

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4187306号
(P4187306)

(45) 発行日 平成20年11月26日 (2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日 (2008.9.19)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 317/04 (2006.01)	C O 7 C 317/04
B O 1 J 39/04 (2006.01)	B O 1 J 39/04 H
B O 1 J 45/00 (2006.01)	B O 1 J 45/00 G
C O 7 C 315/06 (2006.01)	C O 7 C 315/06
G O 1 N 21/73 (2006.01)	G O 1 N 21/73

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-133500	(73) 特許権者 597135013
(22) 出願日 平成10年5月15日 (1998.5.15)	エルフ・アキテーヌ・エクスプロラシオン
(65) 公開番号 特開平10-330349	・プロデュクシオン・フランス
(43) 公開日 平成10年12月15日 (1998.12.15)	フランス国、9 2 4 0 0 ・クールブヴオワ
審査請求日 平成17年2月1日 (2005.2.1)	、ラ・デフアンス・6、プラス・ドウ・ラ
(31) 優先権主張番号 97 05967	・クポール・2
(32) 優先日 平成9年5月15日 (1997.5.15)	(74) 代理人 100062007
(33) 優先権主張国 フランス (FR)	弁理士 川口 義雄
	(74) 代理人 100105393
	弁理士 伏見 直哉
	(72) 発明者 アニー・コマリユー
	フランス国、9 2 4 0 0 ・クールブボワ、
	リュ・モリエール・3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジメチルスルホキシド (DMSO) の精製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属及びアルカリ土類金属カチオンの含有量を低減させるために総重量の 0 . 1 5 重量% 以下の低い水分含有率を有するジメチルスルホキシド (D M S O) を精製する方法であって、精製すべき D M S O を、少なくとも一方がスルホン酸型樹脂であり、他方 (又はその他) がキレート型樹脂である少なくとも 2 種の陽イオン交換樹脂と接触させることからなり、これらの樹脂が酸又はアンモニウム形態で用いられることを特徴とする方法。

【請求項 2】

各樹脂がポリスチレン - ジビニルベンゼンコポリマーを基体とすることを特徴とする、
請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

精製すべき D M S O とイオン交換樹脂との接触が 1 9 ~ 8 0 の温度で行なわれることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記温度が 2 0 ~ 5 0 の範囲であることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジメチルスルホキシド (D M S O) の精製法及び該方法により精製された D M

20

S Oに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在市販されている D M S O は既に良好な純度を有する製品である。その商品規格は一般に：

純度 : 99.7% (クロマトグラフィーで測定)
 酸性度 : 0.04 mg KOH / g (電位差滴定法で測定)
 結晶点 : 18.1
 外観 : 透明
 水分含有率 : 0.15%
 色 (APHA) : 10

10

である。

【 0 0 0 3 】

仏国特許第 2 0 1 4 3 8 5 号は、イオン交換樹脂を用いた精製 D M S O の製造法を記載している。該特許の 2 つの実施例では、Amberlite IR-A 400 又は Merck III 型の強塩基性樹脂を用いて硫化ジメチル / D M S O / 10% 硫酸 3 成分混合物を処理する。実際、この公知方法では、精製は実質的に、前もって陰イオン交換体で処理した D M S O の水溶液を分別蒸留することにより行なわれるようである。

【 0 0 0 4 】

現在、微量金属の分析は種々の供給源に由来する多数の市販 D M S O 試料について行われている。これらの分析を表 1 に示す。

20

【 0 0 0 5 】

ナトリウム、鉄、カリウム、カルシウム、クロム、銅、ニッケル及び亜鉛の濃度は、ICP (プラズマトーチ - 原子発光分析法、Perkin Elmer 装置、Optima 3000 モデル) により測定されており、ppb (1 ppb = 1 / 10⁹ 重量部 = 1 kg 当たり 1 µg) を単位として表わされる。

【 0 0 0 6 】

表 1 に示されている金属元素のリストは、これらの試料中に存在する全ての金属元素を網羅しているわけではない。

【 0 0 0 7 】

30

【表 1】

表 1

試料	金属カチオン							
	Na	Fe	K	Ca	Cr	Cu	Ni	Zn
1	40	13	60	20	2	10	8	10
2	39	60	3	13	13	<2	18	3
3	30	40	3	20	12	<2	15	3
4	30	40	3	14	13	<2	15	3
5	30	<1	20	25	<2	<2	<3	<3
6	70	90	65	55	15	2	25	60
検出限界	2	1	3	2	2	2	3	3

40

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

例えばエレクトロニクス又は医薬品におけるような特定の用途にとっては、分析された上記 D M S O は金属不純物の含有率が高すぎる。一般に、上記 2 つの技術分野に用いられる殆どの D M S O は、アルカリ金属汚染及びアルカリ土類金属汚染の含有率がそれぞれ 10 ppb 未満であることが要求される。

50

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、既に良好な純度を有するが特定の用途には不十分である市販の D M S O を精製する方法を見出すことである。

【 0 0 1 0 】

樹脂を利用したイオン交換は、水性媒体において広く利用されている方法であって、特に脱イオン水を製造することができる。水分含有率が低い液状 D M S O 媒体中での陰イオン交換は既に A l a n M . P h i p p s により、熱力学的平衡状態に近い実験条件下で樹脂上に結合したアニオンの量を測定するために実施されており、A n a l . C h e m . 4 0 (1 2) 1 7 6 9 - 1 7 7 3 ページ, 1 9 6 8 に記載されている。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属カチオンの含有量を低減させるためにジメチルスルホキシドを精製する方法であり、該方法は、実質的には、精製すべき D M S O を、少なくとも一方がスルホン酸型樹脂であり、他方（又はその他）がキレート型樹脂であってよい少なくとも 2 種の陽イオン交換樹脂と接触させることからなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

好ましくは総重量の 0 . 1 5 重量 % 以下の低い水分含有率を有する D M S O を処理するのが有利である。

【 0 0 1 3 】

本発明により、全てのカチオン M^{n+} (n は 1 ~ 4 の値を有する) が保持され、酸性形態若しくはアンモニウム形態で用いられる樹脂由来のプロトン H^+ 又はカチオン NH_4^+ と交換される。

【 0 0 1 4 】

例えば、鉄及び多重電荷金属 (M^{n+} , $n = 2$, 3 及び 4) の交換に有効なアミノホスホン酸又はイミノ二酢酸基を有するキレート型樹脂と、ナトリウム及び単電荷イオンの交換に有効なスルホン酸型樹脂とを組み合わせることで用いることにより、実質的に無水の D M S O の非常に有効な精製を実施し得る。

【 0 0 1 5 】

用いられるカチオン樹脂は、ポリスチレン - ジビニルベンゼンコポリマーを基体とするのが好ましい。実際、これらの樹脂は、化学的攻撃に対して耐性の骨格を有し、特に、D M S O には不溶である。

【 0 0 1 6 】

精製すべき D M S O と該樹脂との接触は、1 8 . 4 5 (D M S O の融点) ~ 1 2 0 (該樹脂の熱安定性限界温度) の範囲の温度で行われる。該温度は 1 9 ~ 8 0 の範囲が有利であり、2 0 ~ 5 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 1 7 】

精製すべき D M S O は、種々の樹脂の混合物と接触させてもよいし、種々の樹脂の各々と順次接触させてもよい。

【 0 0 1 8 】

該処理は、当業者には周知の条件及び装置で断続的 (バッチ毎に) 又は連続的に実施し得る。精製された D M S O は、任意の適切な公知手段、特に、濾過、パーコレーション又は遠心分離により樹脂から分離し得る。

【 0 0 1 9 】

本発明の方法により得ることができる精製された D M S O の品質を定義するために、アルカリ金属及びアルカリ土類金属カチオンの全含有量に対するトレーサー元素且つ指標元素として鉄とナトリウムを選択した。

【 0 0 2 0 】

この精製された D M S O は、プラズマトーチ - 原子発光分析法を用いる分析法のそれぞれ

10

20

30

40

50

の検出限界である 1 p p b 以下の F e カチオン含有量及び 2 p p b 以下の N a カチオン含有量を有することを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

本発明の実施態様の例を説明する以下の実験部分により本発明がより良く理解されよう。

【 0 0 2 2 】

実験部分

I . 分析法 :

D M S O 中の金属微量成分の分析には、 I C P (プラズマトーチ - 原子発光分析法) を用いた。試料をプラズマトーチ中に導入する。存在する種々の元素が励起され、光子を放出するが、この光子のエネルギーは該元素に特有なものである。というのは、光子のエネルギーは分析の対象となっている元素の電子構造により規定されるからである。 P e r k i n E l m e r 装置 (O p t i m a 3 0 0 0 D V モデル) を一般的な手順に従って使用した。

10

【 0 0 2 3 】

II . 方法 :

原理 : 微量金属は M^{n+} 形である。 D M S O を、それ自体 H^+ 形である 2 種の陽イオン交換樹脂上に通すと、溶液中の M^{n+} イオンが $n \cdot H^+$ と置換される。

【 0 0 2 4 】

III . テスト

20

原理 : 分析を簡易化するために、 D M S O 中に存在する全ての金属不純物を代表する微量成分としてナトリウム及び鉄を選択した。

【 0 0 2 5 】

ナトリウムは大気汚染及び偶発汚染 (ダスト、環境) の特徴を示し、鉄は製造工程 (ステンレス鋼製製造ユニット) に由来し得る汚染の特徴を示す。

【 0 0 2 6 】

1 , 0 0 0 p p b の鉄と 1 , 0 0 0 p p b のナトリウムをドープした D M S O を、 2 5 で、 H^+ 形の 2 種の陽イオン交換樹脂と接触させた (D M S O 1 0 0 g 当たり各樹脂 2 g) 。最初のキレート型樹脂との陽イオン交換の後、多孔度 $70 \mu m$ のポリエチレン焼結粉末 (polyethylene sinter of $70 \mu m$ porosity) 上で濾過して固体から D M S O を分離し、次いで、スルホン酸型樹脂と接触させた。各ステップの途中で D M S O 試料を採取して、鉄及びナトリウム濃度の変化を追跡した。

30

【 0 0 2 7 】

スルホン酸型樹脂としては、 R o h m & H a a s 社から販売されている A m b e r l y s t (登録商標) 3 5 を用い、キレート樹脂としては、 P u r o l i t e 社製のアミノホスホン酸樹脂 S 9 4 0 を用いた。これらの樹脂を以下の方法で予備処理して H^+ 形を得た : 樹脂 9 0 m l に 5 4 0 m l の 5 % H C l を処理が 3 0 ~ 4 5 分間持続するような一定の流速で通した。次いで、排出された水が中性になるまで樹脂を脱イオン水でリンスした後、該樹脂をメタノール中に懸濁し、恒量が得られるまでロータリーエバポレーター (9 0 、 2 , 0 0 0 P a) 中で真空蒸発させて脱水した。

40

【 0 0 2 8 】

表 2 は、第 1 及び第 2 の交換の時間の関数としての鉄及びナトリウム含有量を示す。

【 0 0 2 9 】

【表 2】

表2

	時間 (分)	Fe (ppb)	Na (ppb)
樹脂 Purolite® S940	0	1390	1330
	30	64	1120
	60	<1	960
	90	<1	880
	120	<1	800
樹脂 Amberlyst® A35	5	<1	<2
	30	<1	<2
	60	<1	<2
	120	<1	<2

フロントページの続き

(72)発明者 フランシス・アンブロ
フランス国、6 4 3 0 0・ランブラ、メゾン・テユ(番地なし)

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 1 2 5 3 4 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 7 0 6 5 9 (J P , A)
特許第 3 1 7 5 9 4 2 (J P , B 2)
特開平 0 7 - 1 1 8 2 2 3 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 5 7 9 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 317/00
B01J 39/00
B01J 45/00
C07C 315/00
G01N 21/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)