

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5074481号
(P5074481)

(45) 発行日 平成24年11月14日 (2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日 (2012.8.31)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 68/08 (2006.01) C O 7 C 68/08
C O 7 C 69/96 (2006.01) C O 7 C 69/96 Z
A 2 3 L 3/3517 (2006.01) A 2 3 L 3/3517
A 2 3 L 3/358 (2006.01) A 2 3 L 3/358

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-505751 (P2009-505751)	(73) 特許権者	505422707
(86) (22) 出願日	平成19年4月11日 (2007.4.11)		ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2009-534329 (P2009-534329A)		ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクーゼン (番地なし)
(43) 公表日	平成21年9月24日 (2009.9.24)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/003202	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02007/121859		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成19年11月1日 (2007.11.1)	(74) 代理人	100089037
審査請求日	平成20年12月19日 (2008.12.19)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	102006018845.4	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成18年4月22日 (2006.4.22)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン酸での二炭酸ジエステルの安定化

(57) 【特許請求の範囲】

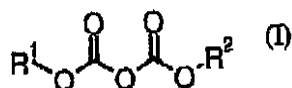
【請求項 1】

化学および熱分解反応に対して二炭酸のジエステルを安定化するための、無機酸及び有機カルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選択されるプロトン酸のシリーズからの少なくとも 1 種類の化合物の使用であって、ここで無機酸は、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸からなる群より選択され、無機酸誘導体は、アルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸、フルオロスルホン酸、及び強酸性イオン交換体からなる群より選択され、有機カルボン酸及びその誘導体は、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族モノカルボン酸、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族ジカルボン酸およびポリカルボン酸、ヒドロキサム酸、ケト酸、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸無水物、及びアミノ酸から選択され、前記プロトン酸またはその混合物が、二炭酸のジエステルまたはその混合物に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 0 0 p p m の量で使用されることを特徴とする、使用。

【請求項 2】

一般式

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、直鎖または分枝鎖 $C_1 \sim C_8$ アルキル、シクロアルキル、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル、 $C_2 \sim C_8$ アルキニルまたはベンジル(それぞれが同一にまたは異なって、ハロゲン; ニトロ; シアノ; $C_1 \sim C_6$ アルコキシ; ジアルキルアミノによって、任意に一置換ないし多置換される)であり、または

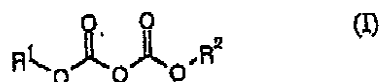
ハロゲン; ニトロ; シアノ; アルキル; ハロアルキル; アルコキシ; ハロアルコキシ; アシル; アシルオキシ; アルコキシカルボニル; カルボキシルによって、同一にまたは異なって、任意に一置換ないし多置換される、フェニルである)の1種以上の二炭酸のジエステルと、

二炭酸のジエステルまたはその混合物の量に対して0.01~100000ppmの量の、無機酸及び有機カルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選択される1種以上のプロトン酸と、を含有する混合物であって、ここで無機酸は、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸からなる群より選択され、無機酸誘導体は、アルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸、フルオロスルホン酸、及び強酸性イオン交換体からなる群より選択され、有機カルボン酸及びその誘導体は、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族モノカルボン酸、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族ジカルボン酸およびポリカルボン酸、ヒドロキサム酸、ケト酸、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸無水物、及びアミノ酸から選択される、化学および熱分解反応に対して二炭酸のジエステルを安定化するための混合物。

【請求項3】

一般式

【化2】



(式中、 R^1 および R^2 が、互いに独立して、直鎖または分枝鎖 $C_1 \sim C_8$ アルキル、シクロアルキル、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル、 $C_2 \sim C_8$ アルキニルまたはベンジル(それぞれが同一にまたは異なってハロゲン; ニトロ; シアノ; $C_1 \sim C_6$ アルコキシ; ジアルキルアミノによって、任意に一置換ないし多置換される)であり、または

ハロゲン; ニトロ; シアノ; アルキル; ハロアルキル; アルコキシ; ハロアルコキシ; アシル; アシルオキシ; アルコキシカルボニル; カルボキシルによって、同一にまたは異なって、任意に一置換ないし多置換される、フェニルである)の1種以上の二炭酸のジエステルが、二炭酸のジエステルまたはその混合物に対して0.01~100000ppmの量で、無機酸及び有機カルボン酸及びこれらの誘導体からなる群より選択される1種以上のプロトン酸と混合され、その混合物が続いて蒸留されるが、ここで無機酸は、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸からなる群より選択され、無機酸誘導体は、アルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸、フルオロスルホン酸、及び強酸性イオン交換体からなる群より選択され、有機カルボン酸及びその誘導体は、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族モノカルボン酸、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族ジカルボン酸およびポリカルボン酸、ヒドロキサム酸、ケト酸、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸無水物、及びアミノ酸から選択されることを特徴とする、二炭酸のジエステルの蒸留による精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二炭酸のジエステルの安定剤としてのプロトン酸の使用、二炭酸のジエステルとプロトン酸とを含有する混合物、および食品、飲料および材料を保存するためのこれらの混合物の使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

二炭酸のジエステルは、とりわけ、食品の保存、特に飲料の保存に抗菌剤の成分として、発酵プロセスにおける酵素を非活性化するため、またはファインケミカルズまたはポリマーの合成に使用される。二炭酸のジエステルはさらに、例えばアミンを酸化するための触媒として、または合成のために、例えば保護基の導入において使用される。

【 0 0 0 3 】

二炭酸のジエステルの安定性は、室温で、特に高温では比較的低いことが知られている。したがって、特に精製中、例えば蒸留による精製中、または比較的長い貯蔵中に、二炭酸のジエステルの分解が起こり得る。その分解によって、二炭酸のジエステルの質および純度が損なわれる。さらに、一般に分解は、不純物が多く存在するほど急速に進む。したがって、二炭酸のジエステルの高い純度および安定化が非常に望まれる。

10

【 0 0 0 4 】

二炭酸のジエステルの熱安定性を向上させる方法が、先行技術から既に知られている。例えば、金属硫酸塩を添加することによりジアルキルジカーボネートを安定化することが提案されている（（特許文献 1）参照）。しかしながら、この方法の欠点は、ジアルキルジカーボネートとこれらの金属硫酸塩との混和性が、低いないし乏しいということである。

【 0 0 0 5 】

さらに、ホウ素化合物を添加することによってジアルキルジカーボネートを安定化することが知られている（（特許文献 2）参照）。しかしながら、この場合の欠点は、対応するホウ素化合物の毒性である。食品における使用では、これらの添加は考慮に入れられない。

20

【 0 0 0 6 】

さらに、カルボニル化合物およびヘテロ類似性（heteroanalogous）カルボニル化合物もまた、ジアルキルジカーボネートに不活性な溶媒中のジアルキルジカーボネートの溶液の貯蔵安定性を高める添加物として提案されている（（特許文献 3）参照）。しかしながら、通常のプロトン性溶媒中のジアルキルジカーボネートの溶液は、食品への添加物としてほとんど考慮に入れられない。さらに、安定化の効果は、比較的高いパーセンテージ量の添加物を使用してのみ達成される。

【特許文献 1】 J P - A 4 8 - 4 0 1 6

【特許文献 2】 J P - A 4 6 - 3 7 8 1 0

30

【特許文献 3】 D E - A 3 2 3 1 3 9 7

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

したがって、熱分解（thermal breakdown）に対して有効に二炭酸のジエステルを保護するのに適している安定剤が必要とされていた。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

意外にも、現在、例えば貯蔵または蒸留による精製において起こり得る、熱および/または化学分解反応に対して、さまざまなプロトン酸を添加することによって、二炭酸のジエステルを安定化することができることが見出されている。

40

【 0 0 0 9 】

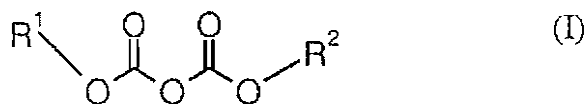
したがって、本発明は、化学および/または熱分解反応に対して二炭酸のジエステルを安定化するための、少なくとも 1 種類のプロトン酸の使用に関する。

【 0 0 1 0 】

二炭酸のジエステルは好ましくは、一般式（I）

【 0 0 1 1 】

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、直鎖または分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキニルまたはベンジル(それぞれが同一にまたは異なって、ハロゲン; ニトロ; シアノ; $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ; ジアルキルアミノによって任意に一置換ないし多置換される)であり、または

ハロゲン; ニトロ; シアノ; アルキル; ハロアルキル; アルコキシ; ハロアルコキシ; アシル; アシルオキシ; アルコキシカルボニル; カルボキシルによって、同一にまたは異なって、任意に一置換ないし多置換される、フェニルであり、

好ましくは、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、直鎖または分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルケニルまたはベンジルであり、

特に好ましくは、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、直鎖または分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキルまたは C_3 アルケニルまたはベンジルであり、

非常に特に好ましくは、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、アリルまたはベンジルである)の化合物である。

【0012】

本発明の安定剤は、異なる酸強度のプロトン酸である。

【0013】

考慮に入れられる好ましいプロトン酸は、例えば、工業で頻繁に使用される無機酸およびその誘導体、さらに有機カルボン酸およびその誘導体である。

【0014】

特に好ましい無機酸は、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸等である。これらの酸は通常、水溶液として使用される。

【0015】

挙げられる無機酸(硫酸および亜硫酸)の誘導体の例は、特にスルホン酸、スルフィン酸およびスルファミン酸である。スルホン酸の群からの特に好ましい誘導体は、例えば、アルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸、メチルスルホン酸、フルオロスルホン酸、および例えば、米国特許第 6 6 4 6 0 1 7 号明細書によって開示されているような強酸性イオン交換体である。スルファミン酸の群からの特に好ましい誘導体は、例えばシクロヘキサンスルファミン酸である。

【0016】

挙げられる有機カルボン酸の例は、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族モノカルボン酸、飽和および一価不飽和または多価不飽和脂肪族ジカルボン酸およびポリカルボン酸である。挙げられる有機カルボン酸の誘導体の例は、ヒドロキシカルボン酸、アミノ酸、アルデヒドおよびケト酸などのその置換生成物、カルボン酸エステル、カルボキサミド、カルボニトリルおよびヒドロキサム酸などのその誘導体、およびハロゲン化カルボニル、カルボン酸無水物およびケテンなどのその前駆体である。

【0017】

特に好ましい有機カルボン酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸または脂肪酸などのより長鎖の酸である。さらに、ポリカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸またはグルタル酸、さらにその誘導体、例えばメチルまたはエチルエステルなどのそのモノエステルの群の有機カルボン酸が特に好ましい。さらに、炭素主鎖上に更なる OH 基をさらに有する、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸およびポリカルボン酸誘導体、および例えばクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸また

10

20

30

40

50

はアスコルビン酸などのその誘導体の群からの有機カルボン酸が特に好ましい。この場合には、ポリカルボン酸は、部分アルキルエステルとして存在することができ、さらにOH基はアルキル化またはさらにはエステル化することができる。また、更なる有機基がOH官能基を介してカルボン酸に結合することができる。

【0018】

前記カルボン酸は、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウム塩などのその塩の形態で使用することもできる。

【0019】

上記のカルボン酸が不斉炭素原子を有する場合、純粋な鏡像異性体だけでなく、鏡像異性またはジアステレオ異性混合物も使用することができる。

10

【0020】

プロトン酸は、純物質として、あるいは水溶液またはアルコール溶液として使用することができる。化合物は予め、二炭酸のジエステルまたは他の適切な溶媒に均一に溶解することができる。プロトン酸は、表面上に固定化することもできる。

【0021】

さらに、当然のことながら、水の存在下でその場で (in situ) 加水分解し、上記のプロトン酸を生成する、特定の反応性酸前駆体を利用することができる。これらの例は、例えば酸塩化物または無水物である。

【0022】

前記安定剤は一般に、二炭酸のジエステルまたはその混合物に対して、0.01 ~ 10000 ppm、好ましくは0.1 ~ 10000 ppm、特に好ましくは0.1 ~ 3000 ppm、非常に特に好ましくは0.1 ~ 2000 ppmの量で使用される。

20

【0023】

本発明による使用の結果として、一般に熱および化学分解反応に対して二炭酸のジエステルを安定化することが可能である。かかる分解反応は、例えば貯蔵中に起こる。

【0024】

本発明により安定化された二炭酸のジエステルは、向上した貯蔵安定性によって特徴付けられる。例えば、このように安定化された二炭酸のジエステルは、二炭酸のジエステルの分解が観察されることなく、数ヶ月間室温で保存することができる。

【0025】

30

本発明はさらに、1種以上の上記の式(I)の二炭酸のジエステルと、二炭酸のジエステルまたはその混合物に対して、一般に0.01 ~ 10000 ppm、好ましくは0.1 ~ 10000 ppm、特に好ましくは0.1 ~ 3000 ppm、非常に特に好ましくは0.1 ~ 2000 ppmの量の一般にかつ好ましくは上述のプロトン酸のうちの1種以上とを含有する混合物に関する。

【0026】

式(I)の二炭酸の少なくとも1種類のジエステル、特にジメチルジカーボネートおよび/またはジエチルジカーボネートと、好ましいおよび特に好ましいと記載される無機酸、その誘導体、および炭素主鎖上に更なるOH基をさらに有する、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸およびポリカルボン酸、例えばクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸またはアスコルビン酸のシリーズからの1種以上のプロトン酸と、の混合物が非常に特に好ましい。

40

【0027】

本発明の混合物は、その中に存在する二炭酸のジエステルの分解が起こることなく、数ヶ月にわたって保存することができる。

【0028】

本発明の混合物は、例えば、細菌、真菌または酵母などの微生物による感染および/または分解に対して、食品、特に飲料を保存するのに著しく適している。

【0029】

本発明は同様に、食品および飲料を保存するための、本発明の混合物の使用に関する。

50

【 0 0 3 0 】

本発明に従って安定化された二炭酸のジエステルは、例えば、ソフトドリンク、ビタミンドリンク、果汁飲料、茶飲料、アルコールまたは脱アルコールワイン飲料、フルーツポンチまたはビールなどの非炭酸飲料または炭酸飲料用の低温消毒剤として著しく適している。このために、従来どおり、飲料のパッキングに近い時間に合わせて、二炭酸のジエステルを 1 0 ~ 2 5 0 p p m の量で添加する。飲料への混合は、特別な計量ポンプを使用して行われる。二炭酸のジエステルは、発酵性酵母、カビまたは発酵性細菌などの一連の微生物を制御するように働く。本明細書で挙げられる例は、出芽酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*)、酵母菌属 (*Mycoderma*)、ブレタノマイセス属 (*Brettanomyces* spp)、乳酸短杆菌 (*Lactobacillus brevis*)、乳酸杆菌 (*Lactobacillus buchneri*) 等である。

10

【 0 0 3 1 】

さらに、二炭酸のジエステルの熱分解反応は、例えば二炭酸のジエステルの製造法の状況において起こるのと同様に、特に、実施される二炭酸のジエステルの精製 (例えば抽出) または蒸留においても起こる。プロトン酸の本発明の使用によって、比較的低い損失および比較的高い純度で二炭酸のジエステルを蒸留することが可能である。

【 0 0 3 2 】

したがって、本発明はさらに、上記の式 (I) の 1 種以上の二炭酸のジエステルと、それぞれ二炭酸のジエステルまたはその混合物に対して、一般に 0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 0 0 p p m、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 0 0 p p m の量の一般に好ましくはおよび特に好ましくは上述のプロトン酸のうちの 1 種以上とを混合し、続いて圧力 5 ~ 1 0 0 ミリバール、好ましくは 1 0 ~ 5 0 ミリバール、温度 3 0 ~ 1 2 0 、好ましくは 4 0 ~ 9 0 で混合物を蒸留することによる、蒸留による二炭酸のジエステルの精製方法に関する。産業において慣例の蒸留カラムが蒸留のために考慮される。

20

【 0 0 3 3 】

蒸留における二炭酸のジエステルの収率は通常、 > 9 9 % である。

【 0 0 3 4 】

本発明はさらに、高純度の二炭酸のジエステルと比較して、プロトン濃度を高く、p H 6 . 5 未満、好ましくは p H 6 . 0 ~ - 5 . 0、特に好ましくは p H 5 . 5 ~ 0 に設定することによる、二炭酸のジエステルの安定化に関する。これは例えば、0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 0 0 p p m の量のプロトン酸の本発明の添加によって達成することができる。

30

【 0 0 3 5 】

プロトン濃度は、通常、その中に形成するオキシニウムイオンによって、水性媒体において測定される。したがって、従来の特徴として p H が定義される。p H の測定は、例えば適切な塩基で滴定することによって、適切な試料調製後に行うことができる。滴定の終点は、指示薬色素の色の变化によって通常示される。しかしながら、例えば電気化学的方法によって、p H を測定することもできる。ここで通常、1 ロッド電極と呼ばれる p H 電極が使用される。

【 0 0 3 6 】

さらに、含水率に応じて、有機液体中で p H 電極を使用して、極めて再現可能に p H を測定することができることが多い。有機液体の場合には、プロトン濃度を測定する他の可能性は、試料調製を含む。例えば、二炭酸のジエステルの場合には、超純水で抽出した後プロトン濃度を決定することができる。二炭酸のジエステルを有機液体として少量の水と混合し、よく混合し、相を分離する。水相の p H から、二炭酸のジエステルに初めから存在する酸の量を計算することができる。

40

【 0 0 3 7 】

以下の実施例は、本発明の主題を説明するものであるが、それに限定されるものではない。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

実施例 1

50

表 1 ~ 4 のデータに対応して、それぞれの場合に、電磁スターラーを備えた 10 ml 丸底フラスコに、規定の高純度の二炭酸のジエステルの規定量およびそれぞれ指定される添加物を計り入れた。各場合に使用される添加物の正確な量は同様に、表に示される。

【 0 0 3 9 】

丸底フラスコをセプタムでしっかりと閉じた。このセプタムには、テフロン（登録商標）（Teflon）チューブが取り付けられる開口部があり、このチューブは、一皿盛 0.1 ml の垂直なシリコン油充填 50 ml ビュレット内に通される。ビュレットの目盛りで、二炭酸のジエステルが分解した結果発生する二酸化炭素の量を読み取ることができる。それぞれの実験に関して表 1 ~ 4 に指定される一定温度の油浴（500 rpm で攪拌）にフラスコを迅速に浸した。フラスコの浸漬の深さは 2.0 cm であった。

10

【 0 0 4 0 】

それぞれ指定される時間の後、一般には 1、2、5、10 および 15 分後、気体の体積を読み取った。気体の体積は、CO₂ を発生する、二炭酸のジエステルの分解の程度の指数である。したがって、それは、試験される添加物による安定化度を逆比例して反映する。

【 0 0 4 1 】

ほとんどの場合、再現性を確実にするために実験を繰り返した。各場合において、有意な再現性が存在した。

【 0 0 4 2 】

その結果は添付の表から引き出すことができる。高純度二炭酸ジエステルは、観察時間において、二酸化炭素をほとんど放出しなかったが、少量のシリカゲル、二酸化マンガンの単に粗い表面と接触させると、大幅に分解が促進された。少量の安定剤が、分解を有効に低減するのに十分であった。

20

【 0 0 4 3 】

温度ストレス下にて二炭酸のジエステルが放出する気体分解生成物が少なくなるほど、真空下での蒸留が有利に進む。

【 0 0 4 4 】

【表 1 A】

表 1

ジメチルジカーボネート、添加 1670 ppm

温度	100	100	100	100	100	100	100	100
ジメチルジカーボネート量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
添加量	なし	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
[mg]	10	10	10	10	10	10	10	10
添加量	なし	なし	水	H ₂ SO ₄	HCL 37.0%	HNO ₃ 65.0%	過塩素酸	
[mg]			5	5	5	5	5	5
ガスの発生 [ml]								
1 分	0.1	1.0	2.4	0.1	0.6	0.5	0.2	
2 分	0.2	3.4	8.0	0.3	1.6	1.4	1.0	
5 分	0.6	20.3	26.8	1.9	30.0	2.5	10.9	
10 分	0.8	46.1	50.0	4.9	4.2	3.5	17.1	
15 分	1.3	50.0	50.0	10.2	6.1	4.5	23.1	

10

20

30

40

【表 1 B】

温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ペルコリン 量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加 量 [mg]	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
添加 量 [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
添加 量 [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5	2.5 + 2.5
ガスの発生 [ml]	0.5	0.6	0.1	1.0 - 0.5	0.2 - 0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
1分	1.8	1.5	0.2	2.2 - 1.5	0.6 - 0.6	1.0	0.4	0.4	0.4
2分	8.2	2.5	0.4	3.3 - 2.6	0.9 - 1.1	9.6	1.5	1.5	1.5
5分	23.9	3.7	0.9	4.2 - 3.0	1.0 - 1.2	16.1	3.4	3.4	3.4
10分	33.6	6.4	2.7	4.7 - 3.7	1.1 - 1.5	19.6	6.4	6.4	6.4
15分									

10

20

30

40

【表 1 C】

ジメチルジカーボネート、安定剤の添加 1670 ppm												
温度 [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ジメチルジカーボネート量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加	なし	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
量 [mg]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
安定剤の添加	なし	なし	水	H ₂ SO ₄ 98.0%	HNO ₃ 65.0%	HCL 37.0%	過塩素酸					
量 [mg]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ガスの発生 [ml]												
1 分	0.1	1.0	2.4	0.1	0.5	0.6	0.2					
2 分	0.2	3.4	8.0	0.3	1.4	1.6	1.0					
5 分	0.6	20.3	26.8	1.9	2.5	3.0	10.9					
10 分	0.8	46.1	50.0	4.9	3.5	4.2	17.1					
15 分	1.3	50.0	50.0	10.2	4.5	6.1	23.1					

10

20

30

40

温度 [°C] ジメチル ジカーボネート	100	100	100	100	100	100	100
量 [g]	3	3	3	3	3	3	3
添加	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
量 [mg]	10	10	10	10	10	10	10
安定剤の添加	D(-)-酒石酸 L(+)-酒石酸 N-シクロ アスコルビン酸 クエン酸 L(-)リンゴ酸 ヘキシル 99% 99.5% p.a. スルフアミン酸 酢酸+ H ₂ SO ₄ 98%						
量 [mg]	5	5	5	5	5	5	2.5 + 2.5
ガスの発生 [ml]							
1分	0.5	0.6	0.1	1.0	0.2	0.2	0.1
2分	1.8	1.5	0.2	2.2	0.6	1.0	0.4
5分	8.2	2.5	0.4	3.3	0.9	9.6	1.5
10分	23.9	3.7	0.9	4.2	1.0	16.1	3.4
15分	33.6	6.4	2.7	4.7	1.1	19.6	6.4

【表 1 E】

温度 [°C]	100	100	100
ジメチルジカーボネート			
量 [g]	3	3	3
添加	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
量 [mg]	10	10	10
安定剤の添加	ベンゼンスルホン酸	トルエンスルホン酸	メタンスルホン酸
量 [mg]	5	5	5
ガスの発生 [ml]			
1 分	0.5	0.7	0.6
2 分	1.4	1.6	1.1
5 分	2.5	2.6	2.0
10 分	3.8	4.1	2.4
15 分	6.0	5.3	3.2

10

20

30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2 ジメチルジカーボネート、安定剤の添加 1670 ppm

温度 [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ジメチルジカーボネート									
量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン	二酸化 マンガン
量 [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
安定剤の添加	なし	HCl	HNO ₃	クエン酸	L(-)-リンゴ酸	L(+)-酒石酸			水
量 [mg]		37.0%	65.0%			99.5% p. a.			
		5	5	5	5	5	5	5	5
ガスの発生 [ml]									
1 分	3.8	0.9	0.9	2.5	0.5	2.9	7.1		
2 分	9.3	2.0	2.8	5.9	1.2	6.2	26.4		
5 分	21.7	6.9	7.4	8.8	2.7	9.0	35.4		
10 分	31.1	9.6	13.6	11.7	3.9	10.5	46.1		
15 分	41.5	12.2	19.6	15.9	5.3	11.2	50.0		

【 0 0 4 6 】

【表 3】

表 3

ジメチルジカーボネート、安定剤の添加 1670 ppm

温度 [°C] ジメチルジカーボ ネート 量 [g]	100 3	100 3	100 3
添加	なし	内部にひどく 擦り傷がついた フラスコの表面	内部にひどく 擦り傷がついた フラスコの表面
安定剤の添加 量 [mg]	なし	なし	L(+)-酒石酸 5
ガスの発生 [ml]			
1 分	0.1	0.7	0.6
2 分	0.2	1.3	1.4
5 分	0.5	2.2	2.1
10 分	1.3	3.8	2.7
15 分	2.7	5.7	3.0

10

20

【 0 0 4 7 】

30

【表 4】

表 4

ジメチルジカーボネート、安定剤の添加 <1000 ppm

温度 [°C]	100	100	100	100	100
ジメチルジカーボネート					
量 [g]	3	3	3	3	3
添加	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル	シリカゲル
量 [mg]	10	10	10	10	10
安定剤の添加	100 ppm リンゴ酸	10 ppm H ₂ SO ₄ 98.0%	100 ppm H ₂ SO ₄ 98.0%	100 ppm L(+)-酒石酸	100 ppm HNO ₃ 65.0%
ガスの発生 [ml]					
1 分	0.2	0.7	0.9	0.4	0.2
2 分	1.4	1.9	1.5	1.7	0.6
5 分	14.3	11.2	2.7	16.1	2.5
10 分	40.4	33.5	4.2	38.7	34.4
15 分			15.5		

【0048】

実施例 2

安定化と、pH電極によって直接決定されたpHとの関連を実験的に測定した。最初に、高純度ジメチルジカーボネートを異なる量の酸または塩基と混合した。次いで、メトラー・トレド社 (Mettler Toledo) からの pH 電極 (1 ロッド電極) Model Inlab 1010 を使用して、既定の pH を直接測定した。予め、電極を緩衝液中で較正した。引き続き、実施例 1 の手順と同様な手法で、pH に応じて、不安定性を実験的に決定した。二酸化炭素発生の各値が表に示されている。プロトン含有量と安定性との間に明らかな相関性が見られる。同様に、超純水で抽出した後に、二炭酸のジエステル中に存在する無機酸の量を決定した。このために、少量の高純度水でジメチルジカーボネートを抽出し、相分離前または後に、ガラス電極を使用して、この水中で pH を測定した。その後、この pH を元のジカーボネート体積に変換した。この手順によって、同一の値が得られ、pH 電極のドリフトが少なくなった。pH が二酸化炭素による影響を受けないようにするために、pH 決定中、溶液をアルゴンでフラッシュした。

【0049】

【表 5】

ジメチルジカーボネート、pH 依存性

温度 [°C] ジメチル ジカーボネート 量 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加 量 [mg]	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1	シリカゲル 1
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
pH 測定値	-1	0.6	2.6	3.9	4.2	5.9	6.3	7.9	8.4	9.5		
ガスの 発生 [ml]												
1分	0.3	0.1	1.1	0.3	0.7	0.4	1.0	1.9	3.3	6.4		
2分	0.6	0.4	2.2	1.2	1.9	1.8	7.8	18.2	30.9	42.5		
5分	1.0	1.0	5.3	5.6	13.4	13.3	29.6	49.2	50.0	50.0		
10分	1.4	1.9	8.2	22.2	37.3	37.2	50.0	50.0	50.0	50.0		
15分	1.8	3.3	10.9	35.2	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0		

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 シュテフェン・カーラート
ドイツ・4 2 7 9 9・ライヒリンゲン・ビュッシャーヘーフェン・1 アー
- (72)発明者 ヨハネス・カオレン
ドイツ・5 1 5 1 9・オーデンタール・アム・シュタインベルク・5
- (72)発明者 エラスムス・ヴォグル
ドイツ・5 1 3 7 3・レーフェルクーゼン・アム・アルテン・シャフシュタール・1 2

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特公昭4 3 - 0 2 7 0 9 5 (J P , B 1)
特公昭4 6 - 0 3 7 8 1 0 (J P , B 1)
特表2 0 0 1 - 5 2 3 1 0 7 (J P , A)
特表平1 0 - 5 0 6 2 8 4 (J P , A)
特表2 0 0 3 - 5 3 3 2 0 2 (J P , A)
特開平0 5 - 3 0 6 2 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07B 31/00-63/04
C07C 1/00-409/44
A23L 3/00-3/3598
A23L 2/00-2/40