

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07C 321/14

(45) 공고일자 1992년07월24일  
(11) 공고번호 92-005917

|             |   |           |               |
|-------------|---|-----------|---------------|
| (21) 출원번호   | 특1989-0012534   | (65) 공개번호 | 특1990-0009576 |
| (22) 출원일자   | 1989년08월31일   | (43) 공개일자 | 1990년07월04일   |
| (30) 우선권 주장 | 63-321928 1988년12월22일   | 일본(JP)    |               |
| (71) 출원인    | 미쯔이도오아쓰가가구 가부시기가이샤 사와무라 하루오<br>일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쥬오메 2반 5고   |           |               |
| (72) 발명자    | 가네무라 요시노브<br>일본국 가나가와켄 요코하마시 사카에구 이이지마쥬오 2882<br>사사가와 가쯔요시<br>일본국 가나가와켄 요코하마시 고오호구구신요시다쥬오 1510-1-411<br>이마이 마사오<br>일본국 가나가와켄 요코하마시 세야구 하지도 1-11-10<br>스즈끼 도시유키<br>일본국 가나가와켄 가마구라시 하세 4-1-28 |           |               |
| (74) 대리인    | 신중훈   |           |               |

심사관 : 김영우 (책자공보 제2864호)

(54) 메르캅토화합물 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

메르캅토화합물 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

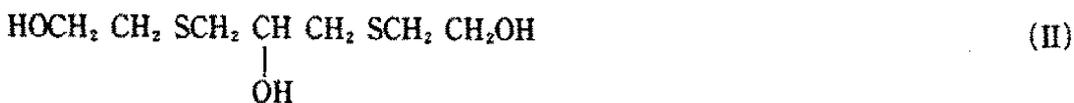
본 발명은 신규의 메르캅토화합물과 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 메르캅토화합물은, 예를 들면 가교제, 에폭시수지경화제, 가황제, 중합조정제, 합성수지원료, 산화방지제, 금속사슬체생성제, 생화학적약물, 윤활유첨가제로서 광범위한 용도를 가진 화합물이다.

즉, 본 발명은, 식 ( I )



로 표시되는 메르캅토화합물에 관한 것이다. 다시말하면, 본 발명은, 무색투명하고 고굴절율, 저분산성이고, 경량이며, 내후성에 뛰어나고, 내충격성, 내열성에 뛰어난 함황우레탄계수지 및 렌즈를 제조할 수 있는 원료인 메르캅토화합물 및 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 메르캅토화합물(식(I))은, 예를들면 1-3-디클로르-2-프로판올등의 글리세린유도체나 에피클로르히드린등의 에피할로히드린과, 2-메르캅토에탄올을 알칼리존재하, 냉각 또는 가열하면서 반응시켜, 식 ( II )

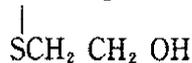


로 표시되는 트리올을 얻고, 그것에 무기산속에서, 티오요소를 반응시킨 후, 알칼리가수분해하는 방법으로 SH화한다. 그때, 1,2위에서 전위(轉位)가 생기고, 식(I)의 메르캅토화합물이 된다.

또, 다른 방법으로서 2,3-디브롬-1-프로판올등의 글리세린유도체와, 2-메르캅토에탄올로부터, 마찬가지로의 방법으로 식(III)



(III)



로 표시되는 트리올을 얻고, 그것을 무기산속에서 티오요소와 반응시킨후, 알칼리 가수분해하는 방법으로 SH화해도 합성된다.

예를들면 2-메르캅토에탄올과 염기를 물 혹은 메탄올, 에탄올등의 저급알코올 용매속에 첨가한 후, 에피클로르히드린을 적하한다. 이때, 반응온도 0℃~120℃에서 행하는 것이 바람직하다. 2-메르캅토에탄올의 사용량은 에피클로르히드린에 대해서 2당량이상 필요하고, 2~3당량이 바람직하다. 염기로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨등의 금속수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨등의 금속탄산염, 트리에틸아민, 트리부틸아민등의 제3급아민을 들 수 있으나, 반응성과 경제성면에서 수산화나트륨이 가장 바람직하고, 사용량은 에피클로르히드린에 대해서 1당량 이상이지만, 2-메르캅토에탄올의 사용몰수 이하일 것이 바람직하다.

또, 이 반응은 제품의 착색을 제어하기 위해서 다시 2단계로 구분해서 실시하는 것이 바람직하다. 즉, 에피클로르히드린에 대해서 1~3당량의 2-메르캅토에탄올과 바람직한 촉매량으로 0.001~0.1당량의 상기 염기의 물 혹은 메탄올, 에탄올등의 저급알코올 용액속에 에피클로르히드린을 적하하고, 식(IV)



(IV)



로 표시되는 디올을 만들고, 계속해서 2-메르캅토에탄올이 에피클로르히드린에 대해서 2~3당량이 되도록 부족분이 있으면 그것을 첨가하고, 또, 에피클로르히드린에 대해서 1~2당량이 되도록 염기의 부족분을 첨가하므로써, 식(III)으로 표시되는 트리올을 얻을 수 있다. 식(IV)으로 표시되는 디올의 합성에 있어서 수산화나트륨등의 강염기를 사용하는 경우의 반응온도는 0~50℃로 하는 것이 적당하다. 반응온도를 50℃이상으로 하면, 촉매로 첨가한 염기가 디올에서 트리올의 생성반응에 소비되어 디올체(體)의 수율이 저하한다. 디올의 합성에 있어서 제3급아민을 사용하는 경우에는 50~120℃에서도 이러한 문제는 없다.

다음에, 식(III)으로 표시되는 트리올에 3당량이상, 바람직하게는 3~6당량의 티오요소를 3당량이상, 바람직하게는 3~12당량의 무기산 수용액속에 실온에서 환류온도의 범위로 반응시킨다. 무기산으로서는 염산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 황산, 인산등을 사용할 수 있으나, 충분한 반응속도를 얻게되고, 또한 제품의 착색을 제어하는데 있어서 염산이 바람직하다. 계속해서 행하는 가수분해반응은, 상기의 반응액에 수산화나트륨, 수산화칼륨등의 금속수산화물 혹은 암모니아, 트리에틸아민등의 아민류를 3당량이상, 바람직하게는 3~12당량 첨가하여 알칼리성으로 만들고, 실온에서 환류온도의 범위로 행한다. 염기를 첨가하는 시점에 있어서의 온도는 0~50℃로 하는 것이 바람직하고, 50℃이상으로 하면 제품의 착색이 발생하기 쉽다.

이렇게해서 생성되는 식(I)으로 표시되는 메르캅토화합물은 툴루엔등의 유기용매에 의한 추출후, 산세정, 수세, 농축, 여과등 일반적수법에 의해 정제할 수가 있고, 필요에 따라 증류정제도 가능하다. 또한, 본 발명은 대기하에서도 실시할 수 있으나, 전체를 질소하에서 행하는 것이 바람직하다. 이하면 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다.

## [실시예 1]

2-메르캅토에탄올 53.2g(0.681몰), 수산화나트륨 27.2g(0.680몰)을 에탄올 200ml에 용해해서 균일용액을 만든후, 내부온도를 15℃로 유지하면서 에피클로르히드린 30.0g(0.324몰)을 적하하였다. 적하종료후, 반응액을 50℃로 가열해서 1시간 교반한 후, 실온으로 냉각하고, 36%염산수용액 40.5g(0.399몰)을 첨가하였다. 석출하는 식염을 여과해서 제거하고, 여액을 감압농축해서 무색점조액체인 조제(粗製)중간체를 얻고, NMR데이타에서 1,3-비스(2-히드록시에틸티오)-2-프로판올(II)을 70.6g로 동일측정하였다.

다음에(II)를 36%염산수용액 203g(2.00몰)에 용해하고, 티오요소 92.6g

(1.22몰)을 첨가하여 110℃에서 6시간 가열교반하였다. 그후, 실온까지 냉각하고, 50%수산화나트륨수용액 195g(2.44몰)을 20~40℃로 유지첨가하고, 계속 110℃에서 30분간 가열교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 툴루엔 100ml에서 추출하고, 유기층을 5%염산수용액 100ml, 물 100ml에서 2회 순차적으로 세정후, 망초로 건조하였다. 유기층을 감압농축하고, APHA15의 점조액체인 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(I)을 75.6g(0.290몰) 얻었다. 원소분석 및 NMR분석결과를 표시한다.

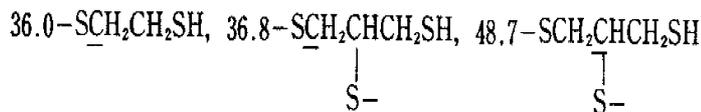
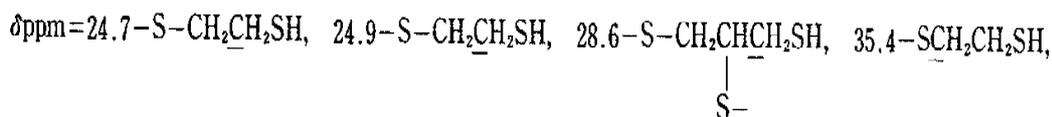
원소분석(C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>,S<sub>5</sub>로서)

분석치 (%): C ; 32.12, H ; 6.19, S ; 61.69

계산치 (%): C ; 32.27, H ; 6.19, S ; 61.53

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm=1.74 1.91(3H, m, SH), 2.70 3.00(13H, m, CH).

<sup>13</sup>C NMR (in CDCl<sub>3</sub>)

## [실시예 2]

45% 수산화나트륨수용액 50.4g(0.567몰)에 2-메르캅토에탄올 88.7g(1.14몰)을 적하하고 균일용액으로 한후, 에피클로르히드린 50.5g(0.546몰)을 1.5시간동안 적하하고, 계속 112℃에서 가열교반을 0.5시간 행하였다. 실온까지 냉각후, 36% 염산 270g(2.66몰)와 티오요소 154g(2.02몰)을 첨가해서 112℃에서 1.5시간 교반하였다. 다음에 20~25℃를 유지하면서 45% 수산화나트륨용액 288g(3.24몰)을 0.5시간동안 적하하고, 110℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 실온까지 냉각하고, 물 200ml와 톨루엔 250ml를 첨가 추출해서, 유기층을 분취하였다. 이것을 36% 염산 50ml에서 세정후, 물 200ml에서 3회 세정하고, 감압농축후, 감압증류(비점 185~205℃/0.4Torr)해서 APHA10의 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(1) 105.8g(0.406몰)을 얻었다. 원소분석 및 NMR분석의 결과는 실시예1의 경우와 마찬가지로이었다.

## [실시예 3]

2-메르캅토에탄올 84.4g(1.08몰)에 48.7% 수산화나트륨 수용액 0.8g(0.001몰)을 첨가하여 균일하게 한후, 냉각하여 40℃이하로 유지하고, 에피클로르히드린 50.0g(0.540몰)을 0.5시간동안 적하하고, 다시 0.5시간 교반을 계속하였다. 다음에 냉각하 40~70℃로 유지하고, 48.7% 수산화나트륨 수용액 44.4g(0.541몰)을 0.5시간동안 적하하고, 다시 0.5시간 방냉하면서 교반한 후, 실온까지 냉각해서 36% 염산 313g(3.09몰)와 티오요소 123.4g(1.62몰)을 첨가하여 112℃에서 1.5시간 가열교반하였다.

재차 실온까지 냉각하고, 25~35℃로 유지하면서 48.7% 수산화나트륨수용액 254g(3.09몰)을 첨가 110℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 실온까지 냉각하고, 물 150g, 톨루엔 180g을 첨가 추출해서, 톨루엔층을 분취하였다. 이것을 18% 염산 150g에서 세정후, 물 30g로 3회 세정하였다.

톨루엔을 감압유거한 후, 120℃/2Torr에서 2시간 저비분(低沸分)을 유거하고, 1미크론 필터로 여과하므로써, APHA10의 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(1) 129g(0.495몰)을 얻었다. 원소분석 및 NMR분석의 결과는 실시예1의 경우와 마찬가지로이었다.

## [실시예 4]

2-메르캅토에탄올 84.4g(1.08몰)에 트리부틸아민 1.0g(0.005몰)을 첨가한 후, 에피클로르히드린 50.0g(0.54몰)을 0.5시간동안 적하하고, 다시 0.5시간 교반하였다. 다음에 냉각하 40~70℃로 유지하고 48.7%수산화나트륨수용액 44.4g(0.541몰)을 0.5시간동안 적하하고, 다시 0.5시간 교반한 후, 실온까지 냉각하고, 반응액에 36% 염산 313.1g(3.09몰)와 티오요소 123.4g(1.62몰)을 첨가 112℃에서 1.5시간 가열 교반하였다.

재차 실온까지 냉각하고, 25~35℃로 유지하면서 48 : 7% 수산화나트륨수용액 254g(3.09몰)을 첨가, 110℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 실온까지 냉각하고, 물 150g, 톨루엔 180g을 첨가 추출하고, 톨루엔층을 분취하였다. 이것을 18% 염산 150g로 세정후, 물 30g로 3회 세정하였다. 톨루엔을 감압 유거한 후, 120℃/2Torr에서 2시간 저비분을유거하고, 1미크론 필터로 여과하므로써, APHA10의 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(1) 125g(0.480몰)을 얻었다. 원소분석 및 NMR분석의 결과는 실시예1의 경우와 마찬가지로이었다.

## [실시예 5]

2-메르캅토에탄올 84.4g(1.08몰) 에피클로르 히드린 50.0g(0.540몰)의 혼합물에 실온에서 60℃로 유지하면서 48.7% 수산화나트륨수용액 44.4g(0.541몰)을 1시간동안 적하하고, 다시 0.5시간 80℃에서 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 36%염산 313g(3.09몰)와 티오요소 123.4g(1.62몰)을 첨가, 112℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 재차 실온까지 냉각하고, 25~35℃로 유지하면서 48.7% 수산화나트륨수용액 254g(3.09몰)을 첨가, 110℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 실온까지 냉각하고, 물 150g, 톨루엔 180g을 첨가 추출하고, 유기층을 18% 염산 150g, 물 30g로 3회 순차 세정하였다.

톨루엔을 감압유거후, 120℃/2Torr에서 2시간 저비분을 유거하고, 1미크론필터로 여과하므로써, APHA15의 1,2비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(1) 122g(0.468몰)을 얻었다. 원소분석 및 NMR분석결과는 실시예1의 경우와 마찬가지로이었다.

## [실시예 6]

실시예2에 있어서 36% 염산 270g(2.66몰)을 20% 황산 735g(1.50몰)로 바꾸고 마찬가지로 반응을 행하여, APHA10의 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판(1) 102g(0.392몰)을 얻었다. 원소분석 및 NMR분석의 결과는 실시예1의 경우와 마찬가지로이었다.

## [실시예 7]

실시예 2에 있어서 36% 염산 270g(2.66몰)을 30% 인산 327g(1.00몰)로 바꾸고 마찬가지로 반응을 행하여, APHA10의 1,2-비스[(2-메르캅토에틸) 티오]-3-메르캅토프로판(1) 100g(0.384몰)을 얻었다. 원



에피할로히드린과 2-메르캅토에탄올을, 염기의 존재하에 반응시켜서 식(11)으로 표시되는 트리올을 얻고, 그것에 무기산의 존재하, 티오요소를 반응시킨후, 염기를 첨가해서 알칼리성으로하고, 가수분해하는 것을 특징으로 하는 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 에피할로히드린이 에피클로르히드린인 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.

#### 청구항 6

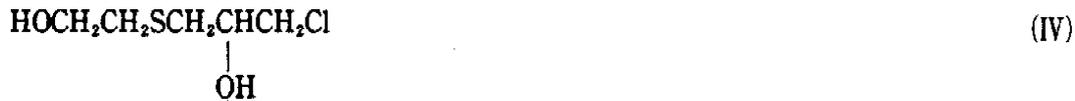
2,3-디할로겐오-1-프로판올과 2-메르캅토에탄올을, 염기의 존재하에 반응시켜서 식(11) 및 (11)으로 표시되는 트리올을 얻고, 그것에 무기산의 존재하, 티오요소를 반응시킨후, 염기를 첨가해서 알칼리성으로해서 가수분해하는 것을 특징으로하는 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 2,3-디할로겐오-1-프로판올이 2,3-디브롬-1-프로판올인 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 에피클로르히드린 1당량과 1-3당량의 2-메르캅토에탄올을 0.001~0.1당량의 염기 존재하에 반응시켜, 식(IV)



로 표시되는 디올을 만들고, 이어서 이 디올에 에피클로르히드린에 대한 2-메르캅토에탄올 및 염기의 사용량함계가 각각 2~3당량, 1~2당량이 되도록 2-메르캅토에탄올과 염기를 추가해서 알칼리성으로 해서 반응시키고, 식(11)로 표시되는 트리올로 만드는 것을 특징으로 하는 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 식(IV)으로 표시되는 디올생성시의 반응온도가 0~50℃인 것을 특징으로 하는 식(1)의 메르캅토화합물의 제조방법.