

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6748925号
(P6748925)

(45) 発行日 令和2年9月2日(2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月13日(2020.8.13)

(51) Int.Cl. F 1
C O 7 C 315/06 (2006.01) C O 7 C 315/06
C O 7 C 317/04 (2006.01) C O 7 C 317/04

請求項の数 6 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-518273 (P2017-518273) (86) (22) 出願日 平成28年11月21日(2016.11.21) (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/084414 (87) 国際公開番号 W02017/098900 (87) 国際公開日 平成29年6月15日(2017.6.15) 審査請求日 令和1年6月5日(2019.6.5) (31) 優先権主張番号 特願2015-240081 (P2015-240081) (32) 優先日 平成27年12月9日(2015.12.9) (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000187046 東レ・ファインケミカル株式会社 東京都千代田区神田須田町二丁目3番地1 (74) 代理人 100182785 弁理士 一條 力 (72) 発明者 村野 治男 千葉県市原市千種海岸2番3 東レ・ファ インケミカル株式会社千葉事業場内 (72) 発明者 柴山 勝弘 千葉県市原市千種海岸2番3 東レ・ファ インケミカル株式会社千葉事業場内 審査官 松澤 優子</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジメチルスルホキシドの精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不活性ガス雰囲気下で、炭酸ナトリウムの存在下でジメチルスルホキシドを含む液体を蒸留してジメチルスルホキシドを留出させるジメチルスルホキシドの精製方法であって、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の10倍以上500倍以下であるジメチルスルホキシドの精製方法。

【請求項2】

蒸留開始時に、ジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対し、炭酸ナトリウムを、0.0005g~1.0g添加して蒸留する請求項1に記載のジメチルスルホキシドの精製方法。

【請求項3】

蒸留後の残液中の炭酸ナトリウムの量が、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対し、0.01g~100gである請求項1に記載のジメチルスルホキシドの精製方法。

【請求項4】

ジメチルスルホキシドを含む液体中の水を前留として留出させた後、本留としてジメチルスルホキシドを蒸留する請求項1~3のいずれか1項に記載のジメチルスルホキシドの精製方法。

【請求項 5】

精製されたジメチルスルホキシドの純度が 99.990 面積% 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のジメチルスルホキシドの精製方法。

【請求項 6】

炭酸ナトリウムを、ジメチルスルホキシドの分解抑制剤として使用する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のジメチルスルホキシドの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジメチルスルホキシド(DMSO)の精製方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ジメチルスルホキシドは、ポリマーの重合や紡糸溶剤として工業的に幅広く使用されている。また、一旦使用したジメチルスルホキシドの回収再利用は工業的に広く行われており、加熱蒸留して精製する工程が必要である。

【0003】

しかし、ジメチルスルホキシドは熱的に比較的不安定であって常圧で蒸留すれば若干分解することが知られている。蒸留により、ジメチルスルホキシドの製造または回収再利用を行う時に、一部分解した分解生成物がジメチルスルホキシドに混じると、ジメチルスルホキシドの溶媒としての能率を低下させる。そこで、ジメチルスルホキシドを蒸留する場合は減圧にして、100 以下で行なう例が多い。

20

【0004】

ジメチルスルホキシドを、例えば、110 以上の高温で蒸留できれば、蒸留時に高真空を必要とせず、さらに、減圧装置に負荷がかからないので、蒸留設備が簡便となり、工業的に好ましい。

【0005】

従来、ジメチルスルホキシドの分解抑制剤として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物を添加する方法(特許文献 1、2、3 参照)が知られている。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの添加量は、0.003 ~ 0.5% に限定され、添加量が 1% 以上になるとジメチルスルホキシドの分解が促進される。

30

【0006】

特許文献 1 には、150、10 時間加熱後のホルムアルデヒドとして定量される分解物の量は、金属水酸化物が無添加の場合は、0.032% に対して、水酸化カリウムを 1% 添加した場合は、0.054%、水酸化ナトリウムを 1% 添加した場合は、0.052% であった。

【0007】

ジメチルスルホキシドを蒸留して精製する時、精製されたジメチルスルホキシドは、蒸留により、系外に留出される。また、ジメチルスルホキシドを含む液体に含まれる水や、ジメチルスルホキシドより低沸点の溶媒、重合における未反応のモノマー、ジメチルスルホキシドの分解物などの不純物は、蒸留により、系外に留出される。この結果、ジメチルスルホキシドの分解抑制剤として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物を添加した場合、ジメチルスルホキシドを蒸留して精製するに従い、精製中の蒸留塔の底部には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物が残存し、蒸留後の残液に含まれる金属水酸化物の濃度が増加する。ジメチルスルホキシドを蒸留する場合には、金属水酸化物を低濃度で添加しても、ジメチルスルホキシドが留去されて金属水酸化物が 1% 以上になると、むしろ、ジメチルスルホキシドの分解が促進され、ジメチルスルホキシドの分解物が蒸留されたジメチルスルホキシドに混入して純度が低くなるという問題があった。

40

【0008】

ジメチルスルホキシドを蒸留精製する時に、安全に、例えば、110 以上の高温で、

50

かつ、分解抑制剤が高濃度となっても、高純度のジメチルスルホキシドを得ることができるジメチルスルホキシドの精製方法が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特公昭43-3765号公報

【特許文献2】特公昭38-20721号公報

【特許文献3】特開2015-145359号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明の目的は、このような問題点を解消して、高純度のジメチルスルホキシドを得るジメチルスルホキシドの精製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、不活性ガス雰囲気下で、炭酸ナトリウムの存在下でジメチルスルホキシドを含む液体を蒸留してジメチルスルホキシドを留出させるジメチルスルホキシドの精製方法であって、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の10倍以上500倍以下であるジメチルスルホ

20

キシドの精製方法である。

【発明の効果】

【0012】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法は、炭酸ナトリウムが低濃度から高濃度になってもジメチルスルホキシドの分解を抑制し、蒸留により高純度のジメチルスルホキシドを得ることができる。

【0013】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法は、蒸留後の留出液（本留と前留）のみならず、蒸留後の残液においても、ジメチルスルホキシドの分解が少ない。蒸留後の残液、あるいは、蒸留中の液中においても、ジメチルスルホキシドの分解が少ないので、蒸留により高純度のジメチルスルホキシドを得ることができる。

30

【0014】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法は、蒸留後の留出液（本留と前留）と、蒸留後の残液を混合した液体のジメチルスルホキシドの純度から算出したジメチルスルホキシドの分解量が少ない。このことから、本発明のジメチルスルホキシドの精製方法において用いる炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの分解を効果的に抑制する。

【0015】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法は、高温で蒸留できるので高真空設備が不要であり、低コストで精製できる。炭酸ナトリウムは安全であり、危険物を使用する従来の精製方法に比較して、安全に作業を行うことができる。

40

【0016】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法により得られたジメチルスルホキシドは、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリイミド、ポリスルホン、ポリウレタンなどのポリマーの重合や紡糸工程の溶剤、電子材料のフォトレジストの剥離液、医薬品の合成の溶剤、レンズモールドなどの剥離・洗浄液または塗料の剥離液として利用できる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、不活性ガス雰囲気下で、炭酸ナトリウムの存在下でジメチルスルホキシドを含む液体を蒸留してジメチルスルホキシドを留出させるジメチルスルホキシドの精製方法であって、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリ

50

ウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の10倍以上500倍以下であるジメチルスルホキシドの精製方法である。

【0018】

炭酸ナトリウムは、無水物でも水和物でも良く、水和物としては容易に入手可能な1水和物、または、10水和物が好ましい。

【0019】

炭酸ナトリウムは、粉末、固体のまま添加しても良いし、水溶液として添加しても良い。水溶液として添加する場合、蒸留装置に、自動で連続的に、均一濃度で投入できるので安全上好ましい。炭酸ナトリウムを水溶液にする場合の濃度は、使用する温度で飽和する濃度まで上げることができる。炭酸ナトリウムを水溶液として添加する場合、炭酸ナトリウムの添加量は、水100gに対して、好ましくは、0.1~35gであり、より好ましくは、0.2~30gである。さらにより好ましくは、1~30gである。最も好ましくは、10~25gである。

【0020】

炭酸ナトリウムの水100gへの溶解度は20で22gと大きいので、蒸留して炭酸ナトリウムの濃度が高くなり、炭酸ナトリウムの結晶が析出した場合、塔内の結晶を水で洗浄して除去する際にも水への溶解度が高いので容易に除去できる。

【0021】

本発明において、ジメチルスルホキシドを含む液体は、不純物を含まないジメチルスルホキシド100%の液体でもよい。また、本発明において、ジメチルスルホキシドを含む液体は、微量または少量の不純物を含む液体でもよい。さらに、本発明において、ジメチルスルホキシドを含む液体は、多量のジメチルスルホキシド以外の液体を含んでもよい。

【0022】

本発明において、不純物を蒸留して除去するのにコストがかかるので、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体は、好ましくは、純分量のジメチルスルホキシドを、10重量%以上含む。本発明における純分量のジメチルスルホキシドとは、純度100%のジメチルスルホキシドである。蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体は、より好ましくは、純分量のジメチルスルホキシドを、20重量%以上含み、さらに、より好ましくは、純分量のジメチルスルホキシドを、30~100重量%含む。

【0023】

蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体は、ジメチルスルホキシド以外に水を含んでも良い。蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の水の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して、好ましくは、0.01gから900gである。より好ましくは、0.1gから400g含み、さらに好ましくは、1gから250gであり、さらに、より好ましくは、5gから100gである。

【0024】

ジメチルスルホキシドを含む液体中に樹脂成分、不溶物、濃縮時にゲル化しやすい成分、酸や強アルカリ、ジメチルスルホキシドと反応する成分などの蒸留時に妨害となるような不純物などが混じっている場合は、事前にもろ過、吸着分離、活性炭、イオン交換樹脂、塩基の添加などにより、除去、分離、不活性化、中和しておくことが好ましい。

【0025】

ジメチルスルホキシドを含む液体に分解抑制剤を添加して蒸留精製する時、精製されたジメチルスルホキシドは、蒸留により、系外に留出される。また、ジメチルスルホキシドを含む液体に含まれる水分や、ジメチルスルホキシドより低沸点の溶媒、重合における未反応のモノマー、ジメチルスルホキシドの分解物などの不純物は、蒸留により、系外に留出される。この結果、ジメチルスルホキシドを蒸留して精製するに従い、精製中の蒸留塔の底部には、分解抑制剤が残存し、蒸留中の残液の分解抑制剤の濃度が増加する。分解抑制剤として水酸化ナトリウムや炭酸カリウムを用いた場合は、低濃度で添加しても、ジメチルスルホキシドが留去されて高濃度になると、むしろ、ジメチルスルホキシドの分解が

10

20

30

40

50

促進され、ジメチルスルホキシドの分解物が蒸留されたジメチルスルホキシドに混入してジメチルスルホキシドの純度が低くなる。

【0026】

一方、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドが留去されて高濃度になっても、ジメチルスルホキシドの分解を抑制するため、高純度のジメチルスルホキシドを得ることができる。

【0027】

本発明において、蒸留開始時に、炭酸ナトリウムを添加する量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して、好ましくは、0.0005gから1.0gであり、0.001gから0.5gがより好ましい。

10

【0028】

本発明では、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の10倍以上500倍以下である。

【0029】

本発明における蒸留後の残液とは、ジメチルスルホキシドを含む液体を蒸留設備で蒸留を行い、蒸留終了時に蒸留塔の底部またはフラスコ内に蒸留されずに残ったジメチルスルホキシドを含む液のことを示す。

【0030】

本発明では、攪拌できる限り、蒸留後の残液中の炭酸ナトリウムの濃度を高くすることができる。

20

【0031】

蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の6倍未満では、ジメチルスルホキシドの回収率が低いので、ジメチルスルホキシドを精製するコストがアップする。

【0032】

本発明では、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量が、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する炭酸ナトリウムの量の10倍以上500倍以下であり、20倍以上200倍以下が好ましい。

30

【0033】

蒸留後の炭酸ナトリウムの量は、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して、0.01gから100gまで濃縮することが好ましく、0.1gから85gまで濃縮することがより好ましい。蒸留後の炭酸ナトリウムの量が100g以上の場合は、蒸留塔の底部に残液のスラリーが固化して攪拌しにくくなる恐れがある。

【0034】

本発明においてジメチルスルホキシドを含む液体に炭酸ナトリウムを添加するタイミングは、蒸留を行う前から添加しても良いし、ジメチルスルホキシドよりも沸点の低い不純物を留去した後に添加して蒸留しても良い。また、蒸留後に析出した炭酸ナトリウムは、廃棄処理しても良いし、回収再利用しても良い。

40

【0035】

本発明では、不活性ガス雰囲気下でジメチルスルホキシドを蒸留する。不活性ガス雰囲気とは、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン雰囲気を意味し、1種類の気体で構成されても、2種類以上の気体の混合ガスでもよい。不活性ガス雰囲気下は、窒素雰囲気が好ましい。空気下で蒸留した場合は、ジメチルスルホキシドが分解しやすい。

【0036】

本発明では、不活性ガス雰囲気下で、かつ、常圧から減圧でジメチルスルホキシドを蒸留することがより好ましい。除去したい不純物とジメチルスルホキシドの沸点差が小さい場合には、減圧度をあまり下げないで、不純物とジメチルスルホキシドの沸点の差を大き

50

くすることで、不純物の除去が容易になる。

【0037】

本発明では、常圧で蒸留する場合、蒸留時の温度は、好ましくは、160 以上200 以下、より好ましくは、170 以上195 以下、さらにより好ましくは、180 以上194 以下、さらに、これより好ましくは、189 以上193 以下であり、装置に負荷がかからず、蒸留設備も簡便であり工業的に好ましい。

【0038】

本発明では、減圧で蒸留する場合、好ましくは、10～750 Torr、より好ましくは、15～730 Torrで蒸留する。

【0039】

本発明では、減圧で蒸留する場合、蒸留時の温度は、好ましくは、108 以上180 以下、より好ましくは、120 以上170 以下、さらにより好ましくは、131 以上160 以下である。

【0040】

本発明では、ジメチルスルホキシドの純度は、キャピラリーカラムを使用したガスクロマトグラフィーを用いる。

【0041】

本発明において精製されたジメチルスルホキシドの純度は、キャピラリーカラムを使用したガスクロマトグラフィーで分析し面積%で表して、好ましくは、99.990%以上であり、より好ましくは、99.991%以上、さらにより好ましくは、99.992% 20

【0042】

本発明では、ジメチルスルホキシドの分解量(面積%)を下記のように定義する。蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体を、「仕込み液」と定義する。蒸留後の留出液(本留及び、前留がある場合は前留も含む)と蒸留後の残液を混合した液体を、「蒸留後混合液」と定義する。仕込み液、蒸留後混合液のそれぞれのジメチルスルホキシドのガスクロマトグラフィーで測定した純度(面積%)を測定し、下記の計算式で

ジメチルスルホキシドの分解量(面積%) =
仕込み液の純度(面積%) - 蒸留後混合液の純度(面積%)
ジメチルスルホキシドの分解量を求めた。

【0043】

本発明では、ジメチルスルホキシドの分解量は、0.009面積%以下が好ましく、0.008面積%以下がより好ましく、0.007面積%以下がさらにより好ましい。

【0044】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法では、蒸留は、バッチ式蒸留、連続式蒸留のいずれにも適応でき、蒸留塔は単一塔でも、複合塔でも、2塔以上の蒸留塔を組み合わせても良い。連続式蒸留を行う場合は、炭酸ナトリウム水溶液を蒸留塔の前に連続的に供給することが好ましい。

【0045】

本発明では、蒸留塔の理論段数は、1～50段の蒸留塔で行うことが好ましく、さらに好適には3～40段の蒸留塔が好ましい。

【0046】

本発明において、ジメチルスルホキシドを含む液体は、ジメチルスルフィドの酸化等により合成する工程で得られたジメチルスルホキシドを含む反応液、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリイミド、ポリスルホン、ポリウレタンなどのポリマーの重合や紡糸工程で使用したジメチルスルホキシドを含む廃液、電子材料のフォトレジストの剥離液として使用したジメチルスルホキシドを含む廃液、医薬品の合成の溶剤として使用したジメチルスルホキシドを含む廃液、レンズモールドなどの剥離・洗浄液として使用したジメチルスルホキシドを含む廃液または塗料の剥離液として使用したジメチルスルホキシドを含む廃液などであってもよい。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明の実施例などで用いる各種の測定値は以下の測定法により測定した。

【0048】

(1) ジメチルスルホキシドの純度(面積%)

以下の条件のガスクロマトグラフィー法により測定した。

【0049】

- ・使用機器 島津製作所 GC-2010 (FID)
- ・カラム DB-WAX 0.25 mm × 60 m、膜厚 0.25 μm 10
- ・キャリアガス He 165.7 kPa
- ・カラム昇温条件 35 7 /分 140 × 10分 15 /分 250 × 10分
- ・注入口温度 200
- ・検出器温度 250
- ・FID Air 400 ml/min
- H₂ 40 ml/min
- メークアップ 30 ml/min
- ・スプリット比 14
- ・分析サンプル調製 サンプルを 0.5 μm の PTFE 製シリンジフィルターでろ過した 20
- ・注入量 1.0 μl 。

【0050】

(2) ジメチルスルホキシドの分解量(面積%)

(1)と同様の方法で、蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体(仕込み液)及び、蒸留後の留出液(本留及び、前留がある場合は前留も含む)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)について、ジメチルスルホキシドの純度(面積%)を測定し、下記の計算式で

ジメチルスルホキシドの分解量(面積%) =
仕込み液の純度(面積%) - 蒸留後混合液の純度(面積%) 30
ジメチルスルホキシドの分解量を求めた。

【0051】

(3) 添加剤の量

蒸留前の添加剤の量は、ジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対する添加剤の量である。(1)のジメチルスルホキシドのガスクロマトグラフィー測定は、水や添加剤は検出されない。仕込み液中の純分量のジメチルスルホキシドの量は、全液量から水と添加剤の量を差し引いたものに仕込み液のジメチルスルホキシドの純度を掛けて求めた。

【0052】

蒸留後の添加剤の量は、蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対する添加剤の量である。蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシドの量は、フラスコ内の残液量から水と添加剤の量を差し引いたものに残液のジメチルスルホキシドの純度を掛けて求めた。 40

【0053】

(4) 蒸留前後の添加剤の濃縮率

下記の計算式で

蒸留前後の添加剤の濃縮率 = (蒸留後の残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対する添加剤の量(g)) / (蒸留前のジメチルスルホキシドを含む液体中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対する添加剤の量(g))
求めた。 50

【0054】

(実施例1)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として炭酸ナトリウム0.0072g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.001g)を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が8g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.09gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

10

【0055】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.997面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0056】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.903面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で170~191(フラスコ内温)で3時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.09gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、90倍に濃縮された。

20

【0057】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.994面積%、分解量は、0.003%であり、極めて少なかった。

【0058】

(実施例2)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として炭酸ナトリウム0.72g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.1g)を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が72g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は2.5時間であった。

30

【0059】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.995面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

40

【0060】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.964面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で171~191(フラスコ内温)で2.5時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、10倍に濃縮された。

【0061】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体

50

(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.991面積%、分解量は、0.006%であり、極めて少なかった。

【0062】

(実施例3)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として炭酸ナトリウム7.2g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1g)を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点
10
をスタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が16g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して82gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0063】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.994面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0064】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.892面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で170~191(フ
20
ラスコ内温)で3時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して82gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、82倍に濃縮された。

【0065】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.992面積%、分解量は、0.005%であり、極めて少なかった。

【0066】

(比較例1)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコに、添加剤を入れず、ジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80gを仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点
30
をスタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が11g(残液中の水の量0.0g)になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0067】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.988面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。
40

【0068】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.922面積%であった。表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.987面積%、分解量は、0.010%であり、実施例1~3より分解量が多かった。

【0069】

(比較例2)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純
50

分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として水酸化ナトリウムを0.144g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.02g)仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が7g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して2gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0070】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.960面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

10

【0071】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.568面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で170~191(フラスコ内温)で3時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。

【0072】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.956面積%、分解量は、0.041%であり、実施例1~3より分解量が多かった。

【0073】

(比較例3)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として炭酸カリウム7.2g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1g)を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が18g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して67gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

20

30

【0074】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.984面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

【0075】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.617面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で170~191(フラスコ内温)で3時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。

【0076】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.975面積%、分解量は、0.022%であり、実施例1~3より分解量が多かった。

40

【0077】

(比較例4)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.997面積%)720g(純分量のジメチルスルホキシドは、719.98g)、イオン交換水80g、添加剤として炭酸ナトリウム0.216g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.03g)を仕込んだ。窒素置換を行わず、フラスコ内を空気下で、ジムロートコンデンサーの上部に空気を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。200のオイルバスで加熱

50

し、留出開始した時点を開始とした。前留として水を含む100mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が22g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.99gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0078】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.982面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

【0079】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表1に示したように、99.844面積%であった。前留操作で147~170(フラスコ内温)、本留操作で171~193(フラスコ内温)で3時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。

【0080】

表1に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.978面積%、分解量は、0.019%であり、実施例1~3より分解量が多かった。

【0081】

【 表 1 】

表1

	添加剤	系内雰囲気	仕込み液			本留			残液		添加剤の濃縮率	蒸留後混合液の純度(面積%)	分解量(面積%)
			ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)	水の量(g)	圧力	フラスコ内温(°C)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)			
実施例1	炭酸ナトリウム	窒素	99.997	0.001	11	常圧	170~191	99.997	99.903	0.09	90	99.994	0.003
実施例2	炭酸ナトリウム	窒素	99.997	0.1	11	常圧	171~191	99.995	99.964	1	10	99.991	0.006
実施例3	炭酸ナトリウム	窒素	99.997	1	11	常圧	170~191	99.994	99.892	82	82	99.992	0.005
比較例1	無し	窒素	99.997	-	11	常圧	171~192	99.988	99.922	-	-	99.987	0.010
比較例2	水酸化ナトリウム	窒素	99.997	0.02	11	常圧	170~191	99.960	99.568	2	100	99.956	0.041
比較例3	炭酸カリウム	窒素	99.997	1	11	常圧	170~191	99.984	99.617	67	67	99.975	0.022
比較例4	炭酸ナトリウム	空気	99.997	0.03	11	常圧	171~193	99.982	99.844	0.99	33	99.978	0.019

添加剤の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する添加剤の量である
仕込み液の水の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する水の量である

実施例 1 ~ 3 では、本留として、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。一方、比較例 1 ~ 4 により得られた本留のジメチルスルホキシドの純度は、実施例 1 ~ 3 に比べて低かった。

【 0 0 8 3 】

(実施例 4)

規則充填物を充填した蒸留塔、留出液用の受器、攪拌機、温度計、蒸留塔の上部にジムロートコンデンサーを備えた 1 0 L 4 つ口フラスコにジメチルスルホキシド (純度 9 9 . 9 9 8 面積 %) 4 8 3 0 g (純分量のジメチルスルホキシドは、4 8 2 9 . 9 g)、イオン交換水 1 9 9 8 g、添加剤として炭酸ナトリウム 1 . 4 g (純分量のジメチルスルホキシド 1 0 0 g に対して 0 . 0 3 g) を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。圧力 2 0 ~ 7 2 0 T o r r 下、1 4 5 ~ 1 9 1 のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。前留として水を含む 2 2 8 9 g を留出させた後、本留操作として圧力 2 0 T o r r 下、1 5 3 ~ 1 9 2 のオイルバスで加熱し、フラスコ内温が 1 1 0 ~ 1 1 2 の本留を、フラスコ内の残液量が 6 8 8 g (残液中の水の量 0 . 0 g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド 1 0 0 g に対して 0 . 2 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 1 2 時間であった。

10

【 0 0 8 4 】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 2 に示したように、9 9 . 9 9 9 面積 % であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

20

【 0 0 8 5 】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 2 に示したように、9 9 . 9 7 5 面積 % であった。加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド 1 0 0 g に対して 0 . 2 g であるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、7 倍に濃縮された。

【 0 0 8 6 】

表 2 に示したように、蒸留後の留出液 (本留) と蒸留後の残液を混合した液体 (蒸留後混合液) のジメチルスルホキシドの純度は、9 9 . 9 9 2 面積 %、分解量は、0 . 0 0 6 % であり、極めて少なかった。実施例 4 では、本留として、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

30

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

表2

実施例4	添加剤 炭酸ナトリウム	仕込み液			本留			残液		添加剤の濃縮率	蒸留後混合液の純度 (面積%)	分解量 (面積%)
		ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)	水の量(g)	圧力	フラスコ内温(°C)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)			
		99.998	0.03	41	減圧	110~112	99.999	99.975	0.2	7	99.992	0.006

添加剤の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する添加剤の量である
仕込み液の水の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する水の量である

(実施例5)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコに、ジメチルスルホキシド(純度99.995面積%)400g(純分量のジメチルスルホキシドは、399.98g)、イオン交換水400g、添加剤として炭酸ナトリウム0.004g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.001g)を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。前留として水を含む500mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が9g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.044gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

10

【0089】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.994面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0090】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.932面積%であった。前留操作で108~192(フラスコ内温)、本留操作で192~193(フラスコ内温)で3時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.044gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、4

20

【0091】

表3に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.992面積%、分解量は、0.003%であり、極めて少なかった。

【0092】

(実施例6)

炭酸ナトリウムの添加量を、0.024g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.006g)に変えたこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が32g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.075gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は2.5時間であった。

30

【0093】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.992面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0094】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.964面積%であった。前留操作で108~192(フラスコ内温)、本留操作で、192~193(フラスコ内温)で2.5時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100g

40

【0095】

表3に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.988面積%、分解量は、0.007%であり、極めて少なかった。

【0096】

(実施例7)

炭酸ナトリウムの添加量を、0.08g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.02g)に変えたこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が3

50

4 g (残液中の水の量 0.0 g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 0.24 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 2.5 時間であった。

【0097】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.991 面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0098】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.965 面積%であった。前留操作で 108 ~ 192 (フラスコ内温)、本留操作で 192 ~ 193 (フラスコ内温) で 2.5 時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかつた。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 0.24 g であるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、1.2 倍に濃縮された。

【0099】

表 3 に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.988 面積%、分解量は、0.007%であり、極めて少なかった。

【0100】

(実施例 8)

炭酸ナトリウムの添加量を、0.4 g (純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 0.1 g) に変えたこと以外は、実施例 5 と同様に行い、フラスコ内の残液量が 28 g (残液中の水の量 0.0 g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 1.4 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 2.5 時間であった。

【0101】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.991 面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0102】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.956 面積%であった。前留操作で 108 ~ 192 (フラスコ内温)、本留操作で 192 ~ 193 (フラスコ内温) で 2.5 時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかつた。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 1.4 g であるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、1.4 倍に濃縮された。

【0103】

表 3 に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.987 面積%、分解量は、0.008%であり、極めて少なかった。

【0104】

(実施例 9)

炭酸ナトリウムの添加量を、4 g (純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 1 g) に変えたこと以外は、実施例 5 と同様に行い、フラスコ内の残液量が 42 g (残液中の水の量 0.0 g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 1.1 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 2.5 時間であった。

【0105】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.995 面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0106】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 3 に示したように、99.985 面積%であった。前留操作で 108 ~ 192 (フラスコ内温)、本留操作で 192 ~ 193 (フ

10

20

30

40

50

ラスコ内温)で2.5時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して11gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、11倍に濃縮された。

【0107】

表3に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.992面積%、分解量は、0.003%であり、極めて少なかった。

【0108】

(実施例10)

炭酸ナトリウムの添加量を、4g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1g)に変えたこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が17g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して31gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0109】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.994面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0110】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.968面積%であった。前留操作で108~192(フラスコ内温)、本留操作で192~193(フラスコ内温)で3時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して31gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、31倍に濃縮された。

【0111】

表3に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.992面積%、分解量は、0.003%であり、極めて少なかった。

【0112】

(比較例5)

炭酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が23g(残液中の水の量0.0g)になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は3時間であった。

【0113】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.978面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

【0114】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.961面積%であった。前留操作で108~192(フラスコ内温)、本留操作で192~193(フラスコ内温)で3時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。表3に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.979面積%、分解量は、0.016%であり、実施例5~10より分解量が多かった。また、蒸留後の器具にジメチルスルホキシドの分解物であるポリアセタールとみられる少量のポリマーが付着していた。

【0115】

(比較例6)

添加剤の種類を水酸化ナトリウムに、添加量を0.08g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.02g)に変えたこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が35g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.23gになるまで留出させた。スタートからの加

10

20

30

40

50

熱時間は2.5時間であった。

【0116】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.980面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

【0117】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.926面積%であった。前留操作で108~192（フラスコ内温）、本留操作で192~193（フラスコ内温）で2.5時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。表3に示したように、蒸留後の留出液（本留及び前留）と蒸留後の残液を混合した液体（蒸留後混合液）のジメチルスルホキシドの純度は、99.971面積%、分解量は、0.024%であり、実施例5~10より分解量が多かった。

10

【0118】

（比較例7）

添加剤の種類を水酸化ナトリウムに、添加量を0.4g（純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.1g）に変えたこと以外は、実施例5と同様に行い、フラスコ内の残液量が32g（残液中の水の量0.0g）、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1.3gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は2.5時間であった。

【0119】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.972面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下した。

20

【0120】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表3に示したように、99.910面積%であった。前留操作で108~192（フラスコ内温）、本留操作で192~193（フラスコ内温）で2.5時間加熱すると、ジメチルスルホキシドが、少量分解した。表3に示したように、蒸留後の留出液（本留及び前留）と蒸留後の残液を混合した液体（蒸留後混合液）のジメチルスルホキシドの純度は、99.963面積%、分解量は、0.032%であり、実施例5~10より分解量が多かった。

【0121】

【 表 3 】

	添加剤	仕込み液			本留			残液		添加剤の濃縮率	蒸留後混合液の純度(面積%)	分解量(面積%)
		ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)	水の量(g)	圧力	フラスコ内温(°C)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)			
実施例5	炭酸ナトリウム	99.995	0.001	100	常圧	192~193	99.994	99.932	0.044	44	99.992	0.003
実施例6	炭酸ナトリウム	99.995	0.006	100	常圧	192~193	99.992	99.964	0.075	13	99.988	0.007
実施例7	炭酸ナトリウム	99.995	0.02	100	常圧	192~193	99.991	99.965	0.24	12	99.988	0.007
実施例8	炭酸ナトリウム	99.995	0.1	100	常圧	192~193	99.991	99.956	1.4	14	99.987	0.008
実施例9	炭酸ナトリウム	99.995	1	100	常圧	192~193	99.995	99.985	11	11	99.992	0.003
実施例10	炭酸ナトリウム	99.995	1	100	常圧	192~193	99.994	99.968	31	31	99.992	0.003
比較例5	無し	99.995	-	100	常圧	192~193	99.978	99.961	-	-	99.979	0.016
比較例6	水酸化ナトリウム	99.995	0.02	100	常圧	192~193	99.980	99.926	0.23	12	99.971	0.024
比較例7	水酸化ナトリウム	99.995	0.1	100	常圧	192~193	99.972	99.910	1.3	13	99.963	0.032

添加剤の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する添加剤の量である
仕込み液の水の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する水の量である

表3

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

実施例 5 ~ 10 では、本留として、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。一方、比較例 5 ~ 7 により得られた本留のジメチルスルホキシドの純度は、実施例 5 ~ 10 に比べて低かった。

【 0 1 2 3 】

(実施例 1 1)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた 1 L 4 つ口フラスコにジメチルスルホキシド (純度 99 . 995 面積%) 720 g (純分量のジメチルスルホキシドは、719 . 96 g)、添加剤として炭酸ナトリウム 7 . 2 g (純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 1 g) を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220 のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。フラスコ内の残液量が 56 g (残液中の水の量 0 . 0 g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 15 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 2 . 5 時間であった。

10

【 0 1 2 4 】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 4 に示したように、99 . 990 面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【 0 1 2 5 】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 4 に示したように、99 . 930 面積%であった。2 . 5 時間、192 ~ 193 (フラスコ内温) で加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 15 g であるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、15 倍に濃縮された。

20

【 0 1 2 6 】

表 4 に示したように、蒸留後の留出液 (本留) と蒸留後の残液を混合した液体 (蒸留後混合液) のジメチルスルホキシドの純度は、99 . 986 面積%、分解量は、0 . 009 % であり、極めて少なかった。

【 0 1 2 7 】

(実施例 1 2)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた 1 L 4 つ口フラスコにジメチルスルホキシド (純度 99 . 995 面積%) 720 g (純分量のジメチルスルホキシドは、719 . 96 g) を仕込んだ。続いて、添加剤として、炭酸ナトリウム・水合物 7 . 2 g (純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して炭酸ナトリウム 0 . 86 g) を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220 のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。前留として水を含む 12 ml を留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を 230 に上げて、フラスコ内の残液量が 61 g (残液中の水の量 0 . 0 g)、蒸留後の炭酸ナトリウムの量が純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 11 . 4 g になるまで留出させた。スタートからの加熱時間は 2 . 5 時間であった。

30

40

【 0 1 2 8 】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表 4 に示したように、99 . 990 面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【 0 1 2 9 】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表 4 に示したように、99 . 936 面積%であった。前留操作で 191 ~ 192 (フラスコ内温)、本留操作で 192 ~ 193 (フラスコ内温) で 2 . 5 時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド 100 g に対して 11 . 4 g であるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、13 倍に濃縮された。

50

【0130】

表4に示したように、蒸留後の留出液（本留及び前留）と蒸留後の残液を混合した液体（蒸留後混合液）のジメチルスルホキシドの純度は、99.986面積%、分解量は、0.009%であり極めて少なかった。

【0131】

（実施例13）

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド（純度99.995面積%）720g（純分量のジメチルスルホキシドは、719.96g）を仕込んだ。続いて、添加剤として、炭酸ナトリウム・10水和物7.2g（純分量のジメチルスルホキシド100gに対して炭酸ナトリウム0.37g）を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む16mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が82g（残液中の水の量0.0g）、蒸留後の炭酸ナトリウムの量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して3.4gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は、2.8時間であった。

10

【0132】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.990面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

20

【0133】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.951面積%であった。前留操作で187~190（フラスコ内温）、本留操作で191~193（フラスコ内温）で2.8時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して3.4gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、9倍に濃縮された。

【0134】

表4に示したように、蒸留後の留出液（本留及び前留）と蒸留後の残液を混合した液体（蒸留後混合液）のジメチルスルホキシドの純度は、99.986面積%、分解量は、0.009%であり、極めて少なかった。

30

【0135】

（実施例14）

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド（純度99.996面積%）720g（純分量のジメチルスルホキシドは、759.97g）を仕込んだ。続いて、添加剤として、炭酸ナトリウム7.2g（純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1g）をイオン交換水40gに溶解させた炭酸ナトリウム水溶液を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220のオイルバスで加熱し、留出開始した時点スタートとした。前留として水を含む140mlを留出させた後、本留操作としてオイルバスの温度を230に上げて、フラスコ内の残液量が56g（残液中の水の量0.0g）、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100gに対して15gになるまで留出させた。スタートからの加熱時間は2時間であった。

40

【0136】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.995面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0137】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.956面積%であった。前留操作で162~191（フラスコ内温）、本留操作で192~193（フ

50

ラスコ内温)で2時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して15gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、15倍に濃縮された。

【0138】

表4に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.992面積%、分解量は、0.004%であり、極めて少なかった。

【0139】

(実施例15)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコにジメチルスルホキシド(純度99.996面積%)400g(純分量のジメチルスルホキシドは、399.98g)を仕込んだ。続いて、添加剤として、炭酸ナトリウム0.4g(純分量のジメチルスルホキシド100gに対して0.1g)をイオン交換水400gに溶解させた炭酸ナトリウム水溶液を仕込んだ。窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。常圧下、220のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。前留として水を含む500mlを留出させた。次に、本留操作としてオイルバスの温度を170に下げて、圧力150~170 Torrでフラスコ内の残液量が22g(残液中の水の量0.0g)、蒸留後の添加剤の量が純分量のジメチルスルホキシド100g

10

20

【0140】

本留のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.997面積%であり、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0141】

残液のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.938面積%であった。前留操作で108~193(フラスコ内温)、本留操作で138~140(フラスコ内温)で3時間加熱しても、ジメチルスルホキシドは、ほとんど分解しなかった。残液中の炭酸ナトリウムの量は、残液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対して1.9gであるので、炭酸ナトリウムは、ジメチルスルホキシドの蒸留により、19倍

30

【0142】

表4に示したように、蒸留後の留出液(本留及び前留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.989面積%、分解量は、0.007%であり、極めて少なかった。

【0143】

(比較例8)

単蒸留操作に必要なジムロートコンデンサー、留出液用の受器、攪拌機、温度計を備えた1L4つ口フラスコに添加剤は入れず、ジメチルスルホキシド(純度99.996面積%)201g(純分量のジメチルスルホキシドは、200.99g)を仕込み、窒素でフラスコ内を置換した後、ジムロートコンデンサーの上部に窒素を充填したゴム風船を取り付け密閉状態にした。220のオイルバスで加熱し、留出開始した時点を開始とした。フラスコ内の残液量が50g(残液中の水の量0.0g)になるまで留出させた時、本留のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.972面積%であり、ジメチルスルホキシドの純度が低下したので蒸留は中止した。スタートからの加熱時間は2時間であった。残液のジメチルスルホキシドの純度は、表4に示したように、99.986面積%であった。表4に示したように、蒸留後の留出液(本留)と蒸留後の残液を混合した液体(蒸留後混合液)のジメチルスルホキシドの純度は、99.975面積%、分解量は、0.021%であり、実施例11より分解量が多かった。

40

【0144】

50

【表 4】

	添加剤	仕込み液			本留			残液		添加剤の濃縮率	蒸留後混合液の純度(面積%)	分解量(面積%)
		ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)	水の量(g)	圧力	フラスコ内温(°C)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	ジメチルスルホキシドの純度(面積%)	添加剤の量(g)			
実施例11	炭酸ナトリウム	99.995	1	0	常圧	192~193	99.990	99.930	15	15	99.986	0.009
実施例12	炭酸ナトリウム	99.995	0.86	0.14	常圧	192~193	99.990	99.936	11.4	13	99.986	0.009
実施例13	炭酸ナトリウム	99.995	0.37	0.63	常圧	191~193	99.990	99.951	3.4	9	99.986	0.009
実施例14	炭酸ナトリウム	99.996	1	5.3	常圧	192~193	99.995	99.956	15	15	99.992	0.004
実施例15	炭酸ナトリウム	99.996	0.1	100	減圧	138~140	99.997	99.938	1.9	19	99.989	0.007
比較例8	無し	99.996	-	0	常圧	192~193	99.972	99.986	-	-	99.975	0.021

添加剤の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する添加剤の量である
仕込み液の水の量は、液中の純分量のジメチルスルホキシド100gに対する水の量である

表4

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

50

実施例 11 ~ 15 では、本留として、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。比較例 8 で得られたジメチルスルホキシドの純度は実施例 11 に比較して低かった。

【0146】

以上の結果から、本発明のジメチルスルホキシドの精製方法は、本留として、高純度のジメチルスルホキシドが得られた。

【0147】

また、ジメチルスルホキシドを含む液体を蒸留して精製するに従い、精製中の蒸留塔の底部には、分解抑制剤が残存し、蒸留中の残液に含まれる分解抑制剤の濃度が増加した。分解抑制剤として炭酸ナトリウムを用いた場合は、ジメチルスルホキシドが留去されて高濃度になっても、ジメチルスルホキシドの分解が促進されず、ジメチルスルホキシドの純度が高かった。一方、分解抑制剤として水酸化ナトリウムや炭酸カリウムを用いた場合は、低濃度で添加しても、ジメチルスルホキシドが留去されて高濃度になると、ジメチルスルホキシドの分解が促進され、ジメチルスルホキシドの分解物が蒸留されたジメチルスルホキシドに混入してジメチルスルホキシドの純度が低くなった。

10

【産業上の利用可能性】

【0148】

本発明のジメチルスルホキシドの精製方法により得られたジメチルスルホキシドは、高純度であり、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリイミド、ポリスルホン、ポリウレタンなどのポリマーの重合や紡糸工程の溶剤、電子材料のフォトレジストの剥離液、医薬品の合成の溶剤、レンズモールドなどの剥離・洗浄液または塗料の剥離液として利用できる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2015-145359(JP,A)

SANTOSUSSO M. THOMAS ET AL., Acid Catalysis in Dimethyl Sulfoxide Reactions. A Generally Unrecognized Factor, J. ORG. CHEM., 1976年, vol. 41, no. 16, pages 2762 - 2768

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 315/06

C07C 317/04