



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104245684 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201380020112. 7

(22) 申请日 2013. 04. 12

(30) 优先权数据

2012-093196 2012. 04. 16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/061017 2013. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/157490 JA 2013. 10. 24

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 青木崇 堀越裕

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07D 301/26(2006. 01)

C07D 303/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103204831 A, 2013. 07. 17, 说明书第
[0063]-[0065] 段实施例 1.

WO 2011114954 A1, 2011. 09. 22, 说明书第
[0039]-[0042]、[0143]-[0158] 段.

JP 特开 2005-272418 A, 2005. 10. 06, 说明
书第 [0140]-[0163] 段.

US 3673260 A, 1972. 06. 27, 说明书第 2 栏第
55-73 行, 实施例 1-3, 5-6.

JP 特开 2003-48883 A, 2003. 02. 21, 说明书
第 [0061]-[0068] 段.

审查员 李士坤

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

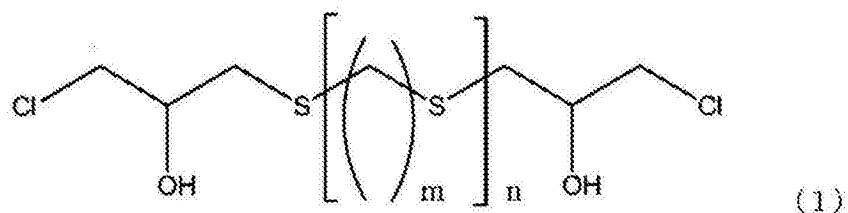
含硫环氧化合物的制造方法

(57) 摘要

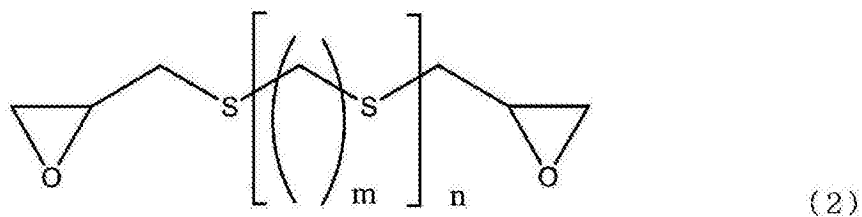
本发明以提供不产生浮渣状的不溶物的含硫环氧化合物的制造方法为课题。根据本发明, 可以提供一种含硫环氧化合物的制造方法, 其特征在于, 将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂和碱性化合物的水溶液的混合溶剂中使其反应。本发明中优选上述有机溶剂选自甲苯以及苯中的至少 1 种以上的化合物的方式、上述碱性化合物为选自氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙中的至少 1 种以上的化合物的方式、反应温度为 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的方式等。

1. 一种含硫环氧化合物的制造方法,其特征在于,将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂、和碱性化合物的水溶液的混合溶剂中并使其反应,

所述含硫卤代醇化合物为由下述 (1) 式表示的化合物、所述含硫环氧化合物为由下述 (2) 式表示的含硫环氧化合物,



其中, m 表示 0 ~ 4 的整数、 n 表示 0 ~ 2 的整数,且 n 不为 0, m 为 0 时 n 不为 2,



其中, m 表示 0 ~ 4 的整数、 n 表示 0 ~ 2 的整数,且 n 不为 0, m 为 0 时 n 不为 2。

2. 根据权利要求 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法,其中,所述有机溶剂为选自甲苯以及苯中的至少 1 种的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法,其中,所述碱性化合物为选自氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙中的至少 1 种的化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法,其中,反应温度为 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

含硫环氧化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含硫环氧化合物以及其制造方法。其中,涉及作为适宜用于塑料镜片、棱镜、光纤、信息记录基盘、滤光器等的光学材料、特别是塑料镜片的环硫化化合物的原料的含硫环氧化合物以及其制造方法。

背景技术

[0002] 塑料材料轻量并且富于韧性,此外,染色容易,因此近年大量用于各种光学材料、特别是眼镜镜片。对光学材料、尤其是眼镜镜片所需要的性能,作为物理性质为低比重、高透明性以及低黄色度、高耐热性、高强度等,作为光学性能为高折射率和高阿贝数。高折射率可以使镜片薄壁化,高阿贝数降低镜片的色相差,但折射率越高阿贝数越低,因此实施使两者同时提高的研究。这些研究之中最具有代表性的方法为专利文献1~3中所示的使用环硫化化合物的方法。

[0003] 这些环硫化化合物通过制造环硫部分的硫原子为氧原子的含硫环氧化合物后进行硫化而得到。对于含硫环氧化合物的制造方法,提出了专利文献4、5中所示的制造方法,该方法提高了产率、硫化得到的环硫化化合物固化而得的树脂的透明性得以改善。此外,专利文献6中对于含硫环氧化合物的制造方法也有记载。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平9-71580号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平9-110979号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平9-255781号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2000-143651号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2003-48883号公报

[0011] 专利文献6:日本特开平11-322930号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,如前所述的含硫环氧化合物的制造方法中,含硫环氧化合物的提取时产生浮渣状的不溶物,有时产生配管闭塞等问题。

[0014] 因此,本发明以提供不产生浮渣状的不溶物的含硫环氧化合物的制造方法为课题。

[0015] 用于解决问题的方案

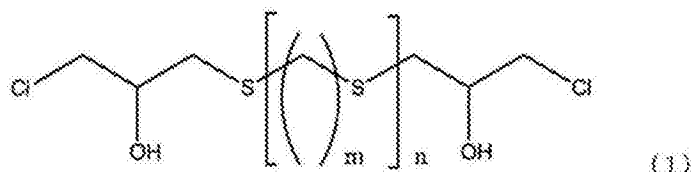
[0016] 本发明人等鉴于这样的状况,反复深入研究,结果发现将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂与碱性化合物的水溶液的混合溶剂中,使其反应,从而能够不产生浮渣状的不溶物地制造含硫环氧化合物。即,本申请发明如下所述。

[0017] 1. 一种含硫环氧化合物的制造方法,其特征在于,将含硫卤代醇化合物滴加到有

机溶剂与碱性化合物的水溶液的混合溶剂中使其反应。

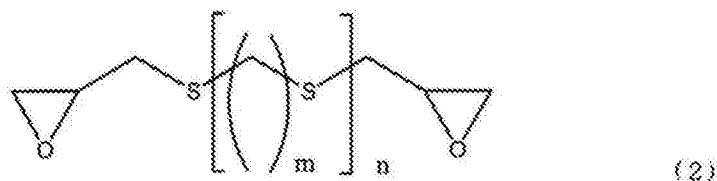
[0018] 2. 根据 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法, 其中, 所述含硫卤代醇化合物为由下述 (1) 式表示的化合物, 所述含硫环氧化合物为由下述 (2) 式表示的含硫环氧化合物。

[0019]



[0020] (其中, m 表示 0 ~ 4 的整数、 n 表示 0 ~ 2 的整数, m 为 0 时 n 不为 2,)

[0021]



[0022] (其中, m 表示 0 ~ 4 的整数、 n 表示 0 ~ 2 的整数, m 为 0 时 n 不为 2,)

[0023] 3. 根据 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法, 其中, 所述有机溶剂为选自甲苯以及苯的至少 1 种以上的化合物。

[0024] 4. 根据 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法, 其中, 所述碱性化合物为选自氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙的至少 1 种以上的化合物。

[0025] 5. 根据 1 所述的含硫环氧化合物的制造方法, 其中, 反应温度为 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明的制造方法, 可以制造含硫环氧化合物而不产生在现有技术的制造方法中产生的浮渣状的不溶物。根据本发明的制造方法, 不产生浮渣状的不溶物, 因此可以抑制配管闭塞等制造问题, 是非常有意义的。

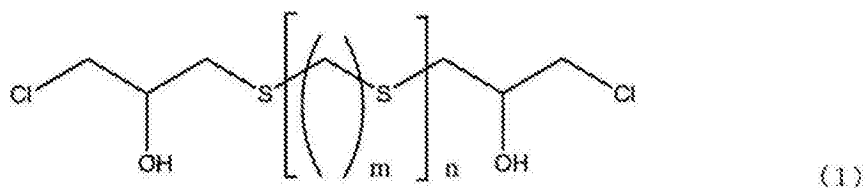
具体实施方式

[0028] 本申请发明的特征在于将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂与碱性化合物的水溶液的混合溶剂中使其反应。

[0029] 本发明中使用的含硫卤代醇化合物包括全部含硫卤代醇化合物, 作为具体例子, 分类列举出具有链状脂肪族骨架的化合物、具有脂肪族环状骨架的化合物、具有芳香族骨架的化合物。

[0030] 作为具有链状脂肪族骨架的化合物, 可以列举出由下述 (1) 式表示的化合物。

[0031]

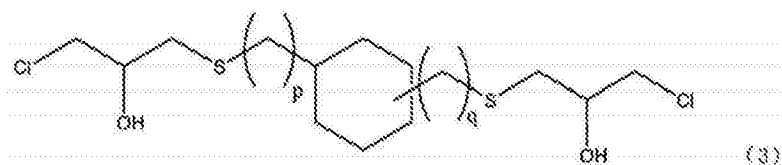


[0032] (其中, m 表示 0 ~ 4 的整数、 n 表示 0 ~ 2 的整数, m 为 0 时 n 不为 2。)

[0033] 作为具有脂肪族环状骨架的化合物, 可以列举出由下述 (3) 式或 (4) 式表示的化

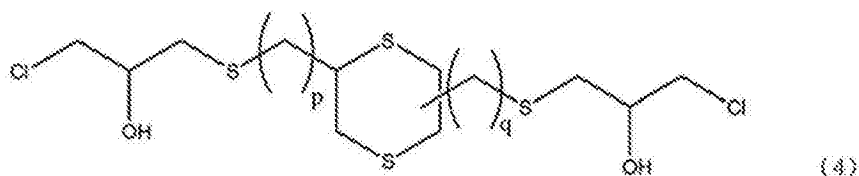
合物。

[0034]



[0035] (p、q 分别表示 0 ~ 4 的整数。)

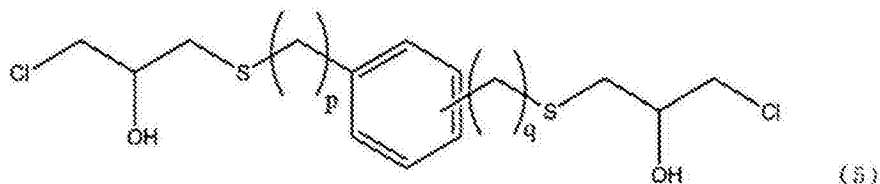
[0036]



[0037] (p、q 分别表示 0 ~ 4 的整数。)

[0038] 作为具有芳香族骨架的化合物,可以列举出由下述 (5) 式表示的化合物。

[0039]



[0040] (p、q 分别表示 0 ~ 4 的整数。)

[0041] 若列举出优选的具体例子,则作为具有链状脂肪族骨架的由上述 (1) 式表示的化合物, $n = 0$ 、 $n = 1$ 并且 $m = 0$ 或 2 、 $n = 2$ 并且 $m = 2$, 作为具有脂肪族环状骨架的由上述 (3)、(4) 式表示的化合物, $p = q = 0$ 或 1 , 作为具有芳香族环状骨架的由上述 (5) 式表示的化合物, $p = q = 0$ 或 1 。

[0042] 其中, 优选的化合物为具有链状脂肪族骨架的由 (1) 式表示的化合物, 具体而言, 为 $n = 0$ 的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚, $n = 1$ 并且 $m = 0$ 的双 (3-氯-2-羟基丙基) 二硫醚, 最优选的化合物为 $n = 0$ 的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0043] 以下, 记载含硫卤代醇化合物的合成。

[0044] 含硫卤代醇化合物通过表氯醇与硫化氢或多硫醇化合物反应而得到。多硫醇化合物包括所有可以得到含硫环氧化合物的化合物。例示出一部分时, 则有从硫化氢、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、双 (2-巯基乙基) 硫醚等得到由 (1) 式表示的化合物; 从 1, 3-环己烷二硫醇、1, 4-环己烷二硫醇、1, 3-双 (巯基甲基) 环己烷、1, 4-双 (巯基甲基) 环己烷等得到由 (3) 式表示的化合物; 从 2, 5-二巯基-1, 4-二噻烷、2, 6-二巯基-1, 4-二噻烷、2, 5-双 (巯基甲基)-1, 4-二噻烷、2, 6-双 (巯基甲基)-1, 4-二噻烷等得到由 (4) 式表示的化合物; 从 1, 3-苯二硫醇、1, 4-苯二硫醇、1, 3-双 (巯基甲基) 苯、1, 4-双 (巯基甲基) 苯等得到由 (5) 式表示的化合物。

[0045] 表氯醇与硫化氢或者多硫醇化合物反应时, 优选使用催化剂。催化剂可以列举出无机酸、有机酸、路易斯酸、硅酸、硼酸、季铵盐、无机碱、有机碱。优选为有机酸、季铵盐、无机碱, 更优选为季铵盐、无机碱。作为具体例子, 可以列举出四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、

四甲基乙酸铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基乙酸铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基乙酸铵、四己基氯化铵、四己基溴化铵、四己基乙酸铵、四辛基氯化铵、四辛基溴化铵、四辛基乙酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙。其中,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙。

[0046] 催化剂的添加量若可以使反应进行则没有特别限制,优选相对于 1 摩尔表氯醇使用 0.00001 ~ 0.5 摩尔、更优选使用 0.001 ~ 0.1 摩尔。不足 0.00001 摩尔时,反应不进行或过于缓慢而不优选,超过 0.5 摩尔时,反应过度进行,难以控制、不优选。

[0047] 表氯醇与硫化氢或者多硫醇化合物的比例若可以使反应进行则没有特别限制,优选表氯醇相对于多硫醇化合物的硫醇基(SH基)或硫化氢的H的摩尔比为0.3~4、更优选为0.4~3、进一步优选为0.5~2。不足0.3或者超过4时,未反应的原材料的剩余增多,经济上不优选。

[0048] 反应温度若可以使反应进行则没有特别限制,优选为-10℃~100℃、更优选为0℃~80℃、进一步优选为0℃~60℃、最优选为0℃~40℃。反应时间没有特别限制,通常为10分钟以上且20小时以下。不足-10℃时,反应不进行或过于缓慢不优选,超过100℃时,低聚化而成为高分子量,不优选。

[0049] 也可以不使用溶剂,使用的情况下,可以使用水、醇类、醚类、酮类、芳香族烃类、或卤代烃类。作为具体例子,可以列举出水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中,优选为水、甲醇、甲苯,最优选为水、甲醇。

[0050] 此外,(1)式中 $m=0$ 、 $n=1$ 的具有二硫醚键的化合物如下得到:使表氯醇与硫化氢反应得到具有氯基、醇性羟基以及硫醇基的化合物之后,使用卤素化合物和碱性化合物,使SH基发生分子间反应而二硫醚化从而得到。

[0051] 二硫醚化中使用的卤素化合物的具体例子为氯、溴、碘,优选为溴、碘。卤素化合物相对于1摩尔SH基使用0.1~5摩尔。优选为0.2~3摩尔、更优选为0.3~1摩尔。不足0.1或者超过5摩尔时,未反应的原材料的剩余增多,经济上不优选。

[0052] 碱性化合物的具体例子为碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙。优选为碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾。

[0053] 碱性化合物相对于1摩尔SH基使用0.1~10摩尔。优选为0.2~5摩尔、更优选为0.3~3摩尔。不足0.1或者超过10摩尔时,未反应的原材料的剩余增多,经济上不优选。

[0054] 也可以不使用溶剂,使用的情况下,使用水、醇类、醚类、酮类、芳香族烃类、卤代烃类。作为具体例子,可以列举出水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿、氯苯等。其中,优选为水、甲醇、甲苯,最优选为水、甲醇。

[0055] 反应温度若可以使反应进行则没有特别限制,优选为-10℃~80℃、更优选为0℃~50℃、进一步优选为0℃~40℃。反应时间没有特别限制通常为20小时以下。不足-10℃时,反应不进行或过于缓慢不优选,超过80℃时,低聚化而成为高分子量,不优选。

[0056] 将这样操作而得到的含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂与碱性化合物的水溶液

的混合溶剂中,使其反应,得到含硫环氧化合物。

[0057] 本发明中使用的有机溶剂没有特别限制,可以使用任意的有机溶剂,优选使用醇类、醚类、酮类、脂肪族烃类、芳香族烃类、卤代烃类。它们可以单独使用也可以混合使用。作为醇类的具体例子,可以列举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇,作为醚类的具体例子,可以列举出二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷,作为酮类的具体例子,可以列举出甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮,作为脂肪族烃类的具体例子,可以列举出己烷、庚烷、辛烷,作为芳香族烃类的具体例子,可以列举出苯、甲苯、二甲苯,作为卤代烃类的具体例子,可以列举出二氯乙烷、氯仿、氯苯。更优选为醇类、脂肪族烃类、芳香族烃类,其具体例子为甲醇、丙醇、异丙醇、己烷、庚烷、苯、甲苯。其中优选为醇类、芳香族烃类,其具体例子为甲醇、丙醇、异丙醇、苯、甲苯。进一步优选为芳香族烃类,其具体例子为苯、甲苯。最优选为甲苯。

[0058] 有机溶剂的量没有特别限制,通常相对于 100 质量份含硫卤代醇化合物为 5 ~ 1000 质量份、优选为 50 ~ 500 质量份、更优选为 100 ~ 300 质量份。

[0059] 本发明中使用的碱性化合物没有特别限制,可以使用任意的碱性化合物,优选为碱金属或者碱土金属盐。其优选的具体例子为碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙。其中,优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙,进一步优选氢氧化钠、氢氧化钾。

[0060] 碱性化合物相对于 1 当量含硫卤代醇化合物使用 0.5 ~ 10 当量。优选为 0.7 ~ 5 当量、更优选为 0.8 ~ 2 当量。不足 0.5 或者超过 10 时,未反应的原材料的剩余增多,经济上不优选。

[0061] 上述碱性化合物制成水溶液来使用。水的量若可以溶解碱性化合物则没有特别限制。

[0062] 本发明中,将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂与碱性化合物的水溶液的混合溶剂中使其反应。含硫卤代醇化合物的滴加方法没有特别限制,可以直接滴加,可以溶解到溶剂中之后滴加,也可以在合成含硫卤代醇化合物之后不分离而进行滴加。优选为在溶解到溶剂中之后滴加、或者在合成含硫卤代醇化合物后不分离而进行滴加的方法、进一步优选为在合成含硫卤代醇化合物之后不分离而进行滴加的方法。

[0063] 将含硫卤代醇化合物溶解到溶剂中之后进行滴加时,使用的溶剂没有限制,优选使用水、醇类、醚类、酮类、脂肪族烃类、芳香族烃类、或卤代烃类。它们可以单独使用也可以混合使用。作为醇类的具体例子,可以列举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇,作为醚类的具体例子,可以列举出二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷,作为酮类的具体例子,可以列举出甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲乙酮、丙酮,作为脂肪族烃类的具体例子,可以列举出己烷、庚烷、辛烷,作为芳香族烃类的具体例子,可以列举出苯、甲苯、二甲苯,作为卤代烃类的具体例子,可以列举出二氯乙烷、氯仿、氯苯。更优选为水、醇类,其具体例子为水、甲醇、丙醇、异丙醇。其中,优选为水、甲醇。溶剂的量没有特别限制,通常相对于 100 质量份含硫卤代醇化合物为 5 ~ 1000 质量份、优选为 50 ~ 500 质量份、更优选为 100 ~ 300 质量份。

[0064] 合成含硫卤代醇化合物之后不进行分离而进行滴加时,合成含硫卤代醇化合物时使用的原料、溶剂、催化剂等残留也没有关系。

[0065] 本发明中,将含硫卤代醇化合物滴加到有机溶剂与碱性化合物的水溶液的混合溶剂中使其反应的反应温度若可以使反应进行则没有特别限制,优选为 -10℃ ~ 80℃、更优

选为 0℃～50℃、进一步优选为 0℃～30℃。反应时间没有特别限制,通常为 20 小时以下。不足 -10℃时,反应不进行或过于缓慢而不优选,超过 80℃时,低聚化而成为高分子量,不优选。

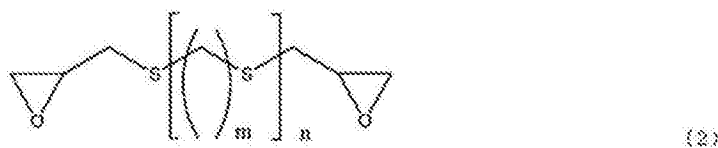
[0066] 反应终止后,可以直接分离有机层,也可以追加、投入有机溶剂来进行提取。根据本发明的制造方法,抑制此时浮渣状不溶物的产生,接着在水洗工序中也能够顺利地分离。产生浮渣时,界面分离变差,不仅难以进行生产,而且损失有机层从而导致产率降低。

[0067] 所得到的有机层通过水洗去除碱性化合物。然后,蒸馏去除有机溶剂从而得到含硫环氧化合物。

[0068] 作为这样操作而得到的含硫环氧化合物,可以列举出以下示出的化合物。

[0069] 作为具有链状脂肪族骨架的化合物,可以列举出由下述 (2) 式表示的化合物。

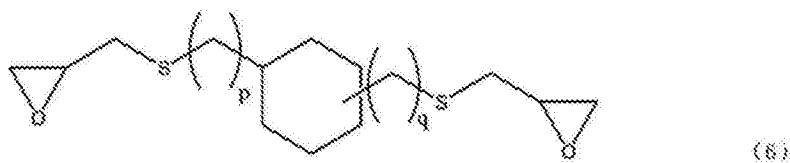
[0070]



[0071] (其中, m 表示 0～4 的整数、n 表示 0～2 的整数, m 为 0 时 n 不为 2,)

[0072] 作为具有脂肪族环状骨架的化合物,可以列举出由下述 (6) 式或 (7) 式表示的化合物。

[0073]



[0074] (p、q 分别表示 0～4 的整数。)

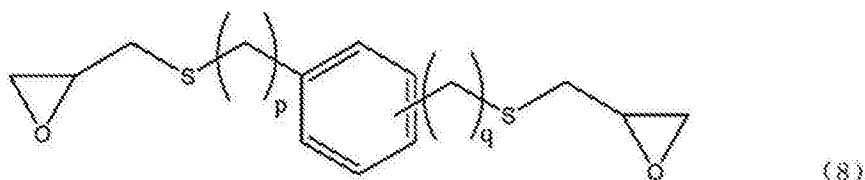
[0075]



[0076] (p、q 分别表示 0～4 的整数。)

[0077] 作为具有芳香族骨架的化合物,可以列举出由下述 (8) 式表示的化合物。

[0078]



[0079] (p、q 分别表示 0～4 的整数。)

[0080] 若列举出优选的具体例子,则作为具有链状脂肪族骨架的由上述 (2) 式表示的化合物,有 n = 0、n = 1 并且 m = 0 或 2、n = 2 并且 m = 2,作为具有脂肪族环状骨架的由上述 (6)、(7) 式表示的化合物, p = q = 0 或 1,作为具有芳香族环状骨架的由上述 (8) 式表

示的化合物, $p = q = 0$ 或 1。

[0081] 其中, 优选化合物为具有链状脂肪族骨架的由 (2) 式表示的化合物, 具体而言, 为 $n = 0$ 的双 (β -环氧丙基) 硫醚、 $n = 1$ 并且 $m = 0$ 的双 (β -环氧丙基) 二硫醚, 最优选的化合物为 $n = 0$ 的双 (β -环氧丙基) 硫醚。

[0082] 实施例

[0083] 以下, 根据实施例具体地说明本发明, 本发明并不受它们的限定。

[0084] (实施例 1)

[0085] 投入 185g (2.0mol) 表氯醇、10ml 甲苯、0.97g 四正丁基溴化铵, 边搅拌边将 35g (1.0mol) 硫化氢保持液温 20 ~ 25℃地吹入。然后, 用甲苯提取、蒸馏去除溶剂、得到 210g (0.96mol、产率 96%) 双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚 (由上述 (1) 式表示的化合物)。

[0086] 接着, 在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32% 氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中, 边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边滴加上述的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层, 用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后, 也不产生浮渣状的不溶物。然后, 蒸馏去除溶剂得到 138g (总产率 95%) 双 (β -环氧丙基) 硫醚 (由上述 (2) 式表示的化合物)。

[0087] (实施例 2)

[0088] 投入 185g (2.0mol) 表氯醇、30g 水、5g 甲醇、1.5g 32% 氢氧化钠水溶液, 边搅拌边将 35g (1.0mol) 硫化氢保持液温 5 ~ 15℃地吹入, 得到 210g (0.96mol、产率 96%) 双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0089] 接着, 在投入有由 410g 甲苯以及 260g 32% 氢氧化钠水溶液组成的混合溶剂的反应槽中, 边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边滴加上述的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层, 用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后, 也不产生浮渣状的不溶物。然后, 蒸馏去除溶剂, 得到 138g (总产率 95%) 双 (β -环氧丙基) 硫醚。

[0090] (实施例 3)

[0091] 投入 185g (2.0mol) 表氯醇、10ml 甲苯、0.97g 四正丁基溴化铵, 边搅拌边将 35g (1.0mol) 硫化氢保持液温 20 ~ 25℃地吹入, 得到双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0092] 接着, 在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32% 氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中, 边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边将上述的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚不分离地滴加到反应槽中。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层, 用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后, 也不产生浮渣状的不溶物。然后, 蒸馏去除溶剂, 得到 138g (总产率 95%) 双 (β -环氧丙基) 硫醚。

[0093] (实施例 4)

[0094] 投入 185g (2.0mol) 表氯醇、30g 水、5g 甲醇、1.5g 32% 氢氧化钠水溶液, 边搅拌边将硫化氢 35g (1.0mol) 保持液温 5 ~ 15℃地吹入。得到双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0095] 接着, 在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32% 氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中, 边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边将上述的双 (3-氯-2-羟基丙基) 硫醚不分离地滴加到反应槽中。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层, 用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后, 也不产生浮渣状的不溶物。然后, 蒸馏去除溶剂, 得到 138g (总产率

95%) 双(β -环氧丙基) 硫醚。

[0096] (比较例 1)

[0097] 以实施例 1 的方法得到 210g (0.96mol、产率 96%) 双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0098] 接着,在投入有 260g 32% 氢氧化钠水溶液的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边滴加上述的双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。由于滴加到不存在有机溶剂的液体中,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0099] (比较例 2)

[0100] 以实施例 1 的方法得到 210g (0.96mol、产率 96%) 双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚。

[0101] 在投入有上述的双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚与 410g 甲苯的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边滴加 260g 32% 氢氧化钠水溶液。由于滴加氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0102] (比较例 3)

[0103] 由实施例 4 的方法得到双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚之后,不进行分离直接边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边滴加 260g 32% 氢氧化钠水溶液。滴加氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0104] (比较例 4)

[0105] 由实施例 4 的方法得到双(3-氯-2-羟基丙基) 硫醚之后,不进行分离直接追加 410g 甲苯,边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边滴加 260g 32% 氢氧化钠水溶液。由于滴加氢氧化钠水溶液后进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0106] (实施例 5)

[0107] 投入 190g (2.1mol) 表氯醇、500ml 甲醇、1.0g 氢氧化钙,边搅拌边将 75g (2.2mol) 硫化氢保持液温 0~5℃ 地吹入,得到氯代巯基丙醇。接着,投入 1000ml 水、168g 碳酸氢钠,将液温保持在 5~10℃ 并投入 254g 碘。在 10℃ 下反应 12 小时之后,进行过滤、干燥,得到双(3-氯-2-羟基丙基) 二硫醚。

[0108] 接着,在投入有包含 500g 甲苯以及 240g 47% 氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边滴加上述的双(3-氯-2-羟基丙基) 二硫醚与 250g 甲醇的混合液。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。追加 100g 甲苯进行提取、去除水层、用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后也不产生浮渣状的不溶物。然后,蒸馏去除溶剂,得到 171g 双(β -环氧丙基) 二硫醚。

[0109] (比较例 5)

[0110] 由实施例 5 的方法得到双(3-氯-2-羟基丙基) 二硫醚。

[0111] 接着,在投入有上述的双(3-氯-2-羟基丙基) 二硫醚与 250g 甲醇的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0~10℃ 边分别且同时地滴加 500g 甲苯、240g 47% 氢氧化钠水溶液。由于分别同时地滴加甲苯、氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0112] (实施例 6)

[0113] 投入 185g (2.0mol) 表氯醇、30g 水、30g 甲醇、1.5g 32% 氢氧化钠水溶液,边搅拌边将 1,3-双(巯基甲基) 环己烷 176g (1.0mol) 保持液温 5~15℃ 地滴加,得到 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基) 环己烷(由上述 (3) 式表示的化合物)。

[0114] 接着,在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32%氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边将上述的 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)环己烷不分离地滴加到反应槽中。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层,用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后,也不产生浮渣状的不溶物。然后,蒸馏去除溶剂,得到 277g(总产率 96%)1,3-双(β-环氧丙基硫代甲基)环己烷(由上述(6)式表示的化合物)。

[0115] (实施例 7)

[0116] 投入 185g(2.0mol)表氯醇、30g 水、30g 甲醇、1.5g32%氢氧化钠水溶液,边搅拌边将 1,3-双(巯基甲基)苯 170g(1.0mol)保持液温 5 ~ 15℃地滴加,得到 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)苯(由上述(5)式表示的化合物)。

[0117] 接着,在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32%氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边将上述的 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)苯不分离地滴加到反应槽中。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层,用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后,也不产生浮渣状的不溶物。然后,蒸馏去除溶剂,得到 274g(总产率 97%)1,3-双(β-环氧丙基硫代甲基)苯(由上述(8)式表示的化合物)。

[0118] (实施例 8)

[0119] 投入 185g(2.0mol)表氯醇、30g 水、30g 甲醇、1.5g 32%氢氧化钠水溶液,边搅拌边将 2,5-双(巯基甲基)-1,4-二噻烷 212g(1.0mol)保持液温 5 ~ 15℃地吹入,得到 2,5-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)-1,4-二噻烷(由上述(4)式表示的化合物)。

[0120] 接着,在投入有包含 410g 甲苯以及 260g 32%氢氧化钠水溶液的混合溶剂的反应槽中,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边将上述的 2,5-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)-1,4-二噻烷不分离地滴加到反应槽中。在终止后的时间点不产生浮渣状的不溶物。去除水层,用 180g 水对有机层进行 3 次清洗后,也不产生浮渣状的不溶物。然后,蒸馏去除溶剂,得到 305g(总产率 94%)2,5-双(β-环氧丙基硫代甲基)-1,4-二噻烷(由上述(7)式表示的化合物)。

[0121] (比较例 6)

[0122] 由实施例 6 的方法,得到 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)环己烷,然后不分离直接追加 410g 甲苯,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边滴加 260g 32%氢氧化钠水溶液。滴加氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0123] (比较例 7)

[0124] 由实施例 7 的方法,得到 1,3-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)苯,之后不分离直接追加 410g 甲苯,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边滴加 260g 32%氢氧化钠水溶液。滴加氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。

[0125] (比较例 8)

[0126] 由实施例 8 的方法得到 2,5-双(1-氯-2-羟基-4-硫代庚基)-1,4-二噻烷,之不分离直接追加 410g 甲苯,边将反应槽液温保持在 0 ~ 10℃边滴加 260g 32%氢氧化钠水溶液。滴加氢氧化钠水溶液进行合成,因此在终止后的时间点产生浮渣状的不溶物、难以分离。