



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201726611 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105132492 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 07 日

(51) Int. Cl. : C07C315/06 (2006.01) C07C317/04 (2006.01)

(30) 優先權：2015/10/14 日本 2015-202832
2016/01/06 日本 2016-000909

(71) 申請人：東麗精密化學股份有限公司 (日本) TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：村野治男 MURANO, HARUO (JP)；柴山勝弘 SHIBAYAMA, KATSUHIRO (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

抑制二甲亞砒之分解的方法

(57) 摘要

本發明為一種抑制二甲亞砒之分解的方法，其係在非活性氣體環境下，相對於含有二甲亞砒的液體中的二甲亞砒 100g，添加碳酸鈉 0.0005g~2g。

藉由本發明，在將含有二甲亞砒的液體蒸餾時，可得到高純度的二甲亞砒。另外，藉由本發明，可抑制夏季長期保存或用以使在冬季凍結的二甲亞砒熔融的加熱所造成的二甲亞砒品質降低。

發明摘要

※ 申請案號： 105132492

※ 申請日： 105/10/07

C07C 315/06 (2006.01)

※IPC 分類： *C07C 317/04* (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

抑制二甲亞砷之分解的方法

【中文】

本發明為一種抑制二甲亞砷之分解的方法，其係在非活性氣體環境下，相對於含有二甲亞砷的液體中的二甲亞砷 100g，添加碳酸鈉 0.0005g~2g。

藉由本發明，在將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，可得到高純度的二甲亞砷。另外，藉由本發明，可抑制夏季長期保存或用以使在冬季凍結的二甲亞砷熔融的加熱所造成的二甲亞砷品質降低。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

抑制二甲亞砜之分解的方法

【技術領域】

【0001】本發明關於一種抑制二甲亞砜(DMSO)之分解的方法。

【先前技術】

【0002】二甲亞砜在工業上被廣泛使用作為聚合物的聚合或紡絲溶劑。另外，將使用過的二甲亞砜回收再利用係過去以來都有在廣泛進行。工業上，將二甲亞砜回收再利用時，二甲亞砜是藉由加熱蒸餾來純化。然而，二甲亞砜對熱較不安定。已知若將二甲亞砜在常壓下蒸餾，則會稍微分解。藉由蒸餾來製造二甲亞砜或進行回收與再利用時，若二甲亞砜的分解生成物存在，則二甲亞砜的純度會降低。

【0003】於是，將二甲亞砜蒸餾時，很多例子是在減壓環境及 100℃ 以下進行。

【0004】只要可將二甲亞砜在 110℃ 以上的高溫蒸餾，則在蒸餾時不需要高真空，不會對減壓裝置造成負荷，蒸餾設備也很簡便，在工業上為適合。

【0005】過去已知有添加氫氧化鈉、氫氧化鉀等的金屬氫氧化物作為二甲亞砜的分解抑制劑的方法(參考專利文獻 1)。但是，在二甲亞砜中添加氫氧化鈉，若加熱，則會有促進二甲亞砜分解的情形，因此，在將二甲亞砜

蒸餾純化時，需要一種安全並且在高溫下能夠抑制二甲亞砷分解的方法。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特公昭 43-3765 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0007】本發明之目的在於提供一種添加抑制二甲亞砷分解而且安全的添加劑來抑制二甲亞砷分解的方法。

用於解決課題之手段

【0008】本發明為一種抑制二甲亞砷之分解的方法，其係在非活性氣體環境下，相對於含有二甲亞砷的液體中的二甲亞砷 100g，添加碳酸鈉 0.0005g~2g。

發明之效果

【0009】本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法，即使二甲亞砷被加熱至高溫，二甲亞砷也不易分解。本發明之方法，在將二甲亞砷蒸餾來進行回收時，抑制二甲亞砷的分解，藉由蒸餾可得到高純度的二甲亞砷。另外，可在高溫下蒸餾，因此不需要高真空設備，而能夠以低成本來純化。碳酸鈉安全，與使用危險物品的以往分解抑制方法或純化方法相比，能夠較安全地進行作業。

【0010】本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法，可抑制例如夏季長期保存或用以使在冬季凍結的二甲亞砷熔融的加熱所造成的二甲亞砷品質降低。

【0011】本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法，可用於各種用途所使用的二甲亞砷。例如，藉由本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法抑制分解的二甲亞砷，可利用作為聚丙烯腈、纖維素、聚醯亞胺、聚砷、聚胺甲酸乙酯等的聚合物的聚合或紡絲步驟的溶劑、電子材料的光阻的剝離液、醫農藥的合成、透鏡模具等的剝離·洗淨液或塗料的剝離液。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0012】本發明為一種抑制二甲亞砷之分解的方法，其係在含有二甲亞砷的液體中添加碳酸鈉。

【0013】碳酸鈉可為無水物或水合物，水合物宜為容易取得的單水合物、十水合物。

【0014】碳酸鈉能夠以粉末、固體的形式添加。碳酸鈉也能夠以水溶液的形式添加。在以水溶液的形式添加碳酸鈉時，可連續自動且以均勻濃度添加至例如蒸餾裝置或保管容器中，因此安全上為適合。碳酸鈉在水 100g 中的溶解度在 20℃ 下高達 22g。因此，在含有二甲亞砷的液體中添加碳酸鈉，蒸餾，碳酸鈉的結晶析出時，可將蒸餾裝置內的碳酸鈉的結晶以水洗淨而輕易除去。

【0015】將碳酸鈉製成水溶液時的濃度，可提高至在所使用的溫度下達飽和的濃度。以水溶液的形式添加碳酸鈉時，碳酸鈉的濃度，相對於水 100g，宜為 0.1~35g，較佳為 0.2~30g。更佳為 1~30g。最佳為 10~25g。

【0016】碳酸鈉的添加量，相對於液中的二甲亞砷 100g 為 0.0005g 至 2g。碳酸鈉的添加量，相對於液中的二甲亞砷 100g，係以 0.001g 至 1.5g 為佳，0.001g 至 1g 為較佳。添加量若低於 0.0005g，則分解抑制效果不足。添加量若高於 2g，則在冬季氣溫成爲 0℃ 以下時，對水的溶解度變低，因此以水溶液的方式添加時，需添加大量的水。

【0017】在本發明中，在含有二甲亞砷的液體中添加碳酸鈉的時機，將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，可在進行蒸餾前添加，或可將沸點低於二甲亞砷的雜質餾除之後添加，然後進行蒸餾。

【0018】在本發明中，在非活性氣體環境下抑制二甲亞砷的分解。非活性氣體環境意指氮氣、二氧化碳、氬氣、或氫氣環境，可由 1 種氣體構成或可爲 2 種以上氣體的混合氣體。非活性氣體環境宜爲氮氣環境。例如，將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，在空氣下蒸餾的情況，二甲亞砷容易分解。將含有二甲亞砷的液體在空氣下加熱時，二甲亞砷容易分解。

【0019】在本發明中，將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，宜在非活性氣體環境下，且在常壓至減壓下蒸餾二甲亞砷。在欲除去的雜質與二甲亞砷的沸點差異小的情況，是在常壓或常壓附近的減壓度數下蒸餾。藉由在常壓或常壓附近減壓度數下蒸餾，雜質與二甲亞砷的沸點差異變大，容易除去雜質。

【0020】以往，在將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，二甲亞砷會分解，因此在 110℃ 以下減壓蒸餾。本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法，即使在高溫下也能夠抑制二甲亞砷的分解，因此將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，不需要高真空度。

【0021】在本發明中，將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，蒸餾時的溫度，宜為 90℃ 以上 191℃ 以下，較佳為 100℃ 以上 180℃ 以下，更佳為 110℃ 以上 170℃ 以下。蒸餾時的溫度，若為 90℃ 以上 191℃ 以下，則不會對裝置造成負荷，蒸餾設備也很簡便，工業上為適合。

【0022】在不將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，含有二甲亞砷的液體的保管溫度，宜為 18℃ 以上 120℃ 以下，較佳為 25℃ 以上 100℃ 以下。

【0023】在本發明中，將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，所蒸餾的含有二甲亞砷的液體中的二甲亞砷的濃度，係以 10% 以上為佳，20% 以上為較佳。若二甲亞砷的濃度低於 10%，則會有為了將雜質蒸餾除去而花費成本的情形。

【0024】不將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，含有二甲亞砷的液體中的二甲亞砷的濃度，係以 10% 以上為佳，20% 以上為較佳。

【0025】含有二甲亞砷的液體中，除了二甲亞砷以外，亦可含有水等。

【0026】在本發明中，在含有二甲亞砷的液體中混有樹脂成分、不溶物、或加熱時容易膠體化的成分、酸或

強鹼、與二甲亞砷發生反應的成分等的促進分解的雜質等的情況，宜事先藉由過濾、吸附分離、離子交換樹脂、鹼的添加等來加以除去、分離、去活化、中和。

【0027】在將含有二甲亞砷的液體蒸餾的情況，本發明可適用批次式蒸餾、連續式蒸餾之任一者。進行連續式蒸餾時，宜蒸餾塔之前連續供給碳酸鈉水溶液。

【0028】在本發明中，在將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，宜藉由蒸餾塔理論板數為 1~50 段的蒸餾塔來進行，更適合為 3~40 段蒸餾塔。

【0029】另外，在將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，蒸餾後所析出的碳酸鈉可廢棄處理或回收再利用。

【0030】在本發明中，不將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，碳酸鈉也可廢棄處理或回收再利用。

【0031】在本發明中，二甲亞砷分解率的分析是使用利用毛細管柱的氣相層析。

【0032】二甲亞砷在 180°C 加熱 24 小時後的分解率，係以 0.06 面積%以下為佳，0.05 面積%以下為較佳，0.04 面積%以下為更佳。

【0033】在本發明中，在相對於二甲亞砷 100g 含有 7g 的水的情況，在 157°C 加熱 5 小時後的二甲亞砷分解率，係以 0.04 面積%以下為佳，0.02 面積%以下為較佳，0.01 面積%以下為更佳。

【0034】在本發明中，加熱後的二甲亞砷的純度，是藉由利用毛細管柱的氣相層析來分析。

【0035】在本發明中，在 180°C 加熱 24 小時後的二甲亞砷之純度，係以 99.94% 以上為佳，99.95% 以上為較佳。

【0036】在本發明中，相對於二甲亞砷 100g 含有 7g 的水時，在 157°C 下加熱 5 小時後的二甲亞砷的純度，係以 99.96% 以上為佳，99.97% 以上為較佳，99.98% 以上為更佳。

【0037】在本發明中，含有二甲亞砷的液體為例如含有藉由硫化物的氧化等進行合成的步驟所得到的二甲亞砷的反應液；含有在聚丙烯腈、纖維素、聚醯亞胺、聚砷、聚胺甲酸乙酯等的聚合物的聚合或紡絲步驟所使用的二甲亞砷的廢液；含有作為電子材料的光阻的剝離液使用的二甲亞砷的廢液；含有作為透鏡模具等的剝離·洗淨液使用的二甲亞砷的廢液；含有作為醫農藥的合成溶劑所使用的二甲亞砷的廢液；或含有作為塗料的剝離液使用的二甲亞砷的廢液等。這些含有二甲亞砷的液體，可藉由蒸餾而得到高純度的二甲亞砷。另外，藉由本發明，可抑制夏季長期保存或用以使在冬季凍結的二甲亞砷熔融的加熱所造成的二甲亞砷品質降低。

實施例

【0038】以下藉由實施例，對本發明作具體說明。本發明之實施例等所使用的各種的測定值是藉由以下的測定法作測定。

(1) 二甲亞砷的 GC 純度(面積%)

【0039】藉由以下條件的氣相層析法(以下簡記為「GC」)作測定。

【0040】使用機器 島津製作所 GC-2010(FID)

管柱 DB-WAX 0.25mm×60m、膜厚 0.25μm

載體氣體 He 165.7kPa

管柱昇溫條件

35℃ → 7℃ /分鐘 → 140℃ × 10 分鐘 → 15℃ /分鐘 → 250℃ × 10
分鐘

注入口溫度 200℃

偵測器溫度 250℃

FID

Air 400ml/min

H₂ 40ml/min

補給 30ml/min

分流比 14

分析樣品調製 將樣品以 0.5μm 的 PTFE 製注射器濾膜
過濾。

注入量 1.0μl。

(2)系統內不含水時的分解率(面積%)

【0041】以與(1)同樣的方法，測定在 180±2℃ 下加熱
24 小時的二甲亞砷的 GC 純度(面積%)。將與空白樣品的
GC 純度之差定為分解率。

(3)系統內含有水時的分解率(面積%)

(1)的 GC 測定並未偵測到水。於是，相對於二甲亞
砷 100g，添加 7g 的水，在 157±2℃、回流下加熱 5 小時，
如下述方式求得分解率。

【0042】對於加熱前的含有二甲亞砷的液體(稱為加熱前的液體)與加熱後的含有二甲亞砷的液體(稱為加熱後的液體)以與(1)同樣的方法測定各二甲亞砷的 GC 純度(面積%)，藉由下述計算式求得含有水時的分解率。

含有水時的分解率(面積%) = (加熱前的液體含有水時二甲亞砷的 GC 純度(面積%) - 加熱後的液體含有水時二甲亞砷的 GC 純度(面積%))。

(4) 氧化物量(面積%)

【0043】以與(1)同樣的方法，測定在 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 下加熱 24 小時之二甲亞砷所含的二甲基砷的量(面積%)，定為氧化物量。

(實施例 1)

【0044】在具備戴氏冷凝管、攪拌子與溫度計的 300ml 三口燒瓶中裝入二甲亞砷(GC 純度 99.997 面積%) 200g、作為添加劑的碳酸鈉 0.002g(相對於二甲亞砷 100g 為 0.001g)，以氮氣將燒瓶內的氣體置換之後，在戴氏冷凝管的上部安裝填充氮氣的橡膠氣球，成為密閉狀態。使用 192°C 的油浴，將內溫到達 178°C 的時間點定為起點，在 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 下加熱 24 小時。冷卻至 25°C 以下之後，使附在燒瓶壁的液體與內部液體混合。此二甲亞砷的 GC 純度為 99.966 面積%。將由此 GC 純度求得的分解率揭示於表 1。另外，氧化物量為 0.00 面積%。

(實施例 2~4)

【0045】將碳酸鈉的添加量如表 1 所記載般改變，除此之外，與實施例 1 同樣。將各實施例的二甲亞砷的 GC 純度、分解率、氧化物量的結果揭示於表 1。

【0046】表 1

	添加劑	添加量 (g)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (時間)	系統內氣體環境	分解率 (面積%)	氧化物量 (面積%)	二甲基亞砷的 GC 純度 (面積%)
實施例 1	碳酸鈉	0.001	180	24	氮	0.03	0.00	99.966
實施例 2	碳酸鈉	0.02	180	24	氮	0.02	0.00	99.974
實施例 3	碳酸鈉	0.1	180	24	氮	0.03	0.00	99.968
實施例 4	碳酸鈉	1.0	180	24	氮	0.02	0.00	99.977

添加量係相對於液中的二甲基亞砷 100g 的添加劑之量

(比較例 1)

【0047】並未添加碳酸鈉，除此之外，與實施例 1 同樣。將比較例 1 的二甲亞砷的 GC 純度、分解率、氧化物量的結果揭示於表 2。

(比較例 2～6)

【0048】將添加劑的種類、添加劑的添加量如表 2 所記載般改變，除此之外，與實施例 1 同樣。將各比較例的二甲亞砷的 GC 純度、分解率、氧化物量的結果揭示於表 2。

(比較例 7～8)

【0049】將碳酸鈉的添加量如表 2 所記載般改變，並在空氣環境下實施，除此之外，與實施例 1 同樣。將各比較例的二甲亞砷的 GC 純度、分解率、氧化物量的結果揭示於表 2。

【0050】表 2

比較例	添加劑	添加量 (g)	加熱溫度 (°C)	加熱時間 (時間)	系統內氣體環境	分解率 (面積%)	氧化物量 (面積%)	二甲基亞砷的 GC 純度 (面積%)
比較例 1	無	-	180	24	氮	0.07	0.00	99.928
比較例 2	碳酸氫鈉	0.02	180	24	氮	0.16	0.01	99.833
比較例 3	丙二酸鈉	0.02	180	24	氮	0.07	0.00	99.930
比較例 4	氫氧化鈉	0.1	180	24	氮	0.29	0.00	99.712
比較例 5	氫氧化鈉	1.0	180	24	氮	0.58	0.00	99.415
比較例 6	氫氧化鋰	0.02	180	24	氮	0.10	0.00	99.898
比較例 7	碳酸鈉	0.001	180	24	空氣	1.47	0.03	98.524
比較例 8	碳酸鈉	0.02	180	24	空氣	0.37	0.02	99.630

添加量為相對於液中的二甲基亞砷 100g 的添加劑之量

【0051】在實施例 1~4 的情況，二甲亞砷中並未偵測到二甲基砷。另外，二甲亞砷的分解極少。

【0052】在比較例 1~8 的情況，與實施例 1~4 相比，二甲亞砷的分解較多。另外，在比較例 2、7~8 的情況，在二甲亞砷中偵測到二甲基砷。

(實施例 5)

【0053】在具備戴氏冷凝管、攪拌子與溫度計的 300ml 三口燒瓶中裝入二甲亞砷 200g。接下來裝入使作為添加劑的碳酸鈉 0.2g(相對於二甲亞砷 100g 為 0.1g)溶於蒸餾水 14g(相對於二甲亞砷 100g 為 7g)而成的碳酸鈉水溶液。此加熱前的液體含有水時之二甲亞砷的 GC 純度為 99.997 面積%。以氮氣將燒瓶內的氣體置換之後，在戴氏冷凝管的上部安裝填充氮氣的橡膠氣球，成為密閉狀態。使用 190℃ 的油浴，將內溫到達 155℃ 的時間點定為起點，在 157±2℃、回流下加熱 5 小時。冷卻至 25℃ 以下之後，使附在燒瓶壁的液體與內部液體混合。此加熱後的液體含有水時之二甲亞砷的 GC 純度為 99.997 面積%。將由此 GC 純度求得的含有水時的分解率揭示於表 3。

(實施例 6)

【0054】將碳酸鈉的添加量如表 3 所記載般改變，除此之外，與實施例 5 同樣。將加熱前的液體與加熱後的液體含有水時之二甲亞砷的 GC 純度與含有水時的分解率的結果揭示於表 3。

(比較例 9)

【0055】如表 3 所記載般，添加氫氧化鈉 0.1g，除此之外，與實施例 5 同樣。將比較例 9 的加熱前的液體與加熱後的液體含有水時之二甲亞砷的 GC 純度與含有水時的分解率的結果揭示於表 3。

【0056】表 3

	添加劑	添加量 (g)	水之量 (g)	加熱 溫度 (°C)	加熱 時間 (時間)	系統內 氣體環境	液體中含水時之二 甲基亞砷的 GC 純 度 (加熱前) (面積%)	液體中含水時之二 甲基亞砷的 GC 純 度 (加熱後) (面積%)	含水時的分解率 (面積%)
實施例 5	碳酸鈉	0.1	7	157	5	氮	99.997	99.997	0.00
實施例 6	碳酸鈉	0.03	7	157	5	氮	99.997	99.996	0.00
比較例 9	氫氧化鈉	0.1	7	157	5	氮	99.997	99.920	0.08

添加量為相對於液中的二甲基亞砷 100g 的添加劑之量

水含量為相對於液中的二甲基亞砷 100g 的水之量

【0057】在比較例 9 的情況，與實施例 5~6 相比，二甲亞砷的分解較多。

[產業上的可利用性]

【0058】藉由本發明，在將含有二甲亞砷的液體蒸餾時，可得到高純度的二甲亞砷。另外，藉由本發明，可抑制夏季長期保存或用以使在冬季凍結的二甲亞砷熔融的加熱所造成的二甲亞砷品質降低。

【0059】藉由本發明之抑制二甲亞砷之分解的方法來抑制分解的二甲亞砷，可利用作為聚丙烯腈、纖維素、聚醯亞胺、聚砷、聚胺甲酸乙酯等的聚合物的聚合或紡絲步驟的溶劑、電子材料的光阻的剝離液、醫農藥的合成、透鏡模具等的剝離·洗淨液或塗料的剝離液。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種抑制二甲亞砷之分解的方法，其係在非活性氣體環境下，相對於含有二甲亞砷的液體中的二甲亞砷 100g，添加碳酸鈉 0.0005g ~ 2g。
2. 如請求項 1 之抑制二甲亞砷之分解的方法，其中將碳酸鈉製成水溶液來添加。
3. 如請求項 1 或 2 之抑制二甲亞砷之分解的方法，其中在非活性氣體環境下，將含有二甲亞砷的液體藉由蒸餾來純化時，在含有二甲亞砷的液體中添加碳酸鈉。
4. 如請求項 1 或 2 之抑制二甲亞砷之分解的方法，其中非活性氣體環境為氮氣環境。
5. 如請求項 1 之抑制二甲亞砷之分解的方法，其中在 180 °C 下加熱 24 小時後的二甲亞砷的 GC 純度為 99.94 面積%以上。
6. 如請求項 2 之抑制二甲亞砷之分解的方法，其中在 157 °C 下加熱 5 小時後的二甲亞砷之分解率為 0.04 面積%以下。