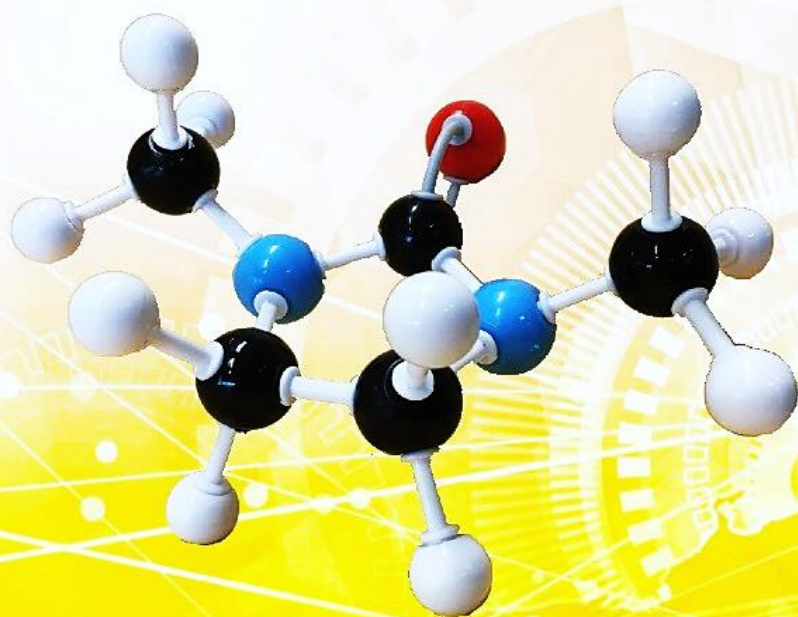


非プロトン性極性溶媒

DMI®

1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン



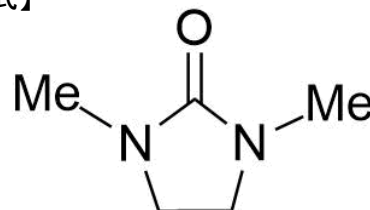
I 概要

DMI[®] は、極性の高い非プロトン性溶媒です。その優れた溶解力、安定性、高品質を利用し広範囲の分野で使われています。

【名称】

化学品名	1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
別名	DMEU ジメチルエチレンウレア ジメチルエチレン尿素 Dimethylethyleneurea
CAS番号	80-73-9

【構造式】



【適用法令】

化審法	既存化学物質 NO.(5)-5427
労安法	既存化学物質 NO.8-(2)-422
消防法	第4類引火性液体、第3石油類、 水溶性液体(4000リットル) 危険等級Ⅲ

【特性】

物理的性質

沸点・引火点が高く、凝固点が低いため、取り扱い易い物性です。
(沸点:222°C、引火点120°C(開放式)/95°C(密閉式)、凝固点7.5°C)

安定性

一般的な非プロトン性極性溶媒に比べ、酸・アルカリ存在下でも安定です。
特に高温化における耐酸性、耐アルカリ性が優れています。

溶解性

高い誘電率と双極子モーメントにより、無機及び有機の各種化合物に対し高い溶解性を示す。

【主な用途】

反応溶媒(医薬・農薬合成用、高分子合成用)、洗浄剤、添加剤、溶剤、表面処理剤 等

【品質規格】

項目	規格値	試験方法
外観(常温)	無色透明液体	三井化学法
色相(APHA)	50以下	三井化学法
純度(GC%)	98.0以上	三井化学法
屈折率(n_D^{25})	1.468 ~ 1.473	三井化学法
水分(wt%)	0.10以下	三井化学法

【製品荷姿】

荷姿	正味重量
一斗缶	18kg
鉄ドラム缶	200kg

Ⅱ 物理的性質

1. 物理定数

項目	単位	物理定数
分子量	—	114.14
沸点	(°C)	222 (760mmHg)
融点	(°C)	7.5
比重	(d_4^{20})	1.06
屈折率 ¹⁾	(n_D^{25})	1.471
動粘度 ¹⁾	(mm^2/s)	1.95 (20°C) 1.43 (40°C)
表面張力	(mN/m)	41 (20°C)
比熱	(J/g·°C)	1.80 (断熱型連続法、20°C)
熱伝導率	(kJ/hr·m·°C)	0.62 (熱線法、25°C)
蒸発潜熱	(kJ/mol)	51.9 (=454.7J/g)
引火点	(°C)	120 (クリーブランド開放式) 95 (Pensky-Martens密閉式)
双極子モーメント ¹⁾	(D)	4.05~4.09
誘電率 ¹⁾	(F/m)	37.60 (25°C、1MHz)

1) J. Chem. Eng. Data 21, 150 (1976)

2. 他溶媒との物理定数比較

類似溶媒に比べて誘電率、双極子モーメントが共に大きな値を有し、溶解性、溶媒和効果が高い。

	沸点 (°C)	融点 (°C)	誘電率 ²⁾ (F/m)	双極子 モーメント (D)	引火点 (°C)	粘度 ³⁾ (mPa·s)
DMI [®]	222	7.5	37.6	4.05 - 4.09	120	1.94
DMF	153	-61	37.6	3.86	53	0.92
DMAC	165.5	-20	37.8	3.72	66	0.92
NMP	220	-24	32	4.09	81.3	1.67

2)測定条件25°C、1MHz

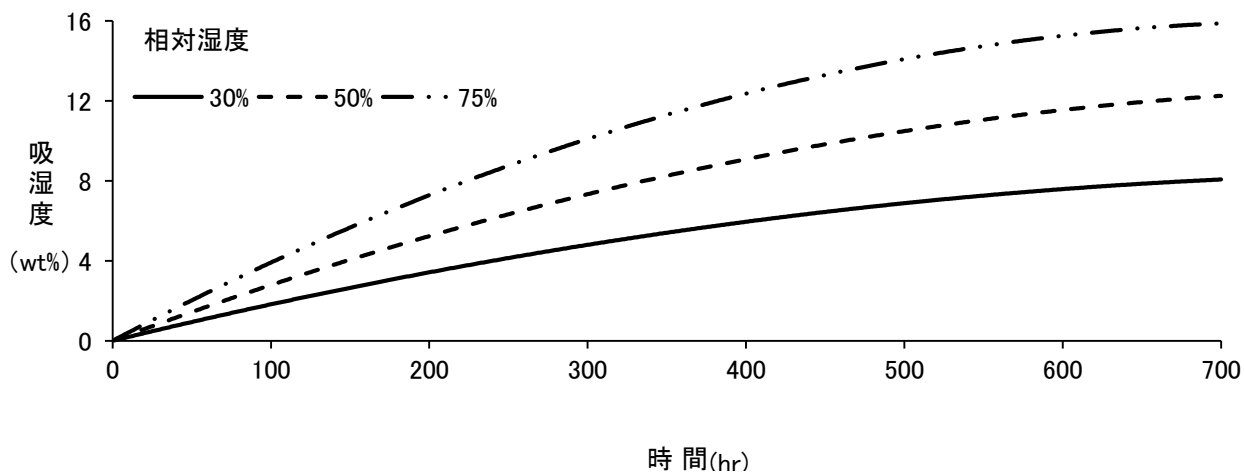
3)測定温度 DMI[®] 25°C、その他20°C

3.誘電率、粘度、密度、屈折率の温度による変化

温度 (°C)	誘電率 ⁴⁾ (F/m)	絶対粘度 (mPa·s)	密度 (kg/m ³)	屈折率 (n_D^{25})
25	37.60	1.944	1,052	1.471
35	35.97	1.633	1,043	1.466
45	34.43	1.393	1,034	1.462
55	32.96	1.204	1,025	—
75	30.35	0.938	1,008	—
100	27.42	0.720	986	—

4) 測定条件25°C、1MHz

4.吸湿特性

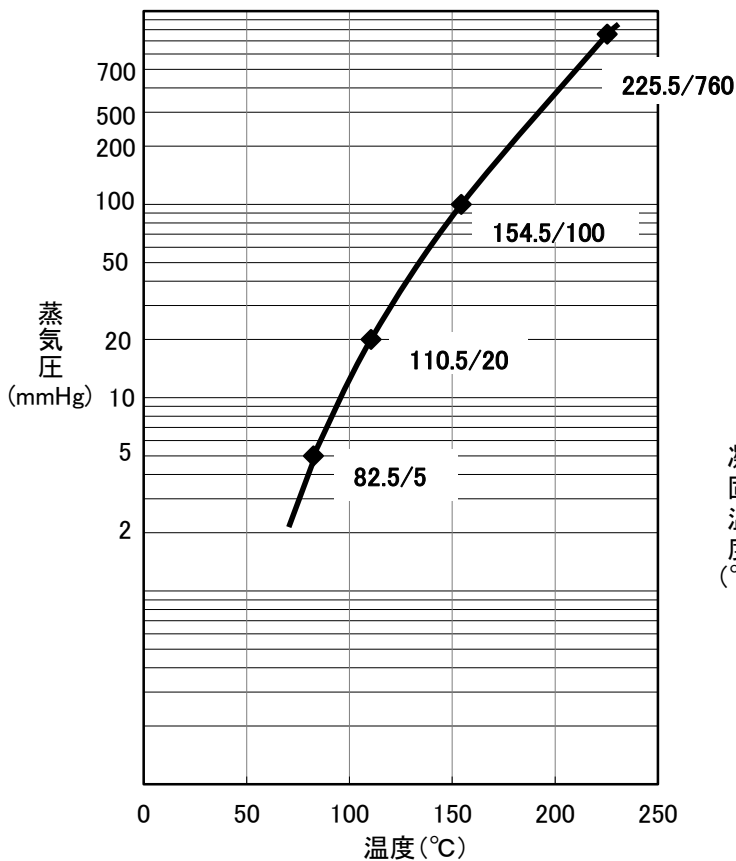


5.乾燥剤投入後の水分量推移

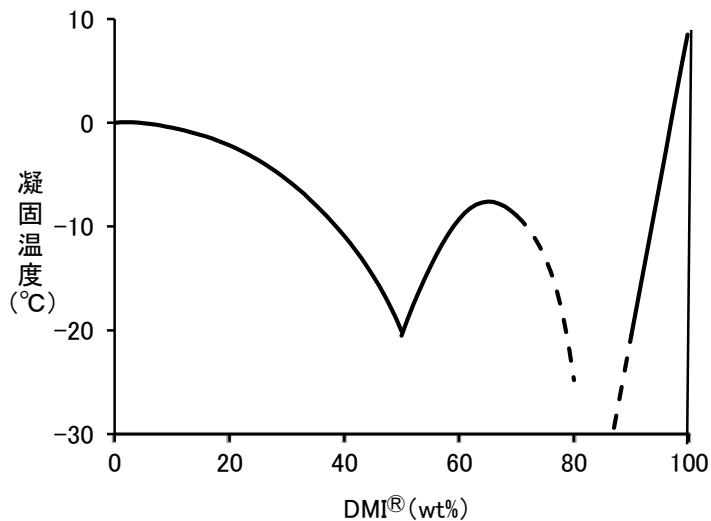
乾燥剤	水分量(ppm)			
	スタート時	2.5hr後	68hr後	116hr後
KOH	1,523	1,624	1,683	2,211
CaH ₂	1,523	1,260	216	96
ゼオライト A-3 Pellet 1.5mm Φ	1,523	200	14	6

試料50gに乾燥剤10gを入れ、ときどき手で振り、経時的に水分を測定した。
(測定はカルフィッシャー水分測定法により行った)

6. 蒸気圧曲線



7. 水との混合系に於ける凝固温度



8. 無機化合物の溶解性

物質名	溶解性 g/100g (°C)	物質名	溶解性 g/100g (°C)
AgNO ₃	50 (60)	LiCl	50 (70)
AlCl ₃	35 (20)	NaBH ₄	11.4 (25)
CaCl ₂	5 (20)	NaBr	3.2 (20)
CaF ₂	0.02 (20)	NaCl	0.05 (20)
CH ₃ ONa	0.02 (20)	NaCN	0.02 (20)
CuCl ₂	4 (20)	Na ₂ CO ₃	<0.01 (20)
FeCl ₃	>50 (20)	NaI	>200 (20)
I ₂	>150 (20)	NaOH	<0.1 (25)
KCN	0.03 (20)	PCl ₃	>50 (20)
K ₂ CO ₃	<0.01 (20)	P ₂ O ₅	70 (20)
KI	30 (60)	Mg(ClO ₄) ₂	>50 (60)
KOH	<0.1 (25)	S	11 (100)
KSCN	50 (80)	ZnCl ₂	50 (60)
LiBr	9.3 (20)	ZnO	5 (20)

9.他極性溶媒との溶解性比較

物質名	溶解性 g/100g (°C)			
	DMI®		DMF	NMP
CaCl ₂	5	(20)	0.5 (r.t.)	—
FeCl ₃	>50	(20)	>20 (r.t.)	—
I ₂	>150	(20)	>25 (r.t.)	—
KCN	0.03	(20)	0.22 (r.t.)	—
K ₂ CO ₃	<0.01	(20)	0.05 (r.t.)	—
KOH	<0.1	(25)	0.1 (r.t.)	—
LiBr	9.3	(20)	—	25.5 (25)
NaBH ₄	11.4	(25)	25.5 (r.t.)	
NaBr	3.2	(20)	—	5.5 (25)
NaCl	0.05	(20)	<0.05 (r.t.)	0.02 (25)
NaCN	0.02	(20)	0.76 (r.t.)	—
Na ₂ CO ₃	<0.01	(20)	<0.05 (r.t.)	—
NaI	>200	(20)	14.4 (r.t.)	28.8 (25)

(出典: 溶剤ハンドブック)

10.有機溶媒の溶解性(常温)

物質名	溶解性
石油ベンジン	不溶
シクロヘキサン	不溶
デカリン	可溶
キシレン	可溶
テトラリン	可溶
クロロホルム	可溶
トリクロルエチレン	可溶
メタノール	可溶
イソプロピルアルコール	可溶
n-オクチルアルコール	可溶
エチレングリコール	可溶
エチルエーテル	可溶
テトラヒドロフラン	可溶

物質名	溶解性
アセトン	可溶
酢酸	可溶
アセトニトリル	可溶
ベンゾニトリル	可溶
ジメチルホルムアミド	可溶
酢酸エチル	可溶
安息香酸メチル	可溶
アニリン	可溶
ピリジン	可溶
キノリン	可溶
二硫化炭素	可溶
スルホラン	可溶
ニトロベンゼン	可溶
ニトロメタン	可溶

11.各種樹脂の溶解性

物質名	溶解性% (°C)	
エポキシ樹脂	>100	(20)
アクリル・スチレン樹脂	>45	(20)
ポリスチレン	>45	(20)
フッ化ビニリデン	>30	(20)
フェノールホルムアルデヒド樹脂	>20	(20)
ポリ塩化ビニル	>20	(20)
ナイロン	>5	(160)
ポリビニルアルコール	>5	(80)
ポリアクリロニトリル	>5	(70)
ウルテム	>3	(120)

物質名	溶解性% (°C)	
ポリサルホン	>3	(20)
PES	>3	(20)
PMMA	>3	(20)
ポリウレタン	>1	(70)
U-ポリマー	>1	(20)
ノリル	>1	(20)
PAM	<1	(120)
PEEK	<1	(120)
PPS	<1	(120)
PC	膨潤	(20)
テフロン™	不溶	
ポリエチレン	不溶	

12.爆発性

爆発下限界 1.3%
爆発上限界 8.4%

13.溶解度パラメーター

溶解度パラメーターは下記式で表わされることは知られています。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{(M/d/10^3)}} \quad (\text{J/cm}^3)^{1/2} \text{---①}$$

ここにΔH、R、T、M、d は、次の通りである。

ΔH: 蒸発潜熱 (J/mol)
R: 気体定数 (J/K・mol)
T: 絶対温度 (K)
M: モル重量 (g/mol)
d: 密度 (Kg/m³)

これ等のパラメーターに

ΔH=51,882 (J/mol)
R=8.315 (J/K・mol)
T=298 (K)
M=114.14 (g/mol)
d=1,052 (Kg/m³)

を代入し①式を計算すると

$$\delta = \sqrt{\frac{51,882 - (8.315) \times (298)}{(114.14/1,052/10^3)}} = \sqrt{455.3} = 21.3 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

14.分配係数

抽剤名	分配係数 (27°C~30°C)
クロロホルム	2.5
ジクロロメタン	2.5
1,2-ジクロロエタン	0.77
1,1,2-トリクロロエチレン	0.26
ベンゼン	0.22
トルエン	0.14
1,1,2-トリクロロエタン	0.12
エチルエーテル	0.06

分配係数 = 抽剤層中のDMI®濃度 / 水層中のDMI®濃度

Ⅲ 化学的性質

1. 耐アルカリ性及び耐酸性

DMI[®]は一般的な非プロトン性極性溶媒に比べて高温下でもアルカリ、酸に対して安定ですので広い用途で使用できます。DMI[®]の安定性データを下記に示します。

◆アルカリに対する安定性(N₂気流下)

	DMI [®] 残存率(%)		NMP 残存率(%)	
	0hr	12hr	0hr	12hr
フレーク NaOH(3g) / DMI [®] 又は NMP(30g), 200°C	100	100	100	69
粉末 K ₂ CO ₃ (3g) / DMI [®] 又は NMP(30g), 200°C	100	100	100	86
10% NaOH(3g) / DMI [®] 又は NMP(7.5g), 100°C	100	100	100	29

◆酸に対する安定性(N₂気流下)

	DMI [®] 残存率(%)		NMP 残存率(%)	
	0hr	12hr	0hr	12hr
50% 硫酸(15g) / DMI [®] 又は NMP(30g), 100°C	100	100	100	77

IV 用途例

1. 反応溶媒

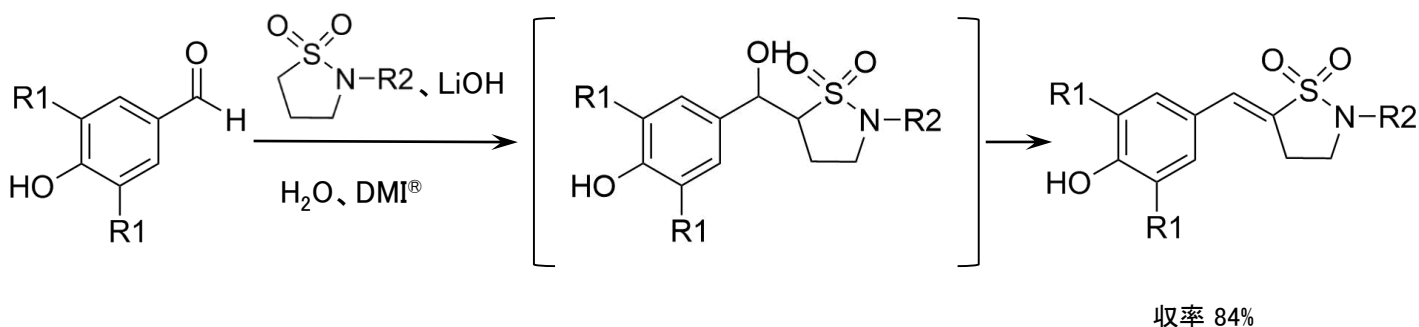
DMI®はその高い誘電率と溶媒和効果により、アニオンの求核反応、カチオンの溶媒和を経る反応を促進する作用を持っています。

また 熱的、化学的に安定であり、有機化合物および無機化合物の両方に対して優れた溶解力を持っています。反応溶媒として極めて有用なため、医薬合成等の様々な反応に用いられています。

◆ 医薬合成例

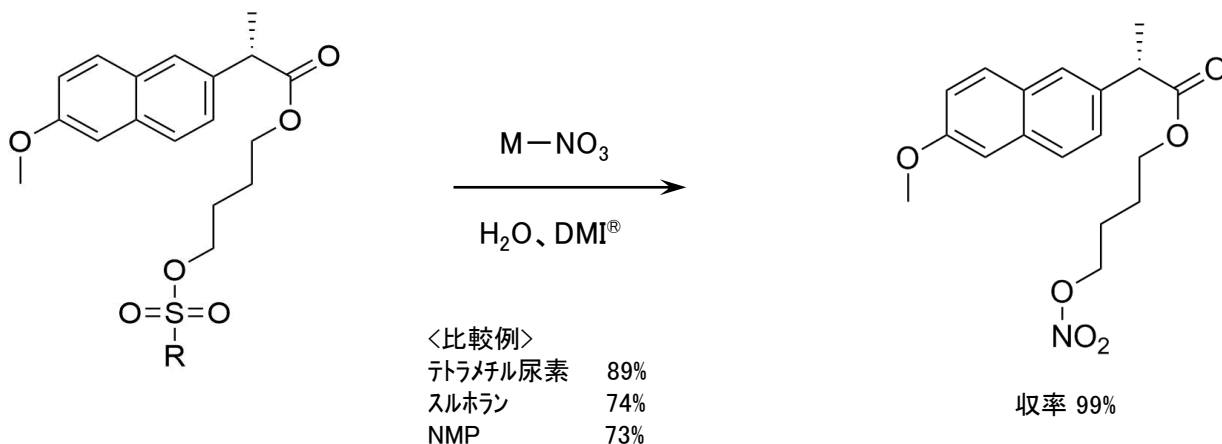
・アルドール縮合反応

抗炎症剤として有用なベンジリデン誘導体製造の反応溶媒。



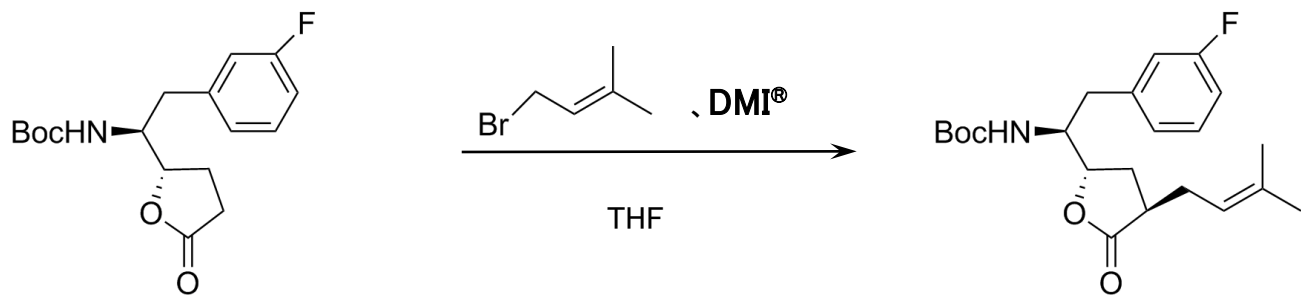
・硝酸化反応

抗炎症剤、鎮痛剤等に使用される(S)-ナプロキセン-4-ニトロキシブチルエステル製造の反応溶媒。



・アルキル化反応

γ -ブチロラク톤のアルキル化合物製造の反応添加剤。

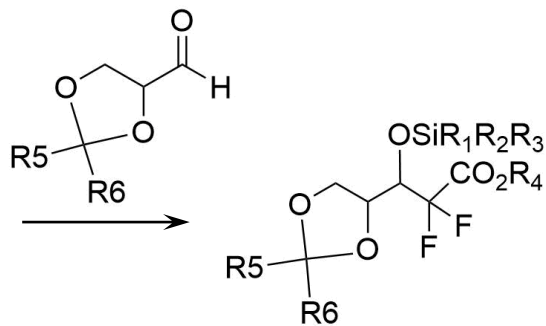
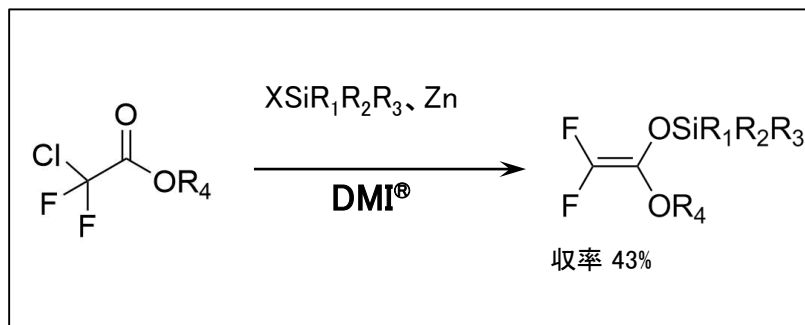


収率 90~92%

Organic Process Research & Deveropment, (2001),5(6), p609-611

・シリルエーテル化反応

医薬中間体に使用されるシリルエーテル化合物製造の反応溶媒。



<比較例>

NMP	4%
アセトニトリル	1.2%
DMF	N.D.

US561895A / JP3615253B2

・アセチレン置換反応

医薬中間体に使用される置換アセチレン化合物製造の反応添加剤。



A : 炭素数1~20の飽和又は不飽和の炭化水素基
X : ハロゲン基
M : アルカリ金属
B : H、炭化水素基又は-C≡C-M

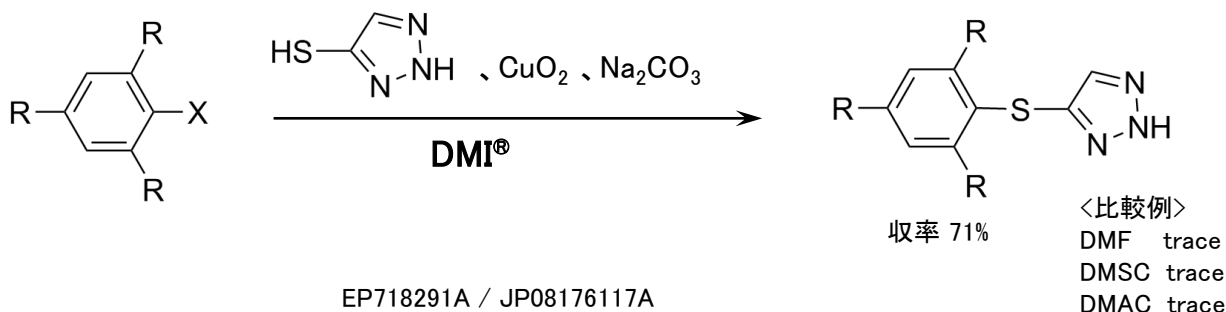
<比較例>
エチレンジアミン 66%
テトラメチル尿素 62%
DMF 24%
NMP 19%
DMSO 18%

EP284237A1

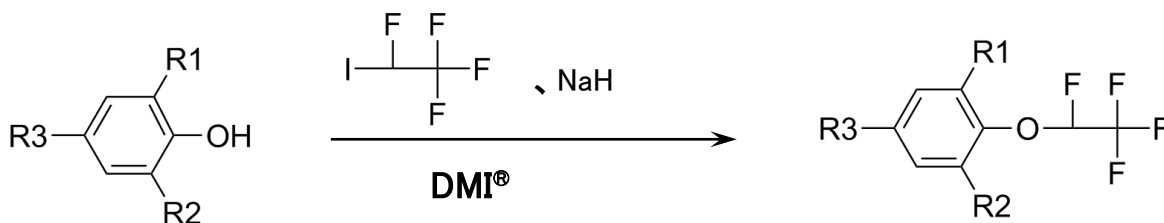
◆ 農薬合成例

・置換反応

・除草剤として使用されるトリアゾール誘導体製造の反応溶媒。



・殺菌剤、防カビ剤、殺虫剤、除草剤などの中間体として使用されるテトラフルオロエトキシベンゼン類製造の反応溶媒。



(R1、R2:H、F R3:ハロゲン、アルデヒド、メソゲン)

DE4408151A1

◆高分子合成例

DMI[®]は耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の製造溶媒として最適です。ポリマーの製造において、優れた溶解能とカチオン溶媒和により反応性を向上させ、高温、アルカリに対する高い安定性により、副反応を抑制します。

- ポリアミド類、ポリイミド類の製造では、アミド基あるいはイミド基の生成反応速度を高め、高分子量のポリマーを得ることができます¹⁾。
- ポリフェニレンスルフィドの製造では、イオン性不純物の少ない、電子部品に最適なポリマーを得ることができます²⁾。
- ポリエーテルスルホン³⁾の製造では、副反応を抑え、高品質のポリマーを得ることができます³⁾。
- ポリイミドのフィルム成膜、ポリエーテルケトンフィルムの延伸、ポリスルホン膜の生成においてDMI[®]を使用すると、均一で優れた品質が得られます⁴⁾。

1) 特開昭63-108027、特開平5-140308

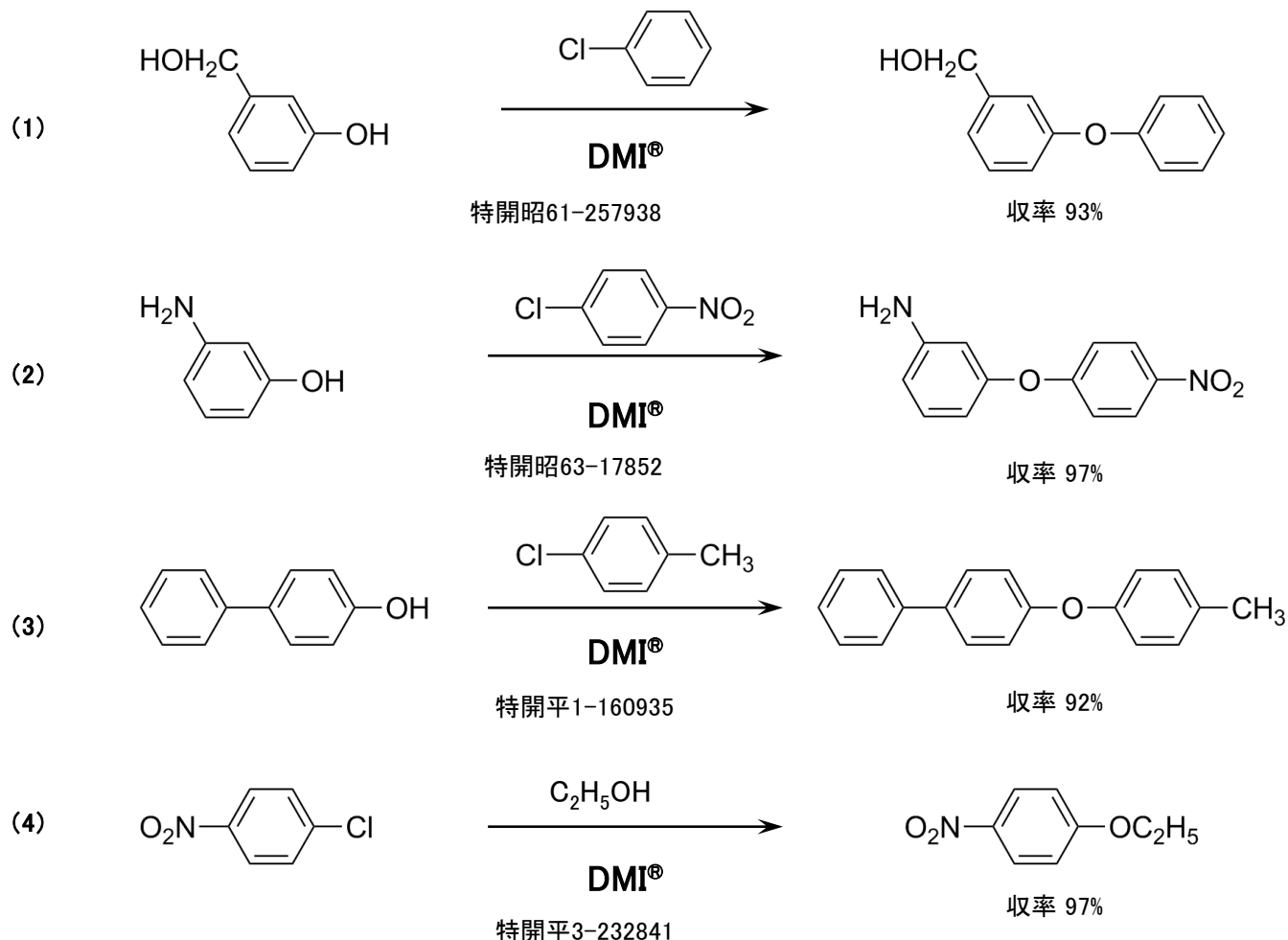
2) 特開昭63-268740

3) 特開平5-86186

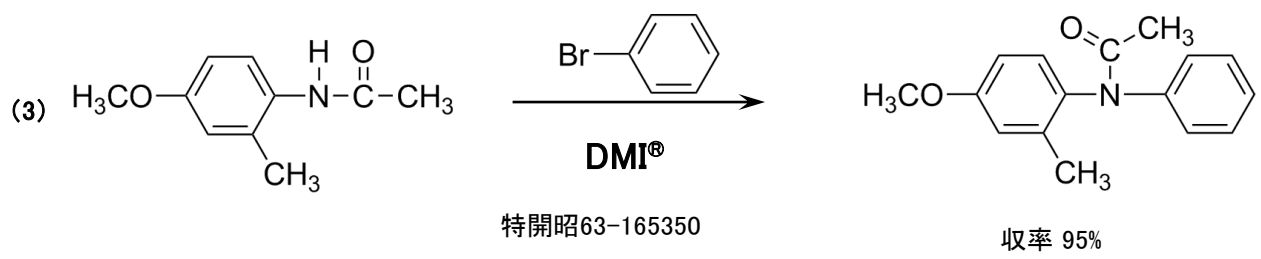
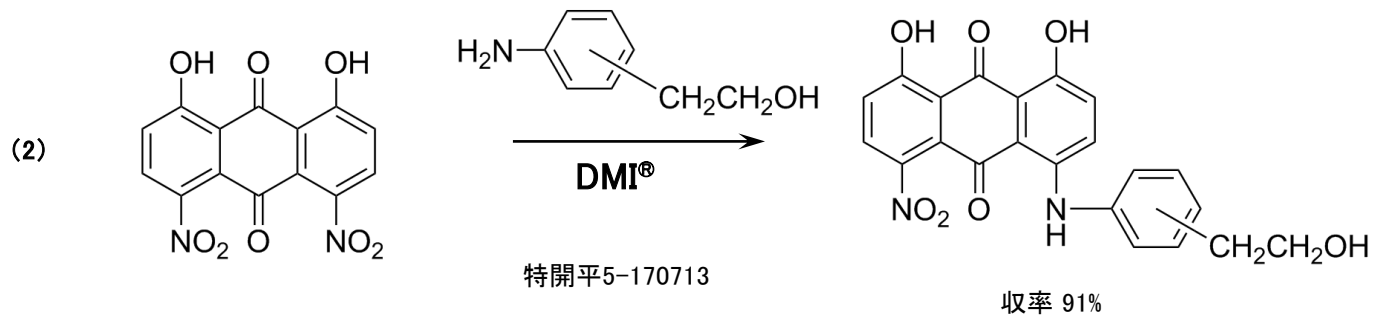
4) 特開昭61-195130、特開平3-13314、特開昭62-19209

◆その他反応例

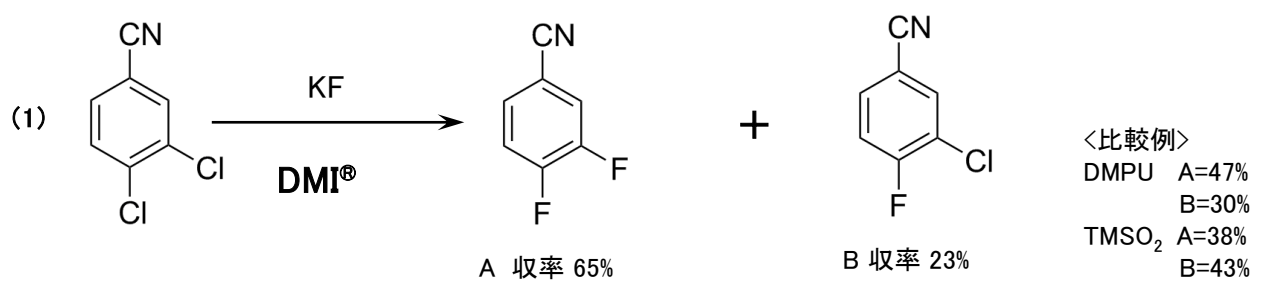
・求核置換反応-1:フェニルエーテル類



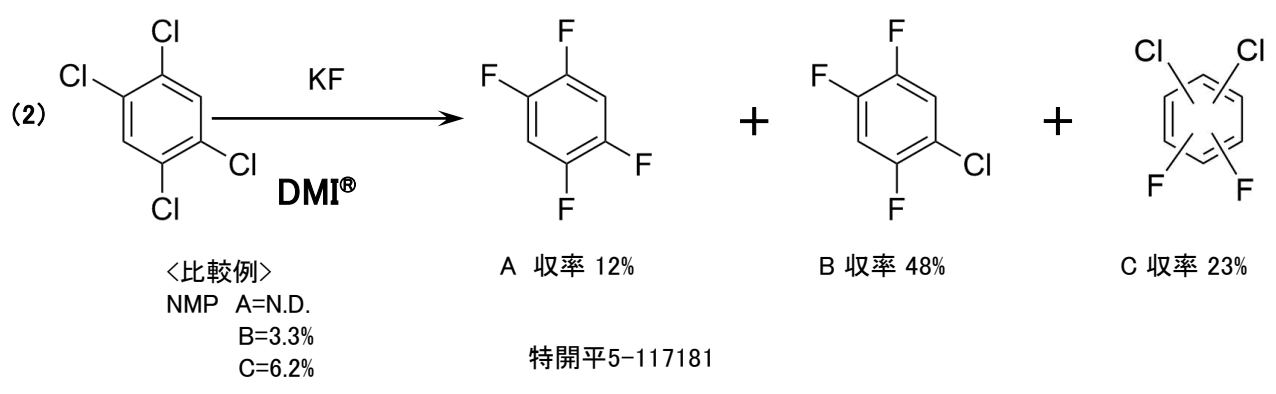
・求核置換反応-2: アミノ化合物



・求核置換反応-3: フルオロベンゼン類

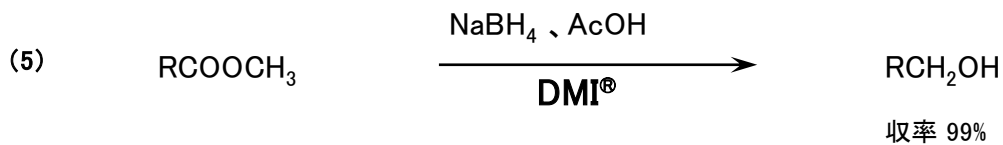
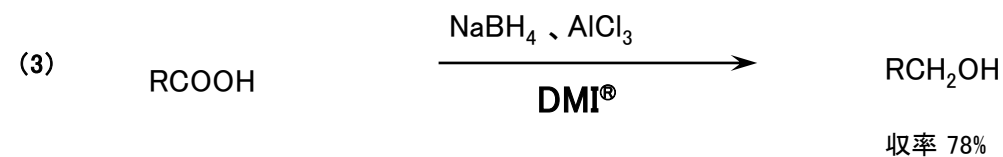
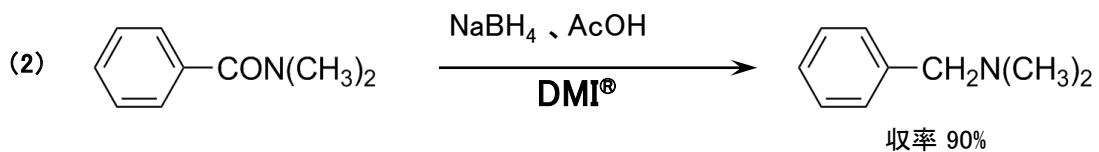
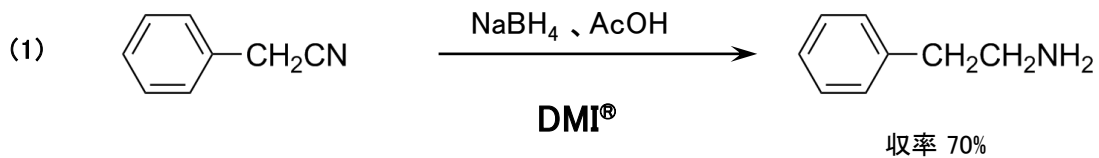


特開平3-145449

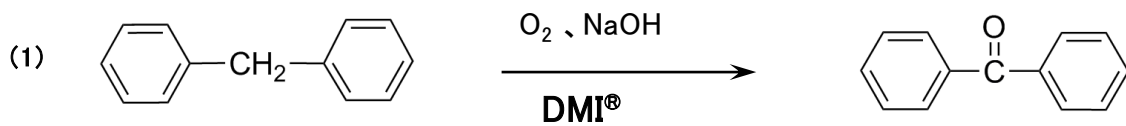


特開平5-117181

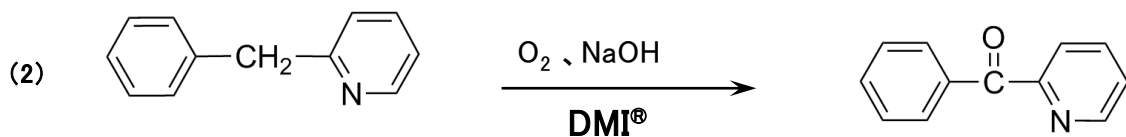
・還元反応



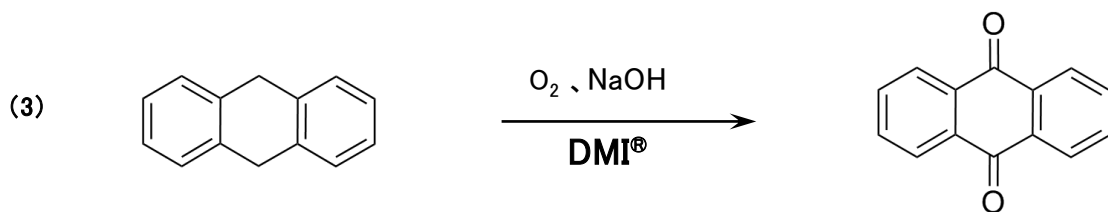
・酸素酸化反応



収率 88%



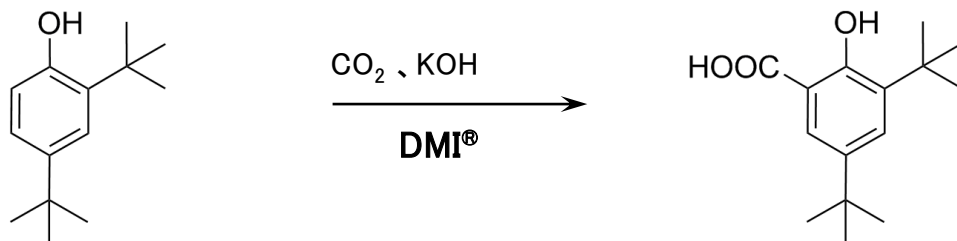
収率 82%



特開昭54-144348

収率 88%

・Kolbe-Schmitt反応



特開平3-90047

収率 92%

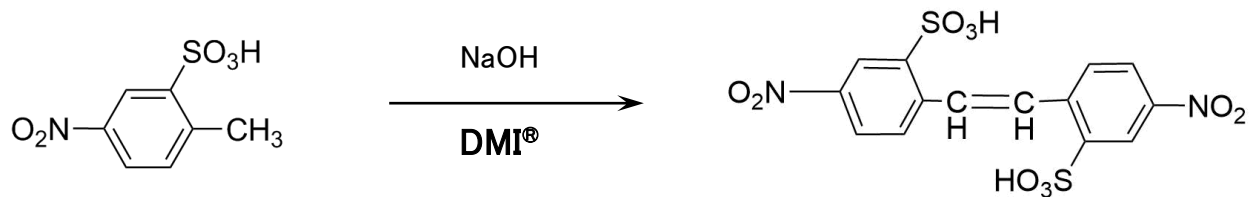
・自己縮合反応



特開平5-230012

収率 60%

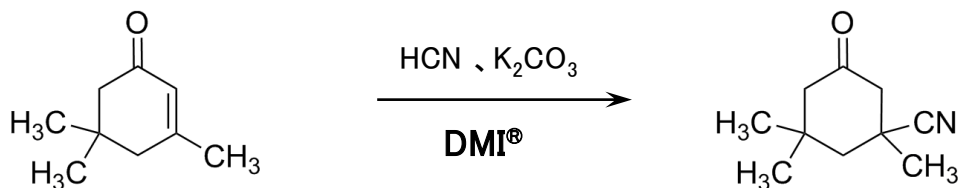
・2量化反応



特開平5-178796

収率 90%

・付加反応

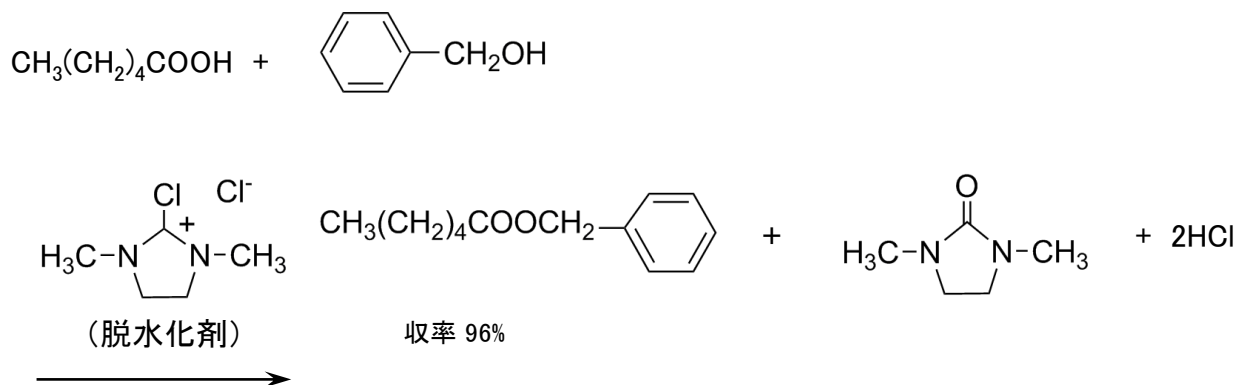


特開平4-164057

収率 83%

・ハロゲン化試薬との反応(脱水化剤)

DMI®はホスゲン、オキサリルクロライド等のハロゲン化試薬と反応し、脱水化剤として有効。



収率 96%

特公昭62-45223

2.洗淨剤

DMI®は強い溶解力を持つため、塗装剥離除去剤やフォトレジスト剥離液など洗淨剤に使われています⁵⁾。

5)特公平7-15111、特開平6-228591

◆ 塗装剥離除去剤

効果的な塗装除去性と良好な作業性を有する、アクリル系、メラミン系、ウレタン系樹脂の塗装剥離除去剤に使用した特許例⁶⁾。

評価試験後、塗装樹脂、プライマー樹脂に変化が観察された場合、プライマー樹脂が分解または膨潤剥離された場合は◎印、塗装樹脂が分解または膨潤剥離された場合は○印、一部溶解または分解または膨潤剥離が認められた場合は△印、変化が認められない場合は×印の覧にそれぞれ変化した個数を示した(試験試料は5個)

洗淨剤	組成分率 (wt%)	温度 (°C)	評価結果			
			◎	○	△	×
<実施例> DMI®/EtOH	90/10	50~100	5			
<比較例> 塩化メチレン	100	40			3	2
DMF	100	50~100			3	2
DMSO	100	50~100			4	1

* プライマー有りポリオレフィン系樹脂部品にメラミン・アクリル系硬化性塗料を塗装
(塗装Ⅰと塗装Ⅱでは塗装樹脂、プライマー樹脂の化学組成が異なる。)

6)特許第2924323号

◆ フォトレジスト剥離液

銀や銀合金などに対して腐食性がなく、フォトレジスト及びフォトレジスト変質層に対して高い剥離性を有するフォトレジスト剥離液に使用した特許例⁷⁾。

	フォトレジスト剥離液	組成分率 (mass%)	評価結果		
			フォトレジスト 剥離性	フォトレジスト 変質層 剥離性	銀合金 に対する 腐食性
実施例	DMI®/2-(2-アミノエトキシ)エタノール	70/30	◎	◎	◎
比較例1	DMI®/モノエタノールアミン	70/30	◎	◎	×
比較例2	DMI®/トリエタノールアミン	70/30	×	×	◎
比較例3	DMI®/N,N-ジエタノールアミン	70/30	○	×	◎
比較例4	DMI®/2-(2-アミノエトキシ)エタノール/水	60/30/10	◎	×	×

※剥離性:◎=除去可、○=僅かに残りあり、×=除去不可

※腐食性:◎=変化なし、○=一部変色発生、×=変色発生・光沢度変化・一部膜剥れ発生

【試験方法】

フォトレジスト及びフォトレジスト変質層剥離性評価 : ドライエッチングを行った評価用基板をフォトレジスト剥離液中に70°C、10分間浸漬させ、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により剥離性を評価

銀合金腐食性 : ガラス基板上に成膜した銀合金をフォトレジスト剥離液中に70°C、10分間浸漬させ、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により腐食性を評価

7) WO2005/022268A1

3.添加剤

DMI®は接着剤、ゴム加工助剤、および電解液などの添加剤として用いられています。

◆接着剤

良好な保形性を維持し、初期タックの低下がなく貼り合せ可能時間を延長でき、更に難接着性の加工紙でも接着できる優れた接着性と強力な接着力を持つ、ポリビニルピロリドン主成分のスティック状接着剤に使用した特許例⁸⁾。

	実施例	比較例1	比較例2
接着剤成分 ^{a)}	95部	95部	95部
添加剤	DMI® 5部	ε-カプロラクタム 5部	なし
接着強さ試験結果 ^{b)}	100%	90%	30%
硬度試験結果 ^{c)}	1.01	1.51	0.98

a) 接着剤組成: ポリビニルピロリドン=27部、ステアリン酸ナトリウム=8部、水=50部、グリセリン=10部

b) 接着強さ試験: 上質紙同士を貼り合わせ、三日後に引っ張り剥離した時の紙破率

c) 硬度: 12.5gの針が10秒間で進入する距離(mm)。距離が小さいほど硬度が大きい

8) 特開平11-189757

◆ゴム加工助剤

加工助剤の添加による反発弾性悪化、カーボンブラックの分散による加工性悪化などを回避できるゴム加工助剤の変性剤に使用した特許例⁹⁾。

ゴム組成物を用いてASTM D2230-77A法に従い、押出加工性を評価

	変性剤	液状ゴムの重量平均分子量	液状ゴム添加量 ^{a)}	60°C反発性 ^{b)}	ウェットスキッド ^{c)} 抵抗 ^{c)}	押出加工性
実施例	DMI®	6,000	10	59	61	16
比較例	なし	6,000	10	55	58	12

a) 液状ゴム添加量はSBR100gに対する重量部数

b) 60°Cの雰囲気中に放置した試験片をJIS K-6301に従って測定

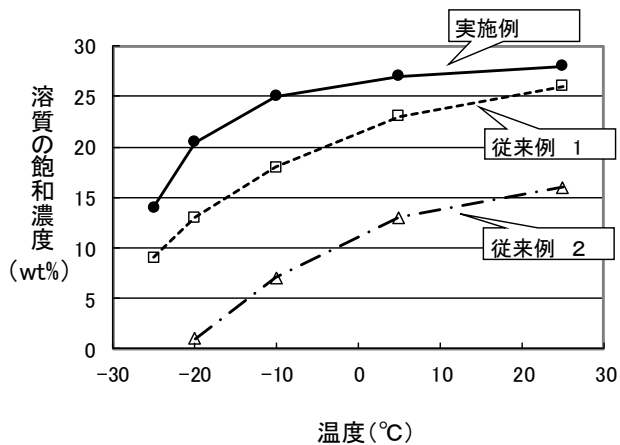
c) ホータブルスキッドテスター(英国スタンレー社製)を用いて23°CでASTME-303-74の路面で測定

9) 特開平3-281645

◆電解液

高い比伝導度を示すと共に熱的にも安定であり、更に低温においてもジアザビシクロアルケン類カルボン酸塩の溶質が析出しない、電解液の溶質析出防止剤として使用した特許例¹⁰⁾。

	電解液組成 (wt%)	比伝導度 (30°C, ms/cm)	
		初期	熱処理後
実施例	溶質 (25) γ-ブチロラクトン (70) DMI® (5)	7.1	7.2
従来例1	溶質 (20) γ-ブチロラクトン (65) エチレングリコール (15)	7.0	4.9
従来例2	溶質 (10) γ-ブチロラクトン (90)	4.5	4.5



溶質: フタル酸モノ-1.5-ジアザビシクロ [4.3.0] ノネン-5塩

熱処理: 150°C, 10時間

10) 特開平9-7895

4. 溶剤

DMI®をインクジェット記録用インクの溶剤として用いることで、記録濃度、耐乾燥性および保存安定性を向上させることが知られています¹¹⁾。

11) 特開平4-339873、特開平6-172690

5. 表面処理剤

ナトリウム、カリウムおよびリチウム金属のポリアリル錯化合物分散体をDMI®に溶解した液(エッチング剤)で、フッ素系樹脂であるテフロン®の表面を処理するとエポキシ樹脂系接着剤による接着強度が向上します¹²⁾。

12) 特開昭54-84501

本技術資料に記載した内容は現時点で入手できた資料、情報、データ等に基づいて作成しておりますが、記載のデータや評価に関しては、いかなる保証をもするものではありません。また、本技術資料でご紹介した用途への使用に際しては、他社(第三者)の工業所有権にもご注意下さい。
本製品の安全情報については、安全性データシート(SDS)をご参照下さい。



三井化学株式会社

ヘルスケア事業本部 パーソナルケア材料事業部
〒105-7122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 汐留シティセンター
TEL:03-6253-3815 FAX:03-6253-4236