

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年11月6日(06.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/178309 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 315/06 (2006.01) C07C 317/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061306
- (22) 国際出願日: 2014年4月22日(22.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-095375 2013年4月30日(30.04.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ・ファインケミカル株式会社
(TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010041 東京都千代田区神田須田町二丁目3番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石野 美智子 (ISHINO, Michiko); 〒4768567 愛知県東海市新宝町31番地 東レ・ファインケミカル株式会社 東海事業場内 Aichi (JP). 田中 康司 (TANAKA, Koji); 〒5240041 滋賀県守山市勝部六丁目1番1号 東レ・ファインケミカル株式会社 守山事業場内 Shiga (JP). 阿部 博允 (ABE, Hiromitsu); 〒4768567 愛知県東海市新宝町31番地 東レ・ファインケミカル株式会社 東海事業場内 Aichi (JP). 井上 秀樹 (INOUE, Hideki); 〒5240041 滋賀県守山市勝部六丁目1番1号 東レ・ファインケミカル株式会社 守山事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外 (SEIRYU PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.); 〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号 第37興和ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/178309 A1

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING DIMETHYL SULFOXIDE

(54) 発明の名称: ジメチルスルホキシドの精製法

(57) Abstract: The present invention provides a method for purifying dimethyl sulfoxide economically and at good yield so as to satisfy the specifications of the United States Pharmacopoeia and reduce odor. The method is characterized in that a solution having 35 parts by weight or more of water admixed per 100 parts by weight of raw material dimethyl sulfoxide is distilled.

(57) 要約: 米国薬局方の規格を満たし、かつ臭気を低減するようにしたジメチルスルホキシドを、経済的かつ、収率良く精製する方法を提供する。原料ジメチルスルホキシド100重量部に対し、水35重量部以上を混合した溶液を蒸留することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：ジメチルスルホキシドの精製法

技術分野

[0001] 本発明は、医農薬中間体の反応溶剤や合成試薬等に幅広く使用されているジメチルスルホキシドの精製法に関し、さらに詳しくは、米国薬局方（U. S. Pharmacopeia）の規格を満たし、かつ臭気を低減した高品質のジメチルスルホキシドを経済的かつ、収率良く精製する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ジメチルスルホキシドは、医農薬中間体の反応溶剤や合成試薬、あるいは電子材料等の特殊洗浄剤等として工業的に幅広く使用されている。なかでも米国薬局方に指定されているジメチルスルホキシドは、工業品質のジメチルスルホキシド以上に高純度であり、かつ臭気が少ないことが必要とされている。

[0003] 従来、ジメチルスルホキシドの精製方法としては、一般工業品質のジメチルスルホキシドに活性炭を接触させ、次いで蒸留処理を行う精製方法（例えば特許文献1参照）、一般工業品質のジメチルスルホキシドとトルエン等の有機溶媒を混合した溶液に水を加え、有機相からジメチルスルホキシドを抽出し、次いで蒸留させる精製方法（例えば特許文献2参照）などが知られている。

[0004] しかしながら、特許文献1の精製方法では、臭気を除去することができない。臭気は、米国薬局方の規格には設定されていないものの、医薬用ジメチルスルホキシドに事実上求められている重要な要求品質である。

[0005] 特許文献2の精製方法では、ジメチルスルホキシドは水、有機溶媒両方への溶解度が高いため、抽出工程でロスが多く、ロスを改善するためには大量の水が必要となるため、蒸留処理において大量の水を除去しなければならず不経済である。さらに、薬局方のジメチルスルホキシドは人体へ直接投与さ

れるにも関わらず、特許文献2の精製方法では人体に有害なトルエン等の有機溶媒を使用しており、薬局方品として使用するには安全性が懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特公昭43-12128号公報

特許文献2：米国特許第3,358,036号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、このような問題点を解消し、米国薬局方の規格を満たし、かつ臭気を低減した高品質のジメチルスルホキシドを、経済的かつ、収率良く精製する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明のジメチルスルホキシドの精製法および高純度ジメチルスルホキシドは、以下のいずれかの構成からなる。

(1) 原料ジメチルスルホキシド100重量部に対し、水35重量部以上を混合した溶液を蒸留することを特徴とするジメチルスルホキシドの精製法。

(2) 精製されたジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度を、0.01~0.20にすることを特徴とする(1)に記載のジメチルスルホキシドの精製法。

(3) 前記水がイオン交換水、蒸留水または超純水であることを特徴とする

(1)または(2)に記載のジメチルスルホキシドの精製法。

(4) 前記水の25℃の電気伝導率が50mS/m以下であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。

(5) 前記混合した溶液の蒸留を1段で行い、水を留去してジメチルスルホキシドを得ることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。

(6) 前記混合した溶液に1段目の蒸留を行い、水を留去させ、粗精製した

ジメチルスルホキシドを得、さらに粗精製したジメチルスルホキシドに2段目の蒸留を行い、精製したジメチルスルホキシドを得ることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の精製法により得られたジメチルスルホキシドであって、ガスクロマトグラフ(GC)分析での純度が99.996%以上であることを特徴とする高純度ジメチルスルホキシド。

発明の効果

[0009] 本発明のジメチルスルホキシドの精製法は、米国薬局方の規格項目である吸光度を改良するとともに、事実上の要求品質として求められる臭気を大幅に改良することができる。また、ジメチルスルホキシドと蒸留分離しやすい水のみを混合するため収率良く高純度ジメチルスルホキシドを取得でき、しかも大量の水を必要としないため、経済的である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のジメチルスルホキシドの精製法は、米国薬局方の規格を満たし、かつその臭気を低減した高品質のジメチルスルホキシドを、経済的かつ、収率良く得る精製法である。上述した通り、一般工業品レベルのジメチルスルホキシドを通常の方法で精製したのでは、米国薬局方の規格を満たすジメチルスルホキシドが得られたとしても臭気を除去することができなため医薬用途に使用することは困難であった。臭気を除去するためには、特許文献2に記載されたように、生産性が悪く、精製コストが高いものであった。

[0011] ここで、米国薬局方(U. S. Pharmacopeia USP 36、NF 31、3269ページ)では品質規格のひとつに275nmの吸光度など、また、欧州薬局方(European Pharmacopeia 7.0)においても275nmの吸光度などが設定されている。一般工業品と薬局方品では275nmの吸光度の差が最も大きいため、本明細書では、薬局方規格の代表値として275nmの吸光度でジメチルスルホキシド品質を評価する。吸光度の測定は、紫外吸光度計を使用し、幅1cmのセルを使用し、水をブランクとする。ジメチルスルホキシドは事前に窒素バブリング

を30分間実施した後10分以内に測定する。

[0012] また、ジメチルスルホキシドの臭気は、悪臭防止法等の臭気判定方法として使用されている6段階臭気強度表示法を用いる。この臭気強度表示法は、においの強さを下記に示す0～5の6段階の判定基準で評価する方法であり、この方法に基づき応じてジメチルスルホキシドの臭気レベルを評価することができる。

臭気強度0： 無臭

臭気強度1： やっと感知できるにおい

臭気強度2： 何のにおいか判る弱いにおい

臭気強度3： 楽に感知できるにおい

臭気強度4： 強いにおい

臭気強度5： 強烈なにおい

[0013] ジメチルスルホキシドのにおいの嗅ぎ方としては、30 mLサンプル瓶にジメチルスルホキシドを15 mL入れ、室温下でサンプル瓶に鼻を近づけ、同じサンプルをパネラー3人以上で嗅ぎ、全員の判定値のうち多数の値をサンプルの臭気強度とする。

[0014] 本発明のジメチルスルホキシドの精製法が処理対象にするジメチルスルホキシド（以下、「原料ジメチルスルホキシド」という。）としては、その原料、製造方法および生産国を制限するものではないが、好ましくは、一般工業品レベルのジメチルスルホキシドであるとよい。また原料ジメチルスルホキシドの純度は、特に制限されるものではないが、好ましくは99重量%以上、より好ましくは99.9～100重量%であるとよい。このような純度の原料ジメチルスルホキシドを使用することにより、不純物の含有量が少なく米国薬局方の規格を満たし、かつ臭気がない高品質のジメチルスルホキシドを得ることができる。なお本明細書において、ジメチルスルホキシドの純度は、米国薬局方（U. S. Pharmacopeia USP 36、NF 31、3269ページ）に基づく方法でガスクロマトグラフにより測定するものとする。なお原料ジメチルスルホキシドには、ジメチルスルホキシドと

蒸留で分離可能であれば、ジメチルスルホキシド以外の化合物を含んでいてもよい。

[0015] 本発明のジメチルスルホキシドの精製法は、原料ジメチルスルホキシド100重量部に対し、水35重量部以上混合した溶液を蒸留する。原料ジメチルスルホキシドと水を混合することにより、原料ジメチルスルホキシド中に微量含まれる不純物を除去しやすくなり、とりわけ臭気を大幅に低減することができる。水の混合量が適切でない場合や、水以外の溶媒を添加した場合には、ジメチルスルホキシドの吸光度を小さくすることおよび臭気を低減することが容易ではない。

[0016] 原料ジメチルスルホキシドと混合する水としては、一般的に入手可能な水であれば良く、例えば水道水、工業用水、純水、スチーム凝縮水、蒸留水、イオン交換水、超純水等を例示することができる。好ましくはJIS-K0557におけるA4相当の水であるとよい。JIS-K0557 A4相当の水としては、蒸留水、イオン交換水、超純水を例示することができる。

[0017] また使用する水は、25℃の電気伝導率が、好ましくは50mS/m以下、より好ましくは30mS/m以下であるとよい。このような電気伝導率を有する水を使用することにより、ジメチルスルホキシドの臭気を低減することができる。なおJIS-K0557 A4相当の水は、電気伝導率が0.1mS/m(25℃)である。本明細書において、電気伝導率は、JIS-K0130に基づき25℃で測定するものとする。

[0018] 原料ジメチルスルホキシドに対する水の混合量は、原料ジメチルスルホキシド100重量部に対し、水を35重量部以上、好ましくは50重量部以上にする。水の混合量が、35重量部より少ないと臭気改善効果を十分に得ることができない。水の混合量の上限は、好ましくは500重量部、より好ましくは300重量部である。500重量部を超える量の水を混合すると精製の生産性が悪化し、工業的に不利である。

[0019] 原料ジメチルスルホキシドと水を混合させる方法は、通常用いられる方法で行うことができる。原料ジメチルスルホキシドを水に一度に添加してもよ

いし、逐次、分割して添加してもよい。また水に原料ジメチルスルホキシドを一括または逐次添加し、混合してもよい。

[0020] 本発明の精製法では、原料ジメチルスルホキシドおよび水を混合した溶液を蒸留するとき、蒸留を1段または2段で行い、水を留去してジメチルスルホキシドを得ることができる。2段で蒸留するとき、1段目の蒸留は、原料ジメチルスルホキシドおよび水の混合溶液から水を留去して粗精製したジメチルスルホキシドを得る工程であり、2段目の蒸留は、1段目の蒸留で得られた粗精製したジメチルスルホキシドを留出させる工程である。すなわち、1段目の蒸留で水を除き粗精製したジメチルスルホキシドを取得でき、2段目の蒸留で留出し、精製したジメチルスルホキシドを取得することができる。

[0021] 1段目の蒸留は、通常行われる蒸留方法を用いることができ、例えば高压蒸留、低压蒸留、減圧蒸留、分子蒸留、単蒸留、精留、連続蒸留、回分蒸留等を例示することができ、なかでも減圧での精留、単蒸留が好ましい。2段目の蒸留では、高压蒸留、低压蒸留、減圧蒸留、分子蒸留、単蒸留、精留、連続蒸留、回分蒸留の他、薄膜蒸留も挙げられ、なかでも減圧での精留、単蒸留、薄膜蒸留が好ましい。

[0022] 本発明の精製法では、混合した溶液の蒸留を1段で行い、水を留去してジメチルスルホキシドを得ることができる。蒸留を1段で行うとき、内温は、好ましくは130℃以下、より好ましくは100℃以下、さらに好ましくは90℃以下にするとよい。

[0023] また蒸留を2段で行う精製方法では、1段目の蒸留として混合した溶液から水を留去させて粗精製したジメチルスルホキシドを得る。さらに2段目の蒸留として粗精製したジメチルスルホキシドの蒸留を行い、精製したジメチルスルホキシドを得ることができる。このとき1段目の蒸留の内温は、好ましくは130℃以下、より好ましくは100℃以下、さらに好ましくは90℃以下にするとよい。また2段目の蒸留の内温は、好ましくは130℃以下、より好ましくは110℃以下にするとよい。

[0024] 減圧蒸留するときの圧力は、好ましくは14.2 kPa以下、より好ましくは6.7 kPa以下である。蒸留する際の温度、圧力が高くなるとジメチルスルホキシドの分解が促進され、臭気の増加を抑制することができない虞がある。

[0025] 上述した精製法により得られたジメチルスルホキシドは、薬局方の規格を満たし、かつ臭気が低減された高品質のジメチルスルホキシドであり、その化学純度が極めて高い。この高純度ジメチルスルホキシドの純度は、ガスクロマトグラフ（GC）分析での値が好ましくは99.996%以上である。

実施例

[0026] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0027] 本実施例において、原料ジメチルスルホキシドの化学純度、精製処理によって得られたジメチルスルホキシド（以下、「精製ジメチルスルホキシド」という。）および原料ジメチルスルホキシドの吸光度および臭気強度は、以下の方法で測定した。

[0028] （原料ジメチルスルホキシドの化学純度の測定方法）

以下の条件のガスクロマトグラフ（島津社製GC-2010）により、原料ジメチルスルホキシドの化学純度を測定した。

分析装置 : GC（島津社製GC-2010）

キャリアガス : ヘリウム（カラム流量1.7 mL/分）

分析カラム : RESTEK社製Rxt-1（15m×0.32mm×3μm）

カラム温度 : 100℃（15分）→（10℃/分）→170℃（20分）

注入口温度 : 210℃

注入量 : 1 μL

検出器 : FID

検出器温度 : 220℃

[0029] (精製ジメチルスルホキシドの不純物分析)

以下の条件のガスクロマトグラフ (Agilent社製7890A) により質量分析を行い、保持時間4.3分に検出した不明不純物を測定した。

分析装置 : GC (Agilent社製7890A)

キャリアガス : ヘリウム (カラム流量2.0 mL/分)

分析カラム : RESTEK社製Stabilwax (30m×0.32mm×0.5 μm)

カラム温度 : 35°C (3分) → (7°C/分) → 130°C (10分) → (7°C/分) → 160°C → (15°C/分) → 250°C (8分)

注入口温度 : 200°C

注入量 : 1 μL

検出器 : FID

検出器温度 : 270°C

[0030] (精製ジメチルスルホキシドおよび原料ジメチルスルホキシドの吸光度の測定方法)

ジメチルスルホキシドを事前に窒素バブリングを30分間実施し、その後10分以内に、紫外吸光光度計 (島津社製UV-1800) を使用し、以下の条件で275 nmの吸光度を測定した。

分析装置 : 紫外吸光光度計

セル : 石英、幅1 cm

ブランク : 水

[0031] (精製ジメチルスルホキシドおよび原料ジメチルスルホキシドの臭気強度の測定方法)

ジメチルスルホキシドの臭気を、下記に示す6段階の臭気強度表示法に基づき3人のパネラーが官能評価した。30 mL サンプル瓶に、ジメチルスルホキシドを15 mL 入れサンプルとした。パネラー3人が同じサンプルの臭気を、室温下でサンプル瓶に鼻を近づけて嗅ぎ、下記に示す0~5の6段階の基準で判定し、3人の判定値のうち多数の値をサンプルの臭気強度とした

。

臭気強度 0 : 無臭

臭気強度 1 : やっと感知できるにおい

臭気強度 2 : 何のにおいか判る弱いにおい

臭気強度 3 : 楽に感知できるにおい

臭気強度 4 : 強いにおい

臭気強度 5 : 強烈なにおい

[0032] (実施例 1)

200 mL 丸底フラスコに純度 99.9 重量%の一般工業品質のジメチルスルホキシド (275 nm における吸光度が 0.22、臭気強度が 3) 50 g と J I S - K 0 5 5 7 の A 4 相当のイオン交換水 50 g (100 重量部 / ジメチルスルホキシド 100 重量部) を仕込み、混合した。この丸底フラスコの口にラシヒリング (長さ 5 mm、外径 5 mm、内径 3 mm) を 10 cm 充填した直径 3 cm、高さ 15 cm の精留管を設置し、6.7 kPa で減圧蒸留した。丸底フラスコの内温 45 °C から加熱を開始し、温度が 107 °C に到達した時点で受器を交換し、40 g の精製ジメチルスルホキシドを得た。この時の蒸留収率は 80% であった。得られた精製ジメチルスルホキシドの 275 nm における吸光度は 0.12 であり、臭気強度は 1 であった。これらの結果を表 1 にまとめて示す。なお、表中の水の添加量の単位は、ジメチルスルホキシドを 100 重量部にしたときの重量部である。

[0033] (実施例 2 ~ 5)

水の混合量を、表 1 に記載するように変更したことを除き、実施例 1 と同様の精製操作を行った。実施例 2, 3, 4 および 5 の蒸留収率は、81%, 80%, 70% および 79% であった。得られた精製ジメチルスルホキシドの品質を、表 1 に記載する。

[0034] (実施例 6, 7)

実施例 1 において、添加する水の種類を、J I S - K 0 5 5 7 の A 4 相当の蒸留水または超純水に変更したことを除き、実施例 1 と同様の精製操作を

行った。実施例6および7の蒸留収率は、79%および81%であった。得られた精製ジメチルスルホキシドの品質を、表1に記載する。

[0035] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原料ジメチルスルホキシドの純度	重量%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	水の種類	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	蒸留水	超純水
水の添加量	重量部	100	50	200	40	35	100	100
蒸留時の内温	℃	45~107	45~107	45~107	45~107	45~107	45~107	45~107
品質	吸光度	0.12	0.13	0.08	0.14	0.14	0.12	0.12
	臭気強度	1	1	1	2	2	1	1

注記)表中、イオン交換水、蒸留水および超純水は、いずれもJIS K0557 A4相当の水である。

[0036] (比較例1~4)

比較例1, 2および4は、表2に記載するように水の添加量を変更したこ

とを除き、実施例 1 と同様の操作を行った。また比較例 3 は、水の代わりにメタノール（ナカライテスク社製特級）を添加したことを除き、実施例 1 と同様の操作を行った。比較例 1, 2, 3 および 4 の蒸留収率は、85%, 95%, 95% および 79% であった。得られたジメチルスルホキシドの品質は表 2 の通りである。

[0037] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
原料ジメチルスルホキシドの純度	重量%	99.9	99.9	99.9	99.9	
添加液の種類	(-)	イオン交換水	なし	メタノール	イオン交換水	
添加液の添加量	重量部	10	0	100	33	
蒸留時の内温	°C	45~107	45~107	45~107	45~107	
品質	吸光度	(-)	0.16	0.22	0.21	0.14
	臭気強度	(-)	3	3	3	3

注記)表中、イオン交換水は、JIS K0557 A4相当の水である。

[0038] (実施例 8)

200 mL 丸底フラスコに純度 99.9 重量%の一般工業品質のジメチルスルホキシド (275 nm における吸光度が 0.22、臭気強度が 3) 50 g と水道水 50 g (100 重量部 / ジメチルスルホキシド 100 重量部) を仕込み、混合した。使用した水道水の電気伝導率は 13 mS / m (25°C) であった。この丸底フラスコの口にラシヒリング (長さ 5 mm、外径 5 mm、内径 3 mm) を 10 cm 充填した直径 3 cm、高さ 15 cm の精留管を設置し、6.7 kPa で減圧蒸留した。丸底フラスコの内温 45°C から 80°C へ加熱し、留出液の含水率が 0.1% 以下に達した時点で蒸留を停止した。水を除去して残ったジメチルスルホキシドの 275 nm における吸光度は 0.11 であり、臭気強度は 1 であった。これらの結果を表 3 にまとめて示す。なお、表中の水の添加量の単位は、ジメチルスルホキシドを 100 重量部

にしたときの重量部である。

[0039] (実施例 9、10)

水の混合量を、表 3 に記載するように変更したことを除き、実施例 8 と同様の蒸留操作を行った。得られたジメチルスルホキシドの品質を、表 3 に記載する。

[0040] (実施例 11、12)

実施例 8 において、精留管を使用せず、丸底フラスコの内温を 45℃から 70℃へ加熱して単蒸留したことおよび水の混合量を表 3 に記載するように変更したことを除き、実施例 8 と同様の蒸留操作を行った。得られたジメチルスルホキシドの品質を、表 3 に記載する。

[0041]

[表3]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
原料ジメチルスルホキシドの純度	重量%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
水の種類	(一)	水道水	水道水	水道水	水道水	水道水
水の添加量	重量部	100	150	200	150	200
蒸留条件	(一)	精留	精留	精留	単蒸留	単蒸留
蒸留時の内温	°C	45~80	45~80	45~80	45~70	45~70
品質	吸光度	0.11	0.10	0.12	0.10	0.12
	臭気強度	1	1	1	1	1

[0042] (実施例13)

200 mL丸底フラスコに純度99.9重量%の一般工業品質のジメチルスルホキシド(275 nmにおける吸光度が0.22、臭気強度が3)50 gと水道水50 g(100重量部/ジメチルスルホキシド100重量部)を仕込んで混合溶液にした。この混合溶液を1段目の蒸留操作として、上記の丸底フラスコの口にラシヒリング(長さ5 mm、外径5 mm、内径3 mm)

を10cm充填した直径3cm、高さ15cmの精留管を設置し、6.7kPaで減圧蒸留した。丸底フラスコの内温45℃から80℃へ加熱し、留出液の含水率が0.1%以下に達した時点で蒸留を停止した。水を除去して得られた粗精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.11であり、臭気強度は1であった。

[0043] 2段目の蒸留操作として、上記1段目の蒸留で得られた粗精製したジメチルスルホキシドを200mL丸底フラスコに仕込み、ラシヒリング（長さ5mm、外径5mm、内径3mm）を10cm充填した直径3cm、高さ15cmの精留管を設置し、6.7kPaおよび丸底フラスコの内温を45℃から107℃へ加熱して減圧蒸留した。2段目の蒸留操作により得られた精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.09であり、臭気強度は1であった。これらの結果を表4にまとめて示す。

[0044] (実施例14)

実施例13において、水の混合量を、表4に記載するように変更したことを除き、実施例13と同様の1段目および2段目の蒸留操作を行った。1段目の蒸留により得られた粗精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.10、臭気強度は1であり、GC分析による化学純度は、99.9957%であった。また、2段目の蒸留により得られた精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.08、臭気強度は1であり、GC分析による化学純度は、99.9989%であった。これらの結果を表4に記載する。

[0045] (実施例15)

実施例13において、水の混合量を、表4に記載するように変更したことを除き、実施例13と同様の1段目および2段目の蒸留操作を行った。1段目の蒸留により得られた粗精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.12、臭気強度は1であり、GC分析による化学純度は、99.9957%であった。また、2段目の蒸留により得られた精製ジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度は0.08、臭気強度は1であり

、GC分析による化学純度は、99.9980%であった。これらの結果を表4に記載する。

[0046] (実施例16)

実施例13において、水の混合量を表4に記載するように変更したこと、1段目の蒸留操作において精留管を使用せず、丸底フラスコの内温を45℃から70℃へ加熱して単蒸留したこと、および2段目の蒸留操作において精留管を使用せず、丸底フラスコの内温を45℃から80℃へ加熱して単蒸留したことを除き、実施例13と同様の精製操作を行った。得られた精製ジメチルスルホキシドの品質を、表4に記載する。

[0047] (実施例17)

実施例16において、水の混合量を、表4に記載するように変更したことを除き、実施例16と同様の1段目および2段目の蒸留操作を行った。得られた精製ジメチルスルホキシドの品質を、表4に記載する。

[0048] (実施例18)

実施例13において、水の混合量を表4に記載するように変更したこと、および2段目の蒸留操作において精留管を使用せず、丸底フラスコの内温を80℃から110℃へ加熱して薄膜蒸留したことを除き、実施例13と同様の精製操作を行った。得られた精製ジメチルスルホキシドの品質を、表4に記載する。

[0049]

[表4]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
蒸留条件 (1 段目)	原料ジメチルスルホキシドの純度	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	重量%						
	水の種類	(一)	水道水	水道水	水道水	水道水	水道水
	水の添加量	重量部	100	150	200	150	200
	蒸留条件	(一)	精留	精留	精留	単蒸留	精留
	蒸留時の内温	℃	45~80	45~80	45~80	45~70	45~80
	吸光度	(一)	0.11	0.10	0.12	0.10	0.12
	臭気強度	(一)	1	1	1	1	1
	品質						
	蒸留条件	(一)	精留	精留	精留	単蒸留	薄膜蒸留
蒸留条件 (2 段目)	蒸留時の内温	℃	45~107	45~107	45~107	45~80	80~110
	吸光度	(一)	0.09	0.08	0.08	0.08	0.10
	臭気強度	(一)	1	1	1	1	1
	品質						

請求の範囲

- [請求項1] 原料ジメチルスルホキシド100重量部に対し、水35重量部以上を混合した溶液を蒸留することを特徴とするジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項2] 精製されたジメチルスルホキシドの275nmにおける吸光度を、0.01～0.20にすることを特徴とする請求項1に記載のジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項3] 前記水がイオン交換水、蒸留水、超純水または水道水であることを特徴とする請求項1または2に記載のジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項4] 前記水の25℃の電気伝導率が50mS/m以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項5] 前記混合した溶液の蒸留を1段で行い、水を留去してジメチルスルホキシドを得ることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項6] 前記混合した溶液に1段目の蒸留を行い、水を留去させ、粗精製したジメチルスルホキシドを得、さらに粗精製したジメチルスルホキシドに2段目の蒸留を行い、精製したジメチルスルホキシドを得ることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のジメチルスルホキシドの精製法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の精製法により得られたジメチルスルホキシドであって、ガスクロマトグラフ（GC）分析での純度が99.996%以上であることを特徴とする高純度ジメチルスルホキシド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C315/06(2006.01)i, C07C317/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C315/06, C07C317/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-270659 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 November 1988 (08.11.1988), examples (Family: none)	1-7 2
X Y	JP 2006-151821 A (Toray Industries, Inc.), 15 June 2006 (15.06.2006), examples (Family: none)	1-7 2
X Y	JP 2006-96763 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), examples (Family: none)	1-7 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2014 (20.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-12534 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 14 January 1997 (14.01.1997), paragraph [0005]; example 3 (Family: none)	1-7 2
X Y	JP 2009-96792 A (Toray Industries, Inc.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraph [0011]; example 7 (Family: none)	1-7 2
X Y	JP 43-29737 B1 (Merck & Co., Inc.), 20 December 1968 (20.12.1968), examples (Family: none)	1-7 2
X Y	GB 1222453 A (GLANZSTOFF A.G.), 17 February 1971 (17.02.1971), examples & DE 1768779 A & FR 2014385 A	1-7 2
X Y A	ALDRICH Chemistry, 2009-2010 JAPAN, sigma- aldrich.com, 2009, p.1090-1092	7 2 1,3-6
X Y A	JP 43-12128 B1 (Kraun Zerarboch Corp.), 22 May 1968 (22.05.1968), examples (Family: none)	7 2 1,3-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C315/06(2006.01)i, C07C317/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C315/06, C07C317/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 63-270659 A（ダイキン工業株式会社）1988. 11. 08, 実施例（ファミリーなし）	1-7 2
X Y	JP 2006-151821 A（東レ株式会社）2006. 06. 15, 実施例（ファミリーなし）	1-7 2
X Y	JP 2006-96763 A（東レ・ファインケミカル株式会社）2006. 04. 13, 実施例（ファミリーなし）	1-7 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.06.2014	国際調査報告の発送日 01.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 品川 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3554

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-12534 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 1997. 01. 14, 段落【0005】、実施例3 (ファミリーなし)	1-7 2
X Y	JP 2009-96792 A (東レ株式会社) 2009. 05. 07, 段落【0011】、実施例7 (ファミリーなし)	1-7 2
X Y	JP 43-29737 B1 (メルク・エンド・カムパニー・インコーポレーテッド) 1968. 12. 20, 実施例 (ファミリーなし)	1-7 2
X Y	GB 1222453 A (GLANZSTOFF A. G.) 1971. 02. 17, 実施例 & DE 1768779 A & FR 2014385 A	1-7 2
X Y A	ALDRICH Chemistry, 2009-2010 JAPAN, sigma-aldrich.com, 2009, p. 1090-1092	7 2 1, 3-6
X Y A	JP 43-12128 B1 (クラウン・ゼルラーバッチ・コーポレーション) 1968. 05. 22, 実施例 (ファミリーなし)	7 2 1, 3-6