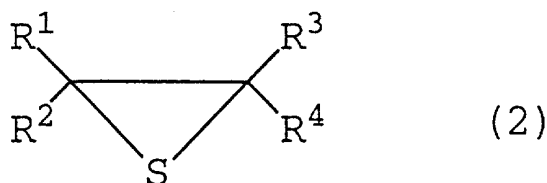
本發明之又一目的係提供含硫化物基巰基羧酸酯的新穎性製造方法。

此外，本發明係提供一種藉由使用能進行高選擇性開環加成反應而不引發伸烷基硫化物聚合反應的觸媒來製造含硫化物基巰基羧酸酯的方法。

發明總論

這些目的可以藉由下列(1)到(17)項達成。

(1) 一種含有硫化物基硫醇化合物的製造方法，其特徵在於使通式(2)所示的伸烷基硫化物：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 可以是相同或不同，每個表示氫原子，1 到 10 個碳原子的烷基，或 6 到 15 個碳原子的芳基)與硫醇化合物在至少一種選自一群包括陽離子交換樹脂、和皆以通式(1)表示之四級銨化合物及烷基吡啶化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

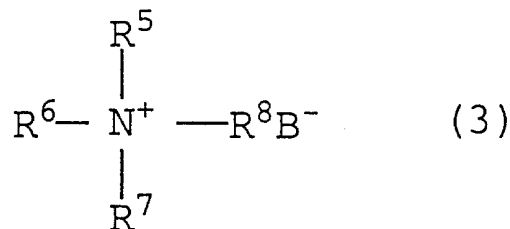
的鹼性觸媒存在下反應



(其中 A 代表四級銨或烷基吡啶，B 代表 RCOO，ROCOO，RO，RS 或 NCS，條件是 R 代表氫原子，1 到 18 個碳原子的烷基，或 6 到 18 個碳原子的芳基)，藉此引發伸烷基硫化物至硫醇化合物的開環加成反應。

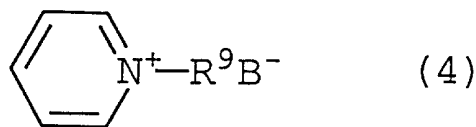
(2) 根據上述(1)之方法，其中陽離子交換樹脂至少是一種選自具三級胺基樹脂、具四級銨基樹脂及具吡啶環樹脂各自當做官能基的離子交換樹脂。

(3) 根據上述(1)之方法，其中四級銨化合物是一種通式(3)所示的化合物：



(其中 R^5 ， R^6 ， R^7 和 R^8 可以是相同或不同，每個表示 1 到 20 個碳原子的烷基，6 到 20 個碳原子的芳基，苄基或烯丙基和 B 具有上述相同的意義)

(4) 根據上述(1)之方法，其中烷基吡啶化合物是一種通式(4)所示的化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

(其中 R^9 代表 1 到 20 個碳原子的烷基，而 B 具有上述相同的定義)。

(5) 根據上述(3)或(4)之方法，其中反應在非水性系統裡進行。

(6) 根據上述(1)之方法，其中反應係藉由繼續將伸烷基硫化物加入反應系統內進行。

(7) 根據上述(1)到(6)任一項之方法，其中硫醇化合物選自一群包括多硫醇，巰基烷酸酯，丙烯硫醇，糖基硫醇，和通式(5)所示的化合物：



[其中 R^{10} 代表氫原子，1 到 20 個碳原子的烷基，2 到 20 個碳原子的羥烷基，6 到 20 個碳原子的芳基，或 $R^{11}CO-$ (其中 R^{11} 代表 1 到 20 個碳原子的烷基或 6 到 20 個碳原子的芳基)]。

(8) 根據上述(1)到(7)任一項之方法，其中硫醇化合物是一種通式(5)所示的化合物：



[其中 R^{10} 代表氫原子，1 到 20 個碳原子的烷基，2 到 20 個碳原子的羥烷基，6 到 20 個碳原子的芳基，或 $R^{11}CO-$ (其中 R^{11} 代表 1 到 20 個碳原子的烷基或 6 到 20 個碳原子的芳基)]。

(9) 根據上述(1)到(7)任一項之方法，其中伸烷基硫化物是環硫乙烷或環硫丙烷，而硫醇化合物係一個選自一群包括巰基烷酸酯，巰基烷醇，芳系硫醇，芳系硫代羧酸和烷烴

五、發明說明 ()

硫醇。

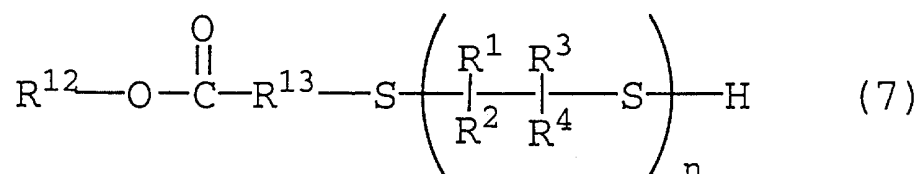
(10) 根據上述(9)之方法，其中硫醇化合物係為一個選自一群包括巰基烷酸酯，巰基烷醇。

(11) 根據上述(1)之方法，其中所用的鹼性觸媒數量為基於反應混合物 100 份重量 0.01 到 10 份重量。

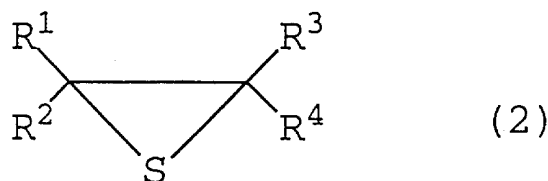
(12) 根據上述(1)之方法，其中硫醇化合物的數量為每伸烷基硫化物莫耳 1 到 10 莫耳。

(13) 根據上述(1)之方法，其中反應在 0°C 到 200°C 溫度下進行。

(14) 一種製造通式 (7) 所示含有硫化物基巰羧酸酯的方法：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 ，可以是相同或不同，每個表示氫原子，1 到 10 個碳原子的烷基，或 6 到 15 個碳原子的芳基， R^{12} 表示 1 到 20 個碳原子的烴基，而 R^{13} 表示 1 到 3 個碳原子的伸烷基，且 n 為整數 1 到 3)，其特徵在於使通式 (2) 所示的伸烷基硫化物：

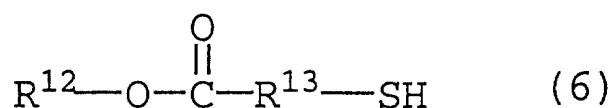


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

(其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 具有上述相同的定義)與通式 (6) 所示的巰基羧酸酯反應：



(其中 R^{12} 和 R^{13} 具有上述相同的定義)。

(15) 根據上述(14)之方法，其中反應係在鹼性觸媒或磷觸媒存在下進行。

(16) 根據上述(14)或(15)之方法，其中巰基羧酸酯的數量為每伸烷基硫化物莫耳 1 到 10 莫耳。

(17) 根據上述(14)到(16)之方法，其中反應係藉由繼續地將伸烷基硫化物加入反應系統內進行。

(18) 根據上述(14)到(17)之方法，其中伸烷基硫化物係為環硫乙烷或環硫丙烷，而巰基羧酸酯係為 3-巰基丙酸酯或 2-巰基醋酸酯。

本發明係藉由伸烷基硫化物到硫醇化合物的開環加成反應製造高活性且高選擇性之含硫化物基硫醇化合物。因為本發明的觸媒不包含鹵素，所以極適合含硫化物基硫醇化合物的商業化製造卻不會造成諸如裝備腐蝕等問題。因為陽離子交換樹脂當做觸媒使用時係為固體狀態，所以可以很容易地從反應混合物回收及去除觸媒。此外，本發明從伸烷基硫化物和巰基羧酸酯當做原料製得高產率的含硫化物基羧酸酯而幾乎完全沒有形成隨後丟棄之副產物。

較佳具體實施例的描述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

本發明的特性之一係為陽離子交換樹脂或通式 (1) 所示的化合物：



係當做製造含硫化物基硫醇化合物之反應中的觸媒，該製造含硫化物基硫醇化合物之反應係藉由仲烷基硫化物至硫醇化合物的開環加成反應進行。在該通式裡，A 代表四級銨或烷基吡錠，而 B 代表 RCOO，ROCOO，RO，RS，或 NCS，條件是 R 代表氫原子，1 到 18 個，最好 1 到 8 個碳原子的烷基，或 6 到 18 個，最好 6 到 10 個碳原子的芳基。最好 B 代表 RCOO 或 RO。

觸媒可用的陽離子交換樹脂包括具三級胺基的離子交換樹脂，具四級銨基的離子交換樹脂和具吡啶環的離子-交換樹脂各自地當做官能基的樹脂，其可以容易地獲自市售產品。上述其它陽離子離子交換樹脂之中，具三級胺基當做官能基的弱性陽離子交換樹脂具有極佳的活性及選擇性，而且發現非常受歡迎。

至於市場可得的此類陽離子交換樹脂，具三級胺基離子交換樹脂包括例如 Amberlyst A-21，Amberlite IRA-93，Amberlite IRA-94 和 Amberlite IRA-68 (Rohm & Haas 公司製造)，Duolite A-368，Duolite A-561 和 Duolite A-375 (Duolite 國際公司製造)，Dowex MWA-1 (Dow 化學公司製造) 和 Di aion WA30 (Mitsubishi 化學公司製造)。

具四級銨基的離子交換樹脂包括例如 Amberlite

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

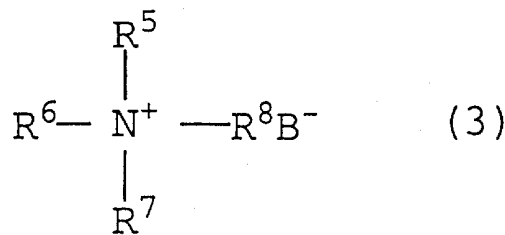
線

五、發明說明 ()

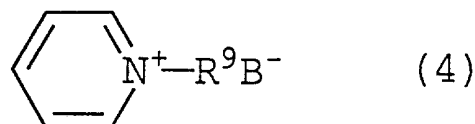
IRA-904 , Amberlite IRA-38 , Amberlite IRA-958 和 Amberlite IRA-900 (Rohm & Haas 公司製造) , Duolite A-161 , Duolite A-165, 和 Duolite A-147 (Duolite 國際公司製造) , Dowex MSA-1 和 Dowex SBR (Dow 化學公司製造) 和 Di aion SA10A 和 Di aion PA306 (Mitsubishi 化學公司製造)。

具吡啶環離子交換樹脂包括例如 Sumichelate CR-2 (Sumitomo 化學公司製造)。

這些化合物之中，通式(3)所示的化合物



係有利地當做四級銨化合物使用。在該通式裡， R^5 ， R^6 ， R^7 和 R^8 可以是相同或不同，每個表示1到20個，最好1到18個碳原子的烷基，6到20個，最好6到10個碳原子的芳基，苄基或烯丙基，而B具有上述相同的定義。
通式(4)所示的化合物：



係有利地當做烷基吡啶化合物使用。在該通式裡， R^9 表示1到20個，較佳1到18個而最佳1到16個碳原子的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

烷基，而 B 具有上述相同的定義。

典型的四級銨化合物具有選自四甲基銨，四乙基銨，四丙基銨，四丁基銨，四己基銨，四辛基銨，苄基三甲基銨，苄基三乙基銨，苄基三甲基銨，苄基三乙基銨，十六烷基苄基二甲基銨和十六烷基三甲基銨的陽離子部分和選自醋酸鹽，丙酸鹽，甲酸鹽，苯甲酸鹽，碳酸甲酯，碳酸乙酯，碳酸丙酯，碳酸丁酯，碳酸苯酯，氫氧化物，甲醇鹽，乙醇鹽，丙醇鹽，丁醇鹽，酚鹽，氫硫化物，硫羧酸甲酯，硫羧酸乙酯，硫羧酸丙酯，硫羧酸丁酯，硫羧酸苯酯和硫氰酸酯的陰離子部分。

典型的烷基吡錠化合物具有選自甲基吡錠，乙基吡錠，丙基吡錠，丁基吡錠，辛基吡錠，癸基吡錠，月桂基吡錠，十六烷基吡錠和苄基吡錠的陽離子部分，以及選自醋酸鹽，丙酸鹽，甲酸鹽，苯甲酸鹽，碳酸甲酯，碳酸乙酯，碳酸丙酯，碳酸丁酯，碳酸苯酯，氫氧化物，甲醇鹽，乙醇鹽，丙醇鹽，丁醇鹽，酚鹽，氫硫化物，硫羧酸甲酯，硫羧酸乙酯，硫羧酸丙酯，硫羧酸丁酯，硫羧酸苯酯和硫氰酸酯的陰離子部分。

在這些化合物之中，醋酸四烷基銨，醋酸苄基三烷基銨，氫氧化四烷基銨和氫氧化苄基三烷基銨特別地有利，而且容易以試劑和工業產物的方式使用。

這些化合物係為活性極高的觸媒而能夠滿足少量觸媒所扮演的角色。其甚至在非水性系統裡展現高活性的事實是值得特別注意的。因此，其不只允許採用具有例如酯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

等可水解官能基之硫醇化合物當做原料，而且也使伸烷基硫化物成為巰基烷酸酯的開環加成反應容易進行。在其他伸烷基硫化物之中，環硫乙烷特別地具有高反應性而且常常引發例如聚合反應等二級反應。由於使用本發明觸媒，環硫乙烷避免此等二級反應而且能製造高選擇性含硫化物基硫醇化合物。甚至進一步商業觀點來看，不包含鹵素的觸媒實際上非常有利，因為該觸媒沒有像是裝備腐蝕等問題。

雖然反應有效使用的觸媒數量不特別限制，但是通常在基於反應混合物 100 份重量 0.01 到 10 份重量，最好 0.05 到 1 份重量的範圍裡。如果該數量小於 0.01 份重量，則反應速度將過低。相反地，如果該數量超過 10 份重量，則過度的觸媒將損害反應的經濟效益，雖然其本身對反應上沒有不利影響。使用該觸媒的方法因反應的形式而改變。觸媒可在反應開始階段或反應開始階段後繼續地加入反應混合物。觸媒可能以單一化合物或二或多種化合物的混合物形式使用。

使用陽離子交換樹脂觸媒的方式因反應的形式而改變。對於用批次進行的反應而言，觸媒可以在反應一開始時加入或可以連續地加入。因為該觸媒為固體狀態，所以可以在反應之後藉由例如傾析或過濾等方法非常容易地分離和回收。在連續式反應裡，觸媒能以固定床形式留在反應容器內，而結果使反應混合物能連續地通過其中。

本發明所用的伸烷基硫化物係為一種通式 (2) 所示的

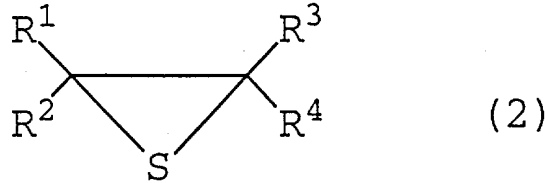
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

化合物。



該化學式裡， R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 可以是相同或不同，每個表示氫原子，1到10個，最好1到6個碳原子的烷基，或6到15個，最好6到10個碳原子的芳基。至於伸烷基硫化物，可以舉出環硫乙烷，環硫丙烷，環硫異丁烷和硫化苯乙烯。上述其他伸烷基硫化物之中，環硫乙烷和環硫丙烷證明特別地適當。

本發明使用的硫醇化合物，可以舉出多硫醇，巰基烷酸酯，烯丙基硫醇，糠基硫醇，和下列通式(5)所示的化合物：



在上述其他硫醇化合物之中，較佳為巰基烷酸酯和通式(5)所示的化合物，更佳為巰基烷酸酯，巰基烷醇，芳系硫醇，芳系硫代羧酸和烷烴硫醇，特別較佳為巰基烷酸酯和巰基烷醇。該化學式裡， R^{10} 代表氫原子，1到20個，最好1到12個碳原子的烷基，2到20個，最好2到8個碳原子的羥烷基，6到20個，最好6到12個碳原子的芳基，或 $R^{11}CO-$ (其中 R^{11} 代表1到20個，最好1到8個碳原子的烷基或6到20個，最好6到12個碳原子的芳基)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

至於硫醇化合物的典型例子，可以舉出烷硫醇，例如甲烷硫醇，乙烷硫醇，丙烷硫醇，丁烷硫醇，己烷硫醇和辛烷硫醇，多硫醇，例如乙烷二硫醇，丙烷二硫醇，丁烷二硫醇和硫化雙(2-巰乙基)，芳系硫醇，例如噻吩，1,2-苯二硫醇，1,4-苯二硫醇和4-巰基酚，巰基烷醇，例如2-氫巰基乙醇，3-巰基丙醇，1-甲基-2-巰基乙醇和硫甘油醇，巰基烷酸酯，例如3-巰基丙酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、己酯、正辛酯、異辛酯、2-乙基己酯、月桂基酯、硬脂基酯、乙二醇酯、甘油酯、三甲醇丙酯、季戊四醇酯和季戊四醇酯，2-巰基丙酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、己酯、正辛酯、異辛酯、2-乙基己酯、月桂基酯、硬脂基酯、乙二醇酯、甘油酯、三甲醇丙酯、季戊四醇酯和季戊四醇酯，巰基醋酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、己酯、正辛酯、異辛酯、2-乙基己酯、月桂基酯、硬脂基酯、乙二醇酯、甘油酯、三甲醇丙酯、季戊四醇酯和季戊四醇酯，硫代羧酸，例如硫代醋酸，硫代丙酸，硫代丁酸和硫代苯甲酸，以及烯丙基硫醇，苄基硫醇，糠基硫醇和硫化氫。

根據本發明使伸烷基硫化物成為硫醇化合物的開環加成反應中，加入產物裡的伸烷基硫化物莫耳數可以藉由導入的原料比來控制。一莫耳的加合物通常藉由使用過量硫醇化合物而得。定言之，硫醇化合物的用量為每一伸烷基硫化物莫耳1到10莫耳，最好1到5莫耳。如果硫醇化合物使用過量，則不會對反應有不利影響，但是將有害生產力。當要用的硫醇化合物具有高反應性以致於酸解離常

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

數 pK_a 小於 8.0 時，一個莫耳加合物甚至可以獲得導入比(莫耳比)1:1。

在批次反應裡，當伸烷基硫化物連續地加入反應系統時，一莫耳加合物的選擇性比當原料集體加入反應系統時的選擇性更高。當伸烷基硫化物過量使用時，雖然加入莫耳數大於 1，但是其產物比加入莫耳數不大於 1 的產物更常有分佈寬度。在該情況裡，伸烷基硫化物的用量通常為每一硫醇化合物莫耳 1 到 10 莫耳，最好 1 到 3 莫耳。如果伸烷基硫化物更過量使用的話，則將難以控制加入的莫耳數。

本發明方法裡的反應溫度通常為 0 到 200 °C，最好 100 到 150 °C。本發明打算進行的反應甚至在室溫或低於室溫的溫度下進行，因為當做該方法所用觸媒的陽離子交換樹脂活性非常高。雖然反應壓力不特別地限制，但是通常為 1 到 100 公斤/平方公分，最好 1 到 20 公斤/平方公分。為了避免硫醇基在反應期間被氧所氧化，適當地將反應系統內部保持在惰性氣體的環境下。至於惰性氣體，可以使用氮，氫或氬。

本發明的方法必要時可以使用溶劑。當反應選擇使用溶劑時，雖然反應混合物的濃度不特別地限制，但是通常為 5 到 90 重量%，最好 20 到 60 重量%。如果該濃度小於 5 重量%，則反應速度過低，而同時，產物的單離因為要分離及回收的溶劑數量過大而證明不符合經濟效益。相反地，如果該數量超過 90 重量%，則用溶劑稀釋反應混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

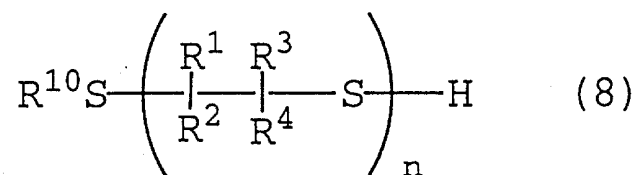
線

五、發明說明 ()

的效果將顯示不足。

本發明方法所用的溶劑可以選自對硫醇化合物和伸烷基硫化物惰性的溶劑。在此有效使用之溶劑的典型例子，例如己烷，環己烷，戊烷，苯，甲苯，二甲苯，對異丙基甲苯和對稱三甲苯等烴類型溶劑，例如二乙醚，二丁醚，四氫呋喃，二氧烷，1,2-二甲氧基乙烷和二乙二醇甲醚等醚類型溶劑，例如丙酮，甲基乙基酮和甲基異丁基酮等酮類型溶劑，例如N, N-二甲基甲醯胺，N, N-二假甲基乙醯胺，甲醯胺和N-甲基吡咯酮等醯胺類型溶劑，以及乙腈，硝基甲烷，氯苯，二甲亞砷，六甲基磷三醯胺及1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。反應熱可以藉由使反應在溶劑回流下進行而容易地去除。

藉由進行上述反應，可以獲得下列通式(8)所示之含硫化物基硫醇化合物：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^{10} 具有上述相同的定義，而 n 為整數1到6，最好是1到3)。

本發明另一特性係為含硫化物基之巯基羧酸酯可以藉由使伸烷基硫化物與巯基羧酸酯反應而得。為了要獲得具有控制加入伸烷基硫化物莫耳數1到3之含硫化物基的巯基羧酸酯，每伸烷基硫化物莫耳要用的巯基丙酸酯數量有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

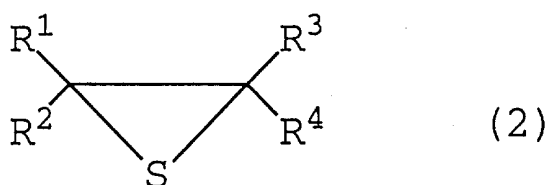
利地是在 1 到 10 莫耳的範圍內。如果要用的巰基羧酸酯數量小於每伸烷基硫化莫耳 1 莫耳，則加入的伸烷基硫化物莫耳數將可能增加，而且從實際觀點來看反應將形成接近聚合物的化合物。相反地，如果該數量超過 10 莫耳，過量的巰基羧酸酯雖然會形成所要含硫化物基巰基羧酸酯，但是仍將降低生產力。

巰基羧酸酯的反應性係因使用的酯種類而改變。定言之，為了獲得一莫耳伸烷基硫化物的加合物，3-巰基丙酸，舉例來說，適當的用量為每伸烷基硫化物莫耳 3 到 7 莫耳而具有較高反應性之 2-巰基醋酸酯的用量為 1 到 2 莫耳。

藉由將伸烷基硫化物繼續地加入反應系統內，可以更有效地控制增加的加入莫耳數。

該反應裡過量使用的巰基羧酸酯可以在反應之後藉由蒸餾容易地分離及回收而且可以重複循環使用。

本發明使用的伸烷基硫化物係為一種通式 (2) 所示的化合物：



該通式裡， R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 具有上述相同的定義。至於其典型的例子，可以舉出環硫乙烷，環硫丙烷，環硫異丁烷和硫化苯乙烯。在上述其他伸烷基硫化物之中，環硫乙烷和環硫丙烷證明特別地適合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

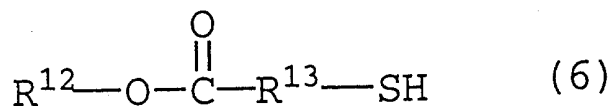
裝

訂

線

五、發明說明 ()

本發明使用的巰基羧酸酯係為一種通式 (6) 所示的化合物：



該通式，R¹² 代表 1 到 20 個碳原子的烴基，而最好為 1 到 15 個碳原子的烷基，而 R¹³ 代表 1 到 3 個，最好 1 到 2 個碳原子的烷基。至於該巰基羧酸酯的典型例子，例如 3-巰基丙酸甲酯，3-巰基丙酸乙酯，3-巰基丙酸丙酯，3-巰基丙酸丁酯，3-巰基丙酸正辛酯，3-巰基丙酸 2-乙基己酯和 3-巰基丙酸正十二酯等 3-巰基丙酸酯，例如 2-巰基丙酸甲酯，2-巰基丙酸乙酯，2-巰基丙酸丙酯，2-巰基丙酸丁酯，2-巰基丙酸正辛酯，2-巰基丙酸 2-乙基己酯和 2-巰基丙酸正十二酯等 2-巰基丙酸酯，例如 2-巰基醋酸甲酯，2-巰基醋酸乙酯，2-巰基醋酸丙酯，2-巰基醋酸丁酯，2-巰基醋酸正辛酯，2-巰基醋酸 2-乙基己酯和 2-巰基醋酸正十二酯等 2-巰基醋酸酯。在上述其他巰基羧酸酯之中，3-巰基丙酸酯和 2-巰基醋酸酯證明是有利的。

在本發明的方法中，反應可以在鹼性觸媒或磷觸媒的存在下順利地進行。同樣地，鹼性觸媒的具體例子，可以舉出例如氫氧化鈉，氫氧化鉀和氫氧化鋰物等鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鎂，氫氧化鈣和氫氧化鋇等鹼土金屬氫氧化物，例如氧化鎂，氧化鈣和氧化鋇等鹼土金屬氧化物，例如甲氧化鈉，乙氧化鈉，異丙氧化鈉，丁氧化鈉，苯氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

化鈉，甲氧化鉀，乙氧化鉀，異丙氧化鉀，丁氧化鉀和苯氧化鉀等鹼金屬烷氧化物，例如三甲基胺，三乙基胺，三異丙基胺，三丁基胺和 N-乙基二異丙基胺等烷基三級胺，例如 N, N, N', N' -四甲基乙二胺，N, N, N', N' -四甲基-1,3-二胺基丙烷，N, N, N', N' -四甲基-1,4 -二胺基丁烷，N, N, N', N' -四甲基-1,6-二胺基己烷和 N, N, N', N', N' -五甲基二伸乙基三胺等伸烷基多胺，例如 N-甲基 1,4-氧氮陸園，1,4-二甲基二乙二胺，2,4,6 - 三(二甲基胺基甲基)酚，1,4-重氮雙環[2.2.2]辛烷和 1,8-重氮雙環[5.4.0]十一烷，例如吡啶，甲基吡啶，二甲基吡啶，奎林，吡嗪，4-二甲基胺基吡啶和 1-甲基-咪唑等含氮的雜環化合物，例如四甲基銨化合物，四乙基銨化合物，四丙基銨化合物，四丁基銨化合物，苄基三甲基銨化合物，苄基三乙基銨化合物和十六烷基三甲基銨化合物等四烷基四級銨化合物(其陰離子對選自羧酸酯，醇酸酯，硫羧酸酯，氫氧化物和氫硫化物等)，選自例如甲基吡錠化合物，乙基吡錠化合物，丙基吡錠化合物，丁基吡錠化合物，十六烷基吡錠化合物和苄基吡錠化合物等烷基吡錠化合物的化合物(其陰離子對選自羧酸酯，醇酸酯，硫羧酸酯，氫氧化物和氫硫化物等)，以及具有三級胺基或四級銨基當做官能基的陽離子交換樹脂。至於磷觸媒的具體例子，可以舉出三甲基磷，三乙基磷，三丙基磷，三丁基磷和三苯基磷。

雖然使用的鹼性觸媒或磷觸媒數量不特別地限制，但是通常為基於反應混合物 100 份重量 0.01 到 10 份重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

量，最好 0.05 到 1 份重量。如果該數量小於 0.01 份重量，則反應速度將過低。相反地，如果該數量超過 10 份重量，則過量的觸媒雖然本身沒有對反應產生不利影響，但是有損反應的經濟效益。

本發明方法裡的反應溫度通常為 0 °C 到 200 °C，最好 100 到 150 °C。雖然反應壓力不特別地限制，但是通常在 1 到 100 公斤/平方公分，最好在 1 到 20 公斤/平方公分的範圍內。為了避免硫醇基在反應期間被氧所氧化，則應有利地將反應系統內部保持在惰性氣體的環境下。至於惰性氣體，可以使用氮，氫或氬。

本發明的方法必要時可以使用溶劑。當反應選擇使用溶劑時，雖然反應混合物的濃度不特別地限制，但是通常為 5 到 90 重量%，最好 20 到 60 重量%。如果該濃度小於 5 重量%，則反應速度過低，而同時，產物的單離因為要分離及回收的溶劑數量過大而證明不符合經濟效益。相反地，如果該數量超過 90 重量%，則用溶劑稀釋反應混合物的效果將顯示不足。

任何對硫醇化合物和伸烷基硫化物惰性的溶劑可以本發明方法裡有效使用。在此有效使用之溶劑的典型例子，例如己烷，環己烷，戊烷，苯，甲苯，二甲苯，對異丙基甲苯和對稱三甲苯等烴類型溶劑，例如二乙醚，二丁醚，四氫呋喃，二氧烷，1,2-二甲氧基乙烷和二乙二醇甲醚等醚類型溶劑，例如丙酮，甲基乙基酮和甲基異丁基酮等酮類型溶劑，例如 N, N-二甲基甲醯胺，N, N-二假甲基乙醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

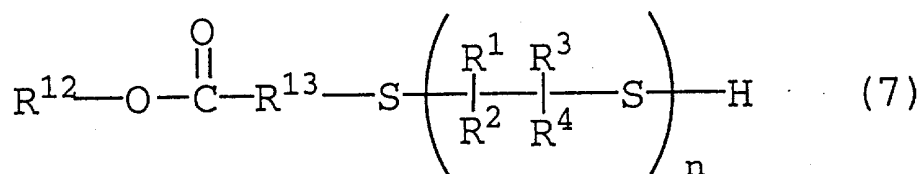
訂

線

五、發明說明 ()

胺，甲醯胺和 N-甲基吡咯酮等醯胺類型溶劑，以及乙腈，硝基甲烷，氯苯，二甲亞砷，六甲基磷三醯胺及 1,3 二甲基-2-咪唑烷酮。反應熱可以藉由使反應在溶劑回流下進行而容易地去除。

藉由進行上述反應，可以獲得下列通式 (7) 所示之含硫化物基硫醇化合物：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R^{12} 和 R^{13} 具有上述相同的定義，而 n 為整數 1 到 3，最好是 1 到 2)。

現在，本發明將以相關操作實施例和對照實施例更詳細說明如下。然而，值得注意的是，本發明不為實施例所限。

實施例 1

在設有攪拌器、回流冷凝器、溫度計和點滴漏斗的四頸細頸瓶裡，置入 24.0 克 3-巯基丙酸甲酯 (200 毫莫耳)，40 克甲苯和 0.4 克陽離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造，商品名為 "Amberlyst A-21") 並且保持在溫度 50°C 氮氣流之下，然後將 2.4 克 (40 毫莫耳) 環硫乙烷逐滴加入超過 30 分鐘。在相同溫度下繼續進行反應二小時之後，將產物從細頸瓶萃取出來並以氣相色層分析法分析。結果，發現環硫乙烷的一莫耳加合物和二莫耳加合物比例為 89 : 11 (氣相色層分析法的面積比)。因此，所得的環硫乙烷加合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

的總產率發現是基於環硫乙烷重量 98%。結果顯示在表 1 和表 2。

實施例 2

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 24.0 克 (200 毫莫耳)2-巰基醋酸乙酯和 12.0 克 (200 毫莫耳)環硫乙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 3

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 15.6 克 (200 毫莫耳)2-巰基乙醇和 2.4 克 (40 毫莫耳)環硫乙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 4

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 27.6 克 (200 毫莫耳)硫代苯甲酸和 12.0 克 (200 毫莫耳)環硫乙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 5

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 22.0 克 (200 毫莫耳)噻吩和 2.4 克 (40 毫莫耳)環硫乙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 6

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 15.2 克 (200 毫莫耳)丙烷硫醇和 2.4 克 (40 毫莫耳)環硫乙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 7

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 24.0 克 (200 毫莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

耳)3-巰基丙酸甲酯和 14.8 克 (200 毫莫耳)環硫丙烷當做反應原料進行實施例 1 的程序而得。

實施例 8

表 1 和表 2 所示的結果藉由進行實施例 1 的程序而得，然而使用 0.4 克陽離子交換樹脂(Rohm & Haas 公司製造，商品名為 "Amberlite IRA-904")當做觸媒。

實施例 9

在實施例 1 所用的相同裝置裡，置入 13.8 克 (100 毫莫耳)硫代苯甲酸和 1.2 克觸媒 (Sumitomo 化學公司製造，商品名為 "Sumichelate CR-2")並保持在 60 °C 的溫度及氮氣流下，然後將 6.0 克 (100 毫莫耳)環硫乙烷逐滴加入超過 30 分鐘。在相同溫度下繼續進行反應六小時之後，將產物從細頸瓶萃取出來並以氣相色層分析法分析。結果顯示在表 1 和表 2。

對照實施例 1

表 1 和表 2 所示的結果係藉由使用 0.4 克三乙基胺當做觸媒進行實施例 1 的程序而得。

表 1

	硫醇化合物 (A)	伸烷基硫化物 (B)	原料的莫耳比 (A)/(B)	觸媒
實施例 1	3-巰基丙酸甲酯	ES	5/1	Amberlyst A-21
實施例 2	2-巰基醋酸乙酯	ES	1/1	Amberlyst A-21
實施例 3	2-巰基乙醇	ES	5/1	Amberlyst A-21
實施例 4	硫代苯甲酸	ES	1/1	Amberlyst A-21
實施例 5	噻吩	ES	5/1	Amberlyst A-21

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 6	丙烷硫醇	ES	5/1	Amberlyst A-21
實施例 7	3-巰基丙酸甲酯	ES	1/1	Amberlyst A-21
實施例 8	3-巰基丙酸甲酯	ES	5/1	Amberlite IRA-904
實施例 9	硫代苯甲酸	ES	1/1	Sumichelate CR-2
對照 實施例 1	3-巰基丙酸甲酯	ES	5/1	三乙基胺

縮寫：

ES：環硫乙烷

PS：環硫丙烷

Amberlyst A-21：具有三級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造)，並在用水沖洗及乾燥之後使用。

Amberlite IRA-904：具有四級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造)，並在用氫氧化鈉溶液預先處理、用水沖洗及乾燥之後使用。

Sumichelate CR-2：具有吡啶環當做官能基的離子交換樹脂 (Sumitomo 化學公司製造)，並在用水沖洗及乾燥之後使用。

表 2

	產物的 總產率(%)	產物的比例		
		1 莫耳加合物	2 莫耳加合物	3 莫耳加合物
實施例 1	98	89	11	痕量
實施例 2	98	99	1	0
實施例 3	97	93	7	痕量
實施例 4	96	100	0	0
實施例 5	99	97	3	0
實施例 6	83	48	40	22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 7	73	88	12	0
實施例 8	87	85	15	痕量
實施例 9	82	97	3	0
對照 實施例 1	3	47	53	0

實施例 10

在設有攪拌器、回流冷凝器、溫度計和點滴漏斗的四頸細頸瓶裡，置入 60.1 克 3-巰基丙酸甲酯 (0.5 莫耳) 和 0.2 克醋酸四丁基銨 (Aldrich 公司製造) 並且保持在溫度 50 °C 氮氣流之下，然後將 6.0 克 (0.1 莫耳) 環硫乙烷逐滴加入超過 30 分鐘。在相同溫度下繼續進行反應三小時。然後，將產物從細頸瓶萃取出來並以氣相色層分析法分析。結果，發現環硫乙烷的一莫耳加合物和二莫耳加合物比例為 87 : 13 (氣相色層分析法的面積比)。因此，所得的環硫乙烷加合物的總產率發現是基於環硫乙烷重量 98%。結果顯示在表 3 和表 4。

實施例 11

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.20 克醋酸四甲基銨 (Aldrich 製造) 當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 12

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.59 克苯甲酸四丁基銨 (Fluka 製造) 當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 13

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.20 克氫硫化四丁基銨(Fluka 製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 14

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.20 克硫代氰酸四丁基銨(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 15

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.13 克甲醇 40% 氫氧化苄基三甲基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 16

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.53 克甲醇 10% 氫氧化四丁基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 17

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.53 克甲醇 10% 氫氧化四甲基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 18

在攪動型壓熱器裡，置入 9.0 克碳酸二甲酯(0.1 莫耳)，10.1 克三乙基胺 (0.1 莫耳) 和 10.0 克當做溶劑的甲醇，並在反應溫度 115 °C 反應壓力 5.0 公斤/平方公分下反應 12 小時。將所得的反應溶液冷卻，從壓熱器萃取出來，並在減壓下蒸餾掉那些未改變的物質和溶劑，獲得固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

體碳酸三乙基甲基銨甲酯 (根據 JP-B-08-19,060 的方法, 作必要的改良) 9.8 克。表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.20 克上述所得碳酸三乙基甲基銨甲酯當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 19

將 49.0 克甲醇裡 5.56 克(0.02 莫耳)氯化四丁基銨的溶液保持攪拌, 再將 1.08 克 (0.02 莫耳)甲氧化鈉逐漸地加入攪拌中的溶液。進一步地在室溫繼續反應 15 小時。然後, 將反應溶液過濾, 獲得甲氧化四丁基銨。表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.53 克所得之甲醇 10%甲氧化四丁基銨溶液當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 20

將 60.4 克甲醇裡 7.16 克(0.02 莫耳)氯化十六烷基吡啶的溶液保持攪拌, 再將 1.08 克 (0.02 莫耳)甲氧化鈉逐漸地加入攪拌中的溶液。進一步地在室溫繼續反應 15 小時。然後, 將反應溶液過濾, 獲得甲氧化十六烷基吡啶。表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 0.53 克所得之甲醇 10%甲氧化十六烷基吡啶溶液當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 21

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 40.9 克(0.2 莫耳)2-巰基醋酸 2-乙基己酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料及 0.23 克醋酸四甲基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 52.1 克(0.2 莫耳)2-巰基醋酸正十二烷酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料及 0.53 克氫硫化四丁基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 23

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 11.0 克(0.1 莫耳)噻吩和 7.4 克(0.1 莫耳)環硫丙烷當做原料及 0.06 克醋酸四丁基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 24

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 46.1 克(0.5 莫耳)1-甲基-2-巰基乙醇和 7.4 克(0.1 莫耳)環硫丙烷當做原料及 0.05 克醋酸四丁基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 25

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 36.6 克(0.25 莫耳)1-辛烷硫醇和 3.7 克(0.05 莫耳)環硫丙烷當做原料及 0.12 克醋酸四丁基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

實施例 26

表 3 和表 4 所示的結果係藉由使用 6.9 克(0.05 莫耳)硫代苯甲酸和 3.7 克(0.05 莫耳)環硫丙烷當做原料、30 克 1,4-二氧烷當做溶劑及 0.08 克醋酸四丁基銨當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線

五、發明說明 ()

表 3

	硫醇化合物 (A)	伸烷基硫化 物(B)	原料莫耳比 (A)/(B)	觸媒	觸媒加入量 (重量%)
實施例 10	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	醋酸四丁基 銨	0.3
實施例 11	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	醋酸四甲基 銨	0.3
實施例 12	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	苯甲酸四丁 基銨	0.9
實施例 13	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氫硫化四丁 基銨	0.3
實施例 14	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	硫代氰酸四 丁基銨	0.3
實施例 15	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氫氧化苄基 三甲基銨	0.08
實施例 16	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氫氧化四丁 基銨	0.08
實施例 17	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氫氧化四甲 基銨	0.08
實施例 18	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	碳酸三乙基 甲基銨甲酯	0.3
實施例 19	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	甲氧化四丁 基銨	0.08
實施例 20	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	甲氧化十六 烷基吡錠	0.08
實施例 21	2-巰基醋酸 2-乙基己酯	環硫乙烷	2/1	醋酸四甲基 銨	0.5
實施例 22	2-巰基醋酸 正十二烷酯	環硫乙烷	2/1	氫硫化四丁 基銨	0.6
實施例 23	噻吩	環硫丙烷	1/1	醋酸四丁基 銨	0.3
實施例 24	1-甲基-2-巰	環硫丙烷	5/1	醋酸四丁基	0.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

	基乙醇			鉸	
實施例 25	1-辛烷硫醇	環硫丙烷	5/1	醋酸四丁基鉸	0.3
實施例 26	硫代苯甲酸	環硫丙烷	1/1	醋酸四丁基鉸	0.2

註：觸媒加入量係以反應混合物中的百分比表示(重量%)。
產物的產率係以伸烷基硫化物為基礎。

表 4

	產物的 總產率(%)	產物的比例		
		1 莫耳加合物	2 莫耳加合物	3 莫耳加合物
實施例 10	98	87	13	0
實施例 11	94	86	14	痕量
實施例 12	92	82	17	1
實施例 13	96	80	19	1
實施例 14	95	88	12	0
實施例 15	98	86	14	0
實施例 16	98	86	14	0
實施例 17	97	87	13	0
實施例 18	80	83	17	痕量
實施例 19	95	85	15	0
實施例 20	83	87	13	0
實施例 21	96	99	1	0
實施例 22	90	98	2	0
實施例 23	92	99	1	痕量
實施例 24	96	97	3	4
實施例 25	79	74	22	0
實施例 26	84	94	6	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

對照實施例 2

表 5 和表 6 所示的結果係藉由使用 0.20 克氯化苄基三甲基銨(Wako Pure 化學公業公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

對照實施例 3

表 5 和表 6 所示的結果係藉由使用 0.20 克氯化四丁基銨(Wako Pure 化學公業公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

對照實施例 4

表 5 和表 6 所示的結果係藉由使用 0.20 克溴化四丁基銨(Wako Pure 化學公業公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

對照實施例 5

表 5 和表 6 所示的結果係藉由使用 0.20 克氟化四丁基銨三水合物(Wako Pure 化學公業公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

對照實施例 6

表 5 和表 6 所示的結果係藉由使用 0.20 克碘化四丁基銨(Wako Pure 化學公業公司製造)當做觸媒進行實施例 10 的程序而得。

表 5

	硫醇化合物 (A)	伸烷基硫化 物(B)	原料莫耳比 (A)(B)	觸媒	觸媒加入量 (重量%)
對照 實施例 2	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氯化苄基三 甲基銨	0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

對照 實施例 3	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氯化四丁基 銨	0.3
對照 實施例 4	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	溴化四丁基 銨	0.3
對照 實施例 5	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	氯化四丁基 銨	0.3
對照 實施例 6	3-巰基丙酸 甲酯	環硫乙烷	5/1	碘化四丁基 銨	0.3

註：觸媒加入量係以反應混合物中的百分比表示(重量%)。
產物的產率係以伸烷基硫化物為基礎。

表 6

	產物的 總產率(%)	產物的比例		
		1 莫耳加合物	2 莫耳加合物	3 莫耳加合物
對照 實施例 2	1	100	0	0
對照 實施例 3	2	100	0	0
對照 實施例 4	0	-	-	-
對照 實施例 5	64	79	20	1
對照 實施例 6	1	100	0	0

實施例 27

在設有攪拌器、回流冷凝器、溫度計和點滴漏斗的四頸細頸瓶裡，置入 60.1 克 3-巰基丙酸甲酯 (0.5 莫耳) 和 0.20 克醋酸四丁基銨(Aldrich 公司製造) 並且保持在溫度 50 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

氮氣流之下，然後將 6.0 克 (0.1 莫耳)環硫乙烷逐滴加入超過 30 分鐘。在相同溫度下繼續進行反應三小時。然後，將產物從細頸瓶萃取出來並以氣相色層分析法分析。結果，發現環硫乙烷的一莫耳加合物和二莫耳加合物比例為 87 : 13 (氣相色層分析法的面積比)。因此，所得的環硫乙烷加合物的總產率發現是基於環硫乙烷重量 98%。結果顯示在表 7 和表 8。

實施例 28

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.20 克醋酸四甲基銨(Aldrich 製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 29

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.59 克苯甲酸四丁基銨(Fluka 製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 30

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.20 克氫硫化四丁基銨(Fluka 製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 31

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.13 克甲醇 40% 氫氧化卞基三甲基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 32

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克甲醇 10% 氫氧化四丁基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 33

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克甲醇 10% 氫氧化四甲基銨溶液(Tokyo Kasei Kogyo 公司製造)當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 34

將 49.0 克甲醇裡 5.56 克(0.02 莫耳)氯化四丁基銨的溶液保持攪拌,再將 1.08 克 (0.02 莫耳)甲氧化鈉逐漸地加入攪拌中的溶液。進一步地在室溫繼續反應 15 小時。將反應溶液過濾。表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克所得之甲醇 10%甲氧化四丁基銨溶液當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 35

將 60.4 克甲醇裡 7.16 克(0.02 莫耳)氯化十六烷基吡鎔的溶液保持攪拌,再將 1.08 克 (0.02 莫耳)甲氧化鈉逐漸地加入攪拌中的溶液。進一步地在室溫繼續反應 15 小時。將反應溶液過濾。表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克所得之甲醇 10%甲氧化十六烷基吡鎔溶液當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 36

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.13 克甲氧化鈉當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 37

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.02 克氫氧化鉀當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 38

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克 N, N, N', N'-四甲基二乙二胺當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 39

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克 2, 4, 6-參(二甲基胺基甲基)酚當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 40

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克 N-甲基-1,4-氧氮陸園當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 41

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克 1, 4-重氮基雙環[2.2.2]辛烷當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 42

表 7 和表 8 所示的結果係藉由使用 0.53 克 1-甲基咪唑當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

表 7

	硫醇化合物 (A)	伸烷基硫化 物(B)	原料莫耳比 (A)/(B)	觸媒	觸媒加入量 (重量%)
實施例 27	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	醋酸四丁基 銨	0.3
實施例 28	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	醋酸四甲基 銨	0.3
實施例 29	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	苯甲酸四丁 基銨	0.9
實施例 30	3-巰基丙酸	ES	5/1	氫硫化四丁	0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

	甲酯			基銨	
實施例 31	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	氫氧化苄基 三甲基銨	0.08
實施例 32	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	氫氧化四丁 基銨	0.08
實施例 33	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	氫氧化四甲 基銨	0.08
實施例 34	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	甲氧化四丁 基銨	0.08
實施例 35	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	甲氧化十六 烷基吡銨	0.08
實施例 36	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	甲氧化鈉	0.2
實施例 37	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	氫氧化鉀	0.3
實施例 38	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	克 N,N,N', N'-四甲基二 乙二胺	0.8
實施例 39	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	2,4,6-參(二 甲基胺基甲 基)酚	0.8
實施例 40	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	N-甲基-1,4 氧氮陸	0.8
實施例 41	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	1,4-重氮基雙 環[2.2.2]辛烷	0.8
實施例 42	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	1-甲基咪唑	0.8

註) 觸媒加入量係以反應混合物中的百分比表示(重量%)。

產物的產率係以伸烷基硫化物為基礎。

縮寫)

ES : 環硫乙烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

PS：環硫丙烷

Amberlyst A-21：具有三級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造)，並在用水沖洗及乾燥之後使用。

Amberlite IRA-904：具有四級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造)，並在用氫氧化鈉溶液預先處理、用水沖洗及乾燥之後使用。

表 8

	產物的 總產率(%)	產物的比例		
		1 莫耳加合物	2 莫耳加合物	3 莫耳加合物
實施例 27	98	87	13	0
實施例 28	94	86	14	痕量
實施例 29	92	82	17	1
實施例 30	96	80	19	1
實施例 31	98	86	14	0
實施例 32	98	86	14	0
實施例 33	97	87	13	0
實施例 34	95	85	15	痕量
實施例 35	83	87	13	0
實施例 36	93	91	9	0
實施例 37	96	91	9	0
實施例 38	94	90	10	0
實施例 39	88	93	7	0
實施例 40	72	90	10	0
實施例 41	91	91	9	0
實施例 42	89	88	12	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 43

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 0.53 克 4-二甲基胺基吡啶當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 44

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 6.6 克吡啶當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 45

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 6.6 克 3-甲基吡啶當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 46

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 0.20 克三正丁基膦當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 47

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 0.20 克三苯基膦當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 48

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 21.2 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸甲酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料以及 0.41 克 2, 4, 6-參(二甲基胺基甲基)酚當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 49

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 21.2 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸甲酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

0.16 克氫氧化鈣當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 50

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 21.2 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸甲酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料以及 0.16 克氫氧化鈣當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 51

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 20.4 克(0.1 莫耳) 2-巰基醋酸 2-乙基己酯和 7.4 克(0.1 莫耳)環硫丙烷當做原料，40 克四氫呋喃當做溶劑，以及 2.0 克氧化鎂當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 52

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 40.9 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸 2-乙基己酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料以及 0.23 克醋酸四甲基銨當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 53

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 52.1 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸正十二烷酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料以及 0.35 克氫硫化四丁基銨當做觸媒進行實施例 27 的程序而得。

實施例 54

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 10.6 克(0.1 莫耳) 2-巰基醋酸甲酯和 6.0 克(0.1 莫耳)環硫乙烷當做原料，30 克 1, 4-二氧烷當做溶劑，以及 0.47 克三乙基胺當做觸媒進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明()

行實施例 27 的程序然而改變反應時間為 10 小時而得。

實施例 55

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 10.6 克(0.1 莫耳) 2-巰基醋酸甲酯和 7.4 克(0.1 莫耳)環硫丙烷當做原料，60 克甲醇當做溶劑，以及 0.15 克氫氧化鈉當做觸媒進行實施例 27 的程序然而改變反應時間為 5 小時而得。

實施例 56

在實施例 27 所用的相同裝置裡，置入 24.0 克 (0.2 莫耳) 3-巰基醋酸甲酯，40 克甲苯和 0.4 克陽離子交換樹脂(Rohm & Haas 公司製造，商品名為"Amberlyst A-21")並保持在 50 °C 的溫度及氮氣流下，然後將 2.4 克 (0.04 莫耳)環硫乙烷逐滴加入超過 30 分鐘。在相同溫度下繼續進行反應二小時。然後，將產物從細頸瓶萃取出來並以氣相色層分析法分析。結果顯示在表 9 和表 10。

實施例 57

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 24.0 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸乙酯和 12.0 克(0.2 莫耳)環硫乙烷當做原料而得。

實施例 58

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 24.0 克(0.2 莫耳) 2-巰基醋酸乙酯和 14.8 克(0.2 莫耳)環硫丙烷當做原料而得。

實施例 59

表 9 和表 10 所示的結果係藉由使用 0.4 克陽離子交換

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

換

五、發明說明 ()

樹脂(Rohm & Haas 公司製造，商品名為"Amberlite IRA-904")當做觸媒而得。

表 9

	硫醇化合物 (A)	伸烷基硫化 物(B)	原料莫耳比 (A)/(B)	觸媒	觸媒加入量 (重量%)
實施例 43	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	4-二甲基胺 基吡啶	0.8
實施例 44	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	吡啶	10
實施例 45	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	3-甲基吡啶	10
實施例 46	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	三正丁基磷	0.3
實施例 47	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	三苯基磷	0.3
實施例 48	2-巰基醋酸 甲酯	ES	2/1	2,4,6-參(二 甲基胺基甲 基)酚	1.5
實施例 49	2-巰基醋酸 甲酯	ES	2/1	氫氧化鈣	0.6
實施例 50	2-巰基醋酸 甲酯	ES	2/1	氧化鈣	0.6
實施例 51	2-巰基醋酸 2-乙基己酯	PS	1/1	氧化鎂	2.9
實施例 52	2-巰基醋酸 2-乙基己酯	ES	2/1	醋酸四甲基 銨	0.5
實施例 53	2-巰基醋酸 正十二烷酯	ES	2/1	氫硫化四丁 基銨	0.6
實施例 54	2-巰基醋酸 甲酯	ES	1/1	三乙基胺	1.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 55	2-巰基醋酸 甲酯	ES	1/1	氫氧化鈉	0.2
實施例 56	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	Amberlyst A- 21	0.6
實施例 57	2-巰基醋酸 乙酯	ES	1/1	Amberlyst A- 21	0.5
實施例 58	2-巰基醋酸 甲酯	PS	1/1	Amberlyst A- 21	0.5
實施例 59	3-巰基丙酸 甲酯	ES	5/1	Amberlite IRA-904	0.6

註) 觸媒加入量係以反應混合物中的百分比表示(重量%)。
產物的產率係以伸烷基硫化物為基礎。

縮寫)

ES : 環硫乙烷

PS : 環硫丙烷

Amberlyst A-21 : 具有三級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造), 並在用水沖洗及乾燥之後使用。

Amberlite IRA-904 : 具有四級胺基當做官能基的離子交換樹脂 (Rohm & Haas 公司製造), 並在用氫氧化鈉溶液預先處理、用水沖洗及乾燥之後使用。

表 10

	產物的 總產率(%)	產物的比例		
		1 莫耳加合物	2 莫耳加合物	3 莫耳加合物
實施例 43	91	87	13	痕量
實施例 44	98	87	13	0
實施例 45	96	86	14	痕量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

實施例 46	85	87	13	0
實施例 47	94	88	11	1
實施例 48	85	99	1	0
實施例 49	94	97	3	0
實施例 50	80	97	3	0
實施例 51	72	89	11	0
實施例 52	96	99	1	0
實施例 53	90	98	2	0
實施例 54	91	88	7	5
實施例 55	93	95	5	0
實施例 56	98	89	11	痕量
實施例 57	98	99	1	0
實施例 58	73	88	12	0
實施例 59	87	85	15	痕量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

含有硫化物基之硫醇化合物的製造方法

一種含有硫化物基硫醇化合物的製造方法，其包括使伸烷基硫化物與硫醇化合物在至少一種選自一群包括陽離子交換樹脂、四級銨化合物及烷基吡啶化合物的鹼性觸媒存在下反應，藉此引發伸烷基硫化物至硫醇化合物的開環加成反應。此外，尚有一種含有硫化物基之巰基羧酸酯的製造方法，其包括使伸烷基硫化物與巰基羧酸酯反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

METHOD FOR PRODUCTION OF SULFIDE GROUP-CONTAINING
THIOL COMPOUND

A method for the production of a sulfide group-containing thiol compound which comprises causing alkylene sulfide to react with a thiol compound in the presence of at least one basic catalyst selected from the group consisting of basic ion-exchange resins, quaternary ammonium compounds and alkyl pyridinium compounds, thereby inducing the ring-opening addition of the alkylene sulfide to the thiol compound. Further, a method for the production of a sulfide group-containing mercaptocarboxylic ester which comprises causing an alkylene sulfide to react with a mercaptocarboxylic ester.

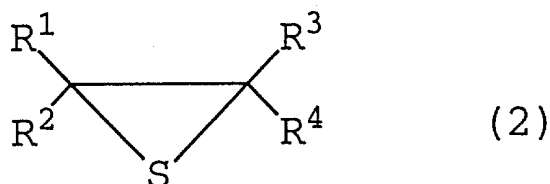
訂

線

六、申請專利範圍修正

本 年 月 日
補充 09. 3

1. 一種含有硫化物基硫醇化合物的製造方法，其特徵在於使通式(2)所示的伸烷基硫化物：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 可以是相同或不同，每個表示氫原子，1 到 10 個碳原子的烷基，或 6 到 15 個碳原子的芳基)與硫醇化合物在至少一種選自一群包括陽離子交換樹脂、和皆以通式(1)表示之四級銨化合物及烷基吡啶化合物的鹼性觸媒存在下反應



(其中 A 代表四級銨或烷基吡啶，B 代表 $RCOO^-$ ， $ROCOO^-$ ， RO^- ， RS^- 或 NCS^- ，條件是 R 代表氫原子，1 到 18 個碳原子的烷基，或 6 到 18 個碳原子的芳基)，藉此引發伸烷基硫化物至硫醇化合物的開環加成反應。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中陽離子交換樹脂至少是一種選自具三級胺基樹脂、具四級銨基樹脂及具吡啶環樹脂各自當做官能基的離子交換樹脂。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中四級銨化合物是一種通式(3)所示的化合物：

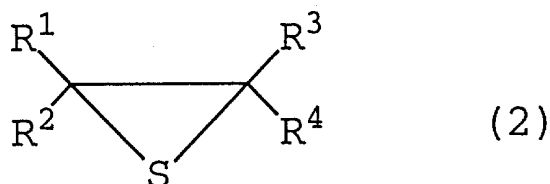
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍修正

本 年 月 日
補充 09. 3

1. 一種含有硫化物基硫醇化合物的製造方法，其特徵在於使通式(2)所示的伸烷基硫化物：



(其中 R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 可以是相同或不同，每個表示氫原子，1 到 10 個碳原子的烷基，或 6 到 15 個碳原子的芳基)與硫醇化合物在至少一種選自一群包括陽離子交換樹脂、和皆以通式(1)表示之四級銨化合物及烷基吡啶化合物的鹼性觸媒存在下反應



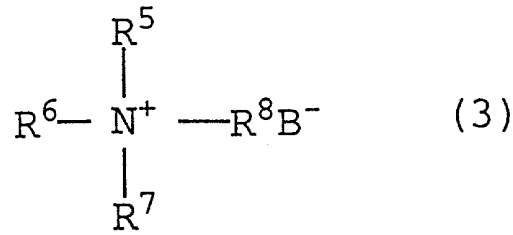
(其中 A 代表四級銨或烷基吡啶，B 代表 $RCOO^-$ ， $ROCOO^-$ ， RO^- ， RS^- 或 NCS^- ，條件是 R 代表氫原子，1 到 18 個碳原子的烷基，或 6 到 18 個碳原子的芳基)，藉此引發伸烷基硫化物至硫醇化合物的開環加成反應。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中陽離子交換樹脂至少是一種選自具三級胺基樹脂、具四級銨基樹脂及具吡啶環樹脂各自當做官能基的離子交換樹脂。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中四級銨化合物是一種通式(3)所示的化合物：

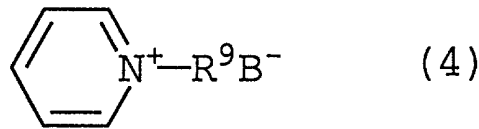
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

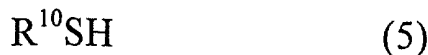
六、申請專利範圍



- (其中 R^5 , R^6 , R^7 和 R^8 可以是相同或不同, 每個表示 1 到 20 個碳原子的烷基, 6 到 20 個碳原子的芳基, 苄基, 或烯丙基和 B 具有上述相同的意義 當做定義在上面)
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中烷基吡啶化合物是一種通式 (4) 所示的化合物:



- (其中 R^9 代表 1 到 20 個碳原子的烷基, 而 B 具有上述相同的定義)。
5. 根據申請專利範圍第 3 或 4 項之方法, 其中反應在非水性系統裡進行。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中反應係藉由繼續將伸烷基硫化物加入反應系統內進行。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中硫醇化合物選自一群包括多硫醇, 巰基烷酸酯, 丙烯硫醇, 糖基硫醇, 和通式 (5) 所示的化合物:



[其中 R^{10} 代表氫原子, 1 到 20 個碳原子的烷基, 2 到 20 個碳原子的羥烷基, 6 到 20 個碳原子的芳基, 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

$R^{11}CO-$ (其中 R^{11} 代表 1 到 20 個碳原子的烷基或 6 到 20 個碳原子的芳基)]。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中硫醇化合物是一種通式 (5) 所示的化合物：



[其中 R^{10} 代表氫原子，1 到 20 個碳原子的烷基，2 到 20 個碳原子的羥烷基，6 到 20 個碳原子的芳基，或 $R^{11}CO-$ (其中 R^{11} 代表 1 到 20 個碳原子的烷基或 6 到 20 個碳原子的芳基)]。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中伸烷基硫化物是環硫乙烷或環硫丙烷，而硫醇化合物係一個選自一群包括巰基烷酸酯，巰基烷醇，芳系硫醇，芳系硫代羧酸和烷烴硫醇。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中硫醇化合物係為一個選自一群包括巰基烷酸酯，巰基烷醇。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的鹼性觸媒數量為基於反應混合物 100 份重量 0.01 到 10 份重量。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中硫醇化合物的數量為每伸烷基硫化物莫耳 1 到 10 莫耳。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應在 $0^{\circ}C$ 到 $200^{\circ}C$ 溫度下進行。

14. 一種製造通式 (7) 所示含有硫化物基巰羧酸酯的方法：

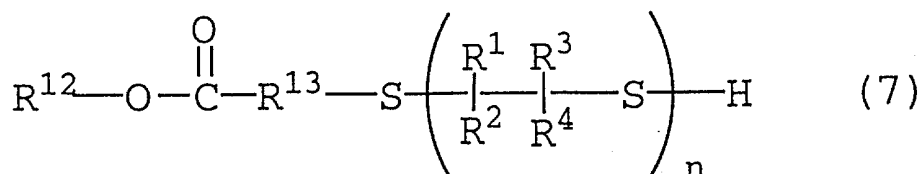
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

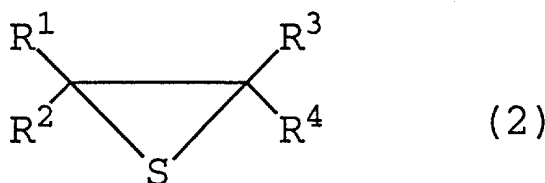
訂

線

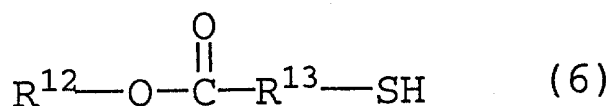
六、申請專利範圍



(其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 , 可以是相同或不同, 每個表示氫原子, 1 到 10 個碳原子的烷基, 或 6 到 15 個碳原子的芳基, R^{12} 表示 1 到 20 個碳原子的烴基, 而 R^{13} 表示 1 到 3 個碳原子的伸烷基, 且 n 為整數 1 到 3), 其特徵在於使通式 (2) 所示的伸烷基硫化物:



(其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 具有上述相同的定義) 與通式 (6) 所示的巯基羧酸酯反應:



(其中 R^{12} 和 R^{13} 具有上述相同的定義)。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法, 其中反應係在鹼性觸媒或磷觸媒存在下進行。
16. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之方法, 其中巯基羧酸酯的數量為每伸烷基硫化物莫耳 1 到 10 莫耳。
17. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之方法, 其中反應係藉由繼續地將伸烷基硫化物加入反應系統內進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中伸烷基硫化物係為環硫乙烷或環硫丙烷，而巰基羧酸酯係為 3-巰基丙酸酯或 2-巰基醋酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線