

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5668296号
(P5668296)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月26日 (2014. 12. 26)

(51) Int. Cl. F 1
C 0 7 D 331/02 (2006. 01) C O 7 D 331/02
C 0 8 G 75/08 (2006. 01) C O 8 G 75/08

請求項の数 5 (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-40407 (P2010-40407) | (73) 特許権者 | 000004466 |
| (22) 出願日 | 平成22年2月25日 (2010. 2. 25) | | 三菱瓦斯化学株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2011-173845 (P2011-173845A) | | 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 |
| (43) 公開日 | 平成23年9月8日 (2011. 9. 8) | (74) 代理人 | 100092783 |
| 審査請求日 | 平成25年1月15日 (2013. 1. 15) | | 弁理士 小林 浩 |
| | | (74) 代理人 | 100095360 |
| | | | 弁理士 片山 英二 |
| | | (74) 代理人 | 100110663 |
| | | | 弁理士 杉山 共永 |
| | | (74) 代理人 | 100156476 |
| | | | 弁理士 潮 太朗 |
| | | (74) 代理人 | 100104282 |
| | | | 弁理士 鈴木 康仁 |

最終頁に続く

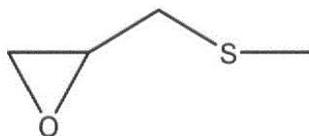
(54) 【発明の名称】 エピスルフィド化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

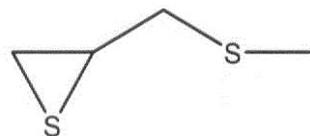
【請求項 1】

下記(1)式で表される構造を有するエポキシ化合物とチオ尿素とをアンモニウム塩の存在下で10~50の反応温度下で反応させて、下記(2)式で表される構造を有するエピスルフィド化合物を製造することを特徴とする、エピスルフィド化合物の製造方法。

【化 1】



(1)

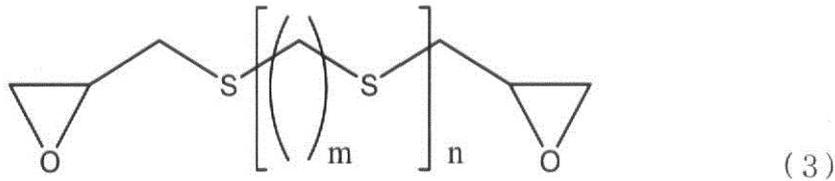


(2)

【請求項 2】

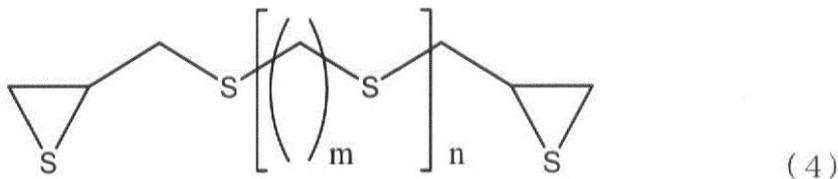
前記(1)式の化合物が下記(3)式で表され、前記(2)式の化合物が下記(4)式で表される、請求項1に記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【化 2】



(ただし、mは0～4の整数、nは0または1の整数を表す。)

【化 3】



(ただし、mは0～4の整数、nは0または1の整数を表す。)

【請求項 3】

前記アンモニウム塩が、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び塩化アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【請求項 4】

酸を加えることなしに、前記エポキシ化合物と前記チオ尿素とを反応させる、請求項1から3のいずれかに記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記エポキシ化合物が溶解可能な非極性溶媒と、前記チオ尿素が溶解可能な極性溶媒の混合溶媒を使用して、前記エポキシ化合物と前記チオ尿素とを反応させる、請求項1から4のいずれかに記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エピスルフィド化合物の製造方法に関し、特に、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でもプラスチックレンズに好適なエピスルフィド化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、中でも眼鏡レンズに特に要求される性能は、物理的性質としては、低比重、高透明性及び低黄色度、高耐熱性、高強度等であり、光学性能としては高屈折率と高アッペ数である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減するが、屈折率が上昇するほどアッペ数は低くなるため、両者を同時に向上させる検討が実施されている。これらの検討の中で最も代表的な方法は、特許文献1～3に示されるエピスルフィド化合物を使用する方法である。

しかしながら、ここで見出されたエピスルフィド化合物は、反応条件によってはオリグマーやポリマーが生成し易く、その結果、反応収率の低下が発生した。そのため、エピスルフィド化合物を製造するための反応条件の最適化が望まれていた。

エピスルフィド化の反応条件に関しては、特許文献4に示されるように極性有機溶媒と非極性有機溶媒の混合溶媒中、酸および/または酸無水物の存在下で反応を進行させる手法が提案されている。

【0003】

10

20

30

40

50

特許文献5に示されるように、反応溶媒として極性溶媒のみを使用する方法、特許文献6に示されるように、酸の存在下イソチウロニウム塩を中間体として経る方法も提案されているが、いずれも収率が低く、実用に耐えられるものではない。さらに相当量の酸と加水分解のための塩基を添加しなければならないことから、多くの工程が必要とされ、コスト面でも不利である。

エポキシ化合物を相当するイソチウロニウム塩としたのち、アンモニア、またはアンモニウム塩で加水分解する方法も、特許文献7に提案されている。しかしながらこの方法もイソチウロニウム塩を生成するために相当量の酸を必要とし、またこれを加水分解するために相当量のアンモニア、またはアンモニウム塩が必要であることから、製造工程が複雑化し、コスト面で不利である。しかも収率については記載がなく、実用可能かどうか不明確である。

10

このように、エピスルフィド化合物の製造方法においては酸を添加する方法が提案されている。しかしながら、これら文献で用いられている酸は臭気を伴うものが多いため臭気対策が必要であること、また腐食対策が必要なこと、場合によっては中和のため相当量の塩基を必要とすることから、改善が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-71580号公報

【特許文献2】特開平9-110979号公報

20

【特許文献3】特開平9-255781号公報

【特許文献4】特開2000-186087号公報

【特許文献5】特開2001-163872号公報

【特許文献6】特開2001-163874号公報

【特許文献7】特開2001-163871号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、臭気、腐食対策や中和工程を必要とせずに、エポキシ化合物からエピスルフィド化合物を効率よく得ることである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

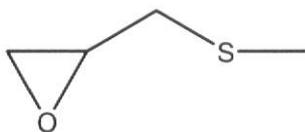
本発明者らは、このような状況に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、エポキシ化合物とチオ尿素とを反応させてエピスルフィド化合物を得る際に、アンモニウム塩の存在下で反応させることを特徴とするエピスルフィド化合物の製造方法により本課題を解決し、本発明に至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

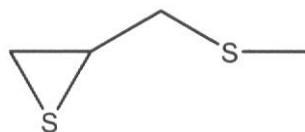
< 1 > 下記(1)式で表される構造を有するエポキシ化合物とチオ尿素とをアンモニウム塩の存在下で反応させて、下記(2)式で表される構造を有するエピスルフィド化合物を製造することを特徴とする、エピスルフィド化合物の製造方法である。

40

【化1】



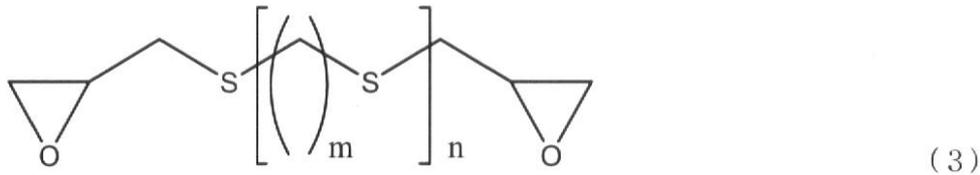
(1)



(2)

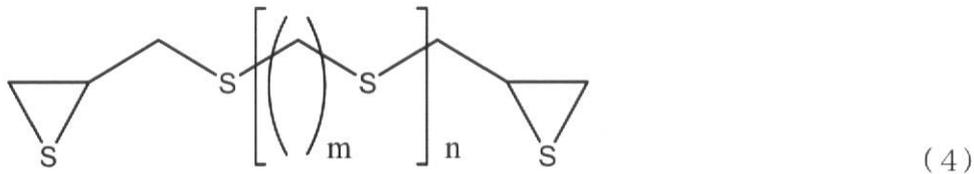
< 2 > 前記(1)式の化合物が下記(3)式で表され、前記(2)式の化合物が下記(4)式で表される、上記< 1 >に記載のエピスルフィド化合物の製造方法である。

【化 2】



(ただし、mは0～4の整数、nは0または1の整数を表す。)

【化 3】



10

(ただし、mは0～4の整数、nは0または1の整数を表す。)

< 3 > 前記アンモニウム塩が、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である、上記< 1 >または< 2 >に記載のエピスルフィド化合物の製造方法である。

< 4 > 酸を加えることなしに、前記エポキシ化合物と前記チオ尿素とを反応させる、上記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のエピスルフィド化合物の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法においては、従来技術において必要とされた臭気、腐食対策や中和工程で必要な酸を用いずに、エポキシ化合物からエピスルフィド化合物を効率よく得ることが可能となった。

【発明を実施するための形態】

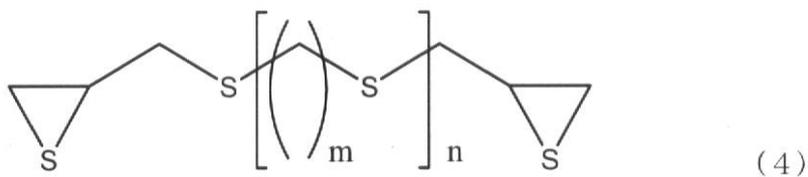
【0008】

本発明の製造方法によって得られるエピスルフィド化合物は、上記(2)式の構造を有するすべての化合物を包括するが、具体例として鎖状脂肪族骨格、脂肪族環状骨格、芳香族骨格を有する化合物に分けて列挙する。

30

鎖状脂肪族骨格を有する化合物としては、下記(4)式で表される化合物が挙げられる。

【化 4】



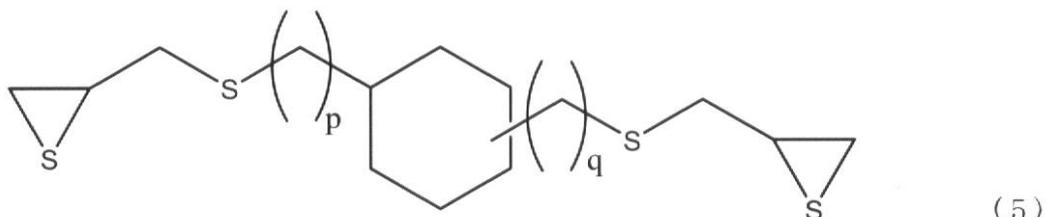
40

(ただし、mは0～4の整数、nは0または1の整数を表す。)

【0009】

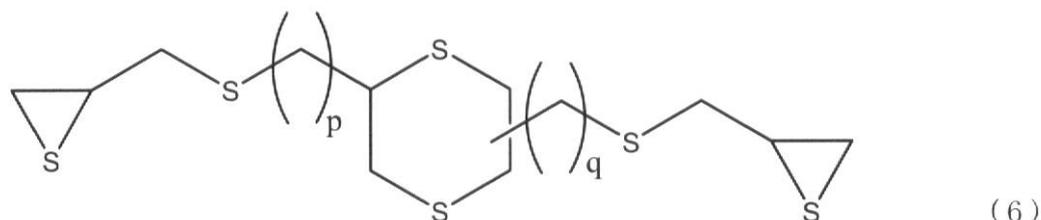
脂肪族環状骨格を有する化合物としては、下記(5)式または(6)式で表される化合物が挙げられる。

【化5】



(p、q はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表す。)

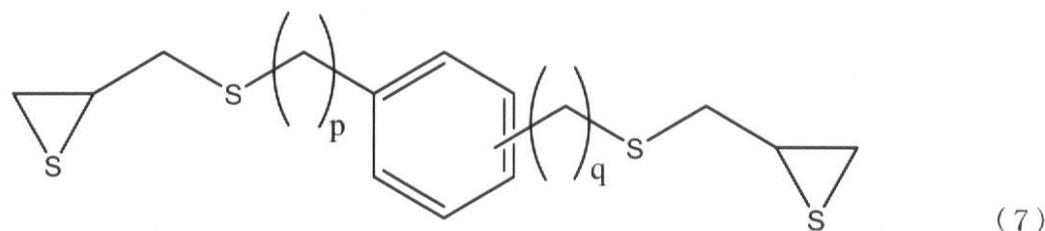
【化6】



(p、q はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表す。)

芳香族骨格を有する化合物としては、下記 (7) 式で表される化合物が挙げられる。

【化7】



(p、q はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0010】

中でも好ましい化合物は、鎖状脂肪族骨格を有する上記 (4) 式で表される化合物であり、具体的にはビス(- エピチオプロピル)スルフィド、ビス(- エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(- エピチオプロピル)トリスルフィド、ビス(- エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2 - ビス(- エピチオプロピルチオ)エタン、1, 3 - ビス(- エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 4 - ビス(- エピチオプロピルチオ)ブタン、ビス(- エピチオプロピルチオエチル)スルフィドである。特に好ましい化合物は、ビス(- エピチオプロピル)スルフィド ((4) 式で $n = 0$)、ビス(- エピチオプロピル)ジスルフィド ((4) 式で $m = 0$ 、 $n = 1$) であり、最も好ましい化合物は、ビス(- エピチオプロピル)スルフィド ((4) 式で $n = 0$) である。

また、脂肪族環状骨格を有するエピスルフィド化合物としては、1, 3 および 1, 4 - ビス(- エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン ((5) 式で $p = 0$ 、 $q = 0$)、1, 3 および 1, 4 - ビス(- エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン ((5) 式で $p = 1$ 、 $q = 1$)、ビス[4 - (- エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2 - ビス[4 - (- エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4 - (- エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5 - ビス(- エピチオプロピルチオ) - 1, 4 - ジチアン ((6) 式で $p = 0$ 、 $q = 0$)、2, 5 - ビス(- エピチオプロピルチオメチル) - 1, 4 - ジチアン ((6) 式で $p = 1$ 、 $q = 1$)、2, 5 - ビス(- エピチオプロピルチオエチルチオメチル) - 1, 4 - ジチアン等を挙げることができる。

また、芳香族骨格を有するエピスルフィド化合物としては、1, 3 および 1, 4 - ビス(- エピチオプロピルチオ)ベンゼン ((7) 式で $p = 0$ 、 $q = 0$)、1, 3 および 1

10

20

30

40

50

、4-ビス(-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン((7)式で $p = 1$ 、 $q = 1$)、ビス[4-(-エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(-エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィン、4,4-ビス(-エピチオプロピルチオ)ビフェニル等を挙げることができる。

【0011】

本発明で原料となるエポキシ化合物は、上述のエピスルフィドの3員環の硫黄原子を酸素原子に置き換えた化合物である。

本発明で用いるチオ尿素の使用量は量論以上であれば構わないが、経済性を考慮すれば通常は1.0~5.0当量、好ましくは1.0~2.0当量、最も好ましくは1.1~1.8当量である。

10

【0012】

本発明で使用するアンモニウム塩はすべてのアンモニウム塩を包括するが、好ましくは塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、水酸化アンモニウムである。より好ましくは硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムであり、最も好ましくは硝酸アンモニウムである。

アンモニウム塩の使用量は、経済性を考慮すれば通常エポキシ総量に対して0.01~20重量%の範囲で用いられるが、好ましくは0.1~15重量%、最も好ましくは0.5~10重量%である。0.01重量%よりも少ない場合は抽出、洗浄の際に不溶物が析出する場合があります、20重量%より多い場合は除去のため水洗回数が増え、廃液量が増える可能性がある。

20

【0013】

本発明の反応においては溶媒を用いても未使用でも構わないが、通常は溶媒を使用する。好ましくはエポキシ化合物が溶解可能な非極性溶媒とチオ尿素が溶解可能な極性溶媒の混合溶媒を使用する。極性溶媒と非極性溶媒の比は、通常体積比で極性溶媒/非極性溶媒=0.1~10.0で使用するが、好ましくは0.2~5.0である。体積比が0.1未満ではチオ尿素の溶解が不十分となり反応が十分に進行せず、10.0を超えると反応の進行が早くなりすぎ制御が困難となる。

30

使用する非極性溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。好ましくは芳香族炭化水素類であり、最も好ましくはトルエンである。

使用する極性溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられるが、好ましくはアルコール類であり、最も好ましくはメタノールである。

また、極性溶媒のみを使用しても良い。この場合においても、エポキシ化合物を微量ずつ、時間をかけて極性溶媒に加えることにより、エピスルフィド化の反応を進行させることができる。

40

【0014】

反応は、原料であるエポキシ化合物、本発明で使用するアンモニウム塩、および反応溶媒を混合し攪拌させて行う。各原料はいかなる順序で混合しても、一括して混合しても構わない。

反応温度は通常0~60で行われるが、10~50が好ましく、最も好ましくは10~40である。0より低い場合は反応速度が低下し、60より高い場合は得られるエピスルフィドが着色する場合がある。反応時間は、上記の条件下で反応が完結する時間であれば構わないが、通常は20時間以下、好ましくは15時間以下である。圧力については、減圧、常圧、加圧のいずれでも構わないが、常圧が好ましい。好ましくは窒素雰

50

雰囲気下での反応である。

【0015】

反応終了後、目的のエピスルフィド化合物は抽出、洗浄、溶媒留去によって得られる。抽出溶媒としては先述の非極性溶媒を用い、好ましくは芳香族炭化水素類であり、最も好ましくはトルエンである。洗浄は水洗もしくは酸水溶液で行い、好ましくは酸水溶液で洗浄後に水洗することである。溶媒留去は、通常減圧下で行う。

こうして得られるエピスルフィド化合物は、再結晶、再沈殿、カラム分離操作、吸着剤処理、イオン交換樹脂処理等の精製法により精製することが可能である。なお、これらの製造は大気下でも実施できるが、原料及び製品等の酸化および着色の防止に万全を期すため、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

10

【実施例】

【0016】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

実施例 1

チオ尿素 305 g、メタノール 1360 ml、トルエン 680 ml、硝酸アンモニウム 10 g、ビス(- エポキシプロピル)スルフィド((3) 式において $n = 0$) 146 g を混合し、窒素雰囲気下 20 で 9 時間反応させた。反応中にポリマーの析出は見られなかった。反応後、トルエン 1720 ml と 10% 硫酸水溶液 210 ml を投入して抽出したのち、水 130 ml で 4 回洗浄し、トルエンを留去して、ビス(- エピチオプロピル)スルフィド((4) 式において $n = 0$) を 137 g 得た。収率は 77% であった。結果を表 1 に示した。

20

【0018】

実施例 2 ~ 4

硝酸アンモニウムの代わりに表 1 に示したアンモニウム塩を等重量用いる以外は実施例 1 を繰り返した。結果を表 1 に示した。

【0019】

実施例 5

実施例 1 で硝酸アンモニウムの量を 5 g にする以外は実施例 1 を繰り返した。結果を表 1 に示した。

30

【0020】

比較例 1

硝酸アンモニウムを用いない以外は実施例 1 を繰り返した。反応中にポリマーが析出し、ビス(- エピチオプロピル)スルフィドは得られなかった。結果を表 1 に示した。

【0021】

比較例 2

硝酸アンモニウムの代わりに無水酢酸 18 g を使用する以外は実施例 1 を繰り返した。結果を表 1 に示した。

【0022】

比較例 3

硝酸アンモニウムの代わりに無水酢酸 10 g を使用する以外は実施例 1 を繰り返した。結果を表 1 に示した。

【0023】

比較例 4

硝酸アンモニウムの代わりに酢酸 10 g を使用する以外は実施例 1 を繰り返した。結果を表 1 に示した。

【0024】

実施例 6

チオ尿素 305 g、メタノール 3000 ml、トルエン 1500 ml、硝酸アンモニウ

50

ム 10 g、1,3-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)ベンゼン 325 g を混合し、窒素雰囲気下 20 で 9 時間反応させた。反応中にポリマーの析出は見られなかった。反応後、トルエン 3800 ml と 10% 硫酸水溶液 460 ml を投入して抽出したのち、水 300 ml で 4 回洗浄し、トルエンを留去して、1,3-ビス(-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン((7) 式で $p = 1$ 、 $q = 1$) を 288 g 得た。収率は 81% であった。結果を表 2 に示した。

【0025】

実施例 7

硝酸アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを等重量用いる以外は実施例 6 を繰り返した。結果を表 2 に示した。

【0026】

比較例 5

硝酸アンモニウムの代わりに無水酢酸 18 g を使用する以外は実施例 6 を繰り返した。結果を表 2 に示した。

【0027】

【表 1】

| 例 | 添加物 | 添加量 (g) | 臭気 | 収率 (%) |
|-------|----------|---------|----|--------|
| 実施例 1 | 硝酸アンモニウム | 10 | なし | 77 |
| 実施例 2 | 硫酸アンモニウム | 10 | なし | 76 |
| 実施例 3 | 塩化アンモニウム | 10 | なし | 76 |
| 実施例 4 | 酢酸アンモニウム | 10 | なし | 75 |
| 実施例 5 | 硝酸アンモニウム | 5 | なし | 76 |
| 比較例 1 | なし | — | なし | 0 |
| 比較例 2 | 無水酢酸 | 18 | あり | 75 |
| 比較例 3 | 無水酢酸 | 10 | あり | 71 |
| 比較例 4 | 酢酸 | 10 | あり | 66 |

【0028】

【表 2】

| 例 | 添加物 | 添加量 (g) | 臭気 | 収率 (%) |
|-------|----------|---------|----|--------|
| 実施例 6 | 硝酸アンモニウム | 10 | なし | 81 |
| 実施例 7 | 硫酸アンモニウム | 10 | なし | 80 |
| 比較例 5 | 無水酢酸 | 18 | あり | 62 |

【0029】

実施例 8

チオ尿素 305 g、メタノール 3000 ml、トルエン 1500 ml、硝酸アンモニウム 10 g、1,4-ビス(-エポキシプロピルチオメチル)シクロヘキサン 332 g を混合し、窒素雰囲気下 20 で 9 時間反応させた。反応中にポリマーの析出は見られなかった。反応後、トルエン 3800 ml と 10% 硫酸水溶液 460 ml を投入して抽出したのち、水 300 ml で 4 回洗浄し、トルエンを留去して、1,4-ビス(-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン((5) 式で $p = 1$ 、 $q = 1$) を 295 g 得た。収率は 80% であった。結果を表 3 に示した。

【0030】

実施例9

硝酸アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを等重量用いる以外は実施例8を繰り返した。結果を表3に示した。

【0031】

比較例6

硝酸アンモニウムの代わりに無水酢酸18gを使用する以外は実施例8を繰り返した。結果を表3に示した。

【0032】

【表3】

| 例 | 添加物 | 添加量 (g) | 臭気 | 収率 (%) |
|------|----------|---------|----|--------|
| 実施例8 | 硝酸アンモニウム | 10 | なし | 80 |
| 実施例9 | 硫酸アンモニウム | 10 | なし | 79 |
| 比較例6 | 無水酢酸 | 18 | あり | 64 |

10

【0033】

実施例10

チオ尿素305g、メタノール3000ml、トルエン1500ml、硝酸アンモニウム10g、2,5-ビス(エポキシプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン373gを混合し、窒素雰囲気下20℃で9時間反応させた。反応中にポリマーの析出は見られなかった。反応後、トルエン3800mlと10%硫酸水溶液460mlを投入して抽出したのち、水300mlで4回洗浄し、トルエンを留去して、2,5-ビス(エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン(6)式でp=1、q=1)を340g得た。収率は83%であった。結果を表4に示した。

20

【0034】

実施例11

硝酸アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを等重量用いる以外は実施例10を繰り返した。結果を表4に示した。

30

【0035】

比較例7

硝酸アンモニウムの代わりに無水酢酸18gを使用する以外は実施例10を繰り返した。結果を表4に示した。

【0036】

【表4】

| 例 | 添加物 | 添加量 (g) | 臭気 | 収率 (%) |
|-------|----------|---------|----|--------|
| 実施例10 | 硝酸アンモニウム | 10 | なし | 83 |
| 実施例11 | 硫酸アンモニウム | 10 | なし | 81 |
| 比較例7 | 無水酢酸 | 18 | あり | 64 |

40

【0037】

以上のように実施例1~7においては、アンモニウム塩の存在下でエポキシ化合物とチオ尿素とを反応させ、エピスルフィド化合物を75%以上という高い収率で得ることができた。さらに、酸を必要としない各実施例では、比較例とは異なり、臭気の発生が防止され、腐食対策や酸の中和工程が不要である。このため本願発明は、エピスルフィド化合物を効率的に製造できるとともに、作業環境の改善、製造工程の簡素化も可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 久寶 峰樹
大阪府大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社浪速製造所内
- (72)発明者 堀越 裕
大阪府大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦斯化学株式会社浪速製造所内

審査官 砂原 一公

- (56)参考文献 特開2001-163874(JP,A)
特開2005-232464(JP,A)
特開2006-257421(JP,A)
特開2002-128826(JP,A)
ZEYNIZADEH,B. et al, Solvent-free conversion of epoxides to thiiranes by thiourea/NH₄C
l system, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2008年, Vol.183
, No.9, p.2280-2286, 第2281頁第1-4行目、TABLE I

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 331/00
CAplus/REGISTRY(STN)