



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0043757
(43) 공개일자 2011년04월27일

(51) Int. Cl.

C08B 3/06 (2006.01) C08B 3/16 (2006.01)
C08B 3/28 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7005787

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월13일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년03월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/004637

(87) 국제공개번호 WO 2010/019244
국제공개일자 2010년02월18일

(30) 우선권주장

12/539,800 2009년08월12일 미국(US)

61/088,423 2008년08월13일 미국(US)

(71) 출원인

이스트만 케미칼 컴파니

미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 월콕스
드라이브 200

(72) 발명자

헵브레 로버트 토마스

미국 테네시주 37601-1072 존슨 시티 글레이즈 로드 4201

부캐넌 노마 린제이

미국 테네시주 37618 블러프 시티 플레전트 그로브 로드 1711
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

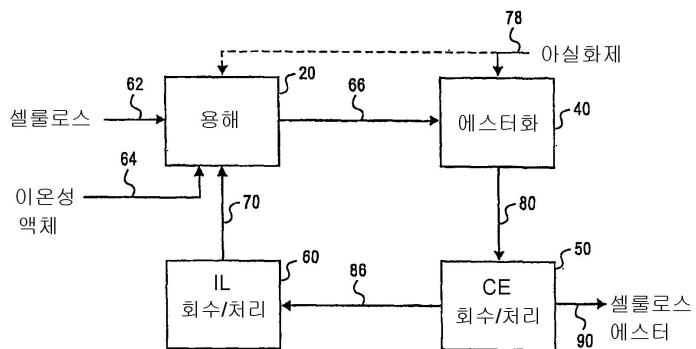
제일광장특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 카복실화된 이온성 액체 공정으로 제조된 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 및 이로부터 제조된 제품

(57) 요약

본 발명은 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하는 신규 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 한 양태는 이온성 액체에 용해된 셀룰로스로부터 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 양태는 액정 디스플레이를 위한 보호 및 보상 필름과 같은 용도에 사용하기 위한 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

부캐넌 찰스 마이클

미국 테네시주 37618 블러프 시티 플레전트 그로브
로드 1711

램버트 주아넬 리틀

미국 테네시주 37615 그레이 피카딜리 레인 214
도넬슨 마이클 유진

미국 테네시주 37664 킹스포트 컨트리 드라이브
5027

고부노바 마리나 그리고리에브나

미국 테네시주 37660 킹스포트 매너 드라이브 513

쿠오 타우밍

미국 테네시주 37664 킹스포트 라마 코트 1400

왕 빈

미국 테네시주 37660 킹스포트 그린바인 플레이스
1005

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 카복실화된 이온성 액체에 셀룰로스를 용해시켜 셀룰로스 용액을 형성하는 단계;
- (b) 상기 셀룰로스 용액을 둘 이상의 아실화제와 연속해서 단계적으로 접촉시킴으로써, 상기 카복실화된 이온성 액체에 의해 공여된(donated) 하나 이상의 아실 기를 포함하는 셀룰로스 에스터를 포함하는 아실화된 셀룰로스 용액을 제공하는 단계;
- (c) 상기 아실화된 셀룰로스 용액을 비-용매와 접촉시켜 상기 셀룰로스 에스터의 적어도 일부가 침전을 일으키게 함으로써, 침전된 셀룰로스 에스터 및 상기 카복실화된 이온성 액체를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계;
- (d) 상기 카복실화된 이온성 액체로부터 상기 침전된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부를 분리시킴으로써, 위치선택적으로(regioselectively) 치환된 셀룰로스 에스터 및 분리된 카복실화된 이온성 액체를 제공하는 단계; 및
- (e) 임의로, 상기 분리된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부를, 추가의 셀룰로스를 용해시키는 데 사용하기 위해 재순환시키는 단계

를 포함하는, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 1 아실화제의 약 80몰%가 다음 아실화제의 첨가 이전에 반응되도록 하는, 방법.

청구항 3

- (a) 카복실화된 이온성 액체에 셀룰로스를 용해시켜 셀룰로스 용액을 형성하는 단계;
- (b) 상기 셀룰로스 용액을 동시에 첨가되는 둘 이상의 아실화제와 접촉시킴으로써, 상기 카복실화된 이온성 액체에 의해 공여된 하나 이상의 아실 기를 포함하는 셀룰로스 에스터를 포함하는 아실화된 셀룰로스 용액을 제공하는 단계;
- (c) 상기 아실화된 셀룰로스 용액을 비-용매와 접촉시켜 상기 셀룰로스 에스터의 적어도 일부가 침전을 일으키게 함으로써, 침전된 셀룰로스 에스터 및 상기 카복실화된 이온성 액체를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계;
- (d) 상기 카복실화된 이온성 액체로부터 상기 침전된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부를 분리시킴으로써, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 및 분리된 카복실화된 이온성 액체를 제공하는 단계; 및
- (e) 임의로, 상기 분리된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부를, 추가의 셀룰로스를 용해시키는 데 사용하기 위해 재순환시키는 단계

를 포함하는, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 제조 방법.

청구항 4

$C_6 > C_2 > C_3$ 의 RDS 비를 갖는 하나 이상의 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하는 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 고리 RDS 비가 1.05 이상인, 필름.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 고리 RDS 비와 총 DS의 곱 [$(C_6/C_3)*DS$

또는 $(C_6/C_2)*DS]$ 이 2.9 이상인, 필름.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱이 2.9 이상인, 필름.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체의 카본일 RDS 비가 1.3 이상인, 필름.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체의 카본일 RDS 비와 아실 치환체의 DS의 곱 [$(C_6/C_3)*DS_{아실}$ 또는 $(C_6/C_2)*DS_{아실}$]이 2.3 이상인, 필름.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 치환체의 DS의 곱이 2.5 이상인, 필름.

청구항 11

제 4 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체의 카본일 RDS 비가 1.3 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 DS의 곱이 2.3 이상인, 필름.

청구항 12

제 4 항에 있어서,

상기 필름이 사진 필름, 보호 필름 또는 보상 필름인, 필름.

청구항 13

하나 이상의 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하고 R_{th} 범위가 약 -400 내지 약 +100 nm인 보상 필름.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가, 단일 아실 치환체의 총 DS가 약 1.5 내지 약 2.95이고, 상기 보상 필름이 약 -400 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 갖는, 보상 필름.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로파온에이트 및 셀룰로스 부

티레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고, 약 1.6 내지 약 2.9의 총 DS를 갖는, 보상 필름.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 보상 필름이 약 -380 내지 약 -110 nm의 R_{th} 값을 갖고, 총 DS가 약 1.7 내지 약 2.5인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트로 구성된, 보상 필름.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 보상 필름이 약 -380 내지 약 -110 nm의 R_{th} 값을 갖고, 총 DS가 약 1.7 내지 약 2.5이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트로 구성된, 보상 필름.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 보상 필름이 약 -60 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 갖고, 총 DS가 약 2.6 내지 약 2.9인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트로 구성된, 보상 필름.

청구항 19

제 13 항에 있어서,

상기 보상 필름이 약 -60 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 갖고, 총 DS가 약 2.6 내지 약 2.9이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트로 구성된, 보상 필름.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

상기 보상 필름이 약 0 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 갖고, 총 DS가 약 2.75 내지 약 2.9인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트로 구성된, 보상 필름.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호참조

[0002] 본원은 2008년 8월 13일자로 출원된 미국 임시 출원 제 61/088,423 호를 우선권으로 주장한 미국 임시 출원 제 60/901,615 호를 우선권으로 주장하면서 2008년 2월 13일자로 출원된 미국 정규 출원 제 12/030,387 호를 우선권으로 주장하며, 이들의 개시내용이 본원의 내용과 상충되지 않는 한 그 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 셀룰로스 에스터 및/또는 이온성 액체에 관한 것이다. 본 발명의 하나의 양태는 이온성 액체에서의 셀룰로스 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 셀룰로스는 무수 글루코스의 β -1,4-연결된 중합체이다. 셀룰로스는 전형적으로 물 및 실재로 모든 통상적인 유기 용매에 불용성인 고분자량의 다분산성 중합체이다. 목재 또는 면 제품, 예컨대 주택 또는 직물 산업에서의 개질되지 않은 셀룰로스의 용도는 널리 공지되어 있다. 개질되지 않은 셀룰로스는 또한 약학 분야에 사용되

는 분말(예컨대, 미세결정질 셀룰로스), 필름(예컨대, 셀로판), 또는 섬유(예컨대, 비스코스 레이온)로서 통상적으로 다양한 다른 분야에 이용된다. 셀룰로스 에스터를 비롯한 개질된 셀룰로스는 또한 광범위한 상업적인 분야에 이용된다. 셀룰로스 에스터는 일반적으로 먼저 셀룰로스를 셀룰로스 트라이에스터로 전환시킨 후, 산성 수성 매질중에서 셀룰로스 트라이에스터를 목적하는 치환도("DS")(무수 글루코스 단량체 당 에스터 치환기의 평균 수)로 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 이러한 조건하에 단일 형태의 아실 치환기를 함유하는 셀룰로스 트라이에스터의 가수분해는 최종 DS에 따라서 8개 이하의 상이한 단량체로 이루어질 수 있는 랜덤 공중합체를 생성할 수 있다.

[0006] 이온성 액체("IL")는 실질적으로 음이온 및 양이온만을 함유하는 액체이다. 실온 이온성 액체("RTIL")는 표준 온도 및 압력에서 액체 형태인 이온성 액체이다. IL과 회합된(associated) 양이온은 구조적으로 상이하지만, 일반적으로 고리 구조의 일부인 하나 이상의 질소를 함유하고, 4급 암모늄으로 전환될 수 있다. 이러한 양이온의 예는 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 트라이아졸륨, 티아졸륨, 피페리디늄, 피롤리디늄, 퀴놀리듐 및 이소퀴놀리늄을 포함한다. IL과 회합된 음이온은 또한 구조적으로 상이할 수 있고, 상이한 매질중 IL의 용해도에 상당한 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 소수성 음이온, 예컨대 헥사플루오로포스페이트 또는 트라이플이미드를 함유하는 IL은 물에서 매우 낮은 용해도를 갖는 반면, 친수성 음이온, 예컨대 클로라이드 또는 아세테이트를 함유하는 IL은 물에서 완전히 혼화성이다.

[0007] 이온성 액체의 명칭은 일반적으로 약칭될 수 있다. 알킬 양이온은 종종 카호내에 제공되는 알킬 치환기 및 양이온의 글자, 및 이어지는 음이온의 약어에 의해 명칭된다. 명시적으로 기술되지 않았지만, 양이온은 양전하를 갖고, 음이온은 음전하를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, [BIM]OAc는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트를 나타내고, [AMIm]Cl은 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 나타내고, [EMIm]OF는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트를 나타낸다.

[0008] 이온성 액체는 고가일 수 있으므로, 많은 방법에서 용매로서의 이의 사용은 적합하지 않다. 그럼에도 불구하고, 이온성 액체를 개질하고/하거나 재순환하는 방법 및 장치는 지금까지 불충분하였다. 또한, 이온성 액체의 많은 제조 방법은 할라이드 및/또는 황 중간체의 사용, 또는 금속 산화물 촉매의 사용을 포함한다. 이러한 방법은 높은 수준의 잔류 금속, 황 및/또는 할라이드를 갖는 이온성 액체를 생성할 수 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 한 실시양태에서, C₆/C₃ 상대적 치환도(RDS) 비가 1보다 크거나 또는 C₆/C₂ RDS 비가 1보다 큰 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가 제공된다.

[0010] 본 발명의 다른 실시양태에서, RDS가 C₆>C₂>C₃인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가 제공된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은,

[0012] (a) 카복실화된 이온성 액체에 셀룰로스를 용해시켜 셀룰로스 용액을 형성하는 단계;

[0013] (b) 상기 셀룰로스 용액을 둘 이상의 아실화제와 접촉시킴으로써, 상기 카복실화된 이온성 액체에 의해 공여된(donated) 하나 이상의 아실 기를 포함하는 셀룰로스 에스터를 포함하는 아실화된 셀룰로스 용액을 제공하는 단계(여기서, 상기 아실화제는 상기 셀룰로스 용액과 연속해서 단계적으로 접촉됨);

[0014] (c) 상기 아실화된 셀룰로스 용액을 비-용매와 접촉시켜 상기 셀룰로스 에스터의 적어도 일부가 침전을 일으킴으로써, 침전된 셀룰로스 에스터 및 상기 카복실화된 이온성 액체를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계;

[0015] (d) 상기 카복실화된 이온성 액체로부터 상기 침전된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부를 분리시킴으로써, 회수된 셀룰로스 에스터 및 분리된 카복실화된 이온성 액체를 제공하는 단계; 및

[0016] (e) 임의로, 상기 분리된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부를, 추가의 셀룰로스를 용해시키는 데 사용하기 위해 재순환시키는 단계

[0017] 를 포함한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법

은,

- [0019] (a) 카복실화된 이온성 액체에 셀룰로스를 용해시켜 셀룰로스 용액을 형성하는 단계;
 - [0020] (b) 상기 셀룰로스 용액을 둘 이상의 아실화제와 접촉시킴으로써, 상기 카복실화된 이온성 액체에 의해 공여된 하나 이상의 아실 기를 포함하는 셀룰로스 에스터를 포함하는 아실화된 셀룰로스 용액을 제공하는 단계(여기서, 상기 아실화제들은 셀룰로스 용액에 동시에 첨가됨);
 - [0021] (c) 상기 아실화된 셀룰로스 용액을 비-용매와 접촉시켜 상기 셀룰로스 에스터의 적어도 일부가 침전을 일으키게 함으로써, 침전된 셀룰로스 에스터 및 상기 카복실화된 이온성 액체를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계;
 - [0022] (d) 상기 카복실화된 이온성 액체로부터 상기 침전된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부를 분리시킴으로써, 회수된 셀룰로스 에스터 및 분리된 카복실화된 이온성 액체를 제공하는 단계; 및
 - [0023] (e) 임의로, 상기 분리된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부를, 추가의 셀룰로스를 용해시키는 데 사용하기 위해 재순환시키는 단계
- [0024] 를 포함한다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 사진 필름, 보호 필름 또는 보상 필름이 제공된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하며, 약 -400 내지 약 +100 nm 범위의 R_{th} 를 갖는 보상 필름이 제공된다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하는 제품으로서, 상기 제품은 열가소성 성형품, 코팅, 퍼스널 케어 제품 및 약물 전달 제품을 포함하나 이에 국한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 이온성 액체중 셀룰로스 에스터의 제조 방법에 포함된 주요한 단계를 도시하는 간략한 도면이다.
- 도 2는 방법의 전반적인 효능 및/또는 효율을 강화하기 위한 다수의 부가적인/선택적인(optional) 단계를 도시하는, 셀룰로스 에스터의 제조 방법의 보다 상세한 도면이다.
- 도 3은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 5중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 4는 5몰당량의 아세트산 무수물에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 5는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 5중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 6은 80°C에서 3몰당량의 아세트산 무수물에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 7은 80°C에서 3몰당량의 아세트산 무수물 및 0.2몰당량의 메탄 설휴산에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 8은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 5중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 9는 80°C에서 3몰당량의 아세트산 무수물 및 0.2몰당량의 메탄 설휴산에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 10은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 10중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.
- 도 11은 80°C에서 3몰당량의 아세트산 무수물 및 0.2몰당량의 메탄 설휴산에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 12는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 15중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 13은 100°C에서 3몰당량의 아세트산 무수물 및 0.2몰당량의 메탄 살포산에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 14는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드중 15중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 15는 직접적인 아세틸화에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트의 양성자 NMR 스펙트럼을 나타내는 NMR 스펙트럼이다.

도 16은 적외선 분광법에 의해 측정된 시간에 대한 아세트산 중량%의 도표이다.

도 17은 셀룰로스의 용해 전에 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트로부터의 물의 제거를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 18은 실온에서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트중 10중량% 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 19는 5몰당량의 아세트산 무수물 및 0.1몰당량의 아연 아세테이트에 의한, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 용해된 셀룰로스의 아세틸화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 20은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트의 적외선 스펙트럼, 0.5몰 당량의 아세트산 무수물을 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트에 첨가한 후의 스펙트럼, 및 다른 0.5몰당량의 아세트산 무수물을 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트에 첨가한 후의 스펙트럼을 나타내는 스펙트럼 분석이다.

도 21은 0.5몰당량의 아세트산 무수물의 제 1 및 제 2 첨가에 따른, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 관한 시간에 대한 상대 농도의 도표이다.

도 22는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트의 적외선 스펙트럼, 및 2몰 당량의 메탄올의 존재하에 1당량의 아세트산 무수물을 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트에 첨가한 후의 스펙트럼을 나타내는 스펙트럼 분석이다.

도 23은 2몰당량의 메탄올의 첨가 시 및 이후 1몰당량의 아세트산 무수물의 첨가 시의, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 관한 시간에 대한 상대 농도의 도표이다.

도 24는 80°C에서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트중 셀룰로스의 용해를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 25는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 용해된 셀룰로스의 에스터화를 나타내는 시간에 대한 흡광도의 도표이다.

도 26은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트에 관한 고리 양성자 공명(상부 스펙트럼), 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트에 관한 고리 양성자 공명(하부 스펙트럼)을 나타내는 스펙트럼 분석이다.

도 27은 물 첨가 후(상부 스펙트럼) 및 물 첨가 전(하부 스펙트럼) 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트에 관한 고리 양성자 공명을 나타내는 스펙트럼 분석이다.

도 28은 [BMIm]Cl, [BMIm]Cl+5중량% 아세트산, 및 [BMIm]Cl+10중량% 아세트산에 용해된 셀룰로스 용액(5중량%)의 점도를 비교한 것이다.

도 29는 공용매가 없는 그리고 공용매로서 메틸 에틸 케톤을 갖는 셀룰로스 접촉 혼합물 용액의 점도를 비교한 것이다.

도 30은 [BMIm]OPr 또는 [BMIm]OPr+11.9중량% 프로피온산에 용해된 셀룰로스의 에스터화(3.7 eq 프로피온산 무수물) 동안 접촉 시간에 대한 1212cm^{-1} (프로피온에이트 에스터 및 프로피온산)에서의 적외선 밴드에 대한 흡광도 플롯을 나타낸 것이다.

도 31은 실험 동안 셀룰로스의 에스터화($1756, 1233, 1212\text{ cm}^{-1}$), 무수물의 소비(1815 cm^{-1}) 및 카복실산의 공생

성(1706 cm^{-1})을 예시한 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가에 있어서 시간에 대한 흡광도 플롯을 나타낸 것이다.

도 32는 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가에 따른 접촉 시간 동안 제거된 샘플들에 대한 양성자 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 33은 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 1], Ac_2O (1차) 및 Pr_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 2], 및 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 3]에 따른 샘플의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서의 카본일 영역을 나타낸 것이다.

도 34는 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 1], Ac_2O (1차) 및 Pr_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 2], 및 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 3]에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트에 있어서의 유리전이온도(T_g)에 대한 DS의 플롯을 나타낸 것이다.

도 35는 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 1], Ac_2O (1차) 및 Pr_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 2], 및 Pr_2O (1차) 및 Ac_2O (2차)의 단계적 첨가[시리즈 3]에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트에 있어서의 유리전이온도(T_g)에 대한 DS 프로피온에이트의 플롯을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

도 1은 셀룰로스 에스터를 제조하기 위한 간략한 시스템을 도시한다. 도 1의 시스템은 용해 대역(20), 에스터화 대역(40), 셀룰로스 에스터 회수/처리 대역(50) 및 이온성 액체 회수/처리 대역(60)을 포함한다.

[0030]

도 1에 도시된 바와 같이, 셀룰로스 및 이온성 액체("IL")는 각각 라인(62 및 64)을 통해 용해 대역(20)에 공급될 수 있다. 용해 대역(20)에서, 셀룰로스는 용해되어 셀룰로스 및 이온성 액체를 포함하는 초기 셀룰로스 용액을 형성할 수 있다. 이어서, 초기 셀룰로스 용액은 에스터화 대역(40)으로 수송될 수 있다. 에스터화 대역(40)에서, 용해된 셀룰로스를 포함하는 반응 매질은 셀룰로스를 적어도 부분적으로 에스터화하기에 충분한 반응 조건을 거칠 수 있고, 이에 따라 초기 셀룰로스 에스터를 생성한다. 아실화제는 에스터화 대역(40) 및/또는 용해 대역(20)에 첨가되어 에스터화 대역(40)에서 용해된 셀룰로스의 에스터화를 촉진하도록 도울 수 있다.

[0031]

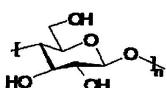
도 1에 예시된 바와 같이, 에스터화된 매질은 라인(80)을 통해 에스터화 대역(40)으로부터 배출될 수 있고, 이어서 초기 셀룰로스 에스터가 회수되고 처리되어 라인(90)을 통해 회수/처리 대역(50)을 나가는 최종 셀룰로스 에스터를 생성할 수 있는 셀룰로스 에스터 회수/처리 대역(50)으로 수송된다. 재순환 스트림은 셀룰로스 에스터 회수/처리 대역(50)으로부터 라인(86)을 통해 생성된다. 이러한 재순환 스트림은 용해 대역(20)에 원래 도입된 이온성 액체로부터 유도된 변형된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 라인(86)내의 재순환 스트림은 또한 상부 스트림 대역(20, 40, 50)에서 발생하는 반응의 부산물, 또는 상부 스트림 대역(20, 40, 50)에서 사용된 첨가제를 비롯한 다양한 다른 화합물을 포함할 수 있다. 라인(86)내의 재순환 스트림은 이들이 분리 및/또는 개별 공정을 거칠 수 있는 이온성 액체 회수/처리 대역(60)에 도입될 수 있다. 재순환된 이온성 액체는 이온성 액체 회수/처리 대역(60)으로부터 생성될 수 있고, 라인(70)을 통해 용해 대역(20)으로 다시 돌아갈 수 있다. 도 1의 셀룰로스 에스터 제조 시스템에 포함된 스트림, 반응 및 단계의 추가적인 상세한 내용은 바로 아래에 제공된다.

[0032]

라인(62)을 통해 용해 대역(20)에 공급된 셀룰로스는 셀룰로스 에스터의 제조에 사용하기에 적합한, 당해 분야에 공지된 임의의 셀룰로스일 수 있다. 한 양태에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 셀룰로스는 목재 펠프의 형태인 연질 또는 경질 목재, 또는 면 또는 옥수수와 같은 일년생 식물로부터 수득될 수 있다. 셀룰로스는 다수의 무수 글루코스 단량체 단위를 포함하는 β -1,4-연결된 중합체일 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 셀룰로스는 일반적으로 하기 화학식 A의 구조를 포함할 수 있다:

[0033]

[화학식 A]



[0034]

[0035] 또한, 본 발명에 사용된 셀룰로스는 약 90중량% 이상, 약 95중량% 이상, 또는 약 98중량% 이상의 α -셀룰로스 함량을 가질 수 있다.

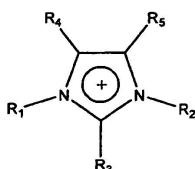
[0036] 라인(62)을 통해 용해 대역(20)에 공급된 셀룰로스는 약 10 이상, 약 250 이상, 약 1,000 이상, 또는 5,000 이상의 중합도("DP")를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "중합도"는 셀룰로스 및/또는 셀룰로스 에스터에 대해 언급되는 경우 셀룰로스 중합체 쇄 당 무수 글루코스 단량체의 평균 수를 나타낸다. 또한, 셀룰로스는 약 1,500 내지 약 850,000의 범위, 약 40,000 내지 약 200,000의 범위, 또는 55,000 내지 약 160,000의 범위의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 사용하기에 적합한 셀룰로스는 시트, 해머 분쇄된 시트, 섬유 또는 분말의 형태일 수 있다. 한 양태에서, 셀룰로스는 약 500마이크로미터(μm) 미만, 약 400 μm 미만, 또는 300 μm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 분말일 수 있다.

[0037] 라인(64)을 통해 용해 대역(20)에 공급된 이온성 액체는 셀룰로스를 적어도 부분적으로 용해할 수 있는 임의의 이온성 액체일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "이온성 액체"는 실질적으로 이온만을 함유하고, 200°C 이하의 온도인 용점을 갖는 임의의 물질을 나타낸다. 한 양태에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 이온성 액체는 셀룰로스 용해 이온성 액체일 수 있다. 본원에 사용된 용어, "셀룰로스 용해 이온성 액체"는 0.1중량% 이상의 셀룰로스 용액을 생성하기에 충분한 양으로 셀룰로스를 용해할 수 있는 임의의 이온성 액체를 나타낸다. 한 양태에서, 라인(64)을 통해 용해 대역(20)에 공급된 이온성 액체는 이온성 액체의 용점을 10°C 이상 초과하는 온도를 가질 수 있다. 다른 양태에서, 이온성 액체는 약 0 내지 약 100°C의 범위, 약 20 내지 약 80°C의 범위, 또는 25 내지 50°C의 범위의 온도를 가질 수 있다.

[0038] 한 양태에서, 라인(64)을 통해 용해 대역(20)에 공급되는 이온성 액체는 물, 질소-함유 염기, 알콜 또는 카복실산을 포함할 수 있다. 라인(64)내의 이온성 액체는 물, 질소-함유 염기, 알콜 및 카복실산을 각각 약 15중량% 미만; 물, 질소-함유 염기, 알콜 및 카복실산을 각각 약 5중량% 미만; 물, 질소-함유 염기, 알콜 및 카복실산을 각각 약 2중량% 미만 포함할 수 있다.

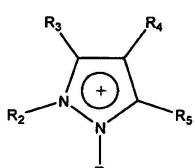
[0039] 상기한 바와 같이, 이온성 액체는 이온을 포함한다. 이러한 이온은 양이온(즉, 양으로 하전된 이온) 및 음이온(즉, 음으로 하전된 이온)을 둘다 포함한다. 한 양태에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 이온성 액체의 양이온은 비제한적으로 하기 화학식 I의 이미다졸륨, 하기 화학식 II의 피라졸륨, 하기 화학식 III의 옥사졸륨, 하기 화학식 IV의 1,2,4-트라이아졸륨, 하기 화학식 V 또는 하기 화학식 VI의 1,2,3-트라이아졸륨, 및/또는 하기 화학식 VII의 티아졸륨 양이온을 포함할 수 있다:

[0040] [화학식 I]



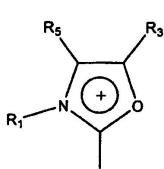
[0041]

[0042] [화학식 II]



[0043]

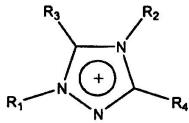
[0044] [화학식 III]



[0045]

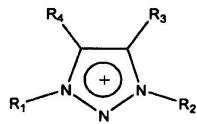
[0046]

[화학식 IV]



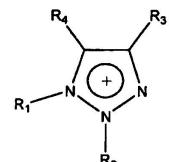
[0047]

[화학식 V]



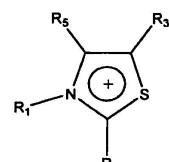
[0049]

[화학식 VI]



[0051]

[화학식 VII]



[0053]

[0054]

상기 화학식에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로 C₁-C₈ 알킬 기, C₂-C₈ 알켄일 기, 또는 C₁-C₈ 알콕시알킬 기일 수 있다. R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 하이드리도 기, C₁-C₈ 알킬 기, C₂-C₈ 알켄일 기, C₁-C₈ 알콕시알킬 기 또는 C₁-C₈ 알콕시 기일 수 있다. 한 양태에서, 본 발명에 사용된 이온성 액체의 양이온은 R₁이 C₁-C₄ 알킬 기이고, R₂가 상이한 C₁-C₄ 알킬 기인 알킬 치환된 이미다졸륨 양이온을 포함할 수 있다.

[0055]

본 발명의 한 양태에서, 셀룰로스 용해 이온성 액체는 카복실화된 이온성 액체일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "카복실화된 이온성 액체"는 하나 이상의 카복실레이트 음이온을 포함하는 임의의 이온성 액체를 나타낸다. 본 발명의 카복실화된 이온성 액체에 사용하기에 적합한 카복실레이트 음이온은 비제한적으로 C₁-C₂₀ 칙쇄 또는 분지쇄 카복실레이트 또는 치환된 카복실레이트 음이온을 포함한다. 카복실화된 이온성 액체에 사용하기에 적합한 카복실레이트 음이온의 예는 비제한적으로 폼에이트, 아세테이트, 프로피온에이트, 부티레이트, 발레레이트, 헥사노에이트, 타테이트, 옥살레이트, 또는 클로로-, 브로모- 또는 플루오로-치환된 아세테이트, 프로피온에이트 또는 부티레이트 등을 포함한다. 한 양태에서, 카복실화된 이온성 액체의 음이온은 C₂-C₆ 칙쇄 카복실레이트일 수 있다. 또한, 음이온은 아세테이트, 프로피온에이트, 부티레이트, 또는 아세테이트, 프로피온에이트 및/또는 부티레이트의 혼합물일 수 있다.

[0056]

본 발명에 사용하기에 적합한 카복실화된 이온성 액체의 예는 비제한적으로 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 프로피온에이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 부티레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 프로피온에이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 부티레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0057]

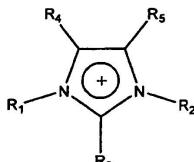
본 발명의 한 양태에서, 카복실화된 이온성 액체는 카복실화된 이온성 액체의 총 이온 함량을 기준으로 200ppmw("parts per million by weight") 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 양인 황을 함유할 수 있다. 또한, 카복실화된 이온성 액체는 카복실화된 이온성 액체의 총 이온 함량을 기준으로 200ppmw 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 총 할라이드 함량을 함유할 수 있다. 또한, 카복실화된 이온성 액체는 카복실화된 이온성 액체의 총 이온 함량을 기준으로 200ppmw 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 총 금속 함량을 함유할 수 있다. 한 양태에서, 카복실화된 이온성 액체는 200ppmw 미만,

100ppmw 미만, 50ppmw 미만, 또는 10ppmw 미만의 양인 전이 금속을 함유할 수 있다. 카복실화된 이온성 액체의 횡, 할라이드 및 금속 함량은 X-선 형광("XRF") 분광법에 의해 측정될 수 있다.

[0058] 본 발명의 카복실화된 이온성 액체는 하나 이상의 카복실레이트 음이온을 갖는 이온성 액체의 제조 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 한 양태에서, 본 발명의 카복실화된 이온성 액체는 먼저 이온성 액체 중간체를 제조함으로써 제조될 수 있다. 이온성 액체 중간체는 음이온 교환 반응중 침전될 수 있는 임의의 공지된 이온성 액체일 수 있다.

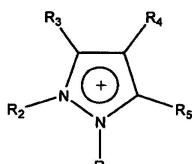
[0059] 한 양태에서, 이온성 액체 중간체는 다수의 양이온, 예를 들어 하기 화학식 I의 이미다졸륨, 하기 화학식 II의 피라졸륨, 하기 화학식 III의 옥사졸륨, 하기 화학식 IV의 1,2,4-트라이아졸륨, 하기 화학식 V 또는 하기 화학식 VI의 1,2,3-트라이아졸륨 및/또는 하기 화학식 VII의 티아졸륨 양이온을 포함할 수 있다:

[0060] 화학식 I



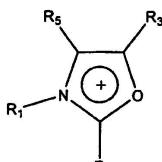
[0061]

화학식 II



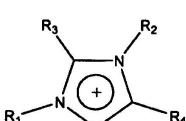
[0063]

화학식 III



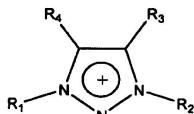
[0065]

화학식 IV



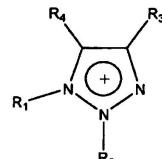
[0067]

화학식 V



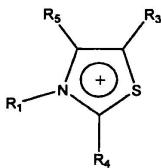
[0069]

화학식 VI



[0071]

화학식 VII



[0073]

상기 화학식에서, R₁ 및 R₂는 독립적으로 C₁-C₈ 알킬 기, C₂-C₈ 알켄일 기 또는 C₁-C₈ 알콕시알킬 기일 수 있다. R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 하이드리도 기, C₁-C₈ 알킬 기, C₂-C₈ 알켄일 기, C₁-C₈ 알콕시알킬 기 또는 C₁-C₈ 알콕시 기일 수 있다. 한 양태에서, 본 발명에 사용된 이온성 액체 중간체의 양이온은 R₁이 C₁-C₄ 알킬 기이고, R₂가 상이한 C₁-C₄ 알킬 기인 알킬 치환된 이미다졸륨 양이온을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 이온성 액체 중간체의 양이온은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 또는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨을 포함할 수 있다.

[0075]

또한, 이온성 액체 중간체는 다수의 음이온을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 이온성 액체 중간체는 다수의 카복실레이트 음이온, 예를 들어 폼에이트, 아세테이트 및/또는 프로피온에이트 음이온을 포함할 수 있다.

[0076]

한 양태에서, 이온성 액체 중간체는 알킬 아민 폼에이트를 포함할 수 있다. 알킬 아민 폼에이트의 아민 양이온은 치환되거나 치환되지 않은 임의의 상기 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 1,2,4-트라이아졸륨, 1,2,3-트라이아졸륨 및/또는 티아졸륨 양이온을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트의 아민은 알킬 치환된 이미다졸륨, 알킬 치환된 피라졸륨, 알킬 치환된 옥사졸륨, 알킬 치환된 트라이아졸륨, 알킬 치환된 티아졸륨 및 이들의 혼합물일 수 있다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트의 아민은 알킬 치환된 이미다졸륨일 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 알킬 아민 폼에이트의 예는 비제한적으로 1-메틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및/또는 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트를 포함한다.

[0077]

본 발명에 유용한 이온성 액체 중간체는 하나 이상의 아민을 하나 이상의 알킬 폼에이트와 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 아민은 비제한적으로 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 트라이아졸 및/또는 티아졸을 포함한다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트는 하나 이상의 알킬 치환된 이미다졸을 하나 이상의 알킬 폼에이트와 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 이온성 액체 중간체의 제조에 사용하기에 적합한 알킬 치환된 이미다졸의 예는 비제한적으로 1-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 1-프로필이미다졸, 1-부틸이미다졸, 1-헥실이미다졸 및/또는 1-옥틸이미다졸을 포함한다. 이온성 액체 중간체의 제조에 사용하기에 적합한 알킬 폼에이트의 예는 비제한적으로 메틸 폼에이트, 에틸 폼에이트, 프로필 폼에이트, 이소프로필 폼에이트, 부틸 폼에이트, 이소부틸 폼에이트, tert-부틸 폼에이트, 헥실 폼에이트, 옥틸 폼에이트 등을 포함한다. 한 양태에서, 이온성 액체 중간체의 제조에 사용된 알킬 폼에이트는 메틸 폼에이트를 포함할 수 있다.

[0078]

이온성 액체 중간체가 제조되면, 이온성 액체 중간체는 상기 카복실화된 이온성 액체중 하나 이상으로의 이온성 액체 중간체의 적어도 부분적인 전환을 야기하기에 충분한 접촉 시간, 압력 및 온도에서 하나 이상의 카복실레이트 음이온 공여체와 접촉할 수 있다. 이러한 상호전환은 카복실레이트 음이온 공여체 및 이온성 액체 중간체 사이의 음이온 교환을 통해 달성될 수 있다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트의 폼에이트의 적어도 일부분은 하나 이상의 카복실레이트 음이온 공여체로부터 유래하는 카복실레이트 음이온에 의한 음이온 교환을 통해 대체될 수 있다.

[0079]

본 발명에 유용한 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 카복실레이트 음이온을 공여할 수 있는 임의의 물질을 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 카복실레이트 음이온 공여체의 예는 비제한적으로 카복실산, 무수물 및/또는 알킬 카복실레이트를 포함한다. 한 양태에서, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₂₀ 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 아릴 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터를 포함할 수 있다. 또한, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₁₂ 직쇄 알킬 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터를 포함할 수 있다. 또한, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₄ 직쇄 알킬 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 무수물을 포함할 수 있고, 이는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물, 발레르산 무수물, 헥산산 무수물, 2-에틸헥산산 무수물, 노난산 무수물, 라우르산 무수물, 팔미트산 무수물, 스테아르산 무수물, 벤조산 무수물, 치환된 벤조산 무수물, 프탈산 무수물, 이소프탈산 무수물 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0080] 본 발명에 유용한 카복실레이트 음이온 공여체의 양은 이온성 액체 중간체의 적어도 일부분을 카복실화된 이온성 액체로 전환시키기에 적합한 임의의 양일 수 있다. 한 양태에서, 카복실레이트 음이온 공여체는 약 1:1 내지 약 20:1의 카복실레이트 음이온 공여체:이온성 액체 중간체 음이온 함량의 범위, 또는 1:1 내지 약 6:1의 카복실레이트 음이온 공여체:이온성 액체 중간체 음이온 함량의 범위인 이온성 액체 중간체에 대한 몰비로 존재할 수 있다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트가 이온성 액체 중간체로서 존재하는 경우, 카복실레이트 음이온 공여체는 알킬 아민 폼에이트 당 1 내지 20몰당량의 범위, 또는 알킬 아민 폼에이트 당 1 내지 6몰당량의 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0081] 이온성 액체 중간체 및 카복실레이트 음이온 공여체 사이의 음이온 교환은 하나 이상의 알콜의 존재하에 달성될 수 있다. 본 발명에 유용한 알콜은 비제한적으로 알킬 또는 아릴 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, 페놀 등을 포함한다. 한 양태에서, 알콜은 메탄올일 수 있다. 이온성 액체 중간체의 상호전환중에 접촉 혼합물에 존재하는 알콜의 양은 이온성 액체의 약 0.01 내지 약 20몰당량의 범위, 또는 이온성 액체의 1 내지 10몰당량의 범위일 수 있다.
- [0082] 한 양태에서, 물은 이온성 액체 중간체 및 카복실레이트 음이온 공여체 사이의 음이온 교환중에 접촉 혼합물에 존재할 수 있다. 이온성 액체 중간체의 상호전환중에 접촉 혼합물에 존재하는 물의 양은 이온성 액체의 약 0.01 내지 약 20몰당량의 범위, 또는 이온성 액체의 1 내지 10몰당량의 범위일 수 있다.
- [0083] 상기한 바와 같이, 카복실화된 이온성 액체로의 이온성 액체 중간체의 상호전환은 카복실화된 이온성 액체로의 이온성 액체 중간체의 적어도 부분적인 전환을 야기하기에 충분한 접촉 시간, 압력 및 온도에서 수행될 수 있다. 한 양태에서, 상호전환은 약 1분 내지 약 24시간의 범위, 또는 30분 내지 18시간의 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 또한, 상호전환은 21,000kPa 이하, 또는 10,000kPa 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 한 양태에서, 상호전환은 약 100 내지 약 21,000kPa의 범위, 또는 100 내지 10,000kPa의 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 또한, 상호전환은 약 0 내지 약 200°C의 범위, 또는 25 내지 170°C의 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0084] 한 양태에서, 생성된 카복실화된 이온성 액체는 치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₂₀ 직쇄 또는 분지쇄 카복실레이트 음이온을 비롯한 카복실레이트 음이온을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 카복실레이트 음이온은 C₂-C₆ 직쇄 카복실레이트 음이온을 포함할 수 있다. 또한, 카복실화된 이온성 액체는 카복실레이트 음이온, 예를 들어 폼에이트, 아세테이트, 프로피온에이트, 부티레이트, 발레레이트, 헥사노에이트, 락테이트 및/또는 옥살레이트를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 카복실화된 이온성 액체는 50% 이상의 카복실레이트 음이온, 70% 이상의 카복실레이트 음이온, 또는 90% 이상의 카복실레이트 음이온을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 카복실화된 이온성 액체는 50% 이상의 아세테이트 음이온, 70% 이상의 아세테이트 음이온, 또는 90% 이상의 아세테이트 음이온을 포함할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 선택적인 양태에서, 상기 셀룰로스 용해 이온성 액체는 할라이드 이온성 액체일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "할라이드 이온성 액체"는 하나 이상의 할라이드 음이온을 함유하는 임의의 이온성 액체를 나타낸다. 한 양태에서, 할라이드 이온성 액체의 할라이드 음이온은 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및/또는 요오다이드일 수 있다. 다른 양태에서, 할라이드 음이온은 클로라이드 및/또는 브로마이드일 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 셀룰로스 용해 이온성 액체의 양이온은 비제한적으로 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 1,2,4-트라이아졸륨, 1,2,3-트라이아졸륨 및/또는 티아졸륨 양이온을 포함할 수 있다. 할라이드 이온성 액체의 제조에 적합하고 당해 분야에 공지된 임의의 방법이 본 발명에 사용될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 사용하기에 적합한 할라이드 이온성 액체의 예는 비제한적으로 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0087] 다시 도 1을 참고하면, 용해 대역(20)에 공급된 이온성 액체의 누적 양(재순환된 이온성 액체를 포함함)에 대해 용해 대역(20)에 공급된 셀룰로스의 양의 중량%는 셀룰로스 및 이온성 액체의 합한 중량을 기준으로 약 1 내지 약 40중량%의 범위, 약 5 내지 약 25중량%의 범위, 또는 10 내지 20중량%의 범위일 수 있다. 한 양태에서, 용해 대역(20)에서 제조된 생성된 매질은 다른 성분, 예를 들어 물, 알콜, 아실화제 및/또는 카복실산을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 매질의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 200 중량%의 범위, 약 1 내지 약 100중량%의 범위, 또는 5 내지 15중량%의 범위의 물을 포함할 수 있다. 또한, 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 매질의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 200중량%의 범위, 약 1 내지 약 100중량%의 범위, 또는 5 내지 15중량%의 범위의 합한 농도를 갖는 알콜을 포함할 수 있다.

- [0088] 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 하나 이상의 카복실산을 선택적으로 포함할 수 있다. 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 용해 대역(20)에서 제조된 매질내의 이온성 액체의 총 농도를 기준으로 약 0.01 내지 약 25중량%의 범위, 약 0.05 내지 약 15중량%의 범위, 또는 0.1 내지 5중량%의 범위의 총 농도를 갖는 카복실산을 포함할 수 있다. 이러한 양태에 유용한, 적합한 카복실산의 예는 비제한적으로 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 헥산산, 2-에틸헥산산, 노난산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 벤조산, 치환된 벤조산, 프탈산 및 이소프탈산을 포함한다. 한 양태에서, 용해 대역(20)에서 제조된 매질내의 카복실산은 아세트산, 프로피온산 및/또는 부티르산을 포함할 수 있다.
- [0089] 도 2를 참고하여 하기에서 보다 상세히 기술된 바와 같이, 용해 대역(20)에서 제조된 매질에 존재하는 카복실산의 적어도 일부분은 라인(70)을 통해 도입된 재순환되고 카복실화된 이온성 액체로부터 유래할 수 있다. 비록 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 본 발명자들은 용해 대역(20)에서 제조된 매질내의 카복실산의 사용이 셀룰로스/이온성 액체의 점도를 감소시켜 용액의 보다 용이한 처리를 가능하게 할 수 있음을 예기치 않게 발견하였다. 또한, 용해 대역(20)에서 매질내의 카복실산의 존재는 사용된 이온성 액체의 용점을 감소시켜 예상보다 낮은 온도에서의 이온성 액체의 처리를 가능하게 함을 나타냈다.
- [0090] 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이 아실화제를 선택적으로 포함할 수 있다. 선택적인 아실화제는 라인(78)을 통해 용해 대역(20)에 도입될 수 있다. 한 양태에서, 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 용해 대역(20)에서 매질내의 셀룰로스의 총 양을 기준으로 약 0.01 내지 약 20몰당량의 범위, 약 0.5 내지 약 10몰당량의 범위, 또는 1.8 내지 약 4몰당량의 범위의 양으로 아실화제를 포함할 수 있다.
- [0091] 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 또한 도 2를 참고하여 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이 재순환된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 재순환된 이온성 액체는 라인(70)을 통해 용해 대역(20)에 도입될 수 있다. 용해 대역(20)에서 제조된 매질은 용해 대역(20)내의 이온성 액체의 총 양을 기준으로 약 0.01 내지 약 99.99중량%의 범위, 약 10 내지 약 99중량%의 범위, 또는 90 내지 98중량%의 범위의 양으로 재순환된 이온성 액체를 포함할 수 있다.
- [0092] 한 양태에서, 매질은 불흔화성, 또는 실질적인 불흔화성 조용매를 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 조용매는 셀룰로스-이온성 액체 혼합물과 난용성이거나 불흔화성인 하나 이상의 조용매를 포함할 수 있다. 놀랍게도, 불흔화성 또는 난용성 조용매의 첨가는 셀룰로스-이온성 액체 혼합물을 접촉시키는 경우 셀룰로스의 침전을 야기하지 않는다. 그러나, 아실화제와 접촉하는 경우, 하기에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 셀룰로스는 이전의 불흔화성 또는 난용성 조용매에 관하여 현재의 셀룰로스 에스터-이온성 액체 용액의 용해도를 변화시킬 수 있다. 따라서, 에스터화에 이어서, 접촉 혼합물은 조용매중 셀룰로스 에스터-이온성 액체의 고도로 분산된 혼합물 또는 단일 상이 될 수 있다. 생성된 단일 상 또는 분산된 상은 초기 셀룰로스-이온성 액체 용액보다 훨씬 낮은 용액 점도를 가진다.
- [0093] 이러한 발견은 용액을 혼합하고 처리하는 능력을 여전히 유지하면서 이전의 고도로 점성인 셀룰로스 용액이 셀룰로스 에스터를 제조하는데 이제 사용될 수 있다는 점에서 중요하다. 이러한 발견은 또한 보다 낮은 접촉 온도에서 고도로 점성인 셀룰로스-이온성 액체 용액을 처리하는 실행가능한 방법을 제공한다.
- [0094] 본 발명에 사용하기에 적합한 불흔화성 또는 난용성 조용매는 알킬 또는 아릴 에스터, 케톤, 알킬 할라이드, 소수성 이온성 액체 등을 포함할 수 있다. 불흔화성 또는 난용성 조용매의 구체적인 예는 비제한적으로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 메틸 프로피온에이트, 메틸 부티레이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 클로로폼, 메틸렌 클로라이드, 알킬 이미다졸륨 혼합물로포스페이트, 알킬 이미다졸륨 트라이플이미드 등을 포함한다. 한 양태에서, 불흔화성 또는 난용성 조용매는 메틸 아세테이트, 메틸 프로피온에이트, 메틸 부티레이트, 메틸 에틸 케톤 및/또는 메틸렌 클로라이드를 포함할 수 있다. 셀룰로스-이온성 액체 혼합물에 대한 불흔화성 또는 난용성 조용매의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위, 또는 1:5 내지 5:1의 범위일 수 있다.
- [0095] 한 양태에서, 라인(62)을 통해 용해 대역(20)에 도입되는 셀룰로스는 초기에는 이온성 액체에 분산될 수 있다. 이온성 액체내의 셀룰로스의 분산은 당해 분야에 공지된 임의의 혼합 수단에 의해 달성될 수 있다. 한 양태에서, 셀룰로스의 분산은 기계적인 혼합, 예컨대 하나 이상의 기계적인 균질화기를 사용한 혼합에 의해 달성될 수 있다.
- [0096] 셀룰로스가 이온성 액체에 분산된 후, 용해 대역(20)에서의 셀룰로스의 용해는, 혼합물내의 임의의 휘발성 성분의 적어도 일부분의 제거와 함께, 당해 분야에 공지된 임의의 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 셀

룰로스의 용해는 용해 대역(20)에서 초기에 제조된 셀룰로스/이온성 액체 분산액의 압력을 저하시키고/시키거나 온도를 상승시킴으로써 달성될 수 있다. 따라서, 셀룰로스가 이온성 액체에 분산된 후, 압력은 용해 대역(20)에서 저하될 수 있다. 한 양태에서, 용해 대역(20)에서의 압력은 약 100밀리미터 수은("mm Hg") 미만, 또는 50mm Hg 미만까지 저하될 수 있다. 또한, 셀룰로스/이온성 용액 분산액은 약 60 내지 약 100°C의 범위, 또는 70 내지 약 85°C의 범위의 온도까지 가열될 수 있다. 용해 후, 생성된 용액은 약 0 내지 약 100시간의 범위, 또는 약 1 내지 약 4시간의 범위의 시간 동안 상기 온도 및 압력에서 유지될 수 있다. 용해 대역(20)에서 제조된 셀룰로스 용액은 용액의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 40중량%의 범위, 또는 5 내지 20중량%의 범위의 양으로 셀룰로스를 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 용해 대역(20)에서 제조된 셀룰로스 용액은 용액의 전체 중량을 기준으로 10중량% 이상의 양으로 용해된 셀룰로스를 포함할 수 있다.

[0097] 용해 후, 생성된 셀룰로스 용액의 적어도 일부분은 라인(66)을 통해 용해 대역(20)으로부터 제거되고, 에스터화 대역(40)으로 나아갈 수 있다. 한 양태에서, 하나 이상의 아실화제는 에스터화 대역(40)에 도입되어 셀룰로스의 적어도 일부분을 에스터화할 수 있다. 상기한 바와 같이, 다른 양태에서, 하나 이상의 아실화제가 용해 대역(20)에 도입될 수 있다. 또한, 아실화제는 셀룰로스가 이온성 액체에 용해된 후 첨가될 수 있다. 선택적으로, 아실화제의 적어도 일부분은 이온성 액체내에서의 셀룰로스의 용해 전에 이온성 액체에 첨가될 수 있다. 아실화제의 첨가 여부에 관계 없이, 에스터화 대역(40)에서 셀룰로스의 적어도 일부분은 아실화제와 접촉하고, 이어서 에스터화를 거칠 수 있다.

[0098] 본원에 사용된 용어 "아실화제"는 셀룰로스에 하나 이상의 아실 기를 공여할 수 있는 임의의 화학적인 화합물을 나타낸다. 본원에 사용된 용어 "아실 기"는 하이드록실 기의 제거에 의해 유기 산으로부터 유도된 임의의 유기 라디칼을 나타낸다. 본 발명에 유용한 아실화제는 하나 이상의 C₁-C₂₀ 칙쇄 또는 분자쇄 알킬 또는 아릴 카복실산 무수물, 카복실산 할라이드, 다이케텐 또는 아세토아세트산 에스터일 수 있다. 본 발명에서 아실화제로서 사용하기에 적합한 카복실산 무수물의 예는 비제한적으로 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물, 발레르산 무수물, 헥산산 무수물, 2-에틸헥산산 무수물, 노난산 무수물, 라우르산 무수물, 팔미트산 무수물, 스테아르산 무수물, 벤조산 무수물, 치환된 벤조산 무수물, 프탈산 무수물 및 이소프탈산 무수물을 포함한다. 본 발명에서 아실화제로서 사용하기에 적합한 카복실산 할라이드의 예는 아세틸, 프로피온일, 부티릴, 헥사노일, 2-에틸헥사노일, 라우로일, 팔미토일 및 스테아로일 클로라이드를 포함한다. 본 발명에서 아실화제로서 사용하기에 적합한 아세토아세트산 에스터의 예는 비제한적으로 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 프로필 아세토아세테이트, 부틸 아세토아세테이트 및 tert-부틸 아세토아세테이트를 포함한다. 한 양태에서, 아실화제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 2-에틸헥산산 무수물 및 노난산 무수물로 이루어진 균으로부터 선택된 C₂-C₉ 칙쇄 또는 분자쇄 알킬 카복실산 무수물일 수 있다.

[0099] 에스터화 대역(40)에서 제조된 반응 매질은 반응 매질중 이온성 액체의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 40중량%의 범위, 약 5 내지 약 25중량%의 범위, 또는 10 내지 20중량%의 범위의 양으로 셀룰로스를 포함할 수 있다. 또한, 에스터화 대역(40)에서 제조된 반응 매질은 반응 매질의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 98중량%의 범위, 약 30 내지 약 95중량%의 범위, 또는 50 내지 90중량%의 범위의 양으로 이온성 액체를 포함할 수 있다. 또한, 에스터화 대역(40)에서 제조된 반응 매질은 반응 매질의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 50중량%의 범위, 약 5 내지 약 30중량%의 범위, 또는 10 내지 20중량%의 범위의 양으로 아실화제를 포함할 수 있다. 또한, 에스터화 대역(40)에서 제조된 반응 매질은 15중량% 미만, 5중량% 미만, 또는 2중량% 미만의 양인 카복실산 및 질소 함유 염기의 누적 농도를 가질 수 있다.

[0100] 한 양태에서, 에스터화 대역(40)에서의 셀룰로스:아실화제의 중량비는 약 90:10 내지 약 10:90의 범위, 약 60:40 내지 약 25:75의 범위, 또는 45:55 내지 35:65의 범위일 수 있다. 한 양태에서, 아실화제는 무수 글루코스 단위 당 5몰당량 미만, 4몰당량 미만, 3몰당량 미만, 또는 2.7몰당량 미만의 양으로 에스터화 대역(40)에 존재할 수 있다.

[0101] 본 발명의 한 양태에서, 할라이드 이온성 액체가 셀룰로스 용해 이온성 액체로서 사용되는 경우, 제한된 과량의 아실화제가 특정 DS를 갖는 셀룰로스 에스터를 수득하기 위한 셀룰로스의 에스터화에 사용될 수 있다. 따라서, 한 양태에서, 20% 미만의 몰 과량, 10% 미만의 몰 과량, 5% 미만의 몰 과량, 또는 1% 미만의 몰 과량의 아실화제가 에스터화중에 사용될 수 있다.

[0102] 둘 이상의 아실화제가 셀룰로스의 에스터화에 사용되는 본 발명의 바람직한 양태에서, 상기 둘 이상의 아실화제는 혼합물로서 첨가되거나 또는 단계적으로 첨가될 수 있다. 단계적 첨가에서, 상기 아실화제는 연속해서 첨가된다. 바람직하게는, 단계적 첨가에서, 제 1 아실화제의 약 80몰% 이상이 다음 아실화제의 첨가 이전에 상기

셀룰로스와 반응되도록 한다.

[0103]

선택적으로, 하나 이상의 촉매가 셀룰로스의 에스터화에 도움을 주기 위해 에스터화 대역(40)에 도입될 수 있다. 본 발명에 사용된 촉매는 에스터화 대역(40)에서의 에스터화의 속도를 증가시키는 임의의 촉매일 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 촉매의 예는 비제한적으로 황산, 알킬 설폰산, 아릴 설폰산 유형의 양성자성 산(protic acid), 작용성 이온성 액체, 및 MX_n 유형(이때, M은 B, Al, Fe, Ga, Sb, Sn, As, Zn, Mg 또는 Hg에 의해 예시되는 전이금속고, X는 할로겐, 카복실레이트, 설폰에이트, 알콕사이드, 알킬 또는 아릴이다)의 약한 루이스 산을 포함한다. 한 양태에서, 촉매는 양성자성 산이다. 양성자성 산 촉매는 약 -5 내지 약 10의 범위, 또는 -2.5 내지 2.0의 범위의 pKa를 가질 수 있다. 적합한 양성자성 산 촉매의 예는 메탄 설폰산("MSA"), p-톨루엔 설폰산 등을 포함한다. 한 양태에서, 하나 이상의 촉매는 루이스 산일 수 있다. 촉매로서 사용하기에 적합한 루이스 산의 예는 ZnCl₂, Zn(OAc)₂ 등을 포함한다. 촉매가 사용되는 경우, 촉매는 아실화제를 첨가하기 전에 셀룰로스 용액에 첨가될 수 있다. 다른 양태에서, 촉매는 아실화제와의 혼합물로서 셀룰로스 용액에 첨가될 수 있다.

[0104]

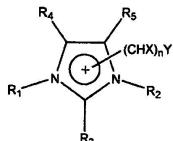
또한, 작용성 이온성 액체는 셀룰로스를 에스터화하는 동안 촉매로서 사용될 수 있다. 작용성 이온성 액체는 아실화제에 의한 셀룰로스의 에스터화를 효과적으로 촉매화하는 특정 작용기를 함유하는 이온성 액체, 예컨대 수소 설폰에이트, 알킬 또는 아릴 설폰에이트 및 카복실레이트이다. 작용성 이온성 액체의 예는 1-알킬-3-메틸 이미다졸륨 수소 설페이트, 메틸 설폰에이트, 토실레이트 및 트라이플루오로아세테이트를 포함하고, 이때 상기 알킬은 C₁-C₁₀ 직쇄 알킬 기일 수 있다. 또한, 본 발명에 사용하기에 적합한 작용성 이온성 액체는 작용기가 양이온과 공유적으로 연결된 것이다. 따라서, 작용성 이온성 액체는 작용기를 함유하는 이온성 액체일 수 있고, 아실화제를 사용한 셀룰로스의 에스터화를 촉매화할 수 있다.

[0105]

본 발명에 사용하기에 적합한, 공유적으로 연결된 작용성 이온성 액체의 예는 비제한적으로 하기 화학식 VIII의 화합물을 포함한다:

[0106]

[화학식 VIII]



[0107]

상기 식에서,

[0108]

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 기중 하나 이상은 기 (CHX)_nY(이때, X는 수소 또는 할라이드이고, n은 1 내지 10의 범위의 정수이고, Y는 설폰 또는 카복실레이트이다)로 대체되고;

[0109]

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 기중 나머지는 셀룰로스 용해 이온성 액체로서 사용하기에 적합한 양이온에 대해 상기한 바와 같은 것이다.

[0110]

본 발명에 사용된 작용성 이온성 액체에 사용하기에 적합한 양이온의 예는 비제한적으로 1-알킬-3-(1-카복시-2,2-다이플루오로에틸)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-카복시-2,2-다이플루오로프로필)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-카복시-2,2-다이플루오로부틸)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-카복시-2,2-다이플루오로헥실)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-설폰일에틸)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-설폰일프로필)이미다졸륨, 1-알킬-3-(1-설폰일부틸)이미다졸륨 및 1-알킬-3-(1-설폰일헥실)이미다졸륨을 포함하고, 이때 상기 알킬은 C₁-C₁₀ 직쇄 알킬 기일 수 있다.

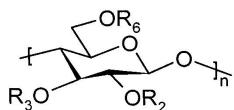
[0111]

셀룰로스의 에스터화를 촉매화하는데 사용된 촉매의 양은 사용된 촉매의 유형, 사용된 아실화제의 유형, 이온성 액체의 유형, 접촉 온도 및 접촉 시간에 따라 변할 수 있다. 따라서, 사용된 촉매의 광범위한 농도가 본 발명에 의해 고려된다. 한 양태에서, 에스터화 대역(40)에서 사용된 촉매의 양은 무수 글루코스 단위("AGU") 당 약 0.01 내지 약 30몰% 촉매의 범위, AGU 당 약 0.05 내지 약 10몰% 촉매의 범위, 또는 AGU 당 0.1 내지 5몰% 촉매의 범위일 수 있다. 한 양태에서, 사용된 촉매의 양은 AGU 당 30몰% 촉매 미만, AGU 당 10몰% 촉매 미만, AGU 당 5몰% 촉매 미만, 또는 AGU 당 1몰% 촉매 미만일 수 있다. 다른 양태에서, 촉매가 2원 성분으로서 사용되는 경우, 사용된 2원 성분의 양은 AGU 당 약 0.01 내지 약 100몰%의 범위, AGU 당 약 0.05 내지 약 20몰%의 범위, 또는 AGU 당 0.1 내지 5몰%의 범위일 수 있다.

[0113] 본 발명자들은 셀룰로스의 에스터화중에 2원 성분으로서 촉매를 사용하는 것과 명백히 관련된 다수의 놀랍고 예상치 못한 이점을 발견하였다. 예를 들어, 본 발명자들은 2원 성분의 포함이 에스터화의 속도를 가속할 수 있음을 발견하였다. 매우 놀랍게도, 2원 성분은 또한 용액 및 생성물 색을 개선하고, 에스터화 혼합물의 겔화를 예방하고, 사용된 아실화제의 양과 관련하여 증가된 DS 값을 제공하고/하거나 셀룰로스 에스터 생성물의 분자량을 감소시키는데 조력하는 역할을 할 수 있다. 비록 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 2원 성분의 사용이 용해된 셀룰로스 에스터를 함유하는 이온성 액체의 망상 구조를 변화시키는 작용을 하는 것으로 여겨진다. 망상 구조의 이러한 변화는 2원 성분의 사용에 의해 관찰된 놀랍고 예상치 못한 이점을 야기할 수 있다.

[0114] 상기한 바와 같이, 셀룰로스의 적어도 일부분은 에스터화 대역(40)에서 에스터화 반응을 거칠 수 있다. 에스터화 대역(40)에서 수행된 에스터화 반응은 셀룰로스상에 함유된 하이드록실 기의 적어도 일부분을 에스터 기로 전환시켜 셀룰로스 에스터를 제조하는 효과를 나타낸다. 본원에 사용된 용어 "셀룰로스 에스터"는 하나 이상의 에스터 치환기를 갖는 셀룰로스 중합체를 나타낸다. 한 양태에서, 생성된 셀룰로스 에스터상의 에스터 기의 적어도 일부분은 상기 아실화제로부터 유래할 수 있다. 이렇게 제조된 셀룰로스 에스터는 하기 화학식 B의 구조를 포함할 수 있다:

[화학식 B]



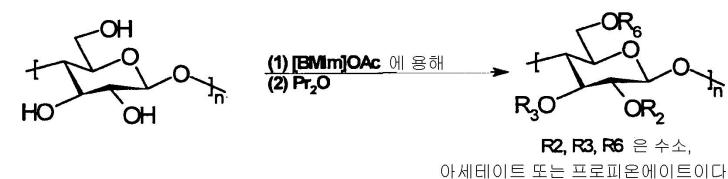
[0116] 상기 식에서,

[0117] R₂, R₃ 및 R₆은 독립적으로 수소(R₂, R₃ 및 R₆이 동시에 모두 수소가 아닌 경우), 또는 에스터 연결기를 통해 셀룰로스에 결합된 C₁-C₂₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 아릴 기일 수 있다.

[0118] 한 양태에서, 사용된 이온성 액체가 카복실화된 이온성 액체인 경우, 생성된 셀룰로스 에스터상의 에스터 기중 하나 이상은 셀룰로스가 용해된 이온성 액체로부터 유래할 수 있다. 카복실화된 이온성 액체로부터 유래하는, 생성된 셀룰로스 에스터상의 에스터 기의 양은 10% 이상, 25% 이상, 50% 이상 또는 75% 이상일 수 있다.

[0119] 또한, 카복실화된 이온성 액체로부터 유래하는, 셀룰로스 에스터상의 에스터기는 아실화제로부터 유래하는, 셀룰로스 에스터 기와는 상이한 에스터 기일 수 있다. 비록 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 아실화제가 카복실화된 이온성 액체에 도입되는 경우, 아실화제로부터 유래하는 카복실레이트 이온이 카복실화된 이온성 액체내의 카복실레이트 음이온의 적어도 일부분을 대체하여 치환된 이온성 액체를 생성하도록 음이온 교환이 발생할 수 있는 것으로 여겨진다. 아실화제로부터 유래하는 카복실레이트 이온이 이온성 액체의 카복실레이트 음이온과는 상이한 유형인 경우, 치환된 이온성 액체는 2개 이상의 상이한 유형의 카복실레이트 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 카복실화된 이온성 액체로부터의 카복실레이트 음이온이 아실화제에서 발견되는 상이한 아실 기를 포함하는 경우, 2개 이상의 상이한 아실 기가 셀룰로스의 에스터화에 이용가능하다. 예를 들어, 셀룰로스가 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트("[BIM]OAc" 또는 "[BIM]아세테이트") 및 프로피온산 무수물("Pr₂O")에 용해되는 경우, 아실화제가 카복실화된 이온성 액체에 첨가되고, 카복실화된 이온성 액체는 [BIM]아세테이트 및 [BIM]프로피온에이트의 혼합물을 포함하는 치환된 이온성 액체가 될 수 있다. 따라서, 이러한 방법을 통한 셀룰로스 에스터의 제조 방법은 하기 반응식 I과 같다:

[반응식 I]



[0120] 예시된 바와 같이, [BIM]아세테이트에 용해된 셀룰로스의 용액과 프로피온산 무수물의 접촉은 아세테이트 에스터 치환기 및 프로피온에이트 에스터 치환기 둘다를 포함하는 셀룰로스 에스터의 형성을 야기할 수 있다. 따라서, 셀룰로스 에스터상의 에스터 기의 적어도 일부분은 이온성 액체로부터 유래할 수 있고, 에스터 기의 적어도 일부분은 아실화제로부터 유래할 수 있다. 또한, 이온성 액체에 의해 공여된 하나 이상의 에스터 기는 아실 기

일 수 있다. 한 양태에서, 이온성 액체에 의해 공여된 모든 에스터 기는 아실 기일 수 있다.

[0124] 따라서, 한 양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 에스터는 혼합된 셀룰로스 에스터일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "혼합된 셀룰로스 에스터"는 단일 셀룰로스 에스터 중합체 쇄상의 2개 이상의 상이한 에스터 치환기를 갖는 셀룰로스 에스터를 나타낸다. 본 발명의 혼합된 셀룰로스 에스터는 다수의 제 1 펜던트 아실 기 및 다수의 제 2 펜던트 아실 기를 포함할 수 있고, 이때 제 1 펜던트 아실 기는 이온성 액체로부터 유래하고, 제 2 펜던트 아실 기는 아실화제로부터 유래한다. 한 양태에서, 혼합된 셀룰로스 에스터는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위, 약 2:8 내지 약 8:2의 범위, 또는 3:7 내지 7:3의 범위의 몰비를 갖는 2개 이상의 상이한 펜던트 아실 기를 포함할 수 있다. 또한, 제 1 및 제 2 펜던트 아실 기는 아세틸, 프로피온일 및/또는 부티릴 기를 포함할 수 있다.

[0125] 한 양태에서, 하나 이상의 제 1 펜던트 아실 기는 이온성 액체에 의해 공여될 수 있고, 하나 이상의 제 2 펜던트 아실 기는 이온성 액체에 의해 공여될 수 있다. 에스터화와 관련하여 본원에 사용된 용어 "공여된"은 아실 기의 직접적인 전달을 나타낸다. 비교해서 말하면, 에스터화와 관련하여 용어 "유래된"은 아실 기의 직접적인 전달 또는 간접적인 전달을 나타낼 수 있다. 본 발명의 한 양태에서, 50% 이상의 상기 제 1 펜던트 아실 기가 이온성 액체에 의해 공여될 수 있거나, 또는 50% 이상의 제 2 펜던트 아실 기가 이온성 액체에 의해 공여될 수 있다. 또한, 생성된 셀룰로스 에스터상의 모든 펜던트 아실 기중 10% 이상, 25% 이상, 50% 이상, 또는 75% 이상이 이온성 액체에 의한 아실 기의 공여로부터 생성될 수 있다.

[0126] 한 양태에서, 상기 혼합된 셀룰로스 에스터는, 제 1 펜던트 아실 기의 제 1 부분이 초기에 아실화제로부터 카복실화된 이온성 액체로 공여될 수 있고 이어서 동일한 아실 기가 카복실화된 이온성 액체로부터 셀룰로스로 공여될 수 있는 방법(즉, 이온성 액체를 통해 아실화제로부터 셀룰로스로 간접적으로 전달됨)에 의해 제조될 수 있다. 또한, 제 1 펜던트 아실 기의 제 2 부분은 아실화제로부터 셀룰로스로 직접적으로 공여될 수 있다.

[0127] 둘 이상의 아실화제가 셀룰로스의 에스터화에 사용되는 본 발명의 추가의 실시양태에서, 상기 둘 이상의 아실화제는 혼합물로서 첨가되거나 또는 단계적으로 첨가될 수 있다. 혼합된 첨가에서, 둘 이상의 아실화제는 상기 셀룰로스 용액에 동시에 첨가된다. 아실 기들 중 하나가 이온성 액체에 의해 공여된 카복실화된 이온성 액체의 경우, 하나 이상의 아실화제의 첨가는 혼합된 첨가를 구성한다. 단계적 첨가에서, 상기 아실화제는 연속해서 첨가된다. 단계적 첨가 공정의 한 실시양태에서는, 상기 제 1 아실화제의 약 80몰% 이상이 다음 아실화제의 첨가 이전에 상기 셀룰로스와 반응되도록 한다.

[0128] 본 발명의 한 양태에서, 하나 이상의 아실화제를 상기 셀룰로스 용액과 접촉시키는 반응 역학의 경우, 첨가되는 아실화제의 양, 및 이들이 첨가되는 순서가 또한 치환체 분포 또는 위치선택도에 상당히 영향을 줄 수 있다(총 DS가 약 2.95 미만인 경우).

[0129] 위치선택도는, 가장 쉽게는, 탄소 13 NMR에 의해 셀룰로스 에스터의 C₆, C₃ 및 C₂에서의 상대적 치환도(RDS)를 결정하여 측정된다(문헌[Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059]). 하나의 아실 치환체의 경우, 또는 제 2 아실 치환체가 소량(DS≤0.2)으로 존재하는 경우, RDS는 고리 탄소의 적분에 의해 직접적으로 가장 쉽게 결정될 수 있다. 둘 이상의 아실 치환체가 더욱 같은 양으로 존재하는 경우, 고리 RDS를 결정하는 것에 덧붙여, 카본 일 탄소의 적분에 의해 각 치환체의 RDS를 독립적으로 결정하기 위해서는, 때때로 셀룰로스 에스터를 추가의 치환체와 완전히 치환시킬 필요가 있다. 통상의 셀룰로스 에스터에서, 위치선택도는 일반적으로 관찰되지 않으며, C₆/C₃, C₆/C₂, 또는 C₃/C₂의 RDS 비는 일반적으로 거의 1이다. 본질적으로, 통상의 셀룰로스 에스터는 랜덤 공중합체이다.

[0130] 본 발명에서, 하나 이상의 아실화제를 첨가하는 경우, 셀룰로스의 C₆ 위치가 C₂ 및 C₃에 비해 훨씬 더 빠르게 아실화됨이 발견되었다. 결과적으로, C₆/C₃ 및 C₆/C₂ RDS 비는 1보다 크며, 이것이 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 특징이다. 위치선택도는 다음의 요소들 중 하나 이상에 의존한다: 아실 치환체의 유형, 접촉온도, 이온성 액체 상호작용, 아실 시약의 당량, 첨가 순서 등. 전형적으로, 아실 치환체의 탄소 원자의 개수가 많을수록, 셀룰로스의 C₆ 위치가 C₂ 및 C₃ 위치보다 우선적으로 아실화된다. 또한, 접촉온도가 에스터화 구역(40)에서 낮아짐에 따라, 셀룰로스의 C₆ 위치가 C₂ 또는 C₃ 위치보다 우선적으로 아실화될 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이, 셀룰로스의 공정에서 이온성 액체의 유형 및 이들의 상호작용이 셀룰로스 에스터의 위치선택도에 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 카복실화된 이온성 액체를 사용하는 경우, RDS 비가 C₆>C₃>C₂인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가 생성된다. 할라이드 이온성 액체가 사용되는 경우, RDS 비가 C₆>C₃>C₂인 위치선

택적으로 치환된 셀룰로스 에스터가 생성된다. 이는 셀룰로스 에스터 내 치환체의 위치선택적인 위치가 통상의 셀룰로스 에스터와 상이한 물성을 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 형성한다는 점에서 중요하다.

[0131] 본 발명의 한 실시양태에서는, 상기 셀룰로스와 상기 아실화제의 반응을 방지하기 위해 어떠한 보호기도 사용되지 않는다.

[0132] 본 발명의 한 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.05 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.1 이상이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.3 이상이다.

[0133] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱 [$(C_6/C_3)*DS$ 또는 $(C_6/C_2)*DS$]은 2.9 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱은 3.0 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱은 3.2 이상이다.

[0134] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.05 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱은 2.9 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.1 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱은 3.0 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비는 1.3 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비와 총 DS의 곱은 3.2 이상이다.

[0135] 앞서 논한 바와 같이, 둘 이상의 아실 치환체가 더욱 같은 양으로 존재하는 경우, 각 치환체의 RDS를 독립적으로 결정하기 위해서 때로는 상기 카본일 탄소를 적분하는 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 아실 치환체의 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.3 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 아실 치환체의 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.5 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 아실 치환체의 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.7 이상이다.

[0136] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 아실 치환체의 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 치환체의 DS의 곱 [$(C_6/C_3)*DS_{아실}$ 또는 $(C_6/C_2)*DS_{아실}$]은 2.3 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 치환체의 DS의 곱은 2.5 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 치환체의 DS의 곱은 2.7 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 아실 치환체의 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.3 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 DS의 곱은 2.3 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.5 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 DS의 곱은 2.5 이상이다. 또 다른 실시양태에서, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비는 1.7 이상이고, C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 카본일 RDS 비와 아실 DS의 곱은 2.7 이상이다.

[0137] 놀랍게도, 본 발명의 한 실시양태에서, 아실화제의 단계적 첨가는 아실화제의 혼합된 첨가시에 얻어진 것과 다른 상대적 치환도(RDS)를 제공한다. 더욱이, 본 발명의 단계적 및 혼합된 첨가 모두는, C_6 , C_3 및 C_2 에서의 RDS 가 약 1:1:1인 셀룰로스 에스터를 제공하는 혼합된 셀룰로스 에스터를 제조하기 위한 종래 기술로 알려진 다른 수단에 의해 상이한 RDS를 제공한다. 일부 경우에, 종래 기술의 방법은 C_6 에서의 RDS가 C_2 및 C_3 의 그것보다 작은 RDS를 제공한다.

[0138] 또한 도 1을 참고하면, 상기 에스터화 공정 동안 에스터화 대역(40)내의 온도는 약 0 내지 약 120°C의 범위, 약 20 내지 약 80°C의 범위, 또는 25 내지 50°C의 범위일 수 있다. 또한, 셀룰로스는 약 1분 내지 약 48시간의 범위, 약 30분 내지 약 24시간의 범위, 또는 1 내지 5시간의 범위인 에스터화 대역(40)에서의 체류 시간을 가질 수 있다.

[0139] 상기 에스터화 공정에 이어서, 에스터화된 매질은 라인(80)을 통해 에스터화 대역(40)으로부터 배출될 수 있다. 에스터화 대역(40)으로부터 배출된 에스터화된 매질은 초기 셀룰로스 에스터를 포함할 수 있다. 라인(80)내의 초기 셀룰로스 에스터는 비-랜덤 셀룰로스 에스터일 수 있다. 본원에 사용된 용어 "비-랜덤 셀룰로스 에스터"는 NMR 분광법에 의해 측정되는 치환된 단량체의 비-정규 분포를 갖는 셀룰로스 에스터를 나타낸다. 또한, 상

기한 바와 같이, 라인(80)내의 초기 셀룰로스 에스터는 혼합된 셀룰로스 에스터일 수 있다.

[0140] 초기 셀룰로스 에스터는 약 0.1 내지 약 3.0의 범위, 약 1.8 내지 약 2.9의 범위, 또는 2.0 내지 2.6의 범위의 치환도("DS")를 가질 수 있다. 다른 양태에서, 초기 셀룰로스 에스터는 둘 이상의 DS를 가질 수 있다. 또한, 초기 셀룰로스 에스터는 3.0 미만, 또는 2.9 미만의 DS를 가질 수 있다.

[0141] 또한, 본 발명의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 에스터의 중합도("DP")는 10 이상, 50 이상, 100 이상, 또는 250 이상일 수 있다. 다른 양태에서, 초기 셀룰로스 에스터의 DP는 약 5 내지 약 1,000의 범위, 또는 10 내지 250의 범위일 수 있다.

[0142] 라인(80)내의 에스터화된 매질은 이온성 액체의 중량을 기준으로 약 2 내지 약 80중량%의 범위, 약 10 내지 약 60중량%의 범위, 또는 20 내지 40중량%의 범위의 양으로 초기 셀룰로스 에스터를 포함할 수 있다. 초기 셀룰로스 에스터 외에, 라인(80)을 통해 에스터화 대역(40)으로부터 배출된 에스터화된 매질은 다른 성분, 예를 들어 변형된 이온성 액체, 잔류 아실화제 및/또는 하나 이상의 카복실산을 또한 포함할 수 있다. 한 양태에서, 라인(80)내의 에스터화된 매질은 초기 이온성 액체의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 99.99중량%의 범위, 약 10 내지 약 99중량%의 범위, 또는 90 내지 98중량%의 범위의 양으로 용해 대역(20)에 도입되는 초기 이온성 액체에 대한 변형된 이온성 액체의 비를 포함할 수 있다. 또한, 라인(80)내의 에스터화된 매질은 약 20중량% 미만, 약 10중량% 미만, 또는 5중량% 미만의 양인 잔류 아실화제를 포함할 수 있다.

[0143] 또한, 라인(80)내의 에스터화된 매질은 약 0.01 내지 약 40중량%의 범위, 약 0.05 내지 약 20중량%의 범위, 또는 0.1 내지 5중량%의 범위의 양의 총 농도를 갖는 카복실산을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 라인(80)내의 에스터화된 매질은 40중량% 미만, 20중량% 미만, 또는 5중량% 미만의 양인 총 농도를 갖는 카복실산을 포함할 수 있다. 라인(80)내의 에스터화된 매질에 존재할 수 있는 카복실산은 비제한적으로 품산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 헥산산, 2-에틸헥산산, 노난산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 벤조산, 치환된 벤조산, 프탈산 및/또는 이소프탈산을 포함한다.

[0144] 라인(80)내의 에스터화된 매질은 셀룰로스 에스터 회수/처리 대역(50)으로 나아갈 수 있다. 도 2를 참고하여 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분은 회수/처리 대역(50)에서 랜덤화된 셀룰로스 에스터를 생성하는 하나 이상의 랜덤화 공정을 선택적으로 거칠 수 있다. 또한, 도 2를 참고하여 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분은 에스터화된 매질로부터 침전되어, 이의 적어도 일부분이 이후에 생성된 모액으로부터 분리될 수 있도록 유도될 수 있다.

[0145] 또한 도 1을 참고하면, 회수/처리 대역(50)에서 침전되고 회수된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분은 라인(90)을 통해 최종 셀룰로스 에스터로서 배출될 수 있다. 라인(90)을 통해 회수/처리 대역(50)을 나오는 최종 셀룰로스 에스터는 약 1,200 내지 약 200,000의 범위, 약 6,000 내지 약 100,000의 범위, 또는 10,000 내지 75,000의 범위의 수 평균 분자량("Mn")을 가질 수 있다. 또한, 라인(90)을 통해 회수/처리 대역(50)을 나오는 최종 셀룰로스 에스터는 약 2,500 내지 약 420,000의 범위, 약 10,000 내지 약 200,000의 범위, 또는 20,000 내지 150,000의 범위의 중량 평균 분자량("Mw")을 가질 수 있다. 또한, 라인(90)을 통해 회수/처리 대역(50)을 나오는 최종 셀룰로스 에스터는 약 4,000 내지 약 850,000의 범위, 약 12,000 내지 약 420,000의 범위, 또는 40,000 내지 330,000의 범위의 Z 평균 분자량("Mz")을 가질 수 있다. 라인(90)을 통해 회수/처리 대역(50)을 나오는 최종 셀룰로스 에스터는 약 1.3 내지 약 7의 범위, 약 1.5 내지 약 5의 범위, 또는 1.8 내지 3의 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 또한, 라인(90)내의 최종 셀룰로스 에스터는 라인(80)내의 초기 셀룰로스 에스터에 관해 상기한 바와 같은 DP 및 DS를 가질 수 있다. 또한, 셀룰로스 에스터는 도 2를 참고하여 하기에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이 랜덤 또는 비-랜덤일 수 있다. 또한, 라인(90)내의 최종 셀룰로스 에스터는 상기한 바와 같은 다수의 에스터 치환기를 포함할 수 있다. 또한, 라인(90)내의 최종 셀룰로스 에스터는 선택적으로 상기한 바와 같은 혼합된 셀룰로스 에스터일 수 있다.

[0146] 한 양태에서, 라인(90)내의 셀룰로스 에스터는 습윤 케이크의 형태일 수 있다. 라인(90)내의 습윤 케이크는 99중량% 미만, 50중량% 미만, 또는 25중량% 미만의 총 액체 함량을 포함할 수 있다. 또한, 라인(90)내의 습윤 케이크는 1중량% 미만, 0.01중량% 미만, 또는 0.0001중량% 미만의 총 이온성 액체 농도를 포함할 수 있다. 또한, 라인(90)내의 습윤 케이크는 100중량% 미만, 50중량% 미만, 또는 25중량% 미만의 총 알콜 함량을 포함할 수 있다. 선택적으로, 도 2를 참고하여 하기에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 최종 셀룰로스 에스터는 건조되어 무수 최종 셀룰로스 에스터 생성물을 생성할 수 있다.

[0147] 본 발명의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 에스터는 다양한 분야에 사용될 수 있다. 구체적인 적용 분야는 셀룰

로스 에스터의 다양한 특징, 예를 들어 아실 치환기의 유형, DS, 분자량 및 셀룰로스 에스터 공중합체의 유형에 따라 변하는 것이 당업자에게 이해될 것이다.

[0148] 본 발명의 한 양태에서, 셀룰로스 에스터는 셀룰로스 에스터가 필름 또는 성형된 물체의 제조에 사용되는 열가 소성 물질 분야에 사용될 수 있다. 열가소성 물질 분야에 사용하기에 적합한 셀룰로스 에스터의 예는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트, 셀룰로스 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0149] 본 발명의 또 다른 양태에서, 셀룰로스 에스터는 코팅 분야에 사용될 수 있다. 코팅 분야의 예는 비제한적으로 자동차, 목재, 플라스틱 또는 금속 코팅 공정을 포함한다. 코팅 분야에 사용하기에 적합한 셀룰로스 에스터의 예는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트, 셀룰로스 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0150] 본 발명의 또 다른 양태에서, 셀룰로스 에스터는 개인용 관리 분야에 사용될 수 있다. 개인용 관리 분야에서, 셀룰로스 에스터는 적절한 용매에 용해되거나 혼탁될 수 있다. 이때, 셀룰로스 에스터는 피부 또는 머리카락에 적용되는 경우 구조화제, 전달제 및/또는 필름 형성제로서 작용할 수 있다. 개인용 관리 분야에 사용하기에 적합한 셀룰로스 에스터의 예는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트, 셀룰로스 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로스 헥사노에이트, 셀룰로스 2-에틸헥사노에이트, 셀룰로스 라우레이트, 셀룰로스 팔미테이트, 셀룰로스 스테아레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0151] 본 발명의 또 다른 양태에서, 셀룰로스 에스터는 약물 전달 분야에 사용될 수 있다. 약물 전달 분야에서, 셀룰로스 에스터는 정제 또는 입자의 코팅에서와 같이 필름 형성제로서 작용할 수 있다. 셀룰로스 에스터는 또한 난용성이고, 이에 따라 약물의 용해도 및 생체이용도를 개선하는 비결정질 혼합물을 제조하는데 사용될 수 있다. 셀룰로스 에스터는 또한 약물이 pH의 변화와 같은 외부 자극에 반응하여 셀룰로스 에스터 매트릭스로부터 배출될 수 있는 제어된 약물 전달에 사용될 수 있다. 약물 전달 분야에 사용하기에 적합한 바람직한 셀룰로스 에스터의 예는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트, 셀룰로스 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프탈레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0152] 본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명의 셀룰로스 에스터는 필름의 용매 주조를 포함하는 분야에 사용될 수 있다. 이러한 분야의 예는 사진용 필름 및 액정 디스플레이용 보호 필름을 포함한다. 용매 주조 필름 분야에 사용하기에 적합한 셀룰로스 에스터의 예는 셀룰로스 트라이아세테이트, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트 및 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트를 포함한다.

[0153] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 셀룰로스 에스터를 포함하는 필름이 제조되며, 이는 액정 디스플레이(LCD)에 대한 보호 및 보상 필름으로 사용된다. 이를 필름은 US 2009/0096962에 기술되어 있는 용매 주조 또는 US 2009/0050842에 기술되어 있는 용융 압출에 의해 제조될 수 있으며, 이를 모두가 본원의 내용과 상충되지 않는 정도로 그 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0154] 보호 필름으로 사용되는 경우, 이 필름은 전형적으로 배향된 요오드화된 폴리비닐 알콜(PVOH) 편광 필름의 양쪽에 라미네이트되어 스크래칭 및 수분으로부터 PVOH 층을 보호하면서 또한 구조적 강성도를 증가시킨다. 보상 필름(또는 플레이트)으로 사용되는 경우, 이는 편광기 스택과 함께 라미네이트되거나 다르게는 편광기와 액정 층 사이에 포함될 수 있다. 이러한 보상 필름은 LCD의 콘트라스트 비, 넓은 시야각, 및 컬러 이동 성능을 개선 할 수 있다. 이러한 중요한 기능에 대한 이유는, LCD에 사용되는 전형적인 교차 편광기 세트의 경우, 특히 시야각이 증가할수록 대각선에 따른 광 누출(이는 콘트라스트 비의 불량을 초래함)이 상당하다는 점이다. 이러한 광 누출을 보정하거나 "보상"하기 위해 광학 필름의 다양한 조합을 사용할 수 있음은 공지되어 있다. 이러한 보상 필름은, 액정 셀의 유형 또는 사용 모드에 따라 달라지는 특정의 잘-정의된 지연(또는 복굴절율) 값을 가져야 하는데, 그 이유는 액정 셀 자체가 또한 보정되어야 하는 특정의 바람직하지 않은 광학 지연도를 제공할 것이기 때문이다.

[0155] 보상 필름은 복굴절율에 의해 통상 정량화되며, 이는 또한 굴절율(n)과 관련되어 있다. 셀룰로스 에스터의 경우, 굴절율은 약 1.46 내지 1.50이다. 비-배향된 등방성 물질의 경우, 굴절율은 입사 광파의 편광 상태와는 무관하게 동일할 것이다. 물질이 배향되거나 또는 다르게는 비등방성이 됨에 따라, 굴절율은 물질 방향에 의존하게 된다. 본 발명의 목적을 위해, 각각 기계 방향(MD), 교차 방향(TD) 및 두께 방향을 나타내는 n_x , n_y 및 n_z 로 표시되는 중요한 세 개의 굴절율이 있다. 물질이 보다 비등방성(예컨대, 연신에 의해)으로 되는 경우, 임의의

두 굴절율 간의 차는 증가할 것이다. 상기 굴절율 차는 특정의 굴절율 조합에 대한 상기 물질의 굴절율로서 나타낸다. 선택되는 여러 조합의 물질 방향의 존재로 인해, 상응하게 복굴절율 값도 다르다. 두 가지 가장 통상적인 복굴절 파라미터는 $\Delta_e = n_x - n_y$ 로 정의되는 평면 복굴절율이고, $\Delta_{th} = n_z - (n_x + n_y)/2$ 로 정의되는 두께 복굴절율 (Δ_{th})이다. 복굴절율 Δ_e 는 MD와 TD 간의 상대적 평면내 배향의 척도이며 무차원이다. 반대로, Δ_{th} 는 평균 평면 배향에 대한 두께 방향의 배향 척도를 제공한다.

[0156] 광학 지연(R)은 필름의 두께(d)에 의한 복굴절율과 관계가 있다: $R_e = \Delta_e d = (n_x - n_y)d$; $R_{th} = \Delta_{th} d = [n_z - (n_x + n_y)/2]d$. 지연은 두 직교 광파 간의 상대적 상 전이의 직접적인 척도로서 전형적으로는 나노미터(nm) 단위로 보고된다. R_{th} 의 정의는 특히 사인(±)에 의해 일부 기술자에 따라 달리 정의됨에 유념한다.

[0157] 보상 필름 또는 플레이트는 LCD 디스플레이 장치의 작동 모드에 따라 여러 형태를 취할 수 있다. 예를 들면, C-플레이트 보상 필름은 x-y 평면에서 등방성이고 상기 플레이트는 양(+C) 또는 음(-C)일 수 있다. +C 플레이트의 경우, $n_x = n_y < n_z$ 이다. -C 플레이트의 경우, $n_x = n_y > n_z$ 이다. 또 다른 예는 y-z 평면에서 등방성인 A-플레이트 보상 필름이고, 상기 플레이트 역시 양(+A) 또는 음(-A)일 수 있다. +A 플레이트의 경우, $n_x > n_y = n_z$ 이다. -A 플레이트의 경우, $n_x < n_y = n_z$ 이다.

[0158] 일반적으로, 지방족 셀룰로스 에스터는 60 μm 의 필름 두께에서 약 0 내지 약 -350 nm 범위의 R_{th} 값을 제공한다. 관측된 R_{th} 에 영향을 주는 가장 중요한 인자는 치환체의 유형 및 하이드록실의 치환도(DS_{OH})이다. 헬비 등(US 2009/0050842)에서 매우 낮은 DS_{OH} 를 갖는 셀룰로스 혼합된 에스터를 사용하여 제조된 필름은 약 0 내지 약 -50 nm 범위의 R_{th} 값을 가졌다. 셀룰로스 혼합된 에스터의 DS_{OH} 를 크게 증가시킴으로써, 헬톤 등(US 2009/0096962)은 약 -100 내지 약 -350 nm 범위의 R_{th} 의 더 큰 절대값이 얻어질 수 있음을 증명하였다. 셀룰로스 아세테이트는 전형적으로 DS_{OH} 에 따라 약 -40 내지 약 -90 nm 범위의 R_{th} 값을 제공한다.

[0159] 본 발명의 한 양태는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하며 R_{th} 값이 약 -400 내지 약 +100 nm 범위인 보상 필름에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 총 DS가 약 1.5 내지 약 2.95의 단일 아실 치환체($DS \leq 0.2$ 의 제 2 아실 치환체)를 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터를 포함하는 보상 필름이 제공되며, 이 보상 필름은 R_{th} 값이 약 -400 내지 약 +100 nm이다.

[0160] 본 발명의 한 실시양태에서, 필름 제조에 사용되는 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피온에이트 및 셀룰로스 부티레이트로 이루어진 군 중에서 선택되며, 이때 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터는 약 1.6 내지 약 2.9의 총 DS를 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 -380 내지 약 -110 nm의 R_{th} 값을 가지며, 약 1.7 내지 약 2.5의 총 DS를 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 -380 내지 약 -110 nm의 R_{th} 값을 가지며, 약 1.7 내지 약 2.5의 총 DS 및 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상을 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 -60 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 가지며, 약 2.6 내지 약 2.9의 총 DS 및 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상을 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 0 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 가지며, 약 2.75 내지 약 2.9의 총 DS 및 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상을 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 0 내지 약 +100 nm의 R_{th} 값을 가지며, 약 2.75 내지 약 2.9의 총 DS 및 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상을 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로피온에이트로 구성된다.

[0161] 본 발명의 또 다른 양태는 약 -160 내지 약 +270 nm의 R_{th} 값을 가지며 약 1.5 내지 약 3.0의 총 DS의 복수의 둘 이상의 아실 치환체를 갖는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터로 구성된 보상 필름에 관한 것이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 상기 셀룰로스 에스터는 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로스 벤조에이트 프로피온에이트 및 셀룰로스 벤조에이트 부티레이트로 이루어진 군 중에서 선

택되며, 이때 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터는 약 2.0 내지 약 3.0의 총 DS를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 약 -160 내지 약 0 nm의 R_{th} 값을 가지며, 총 DS가 약 2.0 내지 약 3.0이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체에 대한 카본일 RDS 비가 약 1.3 이상인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 아세테이트 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 +100 내지 약 +270 nm의 R_{th} 값을 가지며, 총 DS가 약 2.0 내지 약 3.0이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체에 대한 카본일 RDS 비가 약 1.3 이상인 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 벤조에이트 프로피온에이트로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 보상 필름은 +100 내지 약 +270 nm의 R_{th} 값을 가지며, 총 DS가 약 2.0 내지 약 3.0이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 고리 RDS 비가 1.05 이상이고 C_6/C_3 또는 C_6/C_2 에 대한 하나 이상의 아실 치환체에 대한 카본일 RDS 비가 약 1.3 이상이며 벤조에이트 치환체가 주로 C_2 또는 C_3 에 위치한 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 벤조에이트 프로피온에이트로 구성된다.

[0162]

또한 도 1을 참고하면, 셀룰로스 에스터 회수/처리 대역(50)에서 제조된 모액의 적어도 일부분은 라인(86)을 통해 배출되어 이온성 액체 회수/처리 대역(60)으로 나아갈 수 있다. 도 2를 참고하여 하기에서 더욱 상세히 논의되는 바와 같이, 모액은 이온성 액체 회수/처리 대역(60)에서 다양한 처리를 거칠 수 있다. 이러한 처리는 비제한적으로 휘발성 물질 제거 및 이온성 액체의 개질을 포함할 수 있다. 이온성 액체의 개질은 비제한적으로 (1) 음이온 균질화, 및 (2) 음이온 교환을 포함할 수 있다. 따라서, 재순환된 이온성 액체는 이온성 액체 회수/처리 대역(60)에서 제조될 수 있다.

[0163]

한 양태에서, 재순환된 이온성 액체의 적어도 일부분은 라인(70)을 통해 이온성 액체 회수/처리 대역(60)으로부터 배출될 수 있다. 라인(70)내의 재순환된 이온성 액체는 도 1의 라인(64)내의 이온성 액체에 대해 상기한 바와 같은 조성을 가질 수 있다. 재순환된 이온성 액체의 제조 및 조성은 도 2를 참고하여 하기에서 더욱 상세히 논의된다. 상기한 바와 같이, 라인(70)내의 재순환된 이온성 액체의 적어도 일부분은 용해 대역(20)으로 다시 돌아갈 수 있다. 한 양태에서, 이온성 액체 회수/처리 대역(60)에서 제조된 재순환된 이온성 액체의 약 80중량% 이상, 약 90중량% 이상, 또는 95중량% 이상은 용해 대역(20)으로 나아갈 수 있다.

[0164]

이제 도 2를 참고하면, 에스터화 공정의 전반적인 효능 및/또는 효율을 개선하기 위한 선택적인 단계를 비롯한 셀룰로스 에스터의 제조에 대한 보다 상세한 도면이 도시되어 있다. 도 2에 도시된 양태에서, 셀룰로스는 라인(162)을 통해 선택적인 개질 대역(110)에 도입될 수 있다. 선택적인 개질 대역(110)에 공급된 셀룰로스는 도 1를 참고하여 상기한 라인(62)내의 셀룰로스와 실질적으로 동일할 수 있다. 선택적인 개질 대역(110)에서, 셀룰로스는 하나 이상의 개질제를 사용하여 개질될 수 있다.

[0165]

상기 언급한 바와 같이, 물이 개질제로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 양태에서, 물-습윤 셀룰로스는 선택적인 개질 대역(110)으로부터 배출되어 용해 대역(120)내의 하나 이상의 이온성 액체에 첨가될 수 있다. 한 양태에서, 셀룰로스는 물과 혼합된 후 슬러리로서 하나 이상의 이온성 액체로 펌핑될 수 있다. 다르게는, 셀룰로스로부터 과량의 물이 제거될 수 있으며, 그 후 셀룰로스는 습윤 케이크 형태로 하나 이상의 이온성 액체에 첨가될 수 있다. 이러한 양태에서, 셀룰로스 습윤 케이크는 셀룰로스 및 회합수(associated water)의 합한 중량을 기준으로 약 10 내지 약 95중량%, 약 20 내지 약 80중량% 또는 25 내지 75중량% 범위의 양으로 회합수를 함유할 수 있다.

[0166]

비록 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 물-습윤 셀룰로스의 첨가는 뜻밖에도 예기치 않게 지금까지 알려지지 않은 3가지 이상의 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 먼저, 물은 하나 이상의 이온성 액체에서의 셀룰로스의 분산을 증가시켜 셀룰로스가 가열되면서 물의 제거가 시작되는 경우 셀룰로스가 하나 이상의 이온성 액체에서 빠르게 용해될 수 있다. 두 번째로, 물은 실온에서 통상적으로 고체인 이온성 액체의 융점을 감소시키는 것으로 보이며, 따라서 이온성 액체의 주변 온도에서의 가공을 허용한다. 세 번째 이점은 초기에 물-습윤 셀룰로스를 사용하여 제조된 셀룰로스 에스터의 분자량이, 초기에 건조 셀룰로스를 사용하여 제조된 셀룰로스 에스터와 비교할 경우 에스터화 대역(40)에서의 상기 논의한 에스터화 동안 감소한다는 것이다.

[0167]

이 세 번째 이점은 특히 놀랍고도 유용한 것이다. 전형적인 셀룰로스 에스터 가공 조건하에, 셀룰로스의 분자량은 용해 또는 에스터화 동안 감소하지 않는다. 즉, 셀룰로스 에스터 생성물의 분자량은 초기 셀룰로스의 분자량에 정비례한다. 일반적으로 셀룰로스 에스터를 제조하는데 사용되는 전형적인 목재 펄프는 약 1,000 내지 약 3,000 범위의 DP를 갖는다. 그러나, 셀룰로스 에스터의 목적하는 DP 범위는 약 10 내지 약 500일 수 있다.

따라서, 에스터화 동안 분자량 감소가 없을 시에, 셀룰로스는 셀룰로스가 이온성 액체에 용해되기 전 또는 이온성 액체에 용해된 후이지만 에스터화되기 전에 특별하게 처리되어야 한다. 그러나, 선택적인 개질제중 하나 이상으로서 물을 사용하는 경우, 에스터화 동안 분자량 감소가 일어날 수 있기 때문에 셀룰로스의 전처리는 필요하지 않다. 따라서, 본 발명의 한 양태에서, 에스터화된 개질된 셀룰로스의 DP는 개질된 초기 셀룰로스의 DP의 약 10% 이내, 약 5% 이내 또는 2% 이내이거나, 개질된 초기 셀룰로스의 DP와 실질적으로 동일할 수 있다. 그러나, 본 발명의 양태에 따라 제조된 셀룰로스 에스터의 DP는 에스터화된 개질된 셀룰로스의 DP의 약 90% 미만, 약 70% 미만 또는 50% 미만일 수 있다.

[0168] 또한 도 2를 참고하면, 라인(166)내의 선택적으로 개질된 셀룰로스는 용해 대역(120)으로 도입될 수 있다. 일단 용해 대역(120)내에서, 선택적으로 개질된 셀룰로스는 도 1의 용해 대역(20)에 대해 상기한 바와 같이 하나 이상의 이온성 액체에 분산될 수 있다. 이어서, 생성된 셀룰로스/이온성 액체 혼합물중 개질제의 적어도 일부분이 제거될 수 있다. 한 양태에서, 셀룰로스/이온성 액체 혼합물로부터 모든 개질제의 50중량% 이상이 제거될 수 있거나, 모든 개질제의 75중량% 이상이 제거될 수 있거나, 모든 개질제의 95중량% 이상이 제거될 수 있거나, 모든 개질제의 99중량% 이상이 제거될 수 있다. 용해 대역(120)에서의 하나 이상의 개질제의 제거는 액체/액체 분리에 대해 당해 분야에 공지된 임의의 수단, 예컨대 중류, 플래시 기화 등에 의해 달성될 수 있다. 제거된 개질제는 라인(124)을 통해 용해 대역(120)으로부터 배출될 수 있다.

[0169] 개질제의 제거 후에, 용해 대역(120)은 도 1에 대해 상기한 바와 같이 용해 대역(20)과 실질적으로 동일한 방식으로 셀룰로스 용액을 생성시킬 수 있다. 그 후, 셀룰로스 용액은 라인(176)을 통해 용해 대역(120)으로부터 배출될 수 있다. 라인(176)내의 셀룰로스 용액은 이온성 액체, 셀룰로스 및 잔류 농도의 하나 이상의 선택적 개질제를 포함할 수 있다. 라인(176)내의 셀룰로스 용액은 이온성 액체의 중량을 기준으로 약 1 내지 40중량%, 약 5 내지 약 30중량% 또는 10 내지 20중량% 범위의 양으로 셀룰로스를 포함할 수 있다. 더욱이, 라인(176)내의 셀룰로스 용액은 약 50중량% 미만, 약 25중량% 미만, 약 15중량% 미만, 약 5중량% 미만 또는 약 1중량% 미만의 누적량으로 잔류 개질제를 포함할 수 있다.

[0170] 도 2의 양태에서, 라인(176)내의 셀룰로스 용액의 적어도 일부분은 에스터화 대역(140)으로 도입될 수 있다. 에스터화 대역(140)은 도 1에 대해 상기한 바와 같이 에스터화 대역(40)과 실질적으로 동일한 방식으로 작동될 수 있다. 예를 들면, 아실화제가 라인(178)을 통해 에스터화 대역(140)으로 도입될 수 있다. 에스터화 대역(40)에서와 같이, 아실화제는 에스터화 대역(140)에서 셀룰로스의 적어도 일부분을 에스터화시킬 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이, 생성된 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분은 이온성 액체로부터 유래하거나 이온성 액체에 의해 공여되는 하나 이상의 에스터 치환기를 포함할 수 있다.

[0171] 에스터화 대역(140)에서 에스터화된 후, 에스터화된 매질은 라인(180)을 통해 배출될 수 있다. 라인(180)내의 에스터화된 매질은 도 1에 대해 상기한 바와 같이 라인(80)내의 에스터화된 매질과 실질적으로 동일할 수 있다. 따라서, 라인(180)내의 에스터화된 매질은 초기 셀룰로스 에스터 및 다른 성분, 예컨대 변형된 이온성 액체, 잔류 아실화제, 하나 이상의 카복실산 및/또는 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 라인(180)내의 에스터화된 매질중 초기 셀룰로스 에스터 및 다른 성분의 농도는 도 1에 대해 상기한 바와 같이 라인(80)내의 에스터화된 매질과 실질적으로 동일할 수 있다.

[0172] 또한 도 2를 참고하면, 상기 언급한 바와 같이, 에스터화 대역(140)에서 생성된 초기 셀룰로스 에스터는 비-랜덤 셀룰로스 에스터일 수 있다. 한 양태에서, 라인(180)내의 초기 셀룰로스의 적어도 일부분은 랜덤화 대역(151)으로 선택적으로 도입되어 랜덤화를 겪음으로써 랜덤 셀룰로스 에스터가 생성될 수 있다. 초기 셀룰로스의 랜덤화는 라인(181)을 통해 랜덤화 대역(151)으로 하나 이상의 랜덤화제가 도입되는 것을 포함할 수 있다. 또한, 하기에서 더욱 상세히 논의된 바와 같이, 랜덤화 대역(151)으로 도입되는 랜덤화제의 적어도 일부분은 라인(194)을 통해 도입될 수 있다.

[0173] 본 발명에서 사용되는 랜덤화제는 가수분해 또는 알콜분해에 의해, 및/또는 셀룰로스 에스터상의 아실 기의 적어도 일부분을 하나의 하이드록실로부터 상이한 하이드록실로 이동시켜 초기 단량체 분포를 변화시킴으로써 셀룰로스 에스터의 DS를 낮출 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 적합한 랜덤화제의 예는 물 및/또는 알콜을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 랜덤화제로서 사용하기에 적합한 알콜은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, 페놀 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 메탄올은 라인(181)을 통해 도입되는 랜덤화제로서 사용될 수 있다.

[0174] 랜덤화 대역(151)으로 도입된 랜덤화제의 양은 랜덤화 대역(151)내의 생성된 랜덤화 매질의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 20중량% 또는 3 내지 10중량% 범위일 수 있다. 랜덤화 매질은 목적하는 수준의 랜덤화를 달성

하기에 적합한 랜덤화 대역(151)내의 임의의 체류 시간을 가질 수 있다. 한 양태에서, 랜덤화 매질은 약 1분 내지 약 48시간, 약 30분 내지 약 24시간 또는 2시간 내지 12시간 범위의 랜덤화 대역(151)내의 체류 시간을 가질 수 있다. 또한, 랜덤화 동안 랜덤화 대역(151)내의 온도는 목적하는 수준의 랜덤화를 달성하기에 적합한 임의의 온도일 수 있다. 한 양태에서, 랜덤화 동안 랜덤화 대역(151)내의 온도는 약 20 내지 약 120°C, 약 30 내지 약 100°C 또는 50 내지 80°C 범위일 수 있다.

[0175] 당업자는 셀룰로스 에스터 랜덤 공중합체의 DS 및 DP가 셀룰로스 에스터 비-랜덤 공중합체의 것보다 낮을 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 이 양태에서, 랜덤화 대역(151)으로 들어가는 비-랜덤 셀룰로스 에스터는 랜덤화된 셀룰로스 에스터의 표적 DS 및/또는 DP보다 더 큰 DS 및/또는 DP를 선택적으로 가질 수 있다.

[0176] 본 발명의 한 양태에서, 아세톤에 적어도 부분적으로 용해될 수 있는 셀룰로스 에스터를 제조하는 것이 바람직 할 수 있다. 따라서, 에스터화 대역(140)에서 생성된 초기 셀룰로스 에스터는 선택적인 랜덤화 대역(151)을 우회함으로써 최종 비-랜덤 셀룰로스 에스터가 생성될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 비-랜덤 셀룰로스 에스터는 이들이 약 2.1 내지 약 2.4, 약 2.28 내지 약 2.39 또는 2.32 내지 2.37 범위의 DS를 갖는 경우 아세톤에 적어도 부분적으로 용해될 수 있다. 한 양태에서, 본 발명에 따라 제조된 셀룰로스 에스터는 3 이하, 2 이하 또는 1의 아세톤 용해도 등급(하기 실시예 15에서 정의됨)을 갖는다.

[0177] 선택적인 랜덤화 후에, 선택적으로 랜덤화된 매질은 라인(182)을 통해 랜덤화 대역(151)으로부터 배출될 수 있다. 선택적으로 랜덤화된 매질은 랜덤화된 셀룰로스 에스터 및 잔류 랜덤화제를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 라인(182)내의 선택적으로 랜덤화된 매질은 이온성 액체의 중량을 기준으로 약 2 내지 약 80중량%, 약 10 내지 약 60중량% 또는 20 내지 40중량% 범위의 양으로 랜덤화된 셀룰로스 에스터를 포함할 수 있다. 또한, 선택적으로 랜덤화된 매질은 생성된 랜덤화된 셀룰로스 매질의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 20중량% 또는 3 내지 10중량% 범위의 잔류 랜덤화제를 포함할 수 있다.

[0178] 또한, 라인(182)내의 선택적으로 랜덤화된 매질은 라인(180)내의 에스터화된 매질 및 도 1의 라인(80)내의 에스터화된 매질에 대해 상기한 바와 같은 다른 성분을 포함할 수 있다. 그러한 성분은 변형된 이온성 액체, 잔류 아실화제, 하나 이상의 카복실산 및/또는 하나 이상의 촉매를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0179] 선택적 랜덤화 후에, 라인(182)내의 에스터화되고 선택적으로 랜덤화된 매질의 적어도 일부분은 침전 대역(152)으로 도입될 수 있다. 침전 대역(152)은 에스터화되고 선택적으로 랜덤화된 매질로부터 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분이 침전되도록 작동될 수 있다. 셀룰로스 에스터를 침전시키기에 적합한 당해 분야에 공지된 임의의 방법을 침전 대역(152)에서 사용할 수 있다. 한 양태에서, 침전제가 침전 대역(152)으로 도입되어 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분이 침전되게 할 수 있다. 한 양태에서, 침전제는 셀룰로스 에스터에 대해 비-용매일 수 있다. 침전제로서 사용될 수 있는 적합한 비-용매의 예는 C₁-C₈ 알콜, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 침전 대역(152)으로 도입된 침전제는 메탄올을 포함할 수 있다.

[0180] 침전 대역(152)으로 도입된 침전제의 양은 셀룰로스 에스터의 적어도 일부분이 침전되기에 충분한 임의의 양일 수 있다. 한 양태에서, 침전 대역(152)으로 도입된 침전제의 양은 침전 대역(152)으로 들어가는 매질의 총 부피를 기준으로 약 20부피 이상, 10부피 이상 또는 4부피 이상일 수 있다. 생성된 침전 매질은 목적하는 수준의 침전을 달성하기에 적합한 침전 대역(152)내의 임의의 체류 시간을 가질 수 있다. 한 양태에서, 침전 매질은 약 1 내지 약 300분, 약 10 내지 약 200분 또는 20 내지 100분 범위의 침전 대역(152)내의 체류 시간을 가질 수 있다. 또한, 침전 동안 침전 대역(152)내의 온도는 목적하는 수준의 침전을 달성하기에 적합한 임의의 온도일 수 있다. 한 양태에서, 침전 동안 침전 대역(152)내의 온도는 약 0 내지 약 120°C, 약 20 내지 약 100°C 또는 25 내지 50°C 범위일 수 있다. 침전 대역(152)에서 침전된 셀룰로스 에스터의 양은 침전 대역(152)내의 셀룰로스 에스터의 총 양을 기준으로 50중량% 이상, 75중량% 이상 또는 95중량% 이상일 수 있다.

[0181] 침전 대역(152)에서의 침전 후에, 최종 셀룰로스 에스터를 포함하는 셀룰로스 에스터 슬러리는 라인(184)을 통해 배출될 수 있다. 라인(184)내의 셀룰로스 에스터 슬러리는 약 50중량% 미만, 약 25중량% 미만 또는 1중량% 미만의 고체 함량을 가질 수 있다.

[0182] 라인(184)내의 셀룰로스 에스터 슬러리의 적어도 일부분은 분리 대역(153)으로 도입될 수 있다. 분리 대역(153)에서, 셀룰로스 에스터 슬러리의 액체 함량의 적어도 일부분은 고체 부분으로부터 분리될 수 있다. 슬러리로부터 액체의 적어도 일부분을 분리하기 위해 당해 분야에 공지된 임의의 고체/액체 분리 기법을 분리 대역(153)에서 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 고체/액체 분리 기법의 예는 원심분리, 여과 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 셀룰로스 에스터 슬러리의 액체 부분의 50중량% 이상, 70중

량% 이상 또는 90중량% 이상이 분리 대역(153)에서 제거될 수 있다.

[0183] 더욱이, 분리 대역(153)은 고체 액체 분리에 적합한 임의의 온도 또는 압력을 가질 수 있다. 한 양태에서, 분리 동안 분리 대역(153)내의 온도는 약 0 내지 약 120°C, 약 20 내지 약 100°C 또는 25 내지 50°C 범위일 수 있다.

[0184] 분리 대역(153)에서의 분리 후에, 셀룰로스 에스터 습윤 케이크는 라인(187)을 통해 분리 대역(153)으로부터 배출될 수 있다. 라인(187)내의 셀룰로스 에스터 습윤 케이크는 1중량% 이상, 50중량% 이상 또는 75중량% 이상의 총 고체 함량을 가질 수 있다. 또한, 라인(187)내의 셀룰로스 에스터 습윤 케이크는 70중량% 이상, 80중량% 이상 또는 90중량% 이상의 양으로 셀룰로스 에스터를 포함할 수 있다. 또한, 하기에서 보다 상세하게 논의된 바와 같이, 분리 대역(153)으로부터 분리된 액체의 적어도 일부분은 라인(186)을 통해 배출될 수 있다.

[0185] 분리 대역(153)으로부터 제거되면, 셀룰로스 에스터 습윤 케이크로부터의 셀룰로스 에스터 고체의 적어도 일부분은 세척 대역(154)에서 세척될 수 있다. 습윤 케이크를 세척하기에 적합한 당해 분야에 공지된 임의의 방법을 세척 대역(154)에서 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 세척 기법의 예는 다단계 역류 세척을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 셀룰로스 에스터에 대해 비-용매인 세척액이 라인(188)을 통해 세척 대역(154)으로 도입되어 셀룰로스 에스터 고체의 적어도 일부분이 세척될 수 있다. 이러한 세척액은 C₁-C₈ 알콜, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 세척액은 메탄올을 포함할 수 있다. 또한, 하기에서 보다 상세하게 기재한 바와 같이, 세척액의 적어도 일부분은 라인(194)을 통해 세척 대역(154)으로 도입될 수 있다.

[0186] 한 양태에서, 세척 대역(154)내의 셀룰로스 에스터 고체의 세척은 임의의 목적하지 않은 부산물 및/또는 착색체의 적어도 일부분이 셀룰로스 에스터 고체 및/또는 이온성 액체로부터 제거되는 방식으로 수행될 수 있다. 한 양태에서, 비-용매 세척액은 세척 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 50중량% 또는 0.01 내지 5중량% 범위의 표백제를 함유할 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 표백제의 예는 아염소산염, 예컨대 아염소산나트륨(NaClO₂)； 차아염소산염, 예컨대 NaOCl, NaOBr 등； 과산화물, 예컨대 과산화수소 등； 과산, 예컨대 과아세트산 등； 금속, 예컨대 Fe, Mn, Cu, Cr 등； 아황산나트륨류, 예컨대 아황산나트륨(Na₂SO₃)，메타중아황산나트륨(Na₂S₂O₅)，중아황산나트륨(NaHSO₃) 등； 과붕산염, 예컨대 과붕산나트륨(NaB0₃.nH₂O, 이때 n은 1 또는 4이다)； 이산화염소(ClO₂)； 산소； 및 오존을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 본 발명에 사용되는 표백제는 과산화수소, NaOCl, 아염소산나트륨 및/또는 아황산나트륨을 포함할 수 있다. 세척 대역(153)에서의 세척은 부산물 및/또는 착색체의 50% 이상, 70% 이상 또는 90% 이상을 제거하기에 충분할 수 있다.

[0187] 세척 대역(154)에서의 세척 후에, 세척된 셀룰로스 에스터 생성물은 라인(189)을 통해 배출될 수 있다. 라인(189)내의 세척된 셀룰로스 에스터 생성물은 습윤 케이크 형태일 수 있고, 1중량% 이상, 50중량% 이상 또는 75중량% 이상의 양으로 고체를 포함할 수 있다. 또한, 라인(189)내의 세척된 셀룰로스 에스터 생성물은 1중량% 이상, 50중량% 이상 또는 75중량% 이상의 양으로 셀룰로스 에스터를 포함할 수 있다.

[0188] 세척된 셀룰로스 에스터 생성물은 건조 대역(155)에서 선택적으로 건조될 수 있다. 건조 대역(155)은 세척된 셀룰로스 에스터 생성물의 액체 함량의 적어도 일부분을 제거하는 당해 분야에 공지된 임의의 건조 방법을 사용할 수 있다. 건조 대역(155)에서 사용하기에 적합한 건조 장비의 예는 회전 건조기, 나사형 건조기, 패들 건조기 및/또는 제깃식 건조기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 건조 대역(155)에서의 건조는 5중량% 미만, 3중량% 미만 또는 1중량% 미만의 액체를 포함한 건조된 셀룰로스 에스터를 생성하기에 충분할 수 있다.

[0189] 건조 대역(155)에서의 건조 후에, 최종 셀룰로스 에스터 생성물은 라인(190)을 통해 배출될 수 있다. 라인(190)내의 최종 셀룰로스 에스터 생성물은 도 1에 대해 상기한 바와 같이 라인(90)내의 최종 셀룰로스 에스터 생성물과 실질적으로 동일할 수 있다.

[0190] 또한 도 2를 참고하면, 상기 언급한 바와 같이, 분리 대역(153)에서 생성된 분리된 액체의 적어도 일부분이 재순환 스트림으로서 라인(186)을 통해 배출될 수 있다. 라인(186)내의 재순환 스트림은 변형된 이온성 액체, 하나 이상의 카복실산, 잔류 개질제, 잔류 촉매, 잔류 아실화제, 잔류 랜덤화제 및/또는 잔류 침전제를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "변형된 이온성 액체"는, 이온성 액체의 적어도 일부분이 아실 기 공여체 및/또는 수용체로서 작용하는 셀룰로스 에스터화 단계를 통해 앞서 통과된 이온성 액체를 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "개질된 이온성 액체"는 상류 공정 단계에서 다른 화합물과 앞서 접촉한 이온성 액체를 지칭한다.

따라서, 변형된 이온성 액체는 개질된 이온성 액체의 하위세트이며, 여기서 상류 공정 단계는 셀룰로스 에스터화이다.

[0191] 한 양태에서, 라인(186)내의 재순환 스트림은 변형된 이온성 액체, 하나 이상의 카복실산, 하나 이상의 알콜 및 /또는 물을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 라인(186)내의 재순환 스트림은 라인(186)내의 재순환 스트림의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 99.99중량%, 약 50 내지 약 99중량% 또는 90 내지 98중량% 범위의 양으로 변형된 이온성 액체를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 변형된 이온성 액체는 두 가지 이상의 상이한 음이온을 갖는 이온성 액체를 포함할 수 있다: 1차 음이온 및 2차 음이온. 변형된 이온성 액체내의 1차 음이온의 적어도 일부분은 상기 기재한 바와 같이 라인(164)을 통해 용해 대역(120)으로 도입된 초기 이온성 액체로부터 유래한다. 또한, 변형된 이온성 액체내의 2차 음이온의 적어도 일부분은 상기 기재한 바와 같이 에스터화 대역(140)으로 도입된 아실화제로부터 유래한다. 한 양태에서, 변형된 이온성 액체는 약 100:1 내지 약 1:100, 약 1:10 내지 약 10:1 또는 1:2 내지 약 2:1 범위의 비율로 1차 음이온 및 2차 음이온을 포함할 수 있다. 또한, 변형된 이온성 액체는 도 1의 라인(68)내의 초기 이온성 액체에 대해 상기한 바와 같은 다수의 양이온을 포함할 수 있다.

[0192] 라인(186)내의 재순환 스트림은 라인(186)내의 재순환 스트림중의 이온성 액체의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 60중량%, 약 10 내지 약 40중량% 또는 15 내지 30중량% 범위의 총 양으로 카복실산을 포함할 수 있다. 라인(186)내의 재순환 스트림중의 적합한 카복실산의 예는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 헥산산, 2-에틸헥산산, 노난산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 벤조산, 치환된 벤조산, 프탈산 및 이소프탈산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 라인(186)내의 재순환 스트림중의 카복실산의 50중량% 이상, 70중량% 이상 또는 90중량% 이상은 아세트산, 프로피온산 및/또는 부티르산이다.

[0193] 더욱이, 라인(186)내의 재순환 스트림은 재순환 스트림의 총 부피를 기준으로 20부피 이상, 10부피 이상 또는 4부피 이상의 양으로 알콜 총 농도를 포함할 수 있다. 라인(186)내의 재순환 스트림중의 적합한 알콜의 예는 C₁-C₈ 직쇄 또는 분지쇄 알콜을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 라인(186)내의 분리된 이온성 액체중 알콜의 50중량% 이상, 70중량% 이상 또는 90중량% 이상은 메탄올을 포함한다. 게다가, 라인(186)내의 재순환 스트림은 재순환 스트림의 총 부피를 기준으로 20부피 이상, 10부피 이상 또는 4부피 이상의 양으로 물을 포함할 수 있다.

[0194] 도 2에 도시된 바와 같이, 라인(186)내의 재순환 스트림의 적어도 일부분은 이온성 액체 회수/처리 대역(160)으로 도입될 수 있다. 이온성 액체 회수/처리 대역(160)은 라인(186)으로부터 재순환 스트림의 적어도 일부분을 분리하고/하거나 리포밍하도록 작동될 수 있다. 한 양태에서, 재순환 스트림의 적어도 일부분은 하나 이상의 플래시 기화 및/또는 중류 공정을 겪어 재순환 스트림내의 휘발성 성분의 적어도 일부분이 제거될 수 있다. 재순환 스트림내의 휘발성 성분의 40중량% 이상, 75중량% 이상 또는 95중량% 이상은 플래시 기화를 통해 제거될 수 있다. 재순환 스트림으로부터 제거된 휘발성 성분은 하나 이상의 알콜을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 휘발성 성분은 메탄올을 포함할 수 있다. 기화 후에, 생성된 휘발성 물질-부재 재순환 스트림은 약 0.1 내지 약 60중량%, 약 5 내지 약 55중량% 또는 15 내지 50중량% 범위의 총 양으로 알콜을 포함할 수 있다.

[0195] 한 양태에서, 카복실산의 적어도 일부분은 재순환 스트림으로부터 제거될 수 있다. 이는 먼저 카복실산의 적어도 일부분을 카복실레이트 에스터로 전환시킴으로써 달성을 수 있다. 이러한 양태에서, 재순환 스트림의 적어도 일부분은, 카복실산과 재순환 스트림에 존재하는 알콜을 반응시킴으로써 카복실산의 적어도 일부분을 메틸 에스터로 전환시키기에 충분한 온도, 압력 및 시간에서 재순환 스트림을 처리할 수 있는 가압 반응기에 놓여질 수 있다. 에스터화 동안, 가압 반응기는 100 내지 180°C 또는 130 내지 160°C 범위의 온도를 가질 수 있다. 또한, 에스터화 동안 가압 반응기내의 압력은 약 10 내지 약 1,000psig 또는 100 내지 300psig 범위일 수 있다. 재순환 스트림은 약 10 내지 약 1,000분 또는 120 내지 600분 범위의 가압 반응기내의 체류 시간을 가질 수 있다. 상기 기재한 에스터화 전에, 알콜 및 카복실산은 약 1:1 내지 약 30:1, 약 3:1 내지 약 20:1 또는 5:1 내지 10:1의 몰비의 알콜 대 카복실산으로 재순환 스트림에 존재할 수 있다. 한 양태에서, 카복실산의 5몰% 이상, 20몰% 이상 또는 50몰% 이상은 상기 기재한 에스터화 동안 에스터화될 수 있다.

[0196] 상기 언급한 바와 같이, 카복실산의 적어도 일부분은 아세트산, 프로피온산 및/또는 부티르산일 수 있다. 또한, 상기 언급한 바와 같이, 재순환 스트림에 존재하는 알콜은 메탄올일 수 있다. 따라서, 상기 기재한 에스터화 공정은 메틸 아세테이트, 메틸 프로피온에이트 및/또는 메틸 부티레이트를 생성하도록 작동될 수 있다. 에스터화에 이어서, 생성된 카복실레이트 에스터의 10중량% 이상, 50중량% 이상 또는 95중량% 이상은 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 재순환 스트림으로부터 제거될 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 기재한 에스터화에 의해 생성된 카복실레이트 에스터의 적어도 일부분은 라인(196)을 통해 에스터화 대역(140)으로 나

아갈 수 있다. 에스터화 대역(140)으로 도입된 카복실레이트 에스터는 상기한 바와 같이 불흔화성 조용매로서 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 카복실레이트 에스터의 적어도 일부분은 CO 삽입에 의해 무수물로 전환될 수 있다.

[0197] 본 발명의 다른 양태에서, 재순환 스트림에 존재하는 변형된 이온성 액체의 적어도 일부분은 리포밍화(reformation)를 겪을 수 있다. 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 선택적으로 재순환 스트림내의 카복실산의 에스터화와 동시에 수행될 수 있다. 다르게는, 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 재순환 스트림내의 카복실산의 에스터화에 이어서 수행될 수 있다. 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 하나 이상의 음이온 교환 공정을 포함할 수 있다.

[0198] 한 양태에서, 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 음이온 교환에 의한 음이온 균질화를 포함하여, 변형된 이온성 액체의 실질적으로 모든 음이온이 동일한 유형의 음이온으로 전환된다. 이러한 양태에서, 변형된 이온성 액체의 적어도 일부분은 하나 이상의 알킬 폼에이트와 접촉될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 알킬 폼에이트는 메틸 폼에이트, 에틸 폼에이트, 프로필 폼에이트, 이소프로필 폼에이트, 부틸 폼에이트, 이소부틸 폼에이트, tert-부틸 폼에이트, 헥실 폼에이트, 옥틸 폼에이트 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 알킬 폼에이트는 메틸 폼에이트를 포함할 수 있다. 또한, 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 하나 이상의 알콜의 존재하에 수행될 수 있다. 본 발명의 이 양태에서 사용하기에 적합한 알콜은 알킬 또는 아릴 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, 페놀 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 한 양태에서, 리포밍화 동안에 존재하는 알콜은 메탄올을 포함할 수 있다.

[0199] 변형된 이온성 액체의 리포밍화 동안의 온도는 약 100 내지 약 200°C 또는 130 내지 약 170°C 범위일 수 있다. 또한, 변형된 이온성 액체의 리포밍화 동안의 압력은 700 kPa 이상 또는 1,025 kPa 이상일 수 있다. 더욱이, 변형된 이온성 액체의 리포밍화의 반응 시간은 약 10분 내지 약 24시간 또는 3시간 내지 18시간 범위일 수 있다.

[0200] 상기 언급한 바와 같이, 변형된 이온성 액체의 리포밍화는 음이온 균질화를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 생성된 리포밍된 이온성 액체는 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상의 균일한 음이온 함량을 가질 수 있다. 또한, 리포밍된 이온성 액체는 알킬 아민 폼에이트를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 알킬 아민 폼에이트의 아민은 이미다졸륨일 수 있다. 리포밍된 이온성 액체로서 사용하기에 적합한 알킬 아민 폼에이트의 예는 1-메틸-3-메틸 이미다졸륨 폼에이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 폼에이트, 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 폼에이트, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 폼에이트 및/또는 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 폼에이트를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0201] 리포밍화 후에, 리포밍된 이온성 액체의 휘발성 성분의 적어도 일부분은 휘발성 성분을 제거하기 위해 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. 리포밍된 이온성 액체로부터 제거된 휘발성 성분은, 예를 들면 카복실레이트 에스터, 예컨대 상기 기재한 카복실산 에스터화 공정을 통해 형성된 것들을 포함할 수 있다. 그 후, 리포밍된 이온성 액체의 적어도 일부분은 하나 이상의 음이온 교환 공정을 겪어 리포밍된 이온성 액체의 음이온의 적어도 일부분을 대체시킴으로써 카복실화된 이온성 액체가 형성될 수 있다. 한 양태에서, 리포밍된 이온성 액체는 하나 이상의 카복실레이트 음이온 공여체와 접촉하여 음이온 교환을 적어도 부분적으로 달성할 수 있다. 이 양태에서 사용하기에 적합한 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 카복실산, 무수물 또는 알킬 카복실레이트를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₂₀ 적쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 아릴 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터를 포함할 수 있다. 더욱이, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₁₂ 적쇄 알킬 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터일 수 있다. 게다가, 카복실레이트 음이온 공여체는 하나 이상의 C₂-C₄ 적쇄 알킬 카복실산, 무수물 또는 메틸 에스터일 수 있다. 생성된 카복실화된 이온성 액체는 도 1의 라인(64)내의 카복실화된 이온성 액체에 대해 상기한 바와 실질적으로 동일한 카복실화된 이온성 액체일 수 있다.

[0202] 리포밍된 이온성 액체가 하나 이상의 카복실레이트 음이온 공여체와 접촉하는 경우, 이러한 접촉은 알콜 또는 물을 추가로 포함하는 접촉 혼합물에서 수행될 수 있다. 한 양태에서, 알콜 또는 물은 알킬 아민 폼에이트 당 0.01 내지 20몰당량 또는 알킬 아민 폼에이트 당 1 내지 10 몰당량의 범위로 접촉 혼합물에 존재할 수 있다. 한 양태에서, 메탄올은 알킬 아민 폼에이트 당 1 내지 10몰당량의 범위로 접촉 혼합물에 존재할 수 있다.

[0203] 또한 도 2를 참고하면, 한 양태에서 이온성 액체 회수/처리 대역(160)에서 생성된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부분은 하나 이상의 알콜, 하나 이상의 잔류 카복실산, 및/또는 물을 추가로 포함하는 처리된 이온성 액

체 혼합물에 있을 수 있다. 하나 이상의 알콜 및/또는 잔류 카복실산은 라인(186)내의 재순환 스트림에 대해 상기한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 처리된 이온성 액체 혼합물은 하나 이상의 액체/액체 분리 공정에 가해져서 하나 이상의 알콜의 적어도 일부분이 제거될 수 있다. 이러한 분리 공정은 당해 분야에 공지된 임의의 액체/액체 분리 공정, 예컨대 플래시 기화 및/또는 증류를 포함할 수 있다. 또한, 처리된 이온성 액체 혼합물은 하나 이상의 액체/액체 분리 공정에 가해져서 물의 적어도 일부분이 제거될 수 있다. 이러한 분리 공정은 당해 분야에 공지된 임의의 액체/액체 분리 공정, 예컨대 플래시 기화 및/또는 증류를 포함할 수 있다.

[0204]

한 양태에서, 알콜 및/또는 물의 50중량% 이상, 70중량% 이상 또는 85중량% 이상은 처리된 이온성 액체 혼합물로부터 제거됨으로써 재순환된 카복실화된 이온성 액체가 생성될 수 있다. 처리된 이온성 액체 혼합물로부터 분리된 알콜의 적어도 일부분은 라인(194)을 통해 이온성 액체 회수/처리 대역(160)으로부터 선택적으로 제거될 수 있다. 그 후, 라인(194)내의 하나 이상의 알콜은 도 2에 도시된 다양한 다른 지점으로 선택적으로 나아갈 수 있다. 한 양태에서, 처리된 이온성 액체 혼합물로부터 제거된 알콜의 50중량% 이상, 70중량% 이상 또는 90중량% 이상은 도 2에 도시된 공정중의 다양한 다른 지점으로 나아갈 수 있다. 선택적인 한 양태에서, 라인(194)내의 알콜의 적어도 일부분은 랜덤화 대역(151)으로 나아가 랜덤화제로서 사용될 수 있다. 다른 선택적인 양태에서, 라인(194)내의 알콜의 적어도 일부분은 침전 대역(152)으로 나아가 침전제로서 사용될 수 있다. 또 다른 선택적인 양태에서, 라인(194)내의 알콜의 적어도 일부분은 세척 대역(154)으로 나아가 세척액으로서 사용될 수 있다.

[0205]

한 양태에서, 처리된 이온성 액체 혼합물로부터 분리된 물의 적어도 일부분은 라인(192)을 통해 이온성 액체 회수/처리 대역(160)으로부터 선택적으로 제거될 수 있다. 선택적으로, 이온성 액체 회수/처리 대역(160)으로부터 제거된 물의 적어도 일부분은 개질 대역(110)으로 나아가 개질제로서 사용될 수 있다. 처리된 이온성 액체 혼합물로부터 분리된 물의 약 5중량% 이상, 약 20중량% 이상 또는 50중량% 이상이 선택적으로 개질 대역(110)으로 나아갈 수 있다. 또한, 라인(192)내의 물의 적어도 일부분은 선택적으로 폐수 처리 공정으로 나아갈 수 있다.

[0206]

알콜 및/또는 물의 제거 후, 상기 언급한 재순환된 카복실화된 이온성 액체는 재순환된 카복실화된 이온성 액체의 전체 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 25중량%, 약 0.05 내지 약 15중량% 또는 0.1 내지 5중량% 범위의 양으로 잔류 카복실산을 포함할 수 있다. 또한, 재순환된 카복실화된 이온성 액체는 200ppmw 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만 또는 10ppmw 미만의 양으로 황을 포함할 수 있다. 더욱이, 재순환된 카복실화된 이온성 액체는 200ppmw 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만 또는 10ppmw 미만의 양으로 할라이드를 포함할 수 있다. 게다가, 카복실화된 이온성 액체는 200ppmw 미만, 100ppmw 미만, 50ppmw 미만 또는 10ppmw 미만의 양으로 전이 금속을 포함할 수 있다.

[0207]

한 양태에서, 이온성 액체 회수/처리 대역(160)에서 생성된 재순환된 카복실화된 이온성 액체의 적어도 일부분은 선택적으로 용해 대역(120)으로 나아갈 수 있다. 이온성 액체 회수/처리 대역(160)에서 생성된 재순환된 카복실화된 이온성 액체의 50중량% 이상, 70중량% 이상 또는 90중량% 이상이 용해 대역(120)으로 나아갈 수 있다.

[0208]

용해 대역(120)에서, 재순환된 카복실화된 이온성 액체는 개별적으로 사용되거나 또는 라인(164)을 통해 용해 대역(120)으로 들어가는 카복실화된 이온성 액체와 조합되어 사용되어, 이에 따라 상기 기재된 셀룰로스 용해 이온성 액체가 형성될 수 있다. 한 양태에서, 재순환된 카복실화된 이온성 액체는 용해 대역(120)내의 셀룰로스 용해 이온성 액체의 약 10 내지 약 99.99중량%, 약 50 내지 약 99중량% 또는 약 90 내지 약 98중량% 범위를 차지할 수 있다.

[0209]

이온성 액체, 이의 셀룰로스 에스터 및 셀룰로스 유도체의 제조에서의 용도, 셀룰로스 에스터 및 셀룰로스 유도체를 제조하기 위한 공정에서 이온성 액체와 공용매의 용도, 및 셀룰로스 에스터의 처리에 관한 추가적인 정보는 2008년 2월 13일자로 출원된 "셀룰로스 에스터, 및 이의 카복실화된 이온성 액체 중에서의 제조"라는 제호의 US 12/030387; 2008년 8월 11일자로 출원된 "셀룰로스 에스터, 및 이의 할로겐화된 이온성 액체 중에서의 제조"라는 제호의 US 12/189415 및 이의 일부 계속 출원으로서 2009년 9월 12일자로 출원된 "할로겐화된 이온성 액체 공정에서 제조된 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 및 이로부터 제조된 제품"; 2008년 2월 13일자로 출원된 "이온성 액체의 제조"라는 제호의 US 12/030,425; 2008년 2월 13일자로 출원된 "이온성 액체의 개질"이라는 제호의 US 12/030,424; 2008년 8월 11일자로 출원된 "셀룰로스 에스터의 처리"라는 제호의 US 12/189,421; 2008년 8월 11일자로 출원된 "공용매 존재 하에서의 셀룰로스 에스터의 제조"라는 제호의 US 12/189,753; 2009년 9월 12일자로 출원된 "테트라알킬암모늄 알킬포스페이트를 포함하는 셀룰로스 용액 및 이로부터 제조된 제품"의 미국 출원; 2009년 9월 12일자로 출원된 "테트라알킬암모늄 알킬포스페이트 이온성 액체

공정에서 제조된 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 및 이로부터 제조된 제품"의 미국 출원; 2008년 8월 13일자로 출원된 "위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 및 이의 이온성 액체에서의 제조"라는 제호의 미국 임시 출원 US 61/088,423; 및 2009년 4월 15일자로 출원된 "테트라알킬암모늄 알킬포스페이트"라는 제호 하의 미국 임시 출원 US 61/169,560에 개시되어 있으며, 이들 모두를 그 내용이 본원의 내용과 상충되지 않는 한 본원에 참고로 인용한다.

[0210] 본 발명은 그의 양태의 하기 실시예로 추가로 예시될 수 있지만, 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 포함되며 달리 구체적으로 지적되지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않음을 이해할 것이다.

[0211] [실시예]

실시예에 사용되는 물질

하기 실시예에 사용되는 상업적인 등급의 이온성 액체는 바스프(BASF)에 의해 제조되었으며 플루카(Fluka)를 통해 입수하였다. 이들 이온성 액체를 수령한 것 자체 및 실시예에 기재된 바와 같이 정제 후에 사용하였다. 또한, 실험용 알킬 이미다졸륨 카복실레이트를 실시예에 기재된 바와 같이 제조하였다. 셀룰로스는 알드리치(Aldrich)로부터 입수하였다. 알드리치 셀룰로스의 중합도(DP 약 335)는 용매로서 구리 에틸렌다이아민(Cuen)을 사용하여 모세관 점도법으로 측정하였다. 셀룰로스가 용해 전에 물에 의해 개질되는 경우를 제외하고는, 이온성 액체에 용해시키기 전에 셀룰로스를 전형적으로 50°C 및 5mmHg에서 14 내지 18시간 동안 건조시켰다.

[0214] 본 발명의 셀룰로스 에스터에서 C₆, C₃ 및 C₂에서의 상대적 치환도(RDS)는 문헌["Cellulose Derivatives", ACS Symposium Series 688, 1998, T.J. Heinze and W.G. Glasser, Editors](이는 본원의 내용과 상충되지 않는 정도로 본원에 인용됨)에 기재된 일반적 방법에 따라 탄소 13 NMR에 의해 결정되었다. 간략하게는, 탄소 13 NMR 데이터는 100 MHz에서 작동하는 JEOL NMR 분광기 또는 125 MHz에서 작동하는 브루커 NMR 분광기를 사용하여 얻었다. 샘플 농도는 100 mg/mL의 DMSO-d₆이었다. 샘플 100 mg당 5 mg의 Cr(OAcAc)₃을 이완제로 첨가하였다. 스펙트럼은 1초의 펄스 지연을 사용하여 80°C에서 수집하였다. 통상, 15,000 스캔을 각 실험에서 수집하였다. 하이드록실의 에스터로의 전환은 하이드록실을 갖는 탄소의 하향 이동 및 탄소 감마의 카본일 작용기로의 상향 이동을 형성하였다. 따라서, C₂ 및 C₆ 고리 탄소의 RDS는 치환된 및 비치환된 C₁ 및 C₆ 탄소의 직접적 적분에 의해 결정되었다. C₃에서의 RDS는 총 DS에서 C₆ 및 C₂ RDS의 합을 빼서 결정되었다. 카본일 RDS는 문헌[Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059](이는 본원의 내용과 상충되지 않는 정도로 본원에 참고로 인용됨)에 기술된 일반적 과제를 사용하여 카본일 탄소의 적분에 의해 결정되었다. 복수의 아실 기를 함유하는 셀룰로스 혼합된 에스터의 경우, 상기 셀룰로스 에스터는 먼저 완전히 치환된 셀룰로스 혼합된 p-나이트로벤조에이트 에스터로 전환되었다. 상기 p-나이트로벤조에이트 에스터의 위치는 셀룰로스 혼합된 에스터에서의 하이드록실의 위치를 나타낸다.

[0215] ASTM D1925의 일반적 프로토콜에 따라 색상을 측정하였다. 색상 측정 샘플은 1.7 g의 셀룰로스 에스터를 41.1 g의 n-메틸피롤리돈(NMP)에 용해시켜 제조되었다. 투과 모드에서 작동하는 20 mm 경로길이 셀을 갖는 훈터랩 컬러퀘스트(HunterLab ColorQuest) XE 색채계를 상기 측정에 사용하였다. 상기 색채계는 이지매치(EasyMatch) QC 소프트웨어(훈터랩) 운영의 표준 컴퓨터에 접속되었다. NMP(셀룰로스 에스터 없음) 및 셀룰로스 에스터/NMP 용액에 대한 값(L*; 백색에서 흑색으로, a*; +적색에서 -녹색으로, b*; +황색에서 -청색으로)을 얻었다. 이어서, 용매와 샘플 용액 간의 색차(E*)를 계산하였으며($E^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{0.5}$), 여기서 Δ 는 (샘플 용액에 대한 값) - (용매에 대한 값)이다. E* 값이 0에 가까울수록 색은 더 좋아진다.

[0216] 점도는 TA 인스트루먼츠 어드밴티지(Instruments Advantage) 소프트웨어 운영 컴퓨터와 접속된 AR2000 점도계를 사용하여 측정하였다. 점도계에 대한 25 mm 알루미늄 스테이지를 플라스틱 커버로 밀봉하고 질소 페징하여 측정 동안 샘플이 수분을 흡수하지 못하도록 하였다. 이온성 액체-셀룰로스 용액을 실시예들에 개시된 일반적 방법에 의해 제조하였다.

[0217] 필름의 용매 주조는 하기 일반적 절차에 따라 실시되었다: 셀룰로스 에스터 고체 및 10중량% 가소제를 CH₂Cl₂/메탄올(또는 에탄올)의 90/10중량% 용매 혼합물에 첨가하여, 셀룰로스 에스터+가소제를 기준으로 5 내지 30중량%의 최종 농도를 수득하였다. 혼합물을 밀봉하고 롤러 위에 위치시키고 24시간 혼합하여 균일한 용액을 생성하였다. 혼합 후, 상기 용액을 닥터 블레이드를 사용하여 유리판 위로 캐스팅하여 원하는 두께의 필름을 수득하

였다. 캐스팅은 상대 습도 50%의 흡 후드에서 수행되었다. 캐스팅 후, 필름 및 유리를 커버 팬 하에서(용매 증발 속도를 최소화하기 위함) 1시간 동안 건조하였다. 이러한 초기 건조 후, 상기 필름을 유리에서 벗기고 100°C에서 10분 동안 열풍 오븐에서 어닐링하였다. 100°C에서 어닐링한 후, 상기 필름을 추가 10분 동안 더 고온(120°C)에서 어닐링하였다.

[0218] 필름 광학 지연은 370 내지 1000 nm의 스펙트럼 범위를 갖는 제이.에이.울람 M-2000V 스펙트로스코픽 엘립소미터(Spectroscopic Ellipsometer)를 사용하여 측정하였다. 제이.에이.울람(J.A. Woolam Co., Inc.)사의 레트미스(RetMeas)(지연 측정) 프로그램을 사용하여 광학 필름 평면내(R_e) 및 평면외(R_{th}) 지연을 수득하였다. 값들은 60 μm의 두께에서 589 또는 633 nm에서 보고되었다.

[0219] 실시예 1 - 셀룰로스 에스터의 제조(비교예)

[0220] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터(adapter)를 구비한 3구 100ml 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브(미국 메릴랜드주 콜롬비아 소재의 메틀러-톨레도 오토켐 인코포레이티드(Mettler-Toledo AutoChem, Inc.)) 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 61g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. [BMIm]Cl을 가하기 전에, 이온성 액체를 90°C에서 용융시키고, 이어서 데시케이터에 저장하였으며; 저장 동안 [BMIm]Cl은 액체 상태였다. 빠르게 교반하면서, 3.21g의 미리 건조된 미세결정질 셀룰로스(DP 약 335)를 소량씩 첨가하기 시작하였다(3분 첨가). 진공을 가하기 전에 슬러리를 5분 동안 교반하였다. 약 3시간 25분 후에, 프로브에 붙은 몇몇 작은 단편 및 1개의 큰 단편을 제외하고 대부분의 셀룰로스는 용해되었다. 5.5시간 후에, 오일 욕의 온도를 105°C로 증가시켜 남아있는 셀룰로스의 용해를 가속시켰다. 용액을 1.5시간(47분 가열) 동안 105°C에서 유지시킨 후 용액을 실온으로 냉각시키고(셀룰로스 첨가 개시로부터 6시간 25분) 주변 온도에서 밤새 정치시켰다.

[0221] 밤새 정치시킨 후, 셀룰로스/[BMIm]Cl 용액은 투명하였으며, IR 스펙트럼은 모든 셀룰로스가 용해되었음을 나타내었다. 용액을 80°C로 가열한 후 10.11g의 (5당량) Ac₂O를 적가하였다(26분 첨가). 반응 시간 전반에 걸쳐, 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100ml의 MeOH중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 MeOH의 100ml 분획으로 2회 세척한 후 8%의 35중량% H₂O₂를 함유하는 MeOH 100ml로 2회 세척한 후, 60°C, 5mmHg에서 건조시켰다. 제 1 샘플은 백색이었고, 제 2 샘플은 황갈색(tan)이었으며, 제 3 샘플은 갈색이었다. 반응 과정 동안, 용액은 점점 어두어졌다. Ac₂O 첨가 개시 후 대략 2시간 45분에, 반응 혼합물의 점도가 갑자기 증가되었고, 그 후 반응 혼합물은 완벽하게 겔화되었다. 오일 욕을 내리누르고 접촉 용액을 실온으로 냉각시켰다.

[0222] 도 3은 실시예 1에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 셀룰로스의 용해(1046cm⁻¹) 및 용해 과정 동안 혼합물로부터 잔류하는 물의 제거(1635cm⁻¹)를 보여준다. 셀룰로스 추세선에서의 피크는 프로브에 붙은 큰 셀룰로스 겔 입자로 인한 것이며 이는 교반 작용에 의해 제거된다. 분산액이 얻어지기 전에 셀룰로스 입자의 표면이 부분적으로 용해되기 때문에 덩어리 형성이 발생되어 덩어리 형성 및 큰 겔 입자가 유발된다. 6시간 근처에서의 추세선의 하락부는 80 내지 105°C의 온도 증가로부터 발생한다. 이 도면은 셀룰로스를 80°C로 예열된 이온성 액체에 첨가하는 경우, 셀룰로스를 완전하게 용해시키는데 약 6시간이 필요하다는 것을 보여준다.

[0223] 도 4는 실시예 1에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm⁻¹), Ac₂O의 소비(1822cm⁻¹) 및 아세트산의 공동생성(1706cm⁻¹)을 설명한다. 도 4에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 예시된 바와 같이, 약 75%의 아세틸화가 반응 속도가 저하된 후 제 1 시간 동안 발생하였다. Ac₂O 첨가(DS = 2.45) 개시로부터 대략 2시간 45분에, 용액의 점도는 갑자기 증가되었고 이어서 접촉 혼합물이 겔화되었다. 이 시점에서, 추가의 반응은 발생하지 않았으며 남아있는 접촉 용액은 상기 기재한 바와 같이 가공하였다. 겔화 시점에서 여전히 다량의 Ac₂O가 존재함을 주목해야 한다. 더욱이, 접촉 기간 동안, 용액은 점점 어두어졌으며, 최종 생성물의 색은 암갈색이었다. 각 샘플의 DS를 측정하는 것 외에도, 각 샘플의 분자량을 GPC에 의해 측정하였다(하기 표 1). 일반적으로, M_w는 대략 55,000이었고, 다분산도는 3 내지 4에 이르렀다. 개시 셀룰로스의 DP를 기준으로, 이 분석은 셀룰로스 중합체의 분자량이 접촉 기간 동안 본질적으로 그대로 유지됨을 나타내었다.

[0224] **실시예 2 - 물에 의한 셀룰로스의 개질**

[0225] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 100m1 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 64.3g의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. [BMIm]Cl을 가하기 전에, IL을 90°C에서 용융시키고, 이어서 데시케이터에 저장하였으며; 저장 동안 [BMIm]Cl은 액체 상태였다. 상기 이온성 액체에 3.4g(5중량%)의 미세결정질 셀룰로스(DP 약 335)를 빠르게 교반하면서 주변 온도에서 첨가하여 셀룰로스를 분산시켰다. 셀룰로스의 첨가 후 대략 12분에, 예열된 80°C 오일 욕을 플라스크로 올렸다. 80°C 오일 욕에서 약 17분 후에, 시각적으로, 모든 셀룰로스가 용해되는 것으로 보였다. 80°C 오일 욕에서 약 22분 후에, 진공을 가하기 시작하였다. 완벽한 물 제거를 보장하기 위해, 진공을 가한 후 50분에, 오일 욕 세팅을 105°C로 증가시키고, 용액을 2시간 25분 동안 교반한 후 오일 욕을 실온으로 냉각시켰다.

[0226] 투명한 호박색의 셀룰로스 용액의 온도를 80°C로 조정한 후 6.42g의 Ac₂O(3당량)를 적가하였다(5분 첨가). 반응 시간 전반에 걸쳐, 접촉 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100m1의 MeOH중에 침전시켜 접촉 혼합물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 100m1의 MeOH로 1회 세척한 후 8%의 35중량% H₂O₂를 함유하는 MeOH로 2회 세척하였다. 그 후, 60°C, 5mmHg에서 밤새 샘플을 전조시켰다. 접촉 기간 동안, 용액의 색은 점점 어두어져서 결국 암갈색이 되었다. Ac₂O 첨가 개시 후 대략 2시간 10분에, 용액의 점도가 상당히 증가하기 시작하였고; 10분 후에 용액은 완전히 겔화되었고 교반기가 떠오르기 시작하였다. 실험을 중지하고 MeOH를 플라스크에 첨가하여 남아있는 생성물을 침전시켰다.

[0227] 각각의 분취량으로부터의 침전액 및 세척액을 합하여 진공이 24mmHg로 떨어질 때까지 68°C에서 진공하에 농축시켰고, 이는 54.2g의 회수된 [BMIm]Cl을 제공하였다. ¹H NMR에 의한 분석은 이온성 액체가 이 기법으로 측정되는 경우 4.8중량%의 아세트산을 함유하는 것으로 나타내었다.

[0228] 도 5는 실시예 2에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 셀룰로스의 용해(1046cm^{-1}) 및 용해 과정 동안 혼합물로부터 잔류하는 물의 제거(1635cm^{-1})를 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 셀룰로스의 용해는 매우 빨랐다(실시예 1에서 360분인것에 비해 17분임). 이는 실온에서 셀룰로스를 이온성 액체에 첨가하고, 교반하여 우수한 분산액을 얻은 후(보다 높은 표면적), 이어서 가열하여 용해시켰기 때문이다. 통상적으로, [BMIm]Cl은 약 70°C에서 용융하는 고체이다. 그러나, 물 또는 카복실산이 [BMIm]Cl과 혼합되는 경우, [BMIm]Cl은 실온에서 여전히 액체이므로 주변 온도에서의 셀룰로스의 도입을 허용한다. 도 5에서 물 손실로부터 알 수 있는 바와 같이, [BMIm]Cl에는 상당한 물이 함유되어 있었다. 이 실시예는 물을 이온성 액체에 첨가한 후 셀룰로스를 첨가하고 양호하게 혼합하여 양호한 분산액을 얻음으로써 셀룰로스가 빨리 용해됨을 설명한다.

[0229] 도 6은 실시예 2에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm^{-1}), Ac₂O의 소비(1822cm^{-1}) 및 아세트산의 공동생성(1706cm^{-1})을 설명한다. 도 6에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 실시예 1에 대하여, 반응 속도는 느렸다(실시예 1, 165분에서 DS = 2.44; 실시예 2, 166분에서 DS = 2.01, 하기 표 1 참고). 실시예 1에서 관찰된 바와 같이, 용액의 점도는 갑자기 증가하였고 그 후 접촉 혼합물이 겔화되었지만, 실시예 2에서는 보다 낮은 DS에서 겔화가 발생하였다. 보다 느린 반응 속도 및 보다 낮은 온도에서의 겔화 둘 다는 보다 적은량의 Ac₂O의 사용 때문일 수 있다. 그러나, 겔화 시점에서 여전히 과량의 Ac₂O가 존재함을 주목해야 한다. 실시예 1에서와 같이, 접촉 기간 동안, 용액은 점점 어두어졌으며, 최종 생성물의 색은 암갈색이었다. 각 샘플의 DS를 측정하는 것 외에도, 각 샘플의 분자량을 GPC에 의해 측정하였다(하기 표 1). 일반적으로, Mw는 대략 55,000이었고, 다분산도는 3 내지 6에 이르렀다. 개시 셀룰로스의 DP를 기준으로, 이 분석은 셀룰로스 중합체의 분자량이 접촉 기간 동안 본질적으로 그대로 유지됨을 나타내었다.

[0230] **실시예 3 - MSA 2차 성분, 물에 의한 개질 없음**

[0231] 실시예 2와 유사한 방식으로 셀룰로스(3.58g, 5중량%)를 68g의 [BMIm]Cl에 용해시켰다. 셀룰로스 용액(접촉 온

도 = 80°C)에 433mg의 MSA와 6.76g의 Ac₂O(3당량)의 혼합물을 적가하였다(8분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100ml의 MeOH중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로 부터의 고체를 MeOH의 100ml 분획으로 2회 세척한 후 60°C, 5mmHg에서 건조시켰다. 고체 샘플의 색은 스노우 화이트(snow white)이었다. 약 2시간 후, IR에 의해 모든 Ac₂O가 소비된 것으로 나타났다. 상기 실험을 중지하고 남아있는 샘플을 상기한 바와 같이 가공하였다.

[0232] 각각의 분취량으로부터의 침전액 및 세척액을 합하여 진공이 24mmHg로 떨어질 때까지 68°C에서 진공하에 농축시켰고, 이는 64g의 회수된 [BMIm]Cl을 제공하였다. 실시예 2에서와 달리, ¹H NMR에 의한 분석은 이온성 액체가 이 기법으로 측정되는 경우 어떠한 아세트산도 함유하지 않는 것으로 나타내었다. 이러한 결과는 MSA가 아마도 잔류 아세트산을 메틸 아세테이트로 전환시킴으로써 이온성 액체로부터 잔류 아세트산을 제거하는데 도움이 됨을 나타낸다.

[0233] 도 7은 실시예 3에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm⁻¹), Ac₂O의 소비(1822cm⁻¹) 및 아세트산의 공동생성(1706cm⁻¹)을 설명한다. 도 7에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 도 7로부터 명백해지는 것은 반응 속도가 실시예 2 및 3에 비해 훨씬 더 빠르다는 것이다. 예를 들면, 실시예 1-1에서는 1.82의 DS에 도달하는데 55분이 필요하였지만(하기 표 1), 실시예 3-1에서는 1.81의 DS에 도달하는데 단지 10분만 필요하였다. 유사하게, 실시예 2-4에서는 2.01의 DS에 도달하는데 166분이 필요하였지만(하기 표 1), 실시예 3-2에서는 2.18의 DS에 도달하는데 단지 20분만 필요하였다. 또한, 도 7은 실험 과정 동안 어떠한 겔화도 발생하지 않음을 보여준다. 실제로, 실험 전반에 걸쳐, 용액의 점도의 증가는 조금도 증가하지 않았으며, 용액의 색은 초기 용액의 색으로부터 본질적으로 변하지 않았고, 접촉 혼합물로부터 단리된 생성물의 색은 모두 스노우 화이트였다. 마지막으로, 실시예 3의 샘플에 대한 Mw(약 40,000)가 실시예 1 및 2에 대한 것보다 낮고, 다분산도(Mw/Mn)가 실시예 1 및 2에 대한 것보다 낮거나(2-3) 더 좁다(3-6)는 것을 하기 표 1에서 주목해야 한다. 실시예 1 및 2와 비교할 경우, 실시예 3은 접촉 혼합물에 MSA와 같은 2차 성분을 포함시키면 반응 속도가 가속되고, 용액 및 생성물의 색이 상당히 향상되고, 접촉 혼합물의 겔화가 방지되며, 보다 적은량의 아실화제를 사용하는 동안 높은 DS 값이 달성되며, 셀룰로스 에스터 분자량의 저하를 촉진시키는데 일조함을 보여준다.

표 1

물 개질없이 제조된 셀룰로스 아세테이트의 특성

실시예	시간(분)	DS	Mw	Mw/Mn
1-1	55	1.82	59243	3.29
1-2	122	2.25	61948	4.34
1-3	165	2.44	51623	3.73
2-1	6	0.64	50225	2.93
2-2	34	1.49	56719	3.48
2-3	56	1.73	64553	5.4
2-4	166	2.01	66985	5.7
2-5	176	2.05	63783	5.83
3-1	10	1.81	41778	1.92
3-2	20	2.18	43372	2.01
3-3	27	2.39	41039	2.22
3-4	43	2.52	41483	2.4
3-5	66	2.62	40412	2.54
3-6	124	2.72	39521	2.55

[0234]

실시예 4 - 물에 의한 개질, MSA 2차 성분

[0235] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 100ml 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 58.07g의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. [BMIm]Cl을 가하기 전에, IL을 90°C에서 용융시키고, 이어서 데시케이터에 저장하였다. 플라스크를 오일 욕에 놓고 80°C로 가열하였다.

[0236] 3.06g(5중량%)의 미세결정질 셀룰로스(DP 약 335)에 3.06g의 물을 첨가하였다. 슬러리를 수동으로 혼합하고 약 30분 동안 정치시킨 후 소량씩 슬러리를 [BMIm]Cl에 첨가하였다(5분 첨가). 이로 인해 셀룰로스가 놀랍게도 잘

분산되어 있는 흐린 용액이 제공되었다. 슬러리를 27분 동안 교반한 후 진공을 가하였다. 시작적으로, 진공하에 28분 후, 모든 셀룰로스가 용해되었으며 이는 IR로 확인하였다. IR에 의해, 모든 셀룰로스가 용해되는 경우 [BMIm]Cl중에 약 3중량%의 물이 여전히 존재하였다. 80°C에서 진공하에 시스템을 유지시켜 남아있는 물을 제거하였다. 샘플을 실온으로 냉각시키고 다음 단계까지 정치시켰다.

[0238] 셀룰로스 용액을 80°C로 가열한 후 5.78g의 Ac₂O(3당량)와 368mg의 MSA의 혼합물을 적가하였다(8분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100ml의 MeOH중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 MeOH의 100ml 분획으로 2회 세척한 후 60°C, 5mmHg에서 건조시켰다. 단리된 샘플의 색은 스노우 화이트이었다. 용액의 색은 실험 전반에 걸쳐 뛰어났으며 어떠한 점도 증가의 조짐도 없었다. 약 2시간 25분 후에, 적외선 분광법은 모든 Ac₂O가 소비되었음을 보여주었다. 실험을 중지하고 남아있는 샘플을 상기한 바와 같이 가공하였다.

[0239] 도 8은 실시예 4에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 셀룰로스의 용해(1046cm^{-1}) 및 용해 과정 동안 혼합물로부터 잔류하는 물의 제거(1635cm^{-1})를 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 물 습윤(활성화된) 셀룰로스의 용해는 상당량의 물의 존재에도 불구하고 매우 빨랐다(28분). 이는 통상적인 기법에 비추어 볼 때 놀라운 것이다. 물 습윤 셀룰로스의 이온성 액체로의 첨가는 덩어리 형성이 거의 없이 셀룰로스의 우수한 분산액이 수득되도록 한다. 진공을 가하여 물을 제거하는 경우, 셀룰로스는 거대한 입자를 형성하는 덩어리 형성 없이 빠르게 용해된다.

[0240] 도 9는 실시예 4에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm^{-1}), Ac₂O의 소비(1822cm^{-1}) 및 아세트산의 공동생성(1706cm^{-1})을 설명한다. 도 9에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 실시예 3에 대하여, 셀룰로스 아세테이트를 생성하는 반응 속도는 유사하였다. 그러나, 셀룰로스 아세테이트 샘플의 분자량(약 33,000)(하기 표 2)은 실시예 3에서 관찰된 것보다 현저하게 낮으며 실시예 1 및 2에서 관찰된 것보다 훨씬 낮다(상기 표 1). 또한, 실시예 4의 샘플에 대한 다분산도는 모두 2 미만이며, 실시예 1, 2 및 3의 샘플에 대해 관찰된 것보다 더 낮다.

[0241] 이 실시예는 물 습윤 셀룰로스가 이온성 액체중의 양호한 셀룰로스의 분산 및 급격한 셀룰로스 용해를 유발한다는 것을 설명한다. 셀룰로스 아세테이트의 형성을 위한 반응 속도는 빠르다. 놀랍게도, 물 습윤 셀룰로스는 건조 셀룰로스에 비해 낮은 다분산도를 갖는 보다 낮은 분자량의 셀룰로스 아세테이트를 유발시킨다. 물 습윤 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트는 건조 셀룰로스를 사용하는 경우에 비해 보다 우수한 아세톤 용해도를 갖는다.

실시예 5 - 물에 의한 개질, MSA 2차 성분

[0243] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 100ml 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 67.33g의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. [BMIm]Cl을 가하기 전에, IL을 90°C에서 용융시키고, 이어서 데시케이터에 저장하였다. 플라스크를 오일 욕에 놓고 80°C로 가열하였다. 7.48g(10중량%)의 미세결정질 셀룰로스(DP 약 335)에 7.08g의 물을 첨가하였다. 셀룰로스 슬러리를 수동으로 혼합하고 약 60분 동안 정치시킨 후 소량씩 슬러리를 [BMIm]Cl에 첨가하였다(8분 첨가). 이로 인해 셀룰로스가 놀랍게도 잘 분산되어 있는 흐린 용액이 제공되었다. 슬러리를 10분 동안 교반한 후 진공을 가하였다. 셀룰로스 용액을 밤새 교반시키면서 방치시켰다.

[0244] 적외선 분광법은 본질적으로 모든 셀룰로스가 진공이 가해진 후 50분 내에 용해되고; 물을 제거하는데 약 3.5시간이 필요함을 나타내었다. 셀룰로스 용액에 14.13g의 Ac₂O(3당량)와 884mg의 MSA(0.2당량)의 혼합물을 적가하였다(11분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100ml의 MeOH중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 MeOH의 100ml 분획으로 2회 세척한 후 60°C, 5mmHg에서 건조시켰다. 단리된 샘플의 색은 스노우 화이트이었다. 용액의 색은 실험 전반에 걸쳐 뛰어났으며 어떠한 점도 증가의 조짐도 없었다. 약 2시간 10분 후에, IR에 의해 모든 Ac₂O가 소비된 것으로 나타났다. 실험을 중지하고 남아있는 샘플을 상기한 바와 같이 가공하였다.

[0245] 도 10은 실시예 5에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 셀룰로스의 용해(1046cm^{-1}) 및 용해 과정 동안 혼합

물로부터 잔류하는 물의 제거(1635cm^{-1})를 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 물 습윤(활성화된) 셀룰로스의 용해는 상당량의 물의 존재 및 실시예 4에 대한 셀룰로스 농도의 증가에도 불구하고 매우 빨랐다(50분).

[0246] 도 11은 실시예 5에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm^{-1}), Ac_2O 의 소비(1822cm^{-1}) 및 아세트산의 공동생성(1706cm^{-1})을 설명한다. 도 11에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 셀룰로스 농도의 증가에도 불구하고, 실시예 3 및 4에 대하여, 셀룰로스 아세테이트를 생성하는 반응 속도는 유사하였다. 셀룰로스 아세테이트 샘플의 분자량(약 22,000)(하기 표 2)은 실시예 4에서 관찰된 것보다 현저하게 낮으며 실시예 1, 2 및 3에서 관찰된 것보다 훨씬 낮다(상기 표 1). 실시예 4에 대해 관찰된 바와 같이, 실시예 5의 샘플에 대한 다분산도는 모두 2 미만이며, 실시예 1, 2 및 3의 샘플에 대해 관찰된 것보다 더 낮다.

[0247] 이 실시예는 물 습윤 셀룰로스가 이온성 액체중의 양호한 셀룰로스의 분산 및 급격한 셀룰로스 용해를 심지어 셀룰로스 농도가 10중량%로 증가하는 경우에도 유발한다는 것을 설명한다. 셀룰로스 아세테이트의 형성을 위한 반응 속도는 빠르다. 놀랍게도, 이 농도에서 물 습윤 셀룰로스는 건조 셀룰로스에 비해 낮은 다분산도를 갖는 훨씬 더 낮은 분자량의 셀룰로스 아세테이트를 유발시킨다. 물 습윤 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트는 건조 셀룰로스를 사용하는 경우에 비해 보다 우수한 아세톤 용해도를 갖는다.

[0248] 실시예 6 - 물에 의한 개질, MSA 2차 성분

[0249] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 100ml 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브 및 N_2 /진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 51.82g의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. $[\text{BMIm}]Cl$ 을 가하기 전에, IL을 90°C 에서 용융시키고, 이어서 데시케이터에 저장하였다. 플라스크를 오일 욕에 놓고 80°C 로 가열하였다. 9.15g(15중량%)의 미세결정질 셀룰로스(DP 약 335)에 53.6g의 물을 첨가하였다. 수동으로 혼합한 후, 셀룰로스를 50분 동안 물에서 정치시킨 후 여과하였고 이는 18.9g의 습윤 셀룰로스 케이크를 제공하였다. 그 후, 물 습윤 셀룰로스를 소량씩 $[\text{BMIm}]Cl$ 에 첨가하였다(5분 첨가). 2분 내에, 셀룰로스는 이온성 액체에 미세하게 분산되었다. 셀룰로스를 $[\text{BMIm}]Cl$ 에 첨가한 후 10분에, 플라스크를 진공하에 놓았다. 약 1시간 후, 육안상의 어떠한 셀룰로스 입자도 존재하지 않았으며, 용액의 점도는 매우 높았고, 용액은 교반 막대기가 떠오르기 시작하였다. 용액을 진공하에 80°C 에서 밤새 교반시키면서 방치시켰다.

[0250] 적외선 분광법은 셀룰로스 용해를 위해 약 1시간이 필요하고 물을 초기 값으로 제거하는데 2시간이 필요함을 나타내었다. 셀룰로스 용액을 100°C 로 가열한 후 17.28g의 Ac_2O (3당량)와 1.087g의 MSA(0.2당량)의 혼합물을 적가하였다(8분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100ml의 MeOH중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 100ml의 MeOH로 1회 세척한 후 8중량%의 35% H_2O_2 를 함유하는 MeOH로 2회 세척하였다. 그 후, 샘플을 60°C , 5mmHg에서 건조시켰다. 약 65분 후에, IR에 의해 모든 Ac_2O 가 소비된 것으로 나타났다. 실험을 중지하고 남아있는 샘플을 상기한 바와 같이 가공하였다.

[0251] 도 12는 실시예 6에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 미리침지된 물 습윤 셀룰로스의 용해(1046cm^{-1}) 및 용해 과정 동안 혼합물로부터 잔류하는 물의 제거(1635cm^{-1})를 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 물 습윤(활성화된) 셀룰로스의 용해는 상당량의 물의 존재 및 15중량%의 셀룰로스의 사용에도 불구하고 매우 빨랐다(60분). 이러한 높은 셀룰로스 농도에서 물의 빠른 제거(약 2시간)는 더욱 더 놀라운 것이었다.

[0252] 도 13은 실시예 6에 대한 흡광도 대 시간의 도표이며, 이는 실험 동안의 셀룰로스의 아세틸화(1756, 1741, 1233cm^{-1}), Ac_2O 의 소비(1822cm^{-1}) 및 아세트산의 공동생성(1706cm^{-1})을 설명한다. 도 13에 나타난 DS 값은 NMR 분광법으로 측정하였고, 접촉 기간 동안 제거된 샘플에 상응한다. 셀룰로스 농도의 증가(15중량%)에도 불구하고, 아세트산 무수물은 100°C 에서 셀룰로스 용액으로 쉽게 혼합될 수 있었다. 보다 높은 반응 온도는 반응 속도의 증가를 유발시켰다. 또한, 셀룰로스 아세테이트 샘플의 분자량(약 20,000)(하기 표 2)은 셀룰로스가 사용 전에 건조된 실시예 1, 2 및 3에서 관찰된 것보다 현저하게 낮으며(상기 표 1); 실시예 6의 샘플에 대한 다분산도 또한 2 미만이다.

[0253] 이 실시예는 물 습윤 셀룰로스가 이온성 액체중의 양호한 셀룰로스의 분산 및 급격한 셀룰로스 용해를 심지어

셀룰로스 농도가 15중량%로 증가하는 경우에도 유발한다는 것을 설명한다. 또한, 이 실시예는 보다 높은 온도(100°C)에서 셀룰로스 아세테이트의 형성을 위한 반응 속도가 증가함을 보여준다. 놀랍게도, 이 농도에서 물 습윤 셀룰로스는 건조 셀룰로스에 비해 낮은 다분산도를 갖는 훨씬 더 낮은 분자량의 셀룰로스 아세테이트를 유발시킨다. 물 습윤 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트는 건조 셀룰로스를 사용하는 경우에 비해 보다 우수한 아세톤 용해도를 갖는다.

표 2

셀룰로스 아세테이트의 특성에 대한 물 개질의 효과

실시예	시간(분)	DS	Mw	Mw/Mn
4-1	9	1.58	31732	1.73
4-2	13	1.94	33559	1.64
4-3	21	2.15	34933	1.63
4-4	35	2.28	31810	1.77
4-5	150	2.63	30771	1.89
5-1	11	1.95	24522	1.6
5-2	14	2.21	23250	1.67
5-3	18	2.35	22706	1.76
5-4	22	2.52	22692	1.79
5-5	31	2.59	21918	1.86
5-6	45	2.60	21628	1.89
5-7	70	2.66	19708	1.97
5-8	130	2.67	20717	1.99
6-1	10	2.63	20729	1.67
6-2	14	2.75	19456	1.78
6-3	18	2.80	19658	1.84
6-4	23	2.87	18966	1.84
6-5	32	2.89	20024	1.88
6-6	65	2.96	18962	1.85

[0254]

실시예 7 - 혼화성 조용매

[0256]

5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구(double neck) 어댑터를 구비한 3구 100mL 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 58.79g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. [BMIm]Cl을 가하기 전에, 상기 IL을 90°C에서 용융시키고, 이어서 테시케이터에 저장하였다. 상기 플라스크를 오일 욕 내에 두고, 80°C로 가열하였다. 80°C에 도달한 후, IR 스펙트럼을 수집하기 시작한 다음, 1.82g(3 중량%)의 빙(glacial) 아세트산을 첨가하였다. 이 혼합물을 12분 동안 교반한 후, 물 습윤 셀룰로스 케이크로서의 10.38g(15 중량%)의 셀룰로스(DP 약 335)(10.29g의 물; 과량의 물 중에서 50분 동안 셀룰로스를 침지시켜 제조됨; 9분 첨가)를 첨가하였다. 이 혼합물을 약 9분 동안 교반하여, 셀룰로스를 분산시킨 후, 진공을 적용하였다. 약 65분 후, 적외선 분광법은 모든 셀룰로스가 용해되었음을 나타냈다(도 14). 추가로 70분 동안 계속 교반한 후, 1.82g의 빙 아세트산(총 6 중량%)을 첨가하였다. 이 용액의 점도를 감소시키기 위해, 아세트산을 첨가한 후 8분 간 교반을 정지하였으며, 오일 욕의 온도는 100°C까지 증가하였다. 100°C에 도달한 후(45분), 교반을 다시 시작하였다. 적외선 분광법은, 교반을 다시 시작하였을 때 아세트산이 셀룰로스 용액과 잘 혼합됨을 나타냈다. 최종 용액은 투명하였고, 셀룰로스 입자가 관찰되지 않았다. 10일 동안 정치시킨 후에도, 이 셀룰로스 용액은 여전히 투명하였으며, 실온에서 수동으로 교반할 수 있었으며, 이는 아세트산의 부재 시 [BMIm]Cl 중의 15 중량% 셀룰로스 용액에서는 처리할 수 없었던 것이다.

[0257]

본 실시예는, 셀룰로스 아실화와 상용성인, 상당량의 혼화성 조용매, 예컨대 카복실산이 셀룰로스의 용해도를 여전히 유지하면서 셀룰로스-이온성 액체 샘플과 혼합될 수 있음을 보여준다. 조용매는 용액의 점도를 감소시키기 위해 첨가되었다.

[0258]

실시예 8 - 랜덤화

[0259] 5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 250mL 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 149.7g의 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. 상기 플라스크를 오일 욕 내에 두고, 80°C로 가열하였다. 미세결정질 셀룰로스(12.14g, 7.5 중량%, DP 약 335)를 68.9g의 물에 첨가하였다. 수동으로 혼합한 다음, 상기 셀룰로스를 60°C에서 45분 동안 물 중에 정치시킨 후, 여과하여 24.33g의 습윤 셀룰로스 케이크를 수득하였다. 이어서, 물 습윤 셀룰로스의 적은 분획을 [BMIm]Cl에 가하였다(5분 첨가). 셀룰로스를 [BMIm]Cl에 첨가하고 약 15분 후에, 약 120mmHg에서 시작하여 약 1.4mmHg로 점점 진공을 낮추어, 상기 플라스크를 진공 하에 두었다. 약 85분 후에는, 가시적인 셀룰로스 입자가 없었다. IR 분석은 모든 셀룰로스가 용해되었음을 나타냈다. 이 용액을 80°C에서 진공 하에 밤새 교반하였다.

[0260] 80°C로 가열된 상기 셀룰로스 용액에, 22.93g의 Ac₂O(3 당량)과 1.427g(0.2 당량)의 MSA의 혼합물을 적가하였다(15분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 상기 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100mL의 MeOH 중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 MeOH의 100mL 분획으로 3회 세척하고, 이어서 60°C, 5mmHg에서 건조하였다. Ac₂O 첨가의 시작부터 192분 후에 분취량을 취한 다음, 1.21g의 MeOH를 접촉 혼합물에 가하였다. 상기 접촉 혼합물을 추가로 120분 동안 교반한 다음, 1.95g의 물을 가하였다. 이어서, 상기 접촉 혼합물을 80°C에서 밤새 교반하고(14시간 40분), 이 시점에서 시험을 중단하고, 나머지 샘플을 상기와 같이 처리하였다.

[0261] 상기 접촉 혼합물로부터 취한, 단리된 샘플에 대한 접촉 시간, DS 및 분자량을 하기 표 3에 요약하였다.

표 3

셀룰로스 아세테이트에 대한 랜덤화 효과

실시예	시간(분)	DS	Mw	Mw/Mn
8-1	16	1.95	26492	1.54
8-2	18	2.15	24838	1.57
8-3	21	2.24	23973	1.63
8-4	25	2.33	23043	1.7
8-5	32	2.42	23499	1.79
8-6	57	2.56	21736	1.82
8-7	190	2.73	20452	2.08
8-8	MeOH 첨가 후	2.73	20478	2.00
8-10	H ₂ O 첨가 후	2.59	21005	1.89

[0262]

[0263] 접촉 시간을 증가시키면, DS가 증가하고(물이 첨가될 때까지), Mw가 감소하였다. 접촉 시간이 시작되고 57분 후, 셀룰로스 아세테이트 샘플은 2.56의 DS 및 21,736의 Mw를 가졌다. MeOH/물의 첨가 전에는, DS가 2.73이고, Mw가 20,452이었다. 물 접촉 시간 후, 단리된 셀룰로스 아세테이트는 2.59의 DS 및 21,005의 Mw를 가졌으며, 이는 DS는 감소되었지만 Mw는 변하지 않았음을 나타낸다.

[0264]

도 15는 직접 아세틸화에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트(DS = 2.56) 및 랜덤화 후의 셀룰로스 아세테이트(DS = 2.59)의 양성자 NMR 스펙트럼을 나타낸다. 무수 글루코스 단량체에 부착된 고리 양성자 및 아세틸 치환기에 부착된 아세틸 양성자를 모두 도시하였다. 도 15는 상기 2개의 셀룰로스 아세테이트가 매우 본질적으로 동일한 DS를 갖지만, 매우 상이한 단량체 함량을 가짐을 보여준다.

[0265]

실시예 9 - MSA 2차 성분, 최소 아설화제

[0266]

5개의 포트를 제공하는 2개의 이중구 어댑터를 구비한 3구 100mL 환저 플라스크에, 기계적 교반을 위해, iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 60.47g의 1-알릴-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. 상기 플라스크를 오일 욕 내에 두고, 80°C로 가열하였다. 미세결정질 셀룰로스(9.15g, 7 중량%, DP 약 335)를 27.3g의 물에 첨가하였다. 수동으로 혼합한 다음, 상기 셀룰로스를 60°C에서 50분 동안 물 중에 정치시킨 후, 여과하여 9.44g의 습윤 셀룰로스 케이크를 수득하였다. 이어서, 물 습윤 셀룰로스의 적은 분획을 [AMIm]Cl에 가하였다(5분 첨가). 셀룰로스를 [AMIm]Cl에 첨가하고 약 15분 후에,

약 120mmHg에서 시작하여 점점 진공을 낮추어, 상기 플라스크를 진공 하에 두었다. 약 40분 후에는, 가시적인 셀룰로스 입자가 없었다. IR 분석은 모든 셀룰로스가 용해되었음을 나타냈다. 이 용액을 80°C에서 진공 하에 밤새 교반하였다.

[0267] 80°C로 가열된 상기 셀룰로스 용액에, 8.58g의 Ac₂O(3 당량)와 537 mg(0.2 당량)의 MSA의 혼합물을 적가하였다(5분). 반응 기간 전반에 걸쳐, 상기 반응 혼합물의 6 내지 10g 분취량을 취하고 100mL의 MeOH 중에 침전시켜 반응물을 샘플링하였다. 각각의 분취량으로부터의 고체를 MeOH의 100mL 분획으로 3회 세척하고, 이어서 60°C, 5mmHg에서 건조하였다. IR에 의해, 모든 Ac₂O가 소비된 것으로 나타난 후, 시험을 중단하고, 나머지 샘플을 상기와 같이 처리하였다.

[0268] 상기 접촉 혼합물로부터 취한, 단리된 샘플에 대한 접촉 시간, DS 및 분자량을 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

접촉 시간 및 [AMIm]Cl 중에서 제조된 셀룰로스 아세테이트의 특성

실시예	시간(분)	DS	Mw	Mw/Mn
9-1	5	1.74	36192	1.69
9-2	8	2.24	35734	1.84
9-3	11	2.38	32913	1.9
9-4	15	2.48	31811	1.99
9-5	24	2.60	31970	2.14
9-6	50	2.74	31302	2.36
9-7	109	2.82	30808	2.48

[0269]

[0270] 반응을 시작하고 5분 후에, 1차 셀룰로스 아세테이트 샘플은 1.74의 DS 및 36,192의 Mw를 가졌다. 접촉 시간을 증가시키면, DS는 증가하고 Mw는 감소하였다. 109분 후에는, DS가 2.82이고, Mw가 30,808이었다. 본 시험은, 실시예 11의 통상적인 방법에 비해(5 당량의 Ac₂O, 6.5시간의 접촉 시간), 실시예 9의 방법이 더 높은 DS 및 셀룰로스 아세테이트 분자량의 상당한 감소를 제공함을 나타낸다. 예를 들어, 실시예 11의 통상적인 방법은 2.42의 DS 및 50,839의 Mw를 갖는 셀룰로스 아세테이트를 제공하기 위해 6.5시간이 필요한 반면, 실시예 9에서는 2.48의 DS 및 31,811의 Mw를 갖는 셀룰로스 아세테이트가 15분 만에 달성되었다.

실시예 10 - 통상적인 셀룰로스 에스터 제조(비교예)

[0271] 29.17g의 [BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스 용액(5 중량%)을 오일 욕을 사용하여 80°C로 가열하였다. 이 용액을 2시간 동안 교반하면서 진공(약 7mmHg) 하에 유지하였다. 이 셀룰로스 용액에, 4.6g(5 당량)의 Ac₂O(5분 첨가)를 가하였다. 반응 과정 동안, 이 용액의 색상이 점점 어두워졌다(갈색). 2.5시간 후, 이 용액은 결화되었으며, 이어서 접촉 용액을 실온으로 냉각하였다. 물에 상기 용액을 가하고, 이어서 균질화하여, 분산된 젤/분말을 수득함으로써, 생성물을 단리하였다. 이 혼합물을 여과하고 물로 광범위하게 세척하였다. 고체를 50°C에서 진공 하에 건조한 후, 아세톤에 불용성인 2.04g의 분홍색 분말을 수득하였다. ¹H NMR에 의한 분석은 이 샘플이 2.52의 DS 및 73,261의 Mw를 가짐을 나타내었다.

실시예 11 - 통상적인 셀룰로스 에스터 제조(비교예)

[0272] 기계적 교반을 위해 N₂/진공 주입구가 장착된 3구 100mL 환저 플라스크에, 33.8g의 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. 빠르게 교반하면서, 1.78g의 건조 셀룰로스 분말(DP 약 335)을 가하였다. 상기 플라스크를 진공(2mmHg) 하에 두고, 이 혼합물을 실온에서 교반하여 셀룰로스가 잘 분산되게 하였다. 15분 후에는, 셀룰로스가 잘 분산되었으며, 상기 용액의 점도는 증가하였다. 상기 플라스크를, 80°C로 가열된 오일 욕 내에 두었다. 40분 후에, 모든 셀룰로스가 용해되었다. 이 용액을 80°C에서 6.5시간 동안 유지한 후, 실온으로 냉각하고 밤새 정치시켰다.

[0275] 이 점성의 용액을 80°C로 가열하고, 5.6g(5 당량)의 Ac₂O를 적가하였다(15분). 5시간 후, 이 혼합물을 300mL의 MeOH에 부어 생성물을 단리하였다. MeOH/고체 슬러리를 약 30분 동안 교반한 후, 여과하여 액체를 제거하였다. 이어서, 고체를 2개의 200mL MeOH 분획 중에서 취하고, 슬러리를 약 30분 동안 교반한 다음, 여과하여 액체를 제거하였다. 고체를 55°C에서 밤새 건조하여(6mmHg), 흐린 아세톤 용액을 제공하는 2.27g의 분말을 수득하였다. ¹H NMR 및 GPC에 의한 분석은, 상기 샘플이 2.42의 DS 및 50,839의 M_w를 가짐을 나타냈다.

[0276] 실시예 12 - MSA 2차 성분, 장쇄 지방족 셀룰로스 에스터

[0277] [BMIm]Cl 중에 용해된 셀룰로스(5 중량%) 용액을 오일 욕을 사용하여 80°C로 가열하였다. 이 용액을 4시간 동안 교반하면서 진공(약 2.5mmHg) 하에 유지하였다. 상기 셀룰로스 용액에, 10.88g(5 당량)의 비음이온성 무수물과 141 mg의 MSA의 혼합물을 가하였다(25분 첨가). 18.5시간 후, 상기 용액을 실온으로 냉각한 다음, 이를 80:20의 MeOH:H₂O 용액에 부었다. 여과 후, 고체를 85:15의 MeOH:H₂O 및 이어서 95:5의 MeOH:H₂O로 광범위하게 세척하였다. 이 샘플을 진공 하에 건조하여, 이소도데칸에 가용성인 3.7g의 백색 분말을 수득하였다. ¹H NMR에 의한 분석은, 상기 생성물이 2.49의 DS를 갖는 셀룰로스 노나노에이트임을 나타내었다.

[0278] 본 실시예의 방법에 의해, 높은 치환도를 갖는 셀룰로스 노나노에이트를 수득하는 것은, 약 1.5 초과의 DS를 갖는 장쇄 지방족 셀룰로스 에스터를 이온성 액체 중에서 제조할 수 없는 통상적인 기술의 관점에서 놀라운 것이다.

[0279] 실시예 13 - MSA 2차 성분, C3 및 C4 지방족 셀룰로스 에스터

[0280] [BMIm]Cl 중에 용해된 셀룰로스(5 중량%) 용액을 오일 욕을 사용하여 80°C로 가열하였다. 이 용액을 밤새 교반하면서 진공(약 6mmHg) 하에 유지하였다. 상기 셀룰로스 용액에, 7.91g(5 당량)의 부티르산 무수물과 190 mg의 MSA의 혼합물을 가하였다(25분 첨가). 2.6시간 후, 상기 용액을 실온으로 냉각하고, 물에 부었다. 고체를 물을 사용하여 광범위하게 세척한 다음, 진공 하에 건조하여, 아세톤 및 90:10의 CHCl₃:MeOH에 가용성인 2.62g의 백색 분말을 수득하였다. ¹H NMR에 의한 분석은, 상기 생성물이 2.59의 DS를 갖는 셀룰로스 부티레이트임을 나타내었다.

[0281] 본 실시예는, 높은 치환도를 갖는 C3 및 C4 지방족 셀룰로스 에스터가 본 실시예의 방법에 의해 제조될 수 있음을 보여준다.

[0282] 실시예 14 - 셀룰로스 용액의 균질화

[0283] 1 L의 편평 바닥 탕관에 193.6g의 고체 [BMIm]Cl을 첨가하였다. 3개의 구(neck) 상부를 상기 탕관 상에 배치하였으며, 상기 탕관은 기계적 교반을 위해 N₂/진공 주입구를 구비하였다. 이어서, 상기 탕관을 80°C의 오일 욕내에 두고, 6mmHg 진공 하에 교반하면서 [BMIm]Cl을 용융시켰다. [BMIm]Cl이 완전히 용융된 후, 미리 건조된 10.2g의 셀룰로스(DP 약 335)를 가하고, 이 혼합물을 헤이돌프 사일런트 분쇄기(Heidolph Silent Crusher)로 균질화하였다. 약 3분의 균질화 후, 실질적으로 모든 셀룰로스가 용해되었다. 이 용액을 진공(6mmHg) 하에 추가로 1.5시간 동안 교반하였으며, 이때 모든 셀룰로스가 용해되었다.

[0284] 본 실시예는, 셀룰로스가 신속하게 용해되도록 셀룰로스를 분산시키기 위해(표면적 증가), 고강도 혼합이 이용될 수 있음을 예시한다.

[0285] 실시예 15 - 아세톤 용해도

[0286] 아세톤 중의 셀룰로스 아세테이트의 용해도를 다음과 같이 등급화하였다: 아세톤(버드릭 앤 잭슨(Burdick & Jackson) 고순도)은 사용 전에 4Å 분자 체(Aldrich)로부터 구매하여, 125°C 오븐에 보관함)를 사용하여 건조하였다. 모든 셀룰로스 아세테이트는 사용 전에 진공 오븐(유로ITHERM 91e)에서 60°C, 5mmHg로 12시간 이상 건조하였다. 각각의 셀룰로스 아세테이트를 칭량하여 2 드람(Dram) 바이알(100±1 mg)에 넣고, 이

어서 $1mL \pm 5 \mu\text{L}$ 의 건조 아세톤을 상기 바이알(이 바이알은 VWR로부터 입수함)에 가하였다. 이어서, 이 바이알을 초음파 욕(VWR, 모델 75HT) 내에 두고, 실온에서 30 내지 120분 동안 초음파처리한 다음 꺼내고, 실온에서 10의 속도 설정을 사용하여 보텍싱하였다(VWR 미니보텍서(minivortexer)). 셀룰로스 아세테이트가 용해된 것처럼 보이지만 용해 속도는 느리게 나타날 경우, 상기 바이알을 률러 상에 두고, 주변 온도에서 밤새 혼합한다(약 15 rpm). 혼합 기간에 따라, 셀룰로스 아세테이트의 용해도를 다음과 같이 등급화였다.

등급	설명
1	가용성, 가시적인 입자 없이 투명한
2	부분적으로 가용성, 흐림
3	부분적으로 가용성, 매우 흐림, 가시적인 입자
4	겔
5	팽창된 고체
6	불용성

[0287]

[0288] 등급 1의 셀룰로스 아세테이트는, 아세톤 용해도 또는 관련된 용매(예컨대, 다이에틸 프탈레이트) 중의 용해도가 중요한 인자인 모든 용도(예컨대, 아세테이트 섬유의 용매 방사 또는 가소화된 셀룰로스 아세테이트의 용융가공)에 매우 유용하다. 등급 2 또는 3의 셀룰로스 아세테이트는, 이것이 효용성을 갖기 전에 불용성 입자를 제거하기 위한 추가의 여과 및/또는 조용매의 사용을 필요로 할 수 있다. 등급 4 내지 6의 셀룰로스 아세테이트는 이러한 용도에서의 효용성을 갖지 않을 수 있다. 따라서, 등급 1의 셀룰로스 아세테이트가 매우 바람직하다.

[0289]

[0289] 실시예 3 내지 6, 8 및 9에서 제조된 셀룰로스 아세테이트의 아세톤 중의 용해도를, 실시예 1 및 2의 셀룰로스 아세테이트 및 종래의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트(실시예 15-1 내지 15-6)의 용해도와 비교하였다(하기 표 5). 종래의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트는, 셀룰로스 트라이아세테이트를 제조하기 위한 셀룰로스의 아세틸화 및 이어서 H_2SO_4 촉매작용에 의한 DS의 감소에 의해 제조되었으며, 이 공정은 랜덤 공중합체인 셀룰로스 아세테이트를 생산하는 것으로 공지되어 있다. 물의 부재 하에서는(건조 아세톤), 상기 셀룰로스 아세테이트의 아세톤 용해도가 좁은 범위(약 2.48 내지 약 2.52)로 제한됨이 공지되어 있다.

표 5

아세톤중 셀룰로스 아세테이트(100 mg/mL)의 용해도

실시예	DS	용해도	실시예	DS	용해도
1-1	1.82	5	6-1	2.63	2
1-2	2.25	4	6-2	2.75	3
1-3	2.44	4	6-3	2.80	3
2-1	0.64	5	6-4	2.87	3
2-2	1.49	5	6-5	2.89	3
2-3	1.73	5	6-6	2.96	3
2-4	2.01	5	8-1	1.95	3
2-5	2.05	5	8-2	2.15	1
3-1	1.81	5	8-3	2.24	1
3-2	2.18	1	8-4	2.33	1
3-3	2.39	1	8-5	2.42	1
3-4	2.52	2	8-6	2.56	2
3-5	2.62	3	8-7	2.73	2
3-6	2.72	3	9-1	1.74	5
4-1	1.58	6	9-2	2.24	1
4-2	1.94	2	9-3	2.38	1
4-3	2.15	1	9-4	2.48	2
4-4	2.28	1	9-5	2.60	3
4-5	2.63	2	9-6	2.74	3
5-1	1.95	2	9-7	2.82	3
5-2	2.21	1	15-1	2.48	1
5-3	2.35	1	15-2	2.46	2
5-4	2.52	2	15-3	2.16	3
5-5	2.59	2	15-4	1.99	5
5-6	2.60	2	15-5	1.96	5
5-7	2.66	3	15-6	1.80	6
5-8	2.67	3			

[0290]

[0291] 표 5를 주의 깊게 관찰하면, 2차 성분의 존재 하에 이온성 액체 중에 용해된 셀룰로스의 아세틸화에 의해 생산된 약 2.42 내지 약 2.15의 DS를 갖는 셀룰로스 아세테이트(실시예 3 내지 6, 8 및 9)는 모두 등급 1의 아세톤

용해도를 갖는 것으로 나타난다. 즉, 상기 샘플은 모두, 가시적인 입자가 없는 투명한 아세톤 용액을 생성한다. 반면에, 2차 성분의 부재 하에 이온성 액체 중에 용해된 셀룰로스의 아세틸화에 의해 생산된 셀룰로스 아세테이트(실시예 1 및 2)는 DS에 상관 없이 등급 4 내지 5의 아세톤 용해도를 갖는다. 예를 들면, 실시예 1 내지 2(2차 성분 부재)는 2.25의 DS를 갖고, 여기서의 셀룰로스 아세테이트는 아세톤 중에서 젤을 형성하지만, 실시예 8-3 및 9-2(2차 성분 포함)은 2.24의 DS를 갖고, 여기서의 셀룰로스 아세테이트는 투명한 아세톤 용액을 생성한다. 종래의 방법에 의해 제조된 셀룰로스 아세테이트에 대해 공지된 바와 일치하게, 검사된 셀룰로스 아세테이트들 중 단지 하나만이 등급 1의 아세톤 용해도를 가졌다(15-1, DS = 2.48). 등급 1의 아세톤 용해도를 갖는 실시예 4-3 및 8-2(DS = 2.15)와 대조적으로, 실시예 15-3(DS = 2.16)은 등급 3의 아세톤 용해도를 가졌다.

[0292] 본 실시예는, 약 2.4 내지 약 2.1의 DS를 갖는 2차 성분의 존재 하에 이온성 액체 중에 용해된 셀룰로스의 아세틸화에 의해 생산된 셀룰로스 아세테이트가 투명한 아세톤 용액을 생성함을 보여준다. 2차 성분의 부재 시에는, 모든 셀룰로스 아세테이트가 투명한 아세톤 용액을 생성하지 않는다. 더욱이, 2차 성분의 존재 하에 이온성 액체 중에 용해된 셀룰로스의 아세틸화에 의해 생산된 셀룰로스 아세테이트를 사용하는 경우, 투명한 아세톤 용액을 생성하는 DS의 범위는, 종래의 방법에 의해 생산된 셀룰로스 아세테이트에 비해 더 넓고 더 낫다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 이러한 현상은 상기 용해도의 차이가 공중합체 조성의 차이를 반영함을 나타낸다.

실시예 16 - [BMIm]아세테이트의 제조

[0294] 1 L의 3구 환저 플라스크에, 360mL의 물, 1.30g의 아세트산, 및 5.68g의 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였다. 이 혼합물을 80°C로 가열하여 반투명한 용액을 수득하였다. 이 용액에, XRF로 측정 시 0.156 중량%의 황을 함유하는 시판되는 [BMIm]OAc 300g을 적가하였다(1시간 첨가). 이 용액을 80°C에서 추가로 한시간 동안 유지한 후, 실온으로 냉각하였다. 반응 동안 형성된 고체를 원심분리하여 제거한 다음, 진공 하에(60 내지 65°C, 20 내지 80mmHg) 상기 용액을 연황색 액체로 농축하였다. 이 액체를, EtOAc의 300mL 분획 2개를 사용하여 추출하였다. 이 액체를, 먼저 60°C, 20 내지 50mmHg 이어서 90°C, 4mmHg에서 농축하여 297.8g의 연황색 오일을 수득하였다. 양성자 NMR은, XRF로 측정 시 0.026 중량%의 황을 함유하는 [BMIm]OAc의 형성을 확인하였다.

실시예 17 - [BMIm]프로피온에이트의 제조

[0296] 1 L의 3구 환저 플라스크에, 400mL의 물, 62.7g의 아세트산 및 267g의 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였다. 이 혼합물을 74°C로 가열하여 반투명한 용액을 수득하였다. 이 용액에 100g의 시판되는 [BMIm]HSO₄를 적가하였다(1.75 시간 첨가). 상기 용액을 74 내지 76°C에서 추가로 30분 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각하고, 밤새 정치시켰다(약 14시간). 반응 동안 형성된 고체를 여과에 의해 제거한 다음, 상기 용액을 진공 하에 농축하여, 농축 동안 형성된 오일-함유 고체를 수득하였다. 이 고체를 원심분리로 제거하여 호박색 액체를 수득하였다. 이 고체를 EtOH 중에 슬러리화하고 원심분리하여 추가의 생성물을 수득하였다. 이 액체를, 먼저 60°C, 20 내지 50mmHg 이어서 90°C, 4mmHg에서 농축하여 65.8g의 호박색 오일을 수득하였다. 양성자 NMR은, XRF로 측정 시 0.011 중량%의 황을 함유하는 [BMIm]OPr의 형성을 확인하였다.

실시예 18 - [BMIm]폼에이트의 제조

[0298] 300mL의 오토클레이브에, 25g의 1-부틸이미다졸, 45.4g(3.75 당량)의 메틸 폼에이트 및 21mL의 MeOH(2.58 당량)를 첨가하였다. 상기 오토클레이브를 1035 kPa까지 가압한 다음, 이 용액을 150°C로 가열하였다. 접촉 용액을 150°C에서 18시간 동안 유지하였다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 휘발성 성분을 진공 하에 제거하였다. 조 반응 혼합물의 양성자 NMR은, 89%의 1-부틸이미다졸이 [BMIm]폼에이트로 전환되었음을 나타냈다. 조 생성물로부터 증류에 의해 1-부틸이미다졸을 제거함으로써, 정제된 [BMIm]폼에이트를 수득하였다.

실시예 19 - 메틸 아세테이트를 사용한, [BMIm]폼에이트에서 [BMIm]아세테이트로의 전환

[0300] 300mL의 오토클레이브에 25g의 [BMIm]폼에이트, 50.3g(5.0 당량)의 메틸 아세테이트 및 50mL의 MeOH(9 당량)를

첨가하였다. 상기 오토클레이브를 1035 kPa까지 가압한 다음, 이 용액을 170°C로 가열하였다. 접촉 용액을 170°C에서 15.3시간 동안 유지하였다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 진공 하에 휘발성 성분을 제거하였다. 반응 혼합물의 양성자 NMR은, 57%의 [BMIm]폼에이트가 [BMIm]아세테이트로 전환되었음을 나타냈다.

[0301] **실시예 20 - 아세트산 무수물을 사용한, [BMIm]폼에이트에서 [BMIm]아세테이트로의 전환**

25mL의 1구 환저 플라스크에 11.1g의 [BMIm]폼에이트를 첨가하였다. 아세트산 무수물(6.15g)을 상기 [BMIm]폼에이트에 적가하였다. 첨가 동안 기체의 발생뿐만 아니라 용액의 가온(47°C)이 감지되었다. 이어서, 예열된 50°C 수욕 내에 상기 플라스크를 45분 동안 둔 다음, 진공(4mmHg)을 적용하고, 80°C로 가열하여 휘발성 성분을 제거하였다. 생성 액체를 ^1H NMR로 분석한 결과, 출발 물질이 [BMIm]아세테이트로 100% 전환되었음을 나타냈다.

[0303] **실시예 21 - 아세트산을 사용한, [BMIm]폼에이트에서 [BMIm]아세테이트로의 전환**

300mL의 오토클레이브에, 25g의 [BMIm]폼에이트, 87.4g(6.3 당량)의 아세트산 및 23.1g의 MeOH(5.3 당량)를 첨가하였다. 상기 오토클레이브를 1035 kPa까지 가압한 다음, 이 용액을 150°C로 가열하였다. 접촉 용액을 150°C에서 14시간 동안 유지하였다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 휘발성 성분을 진공 하에 제거하였다. 반응 혼합물의 양성자 NMR은, 41%의 [BMIm]폼에이트가 [BMIm]아세테이트로 전환되었음을 나타냈다.

[0305] **실시예 22 - 메틸 폼에이트를 사용한, [BMIm]아세테이트에서 [BMIm]폼에이트로의 전환**

1 L의 오토클레이브에 100.7g의 [BMIm]아세테이트, 152.5g(5 당량)의 메틸 폼에이트 및 200mL의 MeOH(9.7 당량)를 첨가하였다. 상기 오토클레이브를 1035 kPa까지 가압한 다음, 이 용액을 140°C로 가열하였다. 접촉 용액을 140°C에서 18시간 동안 유지하였다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 휘발성 성분을 진공 하에 제거하였다. 반응 혼합물의 양성자 NMR은, 100%의 [BMIm]아세테이트가 [BMIm]폼에이트로 전환되었음을 나타냈다.

[0307] **실시예 23 - 고황 및 저황 [BMIm]OAc의 비교**

[0308] 23A:

100mL의 3구 환저 플라스크에 32.75g의 시판되는 고황 [BMIm]OAc(0.156 중량% 황) 및 1.72g의 셀룰로스 분말을 첨가하였다. 이 혼합물을 주변 온도에서 잠시 동안 균질화한 다음, 상기 플라스크를 예열된 80°C 오일 욕 내에 두었다. 이 혼합물을 80°C, 2mmHg에서 1.75 시간 동안 교반하였다. 셀룰로스가 완전히 용해되기 위해서는 약 15분이 필요하였다. 짚(straw) 색상의 용액을 실온으로 냉각하고, 진공 하에 밤새 정치시켰다(약 14시간).

[0310] 기계적으로 교반된 용액에, 메탄 살폰산(MSA, 210 mg)과 아세트산 무수물(5.42g, 5 당량/AGU)의 용액을 적가하였다(23분). 첨가의 종료 시, 접촉 혼합물의 온도는 35°C였으며, 이 용액은 어두운 호박색이었다. 첨가의 시작으로부터 1.5시간 후, 5.5g의 접촉 혼합물을 취하여, MeOH 중의 침전에 의해 생성물을 단리하였다. 이어서, 상기 접촉 혼합물을 50°C로 가열하고(25분의 가열 시간), 1.5시간 동안 교반한 다음, 6.5g의 용액을 취하여 MeOH에 부었다. 나머지 접촉 용액을 80°C로 가열하고(25분의 가열 시간), 2.5시간 동안 교반한 다음, MeOH에 부었다. MeOH 중의 침전에 의해 수득된 모든 고체를 여과에 의해 단리하고, MeOH로 광범위하게 세척하고, 50°C, 5mmHg에서 밤새 건조하였다.

[0311] 23B:

[0312] 37.02g의 저황 [BMIm]OAc(0.025 중량%의 황, 실시예 1 참조), 1.95g의 셀룰로스, 6.14g의 아세트산 무수물 및 222 mg의 MSA를 사용하여, 23A와 동일한 반응을 병렬로 수행하였다.

[0313] 단리된 생성물의g 및 각각의 생성물의 분석결과를 하기 표 6에 요약하였다.

표 6

[BMIm]OAc 중에서 제조된 CA의 수율 및 특성

목록	수율(g)	DS	Mn	Mw	Mz
23A-RT	0.37	2.53	15123	54139	135397
23A-50°C	0.45	2.65	12469	51688	123527
23A-80°C	1.36	2.62	15828	85493	237785
23B-RT	0.29	0.80	14499	65744	301858
23B-50°C	0.40	0.80	14768	57066	227833
23B-80°C	1.26	0.76	16100	70293	325094

[0314]

[0315] 표 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 용매로서 저황 [BMIm]OAc를 사용하여 제조된 CA에 비해, 용매로서 고황 [BMIm]OAc를 사용하여 제조된 CA는 DS가 더 높고 분자량이 더 낮다. 증가된 온도 및 연장된 접촉 시간에도 불구하고, 실온에서 1.5 시간의 접촉 시간 후에 관찰된 상기 결과에서는, [BMIm]OAc가 용매로서 사용되었는지에 관계 없이, DS가 많이 증가하지 않았다. 본 실시예의 주목할만한 다른 특징은 용액 및 생성물의 색상이다. 고황 [BMIm]OAc 용매를 포함하는 접촉 용액은 모든 온도에서 흑색인 반면, 저황 [BMIm]OAc 용매를 포함하는 접촉 용액은, 상기 무수물의 첨가 전의 상기 용액의 전형적인 짙 색상을 유지하였다. 고황 [BMIm]OAc 용매로부터 수득된 CA 고체는 외관 상 갈색 내지 흑색인 반면, 저황 [BMIm]OAc 용매로부터 수득된 CA 고체는 백색이었고 적합한 용매에 용해 시 무색 용액을 제공하였다.

[0316]

본 실시예는, 고황 [BMIm]OAc 중의 불순물(예컨대, 황 또는 할라이드)이, [BMIm]OAc 중에 용해된 셀룰로스의 에스터화에 촉매로서 작용할 수 있음을 보여준다. 하지만, 동일한 불순물이, CA가 실용적인 값을 갖지 않도록 하는 방식으로 생성물의 분자량 및 품질에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 상기 불순물을 소량 함유하거나 전혀 함유하지 않는 [BMIm]OAc 중에 셀룰로스가 용해된 경우, 고품질의 CA가 수득될 수 있다. 적합한 촉매를 도입함으로써, 목적하는 DS를 갖는 고품질 CA가, 예측가능한 방식으로 수득될 수 있다.

[0317]

실시예 24 - 고 클로라이드 [EMIm]OAc 중 셀룰로스의 아세틸화

[0318]

혼합물을 80°C로 가열하기 전에 균질화하지 않는 것을 제외하고는 실시예 8에 기술된 일반적인 절차에 따라, 셀룰로스(1.19g)를 22.65g의 시판되는 [EMIm]OAc(XRF로 측정 시, 0.463 중량%의 클로라이드를 함유함) 중에 용해시켰다.

[0319]

기계적으로 교반되고 80°C로 예열된 짙 색상의 용액에, MSA(141 mg)와 아세트산 무수물(3.76g, 5 당량/AGU)의 용액을 적가하였다(10분). 첨가의 종료 시에, 접촉 혼합물은 어두운 흑갈색이 되었다. 접촉 용액을 2.5시간 동안 교반한 다음, H₂O에 부었다. 생성된 고체를 여과에 의해 단리하고, H₂O로 광범위하게 세척하고, 50°C, 5mmHg에서 밤새 건조하였다. 이로써, 1.57g의 흑갈색 CA 분말을 수득하였다. 분석은, CA가 2.21의 DS 및 42,206의 Mw를 갖는 것으로 나타났다.

[0320]

본 실시예는, 높은 수준의 할라이드를 함유하는 [EMIm]OAc가, 셀룰로스의 에스터화를 위한 적합한 용매가 아님을 보여준다.

[0321]

실시예 25 - [BMIm]Cl 및 [BMIm]OAc 중 셀룰로스의 아세틸화

25A:

[0322]

미리 건조된 셀룰로스(13.2g) 및 고체 [BMIm]Cl(250.9g, mp = 70°C)를 유리 단지 내에서 합쳤다. 상기 유리 단지를 예열된 40°C 진공 오븐에 두고, 3시간에 걸쳐 80°C로 가열하였다. 샘플을 진공 하에 80°C에서 약 14시간 동안 정치시킨 다음, 상기 단지를 꺼냈다. 샘플을 즉시 균질화하여, 투명한 셀룰로스 용액을 수득하였다.

[0324]

100mL의 3구 환저 플라스크에, 상기와 같이 제조된 33.6g의 셀룰로스 용액을 첨가하였다. 상기 플라스크를 예

열된 80°C 오일 욕 내에 두고, 진공(7 내지 8mmHg)을 적용하였다. 이어서, 상기 용액을 80°C에서 진공 하에 21시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀룰로스 용액을 38°C로 냉각하였다. 용액의 점도로 인해 온도가 더이상 내려 가지 않았다. 아세트산 무수물(5.3g, 5 당량/AGU)을 7분에 거쳐 적가하였다. 이어서, 접촉 혼합물을 32 내지 35°C에서 2시간 동안 교반한 다음, 상기 용액을 소량 취하고 MeOH에 부어, 셀룰로스 아세테이트를 침전시켰다. 이어서, 나머지 접촉 혼합물을 50°C로 가열하고, 이 온도에서 1.6시간 동안 유지한 다음, 이 용액을 소량 취하고 MeOH에 부어, 셀룰로스 아세테이트를 침전시켰다. 이어서, 나머지 접촉 혼합물을 80°C로 가열하고, 이 온도에서 1.5시간 동안 유지하고, 이 용액을 냉각시키고, 60mL의 MeOH를 가하여 셀룰로스 아세테이트를 침전시켰다. 3개의 샘플을 모두 MeOH로 광범위하게 세척하고, 이어서 50°C, 5mmHg에서 밤새 건조하였다.

[0325] 25B:

100mL의 3구 환저 플라스크에, 상기와 같이 제조된 31.3g의 셀룰로스 용액을 첨가하였다. 38°C로 냉각하기 전에 Zn(OAc)₂(0.05 당량/AGU)를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 반응에 사용된 것과 동일한 절차를 따랐다.

[0327] 25C:

100mL의 3구 환저 플라스크에 27.41g의 저 황 [BMIm]OAc 액체(실시예 16 참조) 및 1.44g의 셀룰로스를 첨가하였다. 상기 플라스크를 예열된 80°C의 오일 욕에 놓고, 상기 혼합물을 2mmHg 진공하에서 밤새(약 14시간) 동안 교반하도록 하였다.

용액을 실온(25.1°C)으로 냉각한 후, Ac₂O(5당량/AGU)를 상기 셀룰로스 용액에 적가하였다(25분 첨가). 접촉 혼합물을 실온에서 1.8시간 동안 교반한 후, 소량의 용액을 회수하여, 이것을 MeOH에 부어 셀룰로스 아세테이트를 침전시켰다. 나머지 접촉 혼합물을 50°C까지 가열하고, 1.5시간 동안 이 온도에서 유지한 후, 소량의 용액을 회수하여, 이것을 MeOH에 부어 셀룰로스 아세테이트를 침전시켰다. 나머지 접촉 혼합물을 80°C까지 가열하고, 2.5시간 동안 상기 온도에서 유지한 후, 냉각하고, MeOH에 부었다. 3가지 모든 샘플을 MeOH로 광범위하게 세척한 후, 50°C 및 5mmHg의 진공하에서 밤새 건조시켰다.

[0330] 25D:

100mL의 3구 환저 플라스크에 25.55g의 저 황 [BMIm]OAc 액체(실시예 16 참조) 및 1.35g의 셀룰로스를 첨가하였다. 상기 플라스크를 예열된 80°C의 오일 욕에 놓고, 상기 혼합물을 2mmHg 진공하에서 밤새(약 14시간) 동안 교반하도록 하였다. 이전 반응에서 사용된 바와 같은 일반적인 프로토콜을 따르되, 단 실온으로 냉각시키기 전에 Zn(OAc)₂(0.05당량/AGU)를 셀룰로스 용액에 첨가하였다.

이러한 4개의 비교 반응(25A 내지 25D)로부터 분리된 셀룰로스 아세테이트의 분석 결과를 하기 표 7에 요약하였다.

표 7

[BMIm]Cl 또는 [BMIm]OAc에서 제조된 CA의 물리적 특성

목록	용매	촉매	DS	Mn	Mw	Mz
25A-RT	[BMIm]Cl	없음	0.57	7753	16777	32019
25A-50°C	[BMIm]Cl	없음	1.42	9892	19083	33019
25A-80°C	[BMIm]Cl	없음	2.27	11639	21116	34138
25B-RT	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	1.77	8921	19468	36447
25B-50°C	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	2.32	7652	18849	38367
25B-80°C	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	2.75	7149	18964	38799
25C-RT	[BMIm]OAc	없음	1.17	7039	41534	118265
25C-50°C	[BMIm]OAc	없음	1.17	7839	45116	136055
25C-80°C	[BMIm]OAc	없음	1.17	7943	48559	165491
25D-RT	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.27	8478	47730	125440
25D-50°C	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.30	11017	53181	136619
25D-80°C	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.34	12096	56469	141568

[0333]

[0334] 이러한 비교예는 다수의 중요한 요점을 설명한다. [BMIm]Cl의 경우, 각각의 접촉 시간-온도가 0.57로부터 2.27로 변함에 따라, 셀룰로스 아세테이트의 DS가 증가한다. [BMIm]Cl+Zn(OAc)₂에 대해서도 동일한 경향이 관찰되었으나, 단 각각의 접촉 시간-온도에서의 DS는 촉매로서 작용하는 Zn(OAc)₂로 인하여 높았다. [BMIm]OAc의 경우, Zn(OAc)₂의 존재 또는 부재하에서, 접촉 시간-온도의 증가에 따라 DS가 실온에서 수득된 것으로부터 유의적으로 변하지 않는다. 총 DS는 Zn(OAc)₂의 작용으로 인하여 상당히 증가한다. 이러한 예상치 못한 관찰 결과는, [BMIm]OAc에 용해된 셀룰로스의 아세틸화가 저온에서는 [BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스의 아세틸화에서 관찰되는 것에 비해 상당히 빠름을 나타낸다. Zn과 같은 전이 금속은 이온성 액체에 용해되어 있는 셀룰로스의 아실화를 촉매작용 또는 촉진하는데 매우 효과적임을 주목해야만 한다. 마지막으로, [BMIm]OAc 중 용해된 셀룰로스의 아세틸화에 의해 수득된 셀룰로스 아세테이트의 분자량은 상기 셀룰로스가 [BMIm]Cl에 용해된 것에 비해 상당히 큼에 주목해야만 한다.

실시예 26 - 혼합된 셀룰로스 에스터의 제조

[0335]

[0336] 셀룰로스 혼합된 에스터를 준비하기 위하여, 하기 일반적인 방법을 사용하였다. 100mL의 3구 환저 플라스크에 목적량의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 카복실레이트를 첨가하였다. 실온에서 교반하면서, 5중량%의 셀룰로스를 이온성 액체에 천천히 첨가하였다. 셀룰로스를 이온성 액체에 분산시킨 후, 플라스크를 진공(2 내지 5mmHg)에 놓고, 접촉 혼합물을 80°C까지 가열하였다. 그다음, 접촉 용액을 약 2시간 동안 교반한 후, 0.1당량/AGU의 Zn(OAc)₂를 첨가하였다. 접촉 용액은 약 30분 동안 교반하고, 그 후 상기 용액을 실온으로 냉각시키고 밤새 정치시켰다(약 14 시간).

[0337]

접촉 용액을 N₂ 하에 놓고, 5당량/AGU의 목적하는 카복실산 무수물을 적가하였다. 첨가를 종료한 후, 상기 플라스크를 예열된 40°C 오일 욕에 두었다. 접촉 혼합물을 5시간 동안 교반한 후, 용액을 냉각시키고, MeOH에 부었다. 생성된 고체를 여과하여 분리하고, MeOH로 광범위하게 세척하고, 진공하에서 건조시켰다(50°C, 5mmHg). 생성물은 ¹H NMR로 특성화하고, 결과를 하기 표 8에 요약하였다.

표 8

상이한 알킬 이미다졸륨 카복실레이트에서 제조된 셀룰로스 에스터

목록	이온성 액체	무수물	DS _총	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Bu}
1	[BMIm]OAc	Bu ₂ O	2.40	2.43	-	0.45
2	[BMIm]OBu	Ac ₂ O	2.43	2.30	-	0.70
3	[BMIm]OPr	Bu ₂ O	2.52	-	1.95	1.05

[0338]

[0339] 상기 표 8에서, 개별적인 치환기의 DS는 비교를 위해서 3.0으로 표준화시켰다. 이러한 실시예에서 기술한 바와 같이, 셀룰로스를 알킬 이미다졸륨 카복실레이트에 용해시키고 이온성 액체의 음이온과는 상이한 카복실산 무수물과 접촉시키는 경우, 생성물이 셀룰로스 혼합된 에스터였다. 즉, 셀룰로스 치환기는 첨가된 무수물 및 알킬 이미다졸륨 카복실레이트로부터 유래한 것이다. 사실상 알킬 이미다졸륨 카복실레이트는 아실 공여체로서 작용한다.

[0340]

실시예 27 - 카복실산의 제거

[0341]

동일반응계 적외선 프로브가 장착된 4개 용기 멀티맥스 고압 반응기의 각각의 용기에, 미리 건조된 [BMIm] OAc, 이온성 액체에 기초한 1 몰당량의 아세트산, 아세트산에 기초한 상이한 몰량의 MeOH, 및 임의적으로 촉매(2몰%)를 첨가하였다. 각각의 용기의 압력은 3분 동안 5바까지 증가시키고, 그다음 25분 동안 접촉 온도를 140°C까지 증가시켰다. 그다음, 접촉 혼합물을 10 내지 15시간 동안 140°C로 유지하고, 각각의 용기의 반응을 적외선 분광기로 모니터링하였다. 용기들을 30분 동안 25°C까지 냉각시켰다. 그다음, 각각의 용기의 내용물을 진공하에서 농축시켜, 모든 휘발성 성분을 제거한 후, 양성자 NMR에 의해 각각의 샘플을 분석하였다. 도 16은 아세트산의 중량% 대 적외선 분광기로 측정된 시간의 도면이며, 아세트산의 최종 농도는 ¹H NMR로 확인하였다. 도 16은 모든 경우에 반응이 9 내지 10 시간 이내에 종료되었음을 나타낸다. 반응 속도 및 정도에 영향을 미치는 가장 중요한 인자는 MeOH의 몰 당량이었다. [BMIm]OAc에 잔류하는 아세트산(중량%)는 7.4중량% 내지 2.2중량%였다.

[0342]

전형적인 중류 기법에 의해, 카복실화 이온성 액체에 기초하여 1몰당량 미만으로 과량의 카복실산 농도를 낮추는 것은 매우 어렵다. [BMIm]OAc 중 아세트산의 경우, 이는 약 23중량%의 아세트산에 해당한다. 이러한 실시예는, 아세트산을 보다 용이하게 제거되는 메틸 아세테이트로 전환시킴으로써, 잔류하는 아세트산의 양을 23중량% 미만으로 낮출 수 있음을 나타낸다. 제거된 아세트산의 양은 초기에 존재하는 아세트산의 양, MeOH의 농도, 접촉 시간, 및 접촉 온도에 좌우될 것이다. 본 실시예에서 나타낸 바와 같이, 잔류하는 모든 카복실산을 제거할 필요는 없으면 대다수의 경우 잔류하는 카복실산을 제거하는 것이 바람직하다.

[0343]

실시예 28 - 이온성 액체중 셀룰로스의 용해도

[0344]

2온스의 단지내 상이한 양의 아세트산을 함유하는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트의 샘플을 80±5°C 및 약 3mmHg에서 밤새(약 14시간) 동안 건조시켰다. 실시예 28-1 내지 28-5는 실시예 27의 방법으로 제조하였다. 실시예 28-6 내지 실시예 28-8는 순수한 [BMIm]OAc에 공지된 양의 아세트산을 첨가함으로써 제조되었다(표 참조). 셀룰로스(5중량%, DP 335)를 각각의 [BMIm]OAc 샘플에 첨가하고, 각각의 샘플을 잠시동안 균질화하였다. 각각의 샘플을 마이크로웨이브 반응 용기에 옮기고, 그다음 공기가 통하지 않는 뚜껑으로 용기를 막은 후, 48셀 마이크로웨이브 회전자에 놓았다. 회전자를 안톤 파르 신토스(Anto Paar Synthos) 3000 마이크로웨이브에 놓고, 3분 램프를 사용하여 셀룰로스-[BMIm]OAc 혼합물을 100°C까지 가열하고, 10분 동안 유지한 후, 3분 램프를 사용하여 120°C까지 가열하고 5분 동안 유지하였다. 각각의 용기를 검사한 결과, 각각의 실시예의 셀룰로스가 [BMIm]OAc에 용해되었음을 나타냈다.

표 9

[BMIm] OAc에서의 셀룰로스의 용해도

실시예	중량% HOAc	IL (g)	가용성
28-1	2.2	6.16	y
28-2	2.8	8.78	y
28-3	5.8	8.48	y
28-4	6.6	8.48	y
28-5	7.4	8.15	y
28-6	10.0	10.23	y
28-7	12.5	10.26	y
28-8	14.5	10.18	y

[0345]

[0346] 이 실시예는 이온성 액체내 과량의 잔류 카복실산은 실시예 27의 방법에 따라 줄일 수 있고, 그다음 재순환 이온성 액체는 셀룰로스를 용해시키기 위해서 사용되어 셀룰로스 에스터를 제조하는데 상기 용액을 사용할 수 있다는 점을 나타낸다. 이러한 실시예는 또한 셀룰로스는 약 15중량% 이하의 카복실산을 함유하는 이온성 액체에 용해될 수 있음을 나타낸다.

[0347]

실시예 29 - 이온성 액체의 재순환

[0348]

500mL의 편평한 바닥의 탕관(kettle)에 299.7g의 [BMIm]OAc를 첨가하였다. 4구형 뚜껑을 탕관에 배치하고, 탕관에 N₂/진공 주입구, 끝에 리액트(React) IR 4000 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브, 열전자쌍, 및 기계적 교반을 장착하였다. 탕관의 내용물을 진공(약 4.5mmHg)에 놓고, 오일 욕을 사용하여 80°C까지 가열하였다. [BMIm]OAc로부터 물을 제거한 후, 적외선 분광기로 측정하였다(도 17 참조). 약 16시간 후, 오일 욕을 제거하고, 탕관 내용물을 실온으로 냉각시켰다.

[0349]

이온성 액체에 3.77g의 Zn(OAc)₂를 첨가하였다. 혼합물을 약 75분 동안 교반하여 Zn(OAc)₂를 용해시키고, 그다음 33.3g(10중량%)의 미리-건조시킨 셀룰로스(DP 약 335)를 26분 동안 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 약 4시간 동안 교반하였고, 이때 반투명 용액에서 어떠한 입자나 섬유도 관찰되지 않았고, 적외선 분광기에 의한 측정 결과, 모든 셀룰로스가 용해됨을 나타냈다(도 18 참조). 용액을 80°C로 가열하였다. 온도가 60°C에 도달하자, 반투명 용액이 완전히 투명해졌다. 80°C에 도달한 후, 용액을 실온으로 냉각시켰다.

[0350]

셀룰로스 [BMIm]OAc 용액에 104.9g의 Ac₂O(5당량)을 70분 동안 적가하였다. Ac₂O 첨가 동안, 상기 접촉 온도를 21.4°C의 초기 값으로부터 44.7°C의 최대 값으로 올렸다. 적외선 분광기에 의한 측정 결과, Ac₂O는 이것이 첨가되는 것과 거의 같은 빠르기로 소비되었음을 나타냈다(도 19 참조). 모든 Ac₂O를 첨가하자, 접촉 온도는 곧바로 떨어지기 시작했고, 접촉 혼합물은 유체인 액체로부터 얇은 조각 모양(flaky)의 젤이 되었다. 추가로 3.5시간 동안 교반을 계속하였지만 적외선 분광기에 의해 어떠한 변화도 관찰되지 않았다.

[0351]

그다음, 교반하면서, 젤을 800mL의 MeOH에 첨가하자, 백색 분말이 침전되었다. 여과하여 분리한 후, 그다음 고체를 1회당 약 800mL의 MeOH로 3회 세척한 후, 35중량%의 H₂O₂를 11중량%로 함유하는 MeOH, 약 900mL로 1회 세척하였다. 그다음, 고체를 40°C 및 3mmHg로 건조시켜, 60.4g의 백색 고체를 수득하였다. NMR 및 GPC에 의해 분석한 결과, 상기 고체는 분자량이 58,725인 셀룰로스 트라이아세테이트(DS=3.0)임이 밝혀졌다. 셀룰로스 트라이아세테이트(13.6중량%)를 90/10의 CH₂Cl₂/MeOH에 완전히 용해시키고, 이로부터 투명한 필름이 주조될 수 있다. 이러한 필름은 액정 디스플레이의 제조 및 사진용 필름 기재에 유용하다.

[0352]

진공도가 약 3mmHg까지 떨어질 때까지 50°C 및 진공에서 셀룰로스 트라이아세테이트 분리로부터의 침전액 및 세척액을 농축하여 376.6g의 액체를 수득하였다. 양성자 NMR은 상기 액체가 약 17중량%의 과량의 아세트산을 함유하는 [BMIm]OAc임을 나타냈다. 1.8L의 오토클레이브에 376.8g의 회수된 [BMIm]OAc를 483.8g의 MeOH와 함께

첨가하였다. 오토클레이브내 압력을 N₂로 100psi까지 조절한 후, 용기 내용물을 140°C까지 가열하고 9시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 휘발성 성분을 진공하에서 제거하여 299.8g의 액체를 수득하였다. 양성자 NMR는 상기 액체가 2.6중량%의 과량의 아세트산을 함유하는 [BMIm]OAc임을 나타냈다. 초기 [BMIm]OAc의 중량을 물 함량에 대한 것으로 수정하면, 재순환 [BMIm]OAc의 양은 100%의 회수에 상응한다.

[0353] 이러한 실시예는 셀룰로스 트라이아세테이트가 이온성 액체에 용해된 셀룰로스로부터 빠르게 제조될 수 있음을 나타낸다. 이러한 실시예는 또한 과량의 카복실산이 이온성 액체로부터 제거될 수 있고, 재순환 이온성 액체가 높은 수율로 회수될 수 있음을 나타낸다. 그다음, 재순환 이온성 액체를 사용하여 셀룰로스를 용해하여 셀룰로스 에스터를 제조하는데 상기 용액을 다시 사용할 수 있다.

실시예 30 - 카복실화 이온성 액체를 형성하기 위한 음이온 교환

[0355] 작은 자석 교반봉을 포함하는 바이알에 4.2g의 [BMIm] 폼에이트를 첨가하였다. 끝에 iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브를 바이알에 삽입하여 적외선 분광기로 동일반응계에서 반응을 모니터링할 수 있었다. [BMIm] 폼에이트에 0.5당량의 Ac₂O를 한번에 첨가하였다. 도 20 및 도 21에서 도시한 바와 같이, 50%의 [BMIm]폼에이트가 동시에 [BMIm]OAc로 전환되었다. 시스템이 안정화되도록 부가적인 스펙트럼을 수집한 후, 다시 0.5당량의 Ac₂O를 한번에 첨가하였다. 적외선 분광기로 측정시 나머지 [BMIm]폼에이트가 곧바로 [BMIm]OAc로 전환되었음을 나타냈다.

[0356] 이러한 실시예는 Ac₂O를 첨가함에 따라 [BMIm]폼에이트가 빠르게 [BMIm]OAc로 전환됨을 나타낸다. 반응 속도는 어떠한 기체도 발생하지 않을 때까지 [BMIm] 폼에이트를 Ac₂O로 적정할 수 있을 정도로 빨랐다.

실시예 31 - 음이온 교환에서의 MeOH의 효과

[0358] 작은 자석 교반봉을 포함하는 바이알에 3.15g의 [BMIm]폼에이트를 첨가하였다. 끝에 iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브를 바이알에 삽입하여 적외선 분광기로 동일반응계에서 반응을 모니터링할 수 있었다. [BMIm]폼에이트에 2당량의 MeOH를 한번에 첨가하였다. 상기 시스템을 열적으로 안정화시킨 후, 1당량의 Ac₂O를 [BMIm]폼에이트에 한번에 첨가하였다. 도 22 및 도 23에서 나타낸 바와 같이, 적외선 분광기로 측정시 [BMIm]폼에이트가 곧바로 [BMIm]OAc로 전환되었음을 나타냈다.

[0359] 이 실시예는 [BMIm]폼에이트를 Ac₂O와 반응시켜 [BMIm]OAc를 형성하는 반응이, Ac₂O를 MeOH와 반응시켜 MeOAc를 형성하는 반응보다 빠름을 나타낸다. 따라서, [BMIm]폼에이트로부터 [BMIm]OAc로 전환시키기 전에 [BMIm]폼에이트로부터 MeOH를 제거할 필요는 없다.

실시예 32 - 물 개질 및 MSA의 효과

[0361] 5개의 포트를 제공하는 2개의 2개구 어댑터가 장착된 3구의 250mL 환저 플라스크에, 기계적 교반기, 끝에 iC10 다이아몬드 텁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 62.37g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트를 첨가하였다.

[0362] 5.06g(7.5중량%)의 셀룰로스(DP 약 335)에 20.68g의 물을 첨가하였다. 수동으로 혼합한 후, 셀룰로스를 수중에서 65분 동안 60°C에서 정치시킨 후, 여과하여 10.78g의 습윤 셀룰로스 덩어리를 수득하였다. 그다음, 물 습윤 셀룰로스를 소량씩 [BMIm]OAc에 첨가하였다(5분 첨가). 5분 이내에, 셀룰로스는 이온성 용액에 잘 분산되었다(일부 작은 덩어리가 보였다). 상기 혼합물을 7분 동안 교반한 후, 예열된 80°C의 오일 욕을 플라스크로 올렸다. 그다음, 혼합물을 28분 동안 교반하고(가시적으로, 거의 모든 셀룰로스가 용해되었다), 배출 밸브에 의해 플라스크 내용물을 진공하에 천천히 놓았다(도 24 참조). 1.5시간 후, 진공도는 1.9mmHg였다. 그다음, 투명한 혼합물을 밤새 80°C 및 진공하에서 교반하였다.

[0363] 셀룰로스를 첨가한 시점으로부터 12.11g(3.8당량)의 Ac₂O 및 600mg의 MSA의 혼합물을 적가(28분 첨가)하기 전에, 15시간 45분 동안 투명한 용액을 실온으로 냉각시켰다. Ac₂O를 첨가한 후 도달하는 최대 온도는 46°C였

다. Ac_2O 의 첨가를 종료한 후 8분 경과시, 예열된 50°C의 오일 욕을 플라스크로 올렸다. 상기 혼합물을 16분 동안 교반하고, 1.46g의 물을 상기 용액에 천천히 첨가하였다(2분 첨가). 그다음, 상기 용액을 17분 동안 교반하고, 추가로 0.47g의 물을 첨가하였다. 그다음, 상기 용액을 5시간 9분 동안 교반한 후, 상기 용액을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물의 6 내지 10g의 분취량을 회수하여 100mL의 MeOH에서 침전시킴으로써 접촉 기간 전반에 걸쳐 반응을 샘플링하였다(도 25 참조). 각각의 분취량으로부터의 고체는 100mL의 MeOH로 1회 세척하고, 그다음 35중량%의 H_2O_2 를 8중량%로 함유하는 MeOH 100mL로 2번 세척하였다. 그다음, 상기 샘플은 60°C 및 5mmHg에서 밤새 건조시켰다.

[0364] 이러한 실시예는 본원에서 사용되는 방법의 다수의 장점을 설명한다. 도 24로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 상당량의 물이 이온성 액체에 여전히 잔류하는 경우에도, 물 습윤 셀룰로스는 카복실화 이온성 액체에 용이하게 용해될 수 있다. 도 25에서 도시하는 바와 같이, 카복실화 이온성 액체에서의 셀룰로스의 아실화의 반응 속도는 매우 빠르며, 상당한 농도의 Ac_2O 가 전혀 관찰되지 않았는데, 이는 Ac_2O 가 첨가시 빠르게 소비됨을 나타낸다. 이러한 빠른 반응 속도는 다른 이온성 액체에서 관찰되는 것에 비해 다소 상이한 단량체 분포를 유도할 수 있다. 예를 들어, 도 26에서 $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ 에 용해된 셀룰로스(상부 스펙트럼) 및 $[\text{BMIm}] \text{Cl}$ 에 용해된 셀룰로스(하부 스펙트럼)에서 제조된 셀룰로스 아세테이트(DS=2.56)의 무수 글루코스 고리에 부착된 양성자의 양성자 공명을 비교하였다. 약 5.04, 5.62, 4.59, 4.29, 4.04, 3.73 및 3.69에 중심이 있는 상부 스펙트럼내 주요 공명은 삼치환된 단량체에 해당한다. 하부 스펙트럼에서, 단량체 공명의 다른 유형에 비해 이러한 공명은 많이 낮았다. 이러한 발견은, 빠른 반응 속도가 상이한 수준의 블록 분절을 갖는 바-랜덤 셀룰로스 에스터 공중합체를 제조하는 수단을 제공한다는 점에서, 중요하다. 블록 분절의 정도 및 크기는 혼합, 셀룰로스의 수 처리 이전 또는 셀룰로스의 수 처리 부재, 촉매의 농도 및 유형, 접촉 온도 등과 같은 인자에 좌우될 것이다. 도 24에서 나타낸 바와 같이, 물을 첨가하기 전에 3개의 샘플을 취했다. 이러한 3개의 샘플에서 DS는 2.48 내지 2.56의 범위였고, 아세톤내 10중량%에서, 이들은 가용성이어서 약간 흐린 용액을 제공하였다(용해도 등급 2). 대조적으로, 물을 첨가한 후에 취한 2개의 샘플(DS 약 2.52)은 아세톤에서 불용성이었다(용해도 등급 6). 도 27에서 물의 첨가 이전 및 이후에 $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ 에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트에 대한 고리 양성자 공명을 비교한다. 상부 스펙트럼은 물을 첨가한 이후의 셀룰로스 아세테이트에 해당하고(DS = 2.53), 하부 스펙트럼은 물을 첨가하기 이전에 셀룰로스 아세테이트에 해당한다(DS = 2.56). 이러한 2개의 스펙트럼 간의 차이는 공중합체내 상이한 단량체 조성과 일관성이 있다.

[0365] 실시예 33 - 셀룰로스 트라이아세테이트의 제조

[0366] 기계적 교반기 및 N_2 /진공 주입구가 장착된 3구 100mL 환저 플라스크에 34.63g의 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트를 첨가하였다. 빠르게 교반하면서, 6.11g(15중량%)의 건조 셀룰로스 분말(DP 약 335)을 첨가하였다. 플라스크를 90°C의 오일 욕 내에 놓고, 상기 혼합물을 10분 동안 교반한 후, 진공을 적용하였다(2mmHg). 50분 후, 오일 욕 온도를 100°C로 승온시켰다. 2시간 25분 이후에, 오일 욕을 제거하고, 상기 용액을 진공하에서 밤새 정치시켰다.

[0367] 셀룰로스 용액에 731mg의 MSA 및 19.24g(5당량)의 Ac_2O 의 혼합물을 적가하였다. 초기에, 교반기 주변으로 상기 용액이 몰려나지 않도록 용액을 천천히 교반하였다. Ac_2O 를 첨가하자, 상기 용액 점도가 떨어지고, 약 5mL를 첨가한 후, 용액은 용이하게 교반되고, 교반 속도가 증가하였다. 첨가하는 동안, Ac_2O 의 마지막 몇 방울을 첨가할 때까지(40분 첨가), 용액의 점도가 더 이상 증가하지 않았고, 어떠한 국부화된 젤도 관찰되지 않았다. 이러한 시점에서 전체 접촉 혼합물이 갑자기 결화되었다. 접촉 온도는, 첨가 종결시, 24.1°C로부터 47.5°C까지 승온되었다. 첨가하는 동안, 용액 색상의 작은 변화도 없었다. 반응을 결화시킨 후, 11.54g의 반응 혼합물을 약수저로 회수하고, MeOH에서 침전시킴으로써 고체를 수득하였다(샘플 1). 그다음, 나머지 반응 혼합물을 함유하는 플라스크를 예열된 50°C의 오일 욕에 놓아두었다. 50°C에서 20분 후에서, 젤 연화의 어떠한 증거도 없었다. 따라서, 젤을 실온까지 냉각시키고 50mL의 MeOH를 상기 플라스크에 첨가하였다. 그다음, 플라스크 내용물을 400mL의 MeOH에 쏟아내고, 이로써 백색 침전물이 수득되었다(샘플 2). 약 1시간 동안 초기 슬러리를 교반함으로써 양쪽 분획을 가공하고, 그다음 여과함으로써 고체를 분리하였다. 300mL의 MeOH에 상기 고체를 취하고 약 1시간 동안 상기 슬러리를 교반하여 세척한 후, 고체를 여과하여 분리하였다. 고체를 300mL의 12/1 MeOH/35% H_2O_2 에 2회 취하고 슬러리를 약 1시간 동안 교반한 후, 고체를 여과하여 분리하였다. 그다음, 고체를

50°C 및 약 20mmHg에서 밤새 건조시켰다.

[0368] 샘플 1 및 샘플 2의 수득물을 합하여, 10.2g의 백색 고체를 수득하였다. ^1H NMR의 분석 결과, 샘플 1 및 샘플 2는 동일하며, 이들은 3.0의 DS를 갖는 셀룰로스 트라이아세테이트임이 밝혀졌다. GPC에 의하면, 샘플 둘다는 약 54,000의 M_w를 갖는다.

[0369] 이러한 실시예는, 셀룰로스 트라이아세테이트가 [EMIm]OAc에 용해된 셀룰로스로부터 빠르게 제조될 수 있음을 나타낸다. 셀룰로스 트라이아세테이트는 액정 디스플레이 및 사진용 필름 기재에 유용한 필름을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0370] 실시예 34 - 불혼화성 조용매(IL 점도에 대한 효과)

[0371] 기계적 교반기 및 N₂/진공 주입구가 장착된 3구 50mL의 환저 플라스크에 20.03g의 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트를 첨가하였다. 빠르게 교반하면서, 1.05g의 건조 셀룰로스 분말(DP 약 335)를 첨가하였다. 플라스크를 진공(2mmHg)에 놓고, 90°C로 예열된 오일 욕에 놓았다. 1시간 45분 후, 오일 욕 온도를 100°C까지 증가시키고, 추가로 55분(총 접촉 시간은 2시간 40분임) 동안 교반한 후, 상기 용액을 진공하에서 주변 온도까지 냉각시켰다.

[0372] 셀룰로스 용액에 20mL의 메틸 아세테이트를 첨가하여 2상 반응 혼합물을 수득하였다. 빠르게 교반하면서, 131mg의 MSA 및 4.63g의 Ac₂O의 혼합물을 적가하였다(10분). 접촉 온도를 23.3°C에서 35.4°C까지 승온시키고, 첨가 종료 시점에서, 접촉 혼합물은 단일상이었고, 단일상의 점도는 원래의 셀룰로스 [EMIm]OAc 용액의 점도보다 훨씬 작았다. 첨가 개시 후, 25분에서, 플라스크를 예열된 50°C의 오일 욕에 놓았다. 접촉 혼합물은 50°C에서 2시간 동안 교반하고, 상기 접촉 혼합물을 주변 온도에서 50분 동안 냉각시켰다. 생성물을 350mL의 MeOH에서 침전시키고, 상기 슬러리를 약 1시간 동안 교반한 후, 고체를 여과하여 분리하였다. 300mL의 MeOH에 상기 고체를 취하고 약 1시간 동안 상기 슬러리를 교반함으로써 세척한 후, 상기 고체를 여과하여 분리하였다. 상기 고체를 300mL의 12/1 MeOH/35% H₂O₂에 2회 취하고 슬러리를 약 1시간 동안 교반한 후, 고체를 여과하여 분리하였다. 그다음, 고체를 50°C 및 약 20mmHg에서 밤새 건조시켜, 1.68g의 백색 고체가 수득되었다. ^1H NMR의 분석 결과, 고체가 2.67의 DS를 갖는 셀룰로스 아세테이트임이 밝혀졌다. GPC에 의하면, 셀룰로스 아세테이트는 51,428의 M_w 및 4.08의 M_w/M_n를 가졌다.

[0373] 이 실시예는 이온성 액체내의 셀룰로스 용액이, 셀룰로스의 침전을 야기시키지 않은 채, 불혼화성 또는 약하게 가용성인 조용매와 접촉될 수 있음을 나타낸다. 아실화제와의 접촉 직후, 상기 셀룰로스는 에스터화되어, 이전에 불혼화성인 조용매에 대한 새로운 셀룰로스 에스터-이온성 액체 용액의 용해도를 변화시켜, 접촉 혼합물이 단일상이 되었다. 생성된 단일상은 초기 셀룰로스-이온성 액체 용액에 비해 훨씬 낮은 용액 점도를 갖는다. 이러한 발견은, 고도로 점성인 셀룰로스 용액을 사용하여 셀룰로스 에스터를 만들면서, 여전히 상기 용액을 혼합하고 가공하는 능력을 유지할 수 있다는 점에서 중요하다. 상기 발견은 또한 낮은 접촉 온도에서 고도로 점성인 셀룰로스-이온성 액체 용액을 가공할 수 있는 수단을 제공한다. 셀룰로스 에스터 제품은 종래의 방법에 의해 신규한 단일상으로부터 분리될 수 있다. 셀룰로스 에스터 제품은 목적하는 정도의 치환도, 분자량, 아세톤과 같은 용매에 대한 용해도를 가지며, 다이에틸 프탈레이트 등과 같은 가소화제에 의해 가소화되는 경우 용이하게 용융 가공될 수 있다.

[0374] 실시예 35 - 불혼화성 조용매(이상(biphasic)으로부터 단일상으로)

[0375] [BMIm]Cl내 28.84g의 5중량% 셀룰로스 용액을 함유하는 3구 100mL 환저 플라스크에 기계적 교반기 및 N₂/진공 주입기를 장착하였다. 플라스크를 예열된 80°C 오일 욕에 놓고, 플라스크 내용물을 진공하(약 7mmHg)에 2시간 동안 두었다. 상기 용액에 미리 4A 분자체상에서 건조시킨 메틸 에틸 케톤 25mL를 첨가하여, 잘 구분된 2개의 상을 수득하였다. 격렬하게 교반하면서, 상기 이상 혼합물에 4.54g의 Ac₂O를 첨가하였다. 약 75분 후에, 접촉 혼합물은 균질하게 보였다. 2.5시간 후에, 상기 접촉 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 소량의 물 및 메틸 에틸 케톤을 균질한 혼합물에 첨가하는 경우에도 상 분리가 발생하지 않았다. 이 접촉 혼합물을 200mL의 MeOH에 첨가하고 여과하여 고체를 분리함으로써 생성물을 분리하였다. 이 고체를 MeOH로 2회 세척하고, 물로 3회 세척한

후, 50°C 및 약 5mmHg에서 건조시켰다. ^1H NMR 및 GPC의 분석 결과 생성물이 2.11의 DS 및 50,157의 M_w를 갖는 셀룰로스 아세테이트임이 밝혀졌다.

[0376] 이 실시예는 [BMIm]Cl과 같은 이온성 액체내의 셀룰로스 용액이, 셀룰로스의 침전을 야기시키지 않은 채, 불혼화성 또는 약하게 가용성인 조용매, 예를 들어 메틸 에틸 케톤과 접촉될 수 있음을 나타낸다. 아실화제와의 접촉 직후, 상기 셀룰로스는 에스터화되어, 이전에 불혼화성인 조용매에 대해 새로운 셀룰로스 에스터-이온성 액체 용액의 용해도를 변화시켜, 접촉 혼합물이 단일상이 되었으며, 이로부터 셀룰로스 에스터는 알콜로 침전시킴으로써 분리될 수 있었다.

[0377] 실시예 36 - 이온성 액체에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 에스터에 대한 색상 측정

[0378] 이온성 액체에 용해된 셀룰로스의 에스터화 중의 색 별현은 다수의 인자에 의존한다. 이들 인자로는 특히 셀룰로스를 용해시키는 데 사용되는 이온성 액체의 유형, 이온성 액체에 함유된 불순물, 셀룰로스의 유형, 2-성분의 존재 또는 부재(실시예 3 참조), 셀룰로스 용해 접촉 시간 및 온도, 에스터화 접촉 시간 및 온도를 포함한다. 색 형성에 포함되는 이들 인자 및 메커니즘을 이해하는 것은 색 형성을 방지하는 데 가장 좋은 수단이다. 가장 좋은 실시를 따르는 경우에도, 착색된 생성물이 여전히 종종 수득된다. 그러므로, 색을 제거하거나 최소화하기 위한 수단이 매우 중요하다. 이와 관련해서, 본 발명자들은 셀룰로스 에스터를 이온성 액체에 용해시키는 중에 또는 이온성 액체로부터 셀룰로스 에스터를 분리해낸 후에 표백제와 접촉시킴으로써 색을 최소화할 수 있음을 발견하였다.

[0379] 이온성 액체에 용해시키는 중에 셀룰로스 에스터를 표백시키는 일반적 방법의 예: [BMIm]Cl에 용해시킨 셀룰로스의 7.5 중량% 용액에 2.9 당량의 Ac₂O와 0.1 당량의 MSA의 혼합물을 첨가하였다. 65분 후, 인 시튜(in situ) IR은 반응이 완료되었음을 나타내었다. 이 용액에 표백제(이 경우, MeOH에 용해된 KMnO₄의 2.25 중량% 용액의 0.75 중량%)를 첨가하였다. 셀룰로스 에스터가 물 중의 침전에 의해 단리되기 전에 상기 혼합물을 2시간 동안 교반하고 물로 세척하고 건조하였다. 표백제의 농도 및 표백 접촉 시간은 특정 공정에 의존한다.

[0380] 셀룰로스 에스터를 이온성 액체로부터 분리한 후 표백하는 일반적 방법의 예: 반응을 완료한 후, 셀룰로스 에스터를 물 또는 알콜과 같은 비용매 중에 침전시키는 것에 의해 이온성 액체로부터 단리한다. 상기 액체를 셀룰로스 에스터로부터 분리하고, 임의로 고체 생성물을 표백제(예컨대, 35 중량% 수성 H₂O₂)와 접촉시키기 전에 상기 셀룰로스 에스터를 추가로 세척할 수 있다. 이러한 공정의 구체적인 예는 실시예 33 및 34에서 확인할 수 있다. 표백제의 농도, 표백 주기의 개수 및 표백 접촉 시간은 특정 공정에 의존한다.

[0381] 표백 전후 셀룰로스 에스터 용액에 대한 L*, a*, b* 및 E* 값들이 하기 표 10에 제공된다. 목록 1 내지 3을 목록 4 내지 6(표백하지 않음)과 비교해 보면, 이온성 액체의 음이온이 할라이드인 경우보다 카복실레이트인 경우에 셀룰로스 에스터화 동안 더 많은 색이 생성됨이 분명하다. 음이온이 할라이드인 경우, 표백화의 부재 하에, L* 및 E*는 각각 93.6 내지 97.7 및 19.1 내지 11.5 범위였다. 이온성 액체로부터 셀룰로스 에스터를 분리한 후 H₂O₂로 표백하였더니 a*는 증가하고 b*는 감소하였으며, 이는 더 낮은 E* 값으로 반영되는 색의 개선을 낳았다(목록 7 및 8). 이온성 액체에 용해되는 중에 셀룰로스 에스터의 표백은 색의 개선을 초래하였다(목록 9). 이 경우, L* 및 a*는 증가한 반면 b*는 감소하였고, 결국 4.85의 E* 값을 형성하였다. 음이온이 카복실레이트인 경우, 표백화의 부재 하에, L* 및 E*는 각각 46.6 내지 74.5 및 108.6 내지 89.9 범위였다(목록 4 내지 6). 이온성 액체로부터 셀룰로스 에스터를 분리한 후에 H₂O₂로 표백하였더니 색의 현저한 개선을 초래하였다. L*는 증가한 반면 a* 및 b*는 감소하였고, 결국 0.9 내지 11.2의 E* 값을 형성하였다(목록 10 내지 16).

표 10

표백 전후 셀룰로스 에스터의 L*, a*, b* 및 E*의 값

목록	L*	a*	b*	E*	IL-BC	CE	표백
1	97.65	-2.24	11.07	11.54	[BMIm]Cl-MSA	CA	없음
2	94.28	-1.85	17.83	18.83	[BMIm]Cl-MSA	CA	없음
3	93.56	-1.74	17.84	19.06	[BMIm]Cl-MSA	CA	없음
4	46.56	41.45	77.89	103.19	[BMIm]OAc-MSA	CA	없음
5	50.35	35.44	89.8	108.59	[BMIm]OAc	CA	없음
6	74.52	12.66	85.28	89.91	[BMIm]OAc	CAP	없음
7	96.89	-1.44	10.10	10.68	[BMIm]Cl-MSA	CA	H ₂ O ₂
8	98.24	-1.09	4.37	4.85	[BMIm]Cl-MSA	CA	H ₂ O ₂
9	98.37	-1.04	5.69	6.02	[BMIm]Cl-MSA	CA	KMnO ₄
10	98.43	-3.00	10.72	11.24	[EMIm]OAc	CA	H ₂ O ₂
11	98.10	-3.06	10.34	10.95	[BMIm]OAc	CA	H ₂ O ₂
12	98.44	-1.51	5.87	6.27	[BMIm]OBu	CAB	H ₂ O ₂
13	97.91	-2.43	10.68	11.15	[EMIm]OAc-MSA	CA	H ₂ O ₂
14	99.44	0.00	0.58	0.87	[BMIm]OAc-Zn(OAc) ₂	CA	H ₂ O ₂
15	99.02	0.05	1.63	1.94	[BMIm]OAc-Zn(OAc) ₂	CA	H ₂ O ₂
16	99.32	-0.48	1.98	2.16	[BMIm]OPr-MSA	CP	H ₂ O ₂

[0382]

[0383] 이 실시예는 셀룰로스 에스터를, 이온성 액체에 용해되는 중에 또는 이온성 액체로부터 셀룰로스 에스터를 분리한 후에, 표백제와 접촉시키는 것이 색의 매우 현저한 개선을 초래할 수 있음을 나타낸다.

[0384]

실시예 37 - 혼화성 공용매를 함유하는 이온성 액체에 용해된 셀룰로스의 용액의 점도

[0385]

상이한 수준의 아세트산을 함유하는 [BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스의 용액을 하기 일반적인 절차에 의해 제조하였다: 기계적 교반기 및 N₂/진공 주입구가 장착된 3구 50mL 환저 플라스크에 [BMIm]Cl을 첨가하였다. 플라스크 내용물을 80°C로 가열하고 진공(0.8 mmHg) 하에 두었다. 1.7시간 후, 용액이 실온으로 냉각되기 전에 5중량%의 아세트산을 [BMIm]Cl에 첨가하였다. 혼합물을 80°C로 가열하기 전에 셀룰로스(5중량%)를 상기 용액에 첨가하였다. 균질한 용액이 얻어질 때까지 혼합물을 교반하였다(약 80분). 이어서, 용액을 실온으로 냉각시켰다.

[0386]

도 28은 아세트산을 함유하지 않는 셀룰로스 용액, 5중량%의 아세트산 및 10중량%의 아세트산을 함유하는 셀룰로스 용액의 25, 50, 75 및 100°C에서의 점도를 비교한 것이다. 모든 온도에서, 셀룰로스-[BMIm]Cl-5중량% 아세트산 용액의 점도는 셀룰로스-[BMIm]Cl의 점도보다 현저히 낮았다. 예를 들면, 25°C 및 0.2 rad/sec에서, 셀룰로스-[BMIm]Cl-5중량% 아세트산 용액의 점도는 셀룰로스-[BMIm]Cl 용액의 44,660 푸아즈(poise)에 대해 466 푸아즈였다. 셀룰로스-[BMIm]Cl-10중량% 아세트산 용액과 셀룰로스-[BMIm]Cl-5중량% 아세트산 및 셀룰로스-[BMIm]Cl 용액의 25°C에서의 점도를 비교하면, 분명히, 셀룰로스-[BMIm]Cl-10중량% 아세트산 용액의 점도는 셀룰로스-[BMIm]Cl 용액의 점도보다 작지만, 셀룰로스-[BMIm]Cl-5중량% 아세트산 용액의 점도보다 더 작다. 25°C 및 0.2 rad/sec에서, 셀룰로스-[BMIm]Cl-10중량% 아세트산, 셀룰로스-[BMIm]Cl-5중량% 아세트산 및 셀룰로스-[BMIm]Cl 용액의 점도는 각각 22,470, 466 및 44,660 푸아즈였다. 온도 상승에 따라, 셀룰로스-[BMIm]Cl-10중량% 아세트산과 셀룰로스-[BMIm]Cl 용액 간의 점도 차는 줄어들고, 측정된 점도는 전단 속도에 의존한다.

[0387]

이 실시예는 셀룰로스-이온성 액체 용액의 점도가 상기 용액에 카복실산과 같은 혼화성 공용매를 첨가함으로써 상당히 변화될 수 있음을 나타낸다. 이 점도는 혼화성 공용매의 증가에 따라 감소하고 첨가 공용매의 첨가로서 다시 증가하기 전에 최소값에 도달한다.

[0388]

실시예 38 - 비혼화성 공용매를 함유하는 이온성 액체에 용해된 셀룰로스의 용액 점도

[0389]

초기 셀룰로스-이온성 액체 용액에 의해 두 층을 형성하는 비혼화성 공용매의 용액 점도에 대한 영향을 결정하

기 위해서는, 점도 측정 이전에 셀룰로스를 셀룰로스 에스터로 전환시킬 필요가 있다.

[0390] 기계적 교반기 및 N₂/진공 주입구를 구비한 3구 100ml 환저 플라스크에, 33.18g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하였다. 빠르게 교반하면서 1.75g의 건조 셀룰로스(5중량%)를 첨가하였다. 상기 플라스크를 진공(2mmHg) 하에 두고 80°C로 예열된 오일 욕에 두었다. 30분 후, 이 오일 욕에서 모든 셀룰로스를 용해시켰다. 상기 오일 욕 및 교반의 전원을 끄고 상기 용액을 밤새 진공하에 방치시켰다.

[0391] 상기 셀룰로스 용액에 30 mL의 메틸 에틸 케톤을 첨가하였더니 2-상 반응 혼합물이 형성되었다. 빠르게 교반하면서 104mg의 MSA 및 5.51g의 Ac₂O의 혼합물을 적가하였다(3분). 첨가 종료시, 반응 혼합물은 2-상이었다. 첨가를 시작하고 약 70분 동안 교반한 후에 반응 혼합물은 단일 상이었으며, 상기 상의 점도는 원래 셀룰로스 용액의 점도보다는 매우 낮았다. 점도 측정을 위해 10.9g의 용액을 제거하기 전에 추가 150분 동안 교반을 계속하였다. 이어서, 잔류 용액을 실온으로 냉각하고 350 mL의 MeOH에 침전시킴으로써 생성물을 단리하였다. 고체를 여과에 의해 단리하기 전에 슬러리를 약 1시간 동안 교반하였다. 이 고체를 250 mL의 MeOH로 4회 세척하였다. 이어서, 이 고체를 50°C, 5mmHg에서 밤새 건조시켜 1.66g의 백색 고체를 얻었다. 분석을 통해 상기 고체는 예상된 셀룰로스 아세테이트였음이 밝혀졌다. 공용매를 제외시킨 것을 제외하고는 동일한 방식으로 제 2 반응을 수행하였다. 또한, 셀룰로스 아세테이트를 침전시키기 바로 전에 점도 측정을 위해 샘플을 제거하였다.

[0392] 도 29는 공용매 유무에 따른 접촉 혼합물의 25°C에서의 용액 점도를 비교한 것이다. 공용매의 혼입은 상기 용액의 점도를 현저히 감소시켰다. 예를 들면, 25°C 및 1 rad/sec에서, 메틸 에틸 케톤의 혼입은, 메틸 에틸 케톤이 없는 용액에 대한 6392 푸아즈에 대해 24.6 푸아즈의 점도를 갖는 용액을 형성하였다.

[0393] 실시예 39 - 반응 속도 및 총 DS에 대한 혼화성 공용매의 영향

[0394] 3구 100ml 환저 플라스크에 4개의 포트를 제공하는 이중구 어댑터, 기계적 교반을 위해 iC10 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 플라스크에 50.15g의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 프로피온에이트([BMIm]OPr)를 첨가하였다. 빠르게 교반하면서, [BMIm]OPr에 셀룰로스(4.07g, 7.5중량%)를 실온에서 첨가하였다. 블리드 밸브의 도움으로 진공을 가하였다. 0.6mmHg에 도달한 후, 상기 플라스크에 예열된 80°C 오일 욕을 올렸다. 오일 욕을 올리고 8분 후에 투명한 용액을 얻었다. 용액이 실온으로 냉각되기 전에 추가 2.8시간 동안 교반을 계속하고 12시간 동안 N₂ 하에 정지시켰다.

[0395] 상기 셀룰로스 용액에, 실온에서 프로피온산 무수물(12.09g, 3.7 eq)과 MSA(482mg, 0.2 eq)의 혼합물을 첨가하였다. 반응 진행 중에, 분취량을 제거하고 생성물을 200 mL의 MeOH에 침전시켜 단리하고 여과하였다. 첨가를 끝내고 20분 후에 반응이 완료되었다. 실험을 마치고 잔류 반응 혼합물을 분취액으로서 가공하였다. 각각의 샘플로부터 고체를 MeOH 200mL로 3회 세척하고 이어서 35중량%의 H₂O₂를 8중량% 함유하는 MeOH 250mL로 1회 세척하였다. 이어서, 백색 고체를 60°C, 5 mmHg에서 건조시켰다.

[0396] 동일한 절차에 따라 두 번째 실험을 수행하였다. 유일한 차이점은 [BMIm]OPr의 11.9중량% 프로피온산을 혼화성 용매로 함유되었다는 점이다.

[0397] 도 30은 접촉 시간에 대한 1212cm⁻¹(프로피온에이트 에스터 및 프로피온산)에서의 밴드에 대한 흡광도 플롯을 나타낸 것이다. 도 30에 나타낸 DS는 각각의 실험에서 얻어진 샘플에 대한 DS 값에 해당한다. [BMIm]OPr(프로피온산 없음)에 용해된 셀룰로스의 반응에 비해, [BMIm]OPr + 11.9중량% 프로피온산에 용해된 셀룰로스의 반응 속도는 더 느리고, 각 샘플의 DS는 다른 실험에서의 상응하는 샘플보다는 더 높았다. 따라서, 이 실시예는, 용액 점도의 영향에 더하여, 공용매가 또한 반응 속도와 수득된 총 DS에 현저한 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

[0398] 실시예 40 - 제어된 무수물 첨가에 의해 이온성 액체에 용해된 셀룰로스의 위치선택적 에스터화

[0399] 시리즈 1: [BMIm]Cl에 용해된 4.9g(7.5중량%)의 셀룰로스 용액을 함유하는 3구 100ml 환저 플라스크에 기계적 교반을 위해 iC10 다이아몬드 팁을 구비한 IR 프로브 및 N₂/진공 주입구를 장착하였다. 상기 셀룰로스 용액에 5.9g의 Pr20(1.5 eq)와 0.29g의 MSA(0.1 eq)의 혼합물을 첨가(4분 첨가)하기 전에 상기 플라스크 내용물을 80°C로 가열하였다. 무수물의 소비 및 셀룰로스 에터와 카복실산의 생성이 적외선 분광법을 사용하여 인시튜 형

성되었다. Pr_2O 첨가 개시 50분 후, 접촉 혼합물에 4.66g의 Ac_2O (1.5eq)을 첨가하였다(2분 첨가). 1g의 n-프로판올을 첨가하기 전에 접촉 혼합물을 80°C에서 추가 2시간 동안 교반하여 잔류 무수물을 급냉하였다. 접촉 기간 중에 그리고 접촉 기간이 끝날 즈음에, 접촉 혼합물의 6 내지 10g의 분취액을 제거함으로써 접촉 혼합물을 샘플링하고 셀룰로스 에스터를 수성 메탄올 중에 침전시켜 수득하였다. 각 분취액으로부터의 고체를 수성 메탄올로 4회 세척하고, 이어서 60°C, 5mmHg에서 건조시켰다.

[0400] 도 31은 시리즈 1에 대해서 시간에 대한 흡광도 플롯으로서, 이는 실험 동안 셀룰로스의 에스터화(1756, 1233, 1212 cm^{-1}), 무수물의 소비(1815 cm^{-1}), 및 카복실산의 공생성(1706 cm^{-1})을 나타낸다. 도 31에 나타낸 DS 값은 양성자 NMR 분광법에 의해 결정되고 접촉 기간 중에 제거된 샘플을 나타낸다. 아세틸 메틸(중심 근처 1.9ppm) 및 프로파온일 메틸(중심 근처 1.0ppm) 공명(도 32)에서의 변화는 분명히 아실 치환체의 비-랜덤 분포를 나타낸다. 이러한 발견은 종래 공정에 의해 제조된 셀룰로스 에스터가 전형적으로 아실 치환체의 랜덤 분포를 갖는다는 점에 놀라운 일이었다. 즉, C_6 , C_3 및 C_2 무수글루코스 단량체에서의 상대적 치환도는 약 1:1:1 비이다.

[0401] 시리즈 2: 시리즈 1의 일반적 절차에 이어, 먼저 1.5eq의 Ac_2O 및 1.0eq의 MSA의 혼합물을 첨가하여 $[\text{BMIm}]Cl$ 에 용해된 셀룰로스를 에스터화시켰다. Ac_2O 를 첨가하고 20분 후, 1.5eq의 Pr_2O 를 상기 접촉 혼합물에 첨가하였다. 접촉 혼합물을 80°C에서 추가 7시간 동안 교반하였다. 시리즈 1에서와 같이, 접촉 기간 중에 그리고 접촉 기간이 끝날 즈음에, 접촉 혼합물의 6 내지 10g 분취액을 제거함으로써 접촉 혼합물을 샘플링하고 셀룰로스 에스터를 수성 메탄올 중에 침전시켜 수득하였다. 양성자 NMR은 또한 시리즈 1에서 수득된 것과 다른 아실 치환체의 비-랜덤 분포를 나타내었다.

[0402] 시리즈 3: 시리즈 1의 일반적 절차에 이어, 1.5eq의 Ac_2O , 1.5eq의 Pr_2O 및 0.1eq의 MSA의 혼합물을 첨가하여 $[\text{BMIm}]Cl$ 에 용해된 셀룰로스를 에스터화시켰다. 접촉 시간은 2시간 5분이었다. 시리즈 1 및 2에서와 같이, 접촉 기간 중에 그리고 접촉 기간이 끝날 즈음에, 접촉 혼합물의 6 내지 10g 분취액을 제거함으로써 접촉 혼합물을 샘플링하고 셀룰로스 에스터를 수성 메탄올 중에 침전시켜 수득하였다. 양성자 NMR은 또한 시리즈 1 및 2에서 수득된 것과 다른 아실 치환체의 비-랜덤 분포를 나타내었다.

[0403] 서로 다른 순서로 무수물을 첨가하여 수득된 RDS 차이를 측정하기 위해, EtOH에 의한 침전 및 세척 이전에 70°C에서 약 23시간 동안 각 샘플로부터 선택된 분취액(각각 400mg)을 피리딘에 용해시키고 p-나이트로벤조일 클로라이드(1g)와 접촉시켰다. 이러한 과정은 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트 에스터를 완전히 치환된 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트 p-나이트로벤조에이트 에스터로 전환시켰다. 이어서, 이들 샘플을 탄소 13 NMR로 분석하고, 카본일 공명을 적분하여 RDS를 결정하였다. p-나이트로벤조에이트 에스터의 위치는 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트에서의 하이드록실의 위치를 나타낸다. 도 33은 샘플의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서의 카본일 영역을 유사한 DS를 갖는 각각의 시리즈와 비교한 것으로, 각 샘플에 대한 RDS를 상기 표에 제공하였다.

[0404] 각 시리즈에 대한 RDS의 조사는 각각의 경우에 반응성의 순서는 $\text{C}_6 > \text{C}_3 > \text{C}_2$ 임을 나타낸다. 예를 들면, 프로파온에이트가 먼저 첨가되는 시리즈 1의 경우, RDS $\text{C}_6=1.00$, RDS $\text{C}_3=0.89$, 및 RDS $\text{C}_2=0.73$ 이었다. 아세테이트 대 프로파온에이트 선택도 관점에서, C_6 에서의 RDS_{Pr} 은 0.78이고 C_6 에서의 RDS_{Ac} 은 0.26이었다. C_3 및 C_2 에서 아세테이트 대 프로파온에이트의 RDS를 비교하면, $\text{C}_3(0.50$ 대 0.39) 및 $\text{C}_2(0.47$ 대 0.26)에서 프로파온에이트보다 아세테이트가 더 많음을 나타내었다. 즉, 아실 치환체의 배치는 위치선택적이어서 6-프로파온일-2,3-다이아세틸 셀룰로스가 풍부한 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트를 생성하였다. 시리즈 1에서, 프로파온에이트 카본일 C_6/C_2 및 C_6/C_3 비는, 프로파온에이트 카본일 $\text{C}_6/\text{C}_3*\text{DS}(2.8)$ 및 $\text{C}_6/\text{C}_2*\text{DS}(4.2)$ 값에서와 같이 컸다(각각 2.0 및 3.0). Ac_2O 가 먼저 첨가되는 시리즈 2의 경우에, RDS $\text{C}_6=1.00$, RDS $\text{C}_3=0.93$, RDS $\text{C}_2=0.86$ 이다. 아세테이트 대 프로파온에이트 선택도 관점에서, C_6 에서의 RDS_{Pr} 은 0.25이고 C_6 에서의 RDS_{Ac} 은 0.75이었으며, 시리즈 1에 대해 측정된 값과 다르다. 시리즈 2에서, 프로파온에이트 카본일 C_6/C_2 및 C_6/C_3 비는, 아세테이트 카본일 $\text{C}_6/\text{C}_3*\text{DS}(2.3)$ 및 $\text{C}_6/\text{C}_2*\text{DS}(3.1)$ 값에서와 같이 컸다(각각 1.5 및 2.0). Ac_2O 및 Pr_2O 가 혼합물로서 첨가되는 시리즈 3의 경우, 위치선택성이 여전히 관찰되었다; RDS $\text{C}_6=1.00$, RDS $\text{C}_3=0.68$, 및 RDS $\text{C}_2=0.50$ 이었다. 아세테이트 대 프로파온에이트 선택도 관점에서, C_6 에서의 RDS_{Pr} 은 0.56이고 C_6 에서의 RDS_{Ac} 은 0.44였다. C_3 에서, 프로파온에이트 및 아세테이트에 대한 RDS는 대략 균등하였다. C_2 에서, RDS_{Pr} 은 0.20이고 RDS_{Ac} 은 0.30이었다. 시리즈

즈 3에서, 프로피온에이트 카본일 C_6/C_2 및 C_6/C_3 비는, 프로피온에이트 카본일 $C_6/C_3 \times DS(1.7)$ 및 $C_6/C_2 \times DS(3.1)$ 값에서와 같이 컷다(각각 1.6 및 2.8).

[0405] 셀룰로스 에스터에서의 치환체의 위치선택적 배치는 종래의 랜덤 공중합체 대 블록 공중합체와 유사한 방식으로 서로 다른 물성을 갖는 중합체를 생성하였다. 예로서, 도 34는 시리즈 1 내지 3에서 제조된 중합체에 대한 DS 대 유리전이온도(T_g)의 플롯을 나타낸 것이다. 제공된 DS에서, 시리즈 1에 대한 T_g 는 시리즈 2보다 5°C 더 낮게 천이된다. 또한, 시리즈 2에 대한 T_g 는 시리즈 3보다 10°C 더 낮게 이동한다. 즉, T_g 는 아실 치환체의 배치를 조절함으로써 일정한 DS에서 10°C 정도 이동할 수 있다. 도 35는 동일 시리즈 1 내지 3에 대한 DS_{Pr} 대 T_g 의 플롯을 나타낸 것이다. 시리즈 2 및 3에 대한 선 기울기는 유사하고 시리즈 1의 약 2배이다. 이는, 프로피온에이트 치환체가 C_6 에 주로 위치하는 경우, DS_{Pr} 에 대한 작은 변화가 T_g 에서의 큰 변화를 초래할 것이다. 이는 이러한 새로운 셀룰로스 에스터 조성물이 놀랍게도 그의 용도가 많은 적용례에 영향을 주는 종래 셀룰로스 에스터에 비해 상이한 신규의 물성을 갖는 중합체를 생성할 수 있음을 나타낸다.

[0406] 실시예 41 - 소량($DS \leq 0.2$)의 제 2 아실 기를 함유하는 셀룰로스 에스터를 사용한 필름 주조 및 필름 광학 측정

[0407] 본질적으로 6,3- 및 6,2-위치선택적으로 치환되는(높은 C_6 RDS, 실시예 41.1-41.3) 셀룰로스 에스터를 실시예 1 내지 3에서 본 발명의 방법에 따라 제조하였다. 이스트만 케미칼 캠파니로부터 입수 가능한 상용(비교예 41.6 및 41.7) 셀룰로스 에스터를 US 2009/0096962 및 US 2009/0050842에 기술된 일반적 절차에 의해 제조하였다. 비교예 41.4 및 41.5는 US 2005/0192434에 기술된 바와 같이 제조하였다. 실시예 41.4 및 41.5에서의 셀룰로스 에스터는 본질적으로 2,3-위치선택적으로 치환되고, 이들은 C_6 에서 낮은 RDS를 갖는 반면 본 발명의 셀룰로스 에스터는 C_6 에서 높은 RDS를 갖는다는 점에서 본 발명의 실시예와 상이하다. 고리 RDS는 필름을 주조하고 필름 광학 특성을 결정하기 전에 각 샘플에 대해 결정되었다. 결과를 하기 표 11에 요약하였다.

표 11

본 발명의 방법에 의해 제조된 소량($DS \leq 0.2$)의 제 2 아실 기를
함유하는 셀룰로스 에스터 대 비교용(C) 셀룰로스 에스터에 대한
보상 필름에 있어서의 치환도, 상대적 치환도, 및 평면외 지연(nm);

실시예	IL	DS	DS_{Pr}	DS_{Ac}	RDS C_6	RDS C_3	RDS C_2	R_{th} (589)
41.1	[EMIm]OAc	2.81	0.00	2.81	1.00	0.86	0.95	-55.9
41.2	[BMLm]OPr	2.81	2.77	0.04	1.00	0.86	0.95	36.1
41.3	[BMLm]OPr	1.68	1.65	0.03	0.85	0.42	0.41	-342.5
41.4	(C)	1.99	1.94	0.05	0.36	0.80	0.83	-80.2
41.5	(C)	1.53	1.48	0.05	0.24	0.63	0.66	-119.0
41.6	(C)	2.73	2.69	0.04	0.83	0.98	0.90	-29.2
41.7	(C)	1.93	1.77	0.16	0.56	0.71	0.66	-209.9

[0408]

[0409] 실시예 41.1 및 41.2는, 실시예 41.1이 셀룰로스 아세테이트이고 실시예 41.2가 셀룰로스 프로피온에이트라는 것을 제외하고는 본질적으로 동일하다. 표 11에 보인 바와 같이, 셀룰로스 프로피온에이트는 셀룰로스 아세테이트(-56nm)보다 R_{th} (+36nm)가 높았다.

[0410] 낮은 DS 6,3-, 6,2-셀룰로스 프로피온에이트(실시예 41.3, DS=1.68, $C_6/C_3 = 2.0$, $C_6/C_2 = 2.1$, $DS \times C_6/C_3 = 3.4$, $DS \times C_6/C_2 = 3.5$)을 두 개의 2,3-셀룰로스 프로피온에이트(실시예 41.4, DS=1.99, $C_6/C_3 = 0.45$, $C_6/C_2 = 0.43$, $DS \times C_6/C_3 = 0.9$, $DS \times C_6/C_2 = 0.9$ 및 실시예 41.5, DS=1.53, $C_6/C_3 = 0.38$, $C_6/C_2 = 0.36$, $DS \times C_6/C_3 = 0.6$, $DS \times C_6/C_2 = 0.6$)에 대한 R_{th} 값을 비교하면, 6,3-, 6,2-셀룰로스 프로피온에이트가, 상기 셀룰로스 에스터가 유사한 DS 값을 갖는다 하여도, 매우 큰 음의 R_{th} 값(-342 nm 대 -80 및 -119 nm)을 제공하였다. 유사하게, 실시예 41.3에 대한 R_{th} 값과 실시예 41.7(DS=1.93, $C_6/C_3 = 0.79$, $C_6/C_2 = 0.85$, $DS \times C_6/C_3 = 1.5$, $DS \times C_6/C_2 = 1.6$)에

대한 R_{th} 값을 비교하면, 상기 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트는 비교적 매우 낮은 R_{th} 값을 (-343 nm 대 -210 nm)을 가졌다. 높은 DS 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트(실시예 41.2, DS=2.81, $C_6/C_3 = 1.16$, $C_6/C_2 = 1.05$, $DS \cdot C_6/C_3 = 3.3$, $DS \cdot C_6/C_2 = 3.0$)에 대한 R^{th} 값을 높은 DS 통상적인 셀룰로스 프로파온에이트(실시예 41.6, DS=2.73, $C_6/C_3 = 0.85$, $C_6/C_2 = 0.92$, $DS \cdot C_6/C_3 = 2.3$, $DS \cdot C_6/C_2 = 2.3$)에 대한 R_{th} 값을 비교하면, 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 프로파온에이트가, 상기 통상적인 셀룰로스 프로파온에이트(-29nm)보다 매우 큰 R_{th} (+36nm)을 가졌다.

[0411] 이 실시예는 본 발명의 여러 중요한 양태를 예시한다. 실시예 41.1과 41.2의 비교로 알 수 있는 바와 같이, 프로파온에이트 치환체는 등가의 DS 및 치환 패턴에서 아세테이트 치환체보다 R_{th} 가 크게 증가하였다. 예상된 바와 같이, 전체 하이드록실 DS는 치환 패턴과는 무관하게 R_{th} 값에 상당한 영향을 미친다. 그러나, 본 발명의 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터는 다른 치환 패턴보다 더 광범위한 R_{th} 를 제공하였다. 비교적 낮은 DS 범위에서, R_{th} 는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 경우 통상의 셀룰로스 에스터에 비해 더 큰 음의 값을 가졌다. 비교적 높은 DS 범위에서는, R_{th} 는 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터의 경우 다른 셀룰로스 에스터에 비해 더 낮은 음의 값을 및 심지어는 양의 값을 가졌다.

[0412] 실시예 42 - 제 2 아실 기($DS \geq 0.2$)를 함유하는 셀룰로스 에스터를 사용한 필름 주조 및 필름 광학 측정

[0413] 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터 프로파온에이트(실시예 42.1-42.6)을 실시예 1 내지 6에서 본 발명의 방법(높은 C_6 RDS)에 따라 제조하였다. 비교예 42.7 셀룰로스 에스터는 US 2009/0096962 및 US 2009/0050842에 기술된 일반적 절차에 의해 제조된 셀룰로스 에스터로서 이스트만 케미칼 캄파니에서 입수 가능하다. 고리 및 카본일 RDS는 필름을 주조하고 필름 광학 특성을 결정하기 전에 각 샘플에 대해 결정되었다. 표 12는 고리 RDS 대 R_{th} 를 제공한다. 표 13은 카본일 RDS 대 R_{th} 를 제공한다. 표 14는 C_6/C_3 및 C_6/C_2 뿐만 아니라 $C_6/C_3 \cdot DS$ 및 $C_6/C_2 \cdot DS$ 의 프로파온에이트 및 아세테이트 비를 제공한다.

표 12

본 발명의 방법에 의해 [BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스로부터 제조된
제 2 아실 기($DS \geq 2$)를 함유하는 셀룰로스 에스터 대 비교용(C)
셀룰로스 에스터에 대한 보상 필름에 있어서의 치환도,
상대적 치환도, 및 평면외 지연(nm);

실시예	DS	DS_{Pr}	DS_{Ac}	RDS C_6	RDS C_3	RDS C_2	R_{th} (589)
42.1	1.99	1.15	0.85	1.00	0.62	0.42	-109.5
42.2	2.14	0.90	1.24	1.00	0.69	0.48	-54.2
42.3	2.34	0.99	1.35	1.00	0.77	0.60	-137.2
42.4	2.61	1.41	1.20	1.00	0.89	0.73	-17.4
42.5	2.77	1.25	1.52	1.00	0.93	0.86	-33.7
42.6	2.17	1.10	1.07	1.00	0.68	0.50	-156.9
42.7 (C)	2.47	0.88	1.59	0.75	0.90	0.82	-161.7

[0414]

표 13

[BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 프로파온에이트 대비교용(C) 셀룰로스 에스터에 대한 보상 필름에 있어서의 치환도, 상대적 치환도, 및 평면외 지연(nm);

실시예	DS	DS _{Pr}	DS _{Ac}	Pr C ₆	Pr C ₃	Pr C ₂	Ac C ₆	Ac C ₃	Ac C ₂	R _{th} (589)
42.1	1.99	1.15	0.85	0.52	0.39	0.24	0.48	0.23	0.18	-109.5
42.2	2.14	0.90	1.24	0.48	0.28	0.14	0.52	0.41	0.34	-54.2
42.3	2.34	0.99	1.35	0.56	0.28	0.18	0.44	0.49	0.42	-137.2
42.4	2.61	1.41	1.20	0.78	0.39	0.26	0.22	0.50	0.47	-17.4
42.5	2.77	1.25	1.52	0.25	0.44	0.49	0.75	0.49	0.37	-33.7
42.6	2.17	1.10	1.07	0.56	0.36	0.20	0.44	0.32	0.30	-156.9
42.7 (C)	2.47	0.88	1.59	0.29	0.26	0.31	0.52	0.53	0.53	-161.7

[0415]

표 14

프로파온에이트 및 아세테이트에 대한 C₆/C₃ 및 C₆/C₂ 뿐만 아니라 C₆/C₃*DS 및 C₆/C₂*DS 생성물의 비 및 본 발명의 방법에 의해 [BMIm]Cl에 용해된 셀룰로스로부터 제조된 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트 대비교용(C) 셀룰로스 에스터에 대한 보상 필름에 대한 상응하는 R_{th} 값(nm)

실시예	Pr C ₆ /C ₃	Pr C ₆ /C ₂	C ₆ /C ₃ * DS _{Pr}	C ₆ /C ₂ * DS _{Pr}	Ac C ₆ /C ₃	Ac C ₆ /C ₂	C ₆ /C ₃ * DS _{Ac}	C ₆ /C ₂ * DS _{Ac}	R _{th} (589)
42.1	1.33	2.17	1.53	2.49	2.09	2.67	1.77	2.27	-109.5
42.2	1.71	3.43	1.54	3.09	1.27	1.53	1.57	1.90	-54.2
42.3	2.00	3.11	1.98	3.08	0.90	1.05	1.21	1.41	-137.2
42.4	2.00	3.00	2.82	4.23	0.44	0.47	0.53	0.56	-17.4
42.5	0.57	0.51	0.71	0.64	1.53	2.03	2.33	3.08	-33.7
42.6	1.56	2.80	1.71	3.08	1.38	1.47	1.47	1.57	-156.9
42.7 (C)	1.12	0.94	0.98	0.82	0.98	0.98	1.56	1.56	-161.7

[0416]

[0417] 실시예 42.1 내지 42.6과 실시예 42.7을 비교하면(표 12), 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트는 DS_{OH}와는 무관하게 통상적인 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트에 의해 제공된 것보다 낮은 음의 값을 R_{th} 값을 제공함을 알 수 있다. 예로서, 실시예 42.3은 실시예 42.7에 비해 낮은 DS를 갖지만, 실시예 42.3의 R_{th} 값(R_{th} = -137nm)은 실시예 42.7(R_{th} = -162nm)보다 여전히 낮은 음의 값을 나타내었다. 총 DS가 추가로 감소하더라도(DS_{OH}의 증가, 실시예 42.1, 42.2 및 42.6), 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 아세테이트 프로파온에이트에 대한 R_{th} 값은 여전히 낮은 음의 값을 가졌다.

[0418]

표 12에 나타낸 바와 같이, 실시예 42.1 내지 42.6은 높은 고리 RDS C₆/C₃ 및 C₆/C₂ 비를 갖지만, 유사 총 DS 값에서는 R_{th} 값에 변화가 있었다. 예로서, 실시예 42.6 및 42.2는 유사 DS 값을 갖지만, 현저히 다른 R_{th} 값(-157nm 대 -54nm)을 가졌다. 이들 두 실시예에 대한 기본일 RDS C₆/C₃ 및 C₆/C₂ 비를 관찰하면, 실시예 42.2(R_{th} = -54nm)가 실시예 42.6보다 매우 높은 C₆/C₃ 및 C₆/C₂ Pr RDS를 가짐을 알 수 있다. 유사하게, 실시예 42.4는 실시예 42.5(2.77)보다 낮은 DS(2.61)를 갖지만, 여전히 실시예 42.4에 대한 R_{th} 값(-17nm)은 실시예 42.5(-34nm)보다 낮은 음의 값을 가졌다. 또한, 이들 두 실시예에 대한 기본일 RDS C₆/C₃ 및 C₆/C₂ 비를 관찰하면, 실시예 42.4가 실시예 42.5보다 매우 높은 C₆/C₃ 및 C₆/C₂ Pr RDS를 가짐을 알 수 있다. 즉, C6에서 높은 C₆/C₃ 및

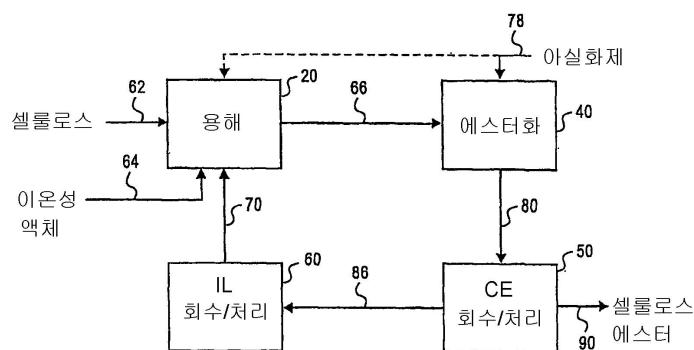
C_6/C_2 Pr RDS 비를 갖는 프로파온에이트를 가짐은 R_{th} 에 상당한 영향을 주었다.

[0419]

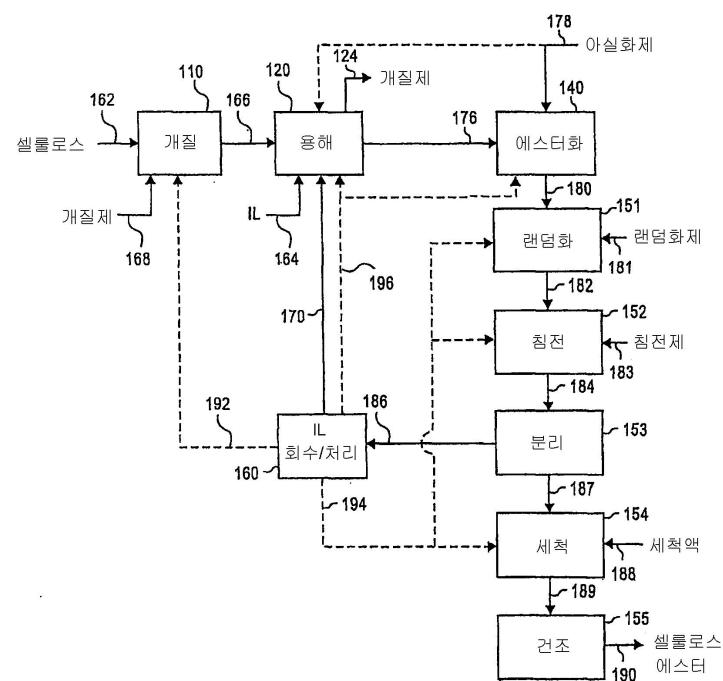
실시예 41(단일 아실 치환체)에서, 프로파온에이트 치환체는 등가의 DS 및 치환 패턴에서 아세테이트 치환체보다 R_{th} 가 크게 증가하고, 전체 하이드록실 DS는 R_{th} 값에 상당한 영향을 주었다. 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터는 다른 치환 패턴보다 더 광범위한 R_{th} 를 제공하였다. 이 실시예는 제 2 아실 기가 R_{th} 값에 미칠 수 있는 영향을 예시하였다. 즉, 본 발명의 위치선택적으로 치환된 셀룰로스 에스터에 있어서, 아세틸과 프로파온 일 치환체의 조합은 통상적인 셀룰로스 에스터에 비해 좁고 낮은 음의 R_{th} 범위를 형성하였다. 등가의 총 DS에서 비교적 높은 프로파온에이트 DS 및 높은 C_6/C_3 및 C_6/C_2 Pr RDS 비는 R_{th} 를 추가로 변형하도록 제공되었다.

도면

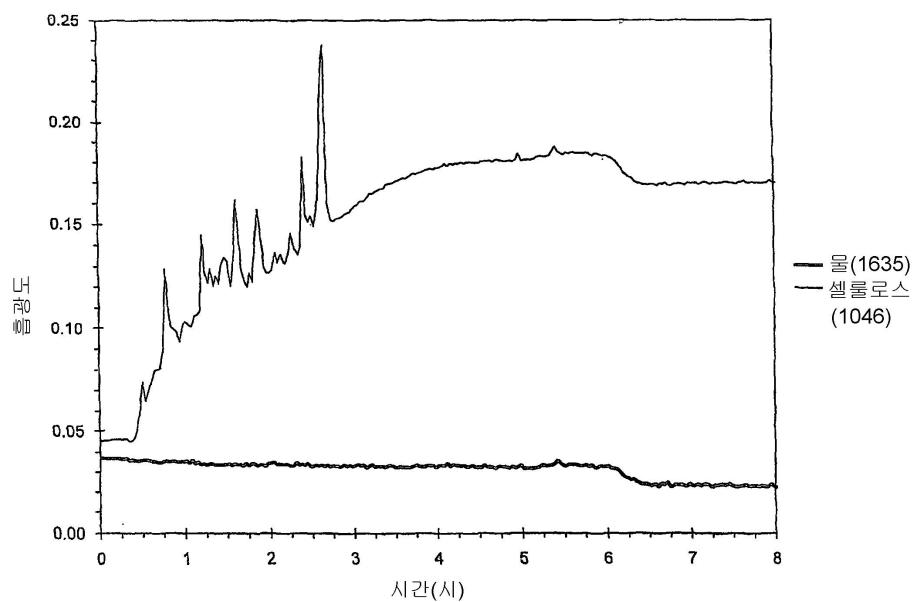
도면1



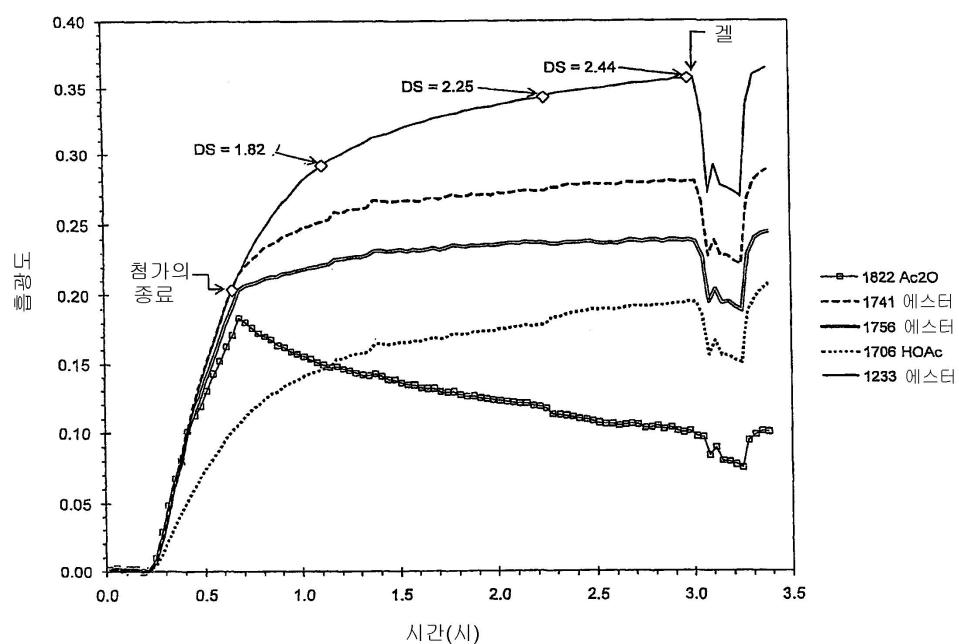
도면2



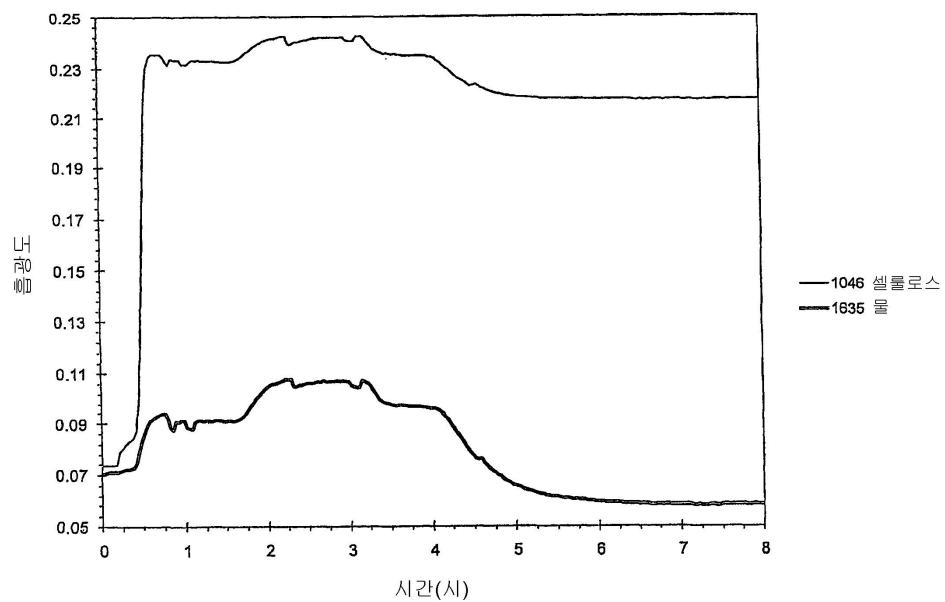
도면3



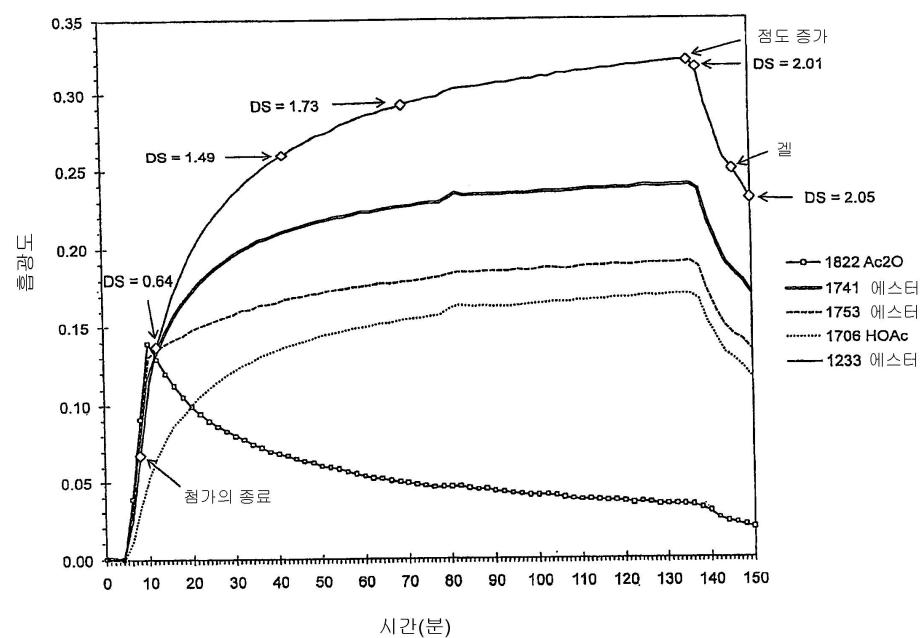
도면4



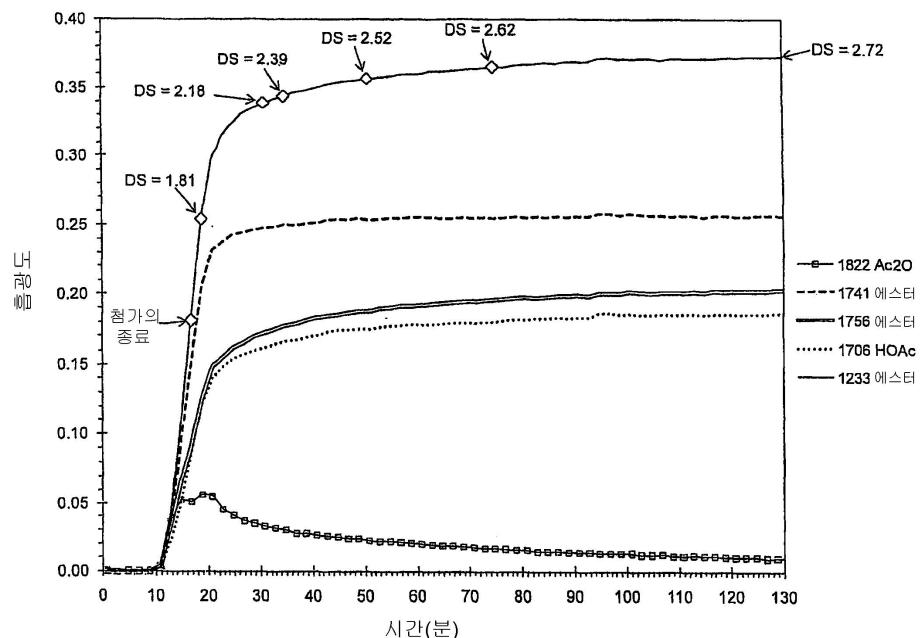
도면5



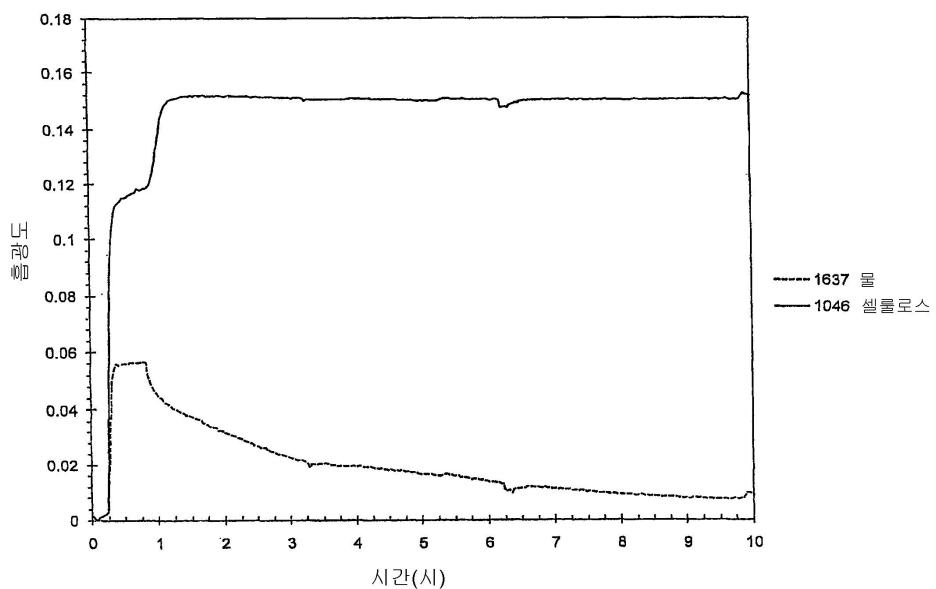
도면6



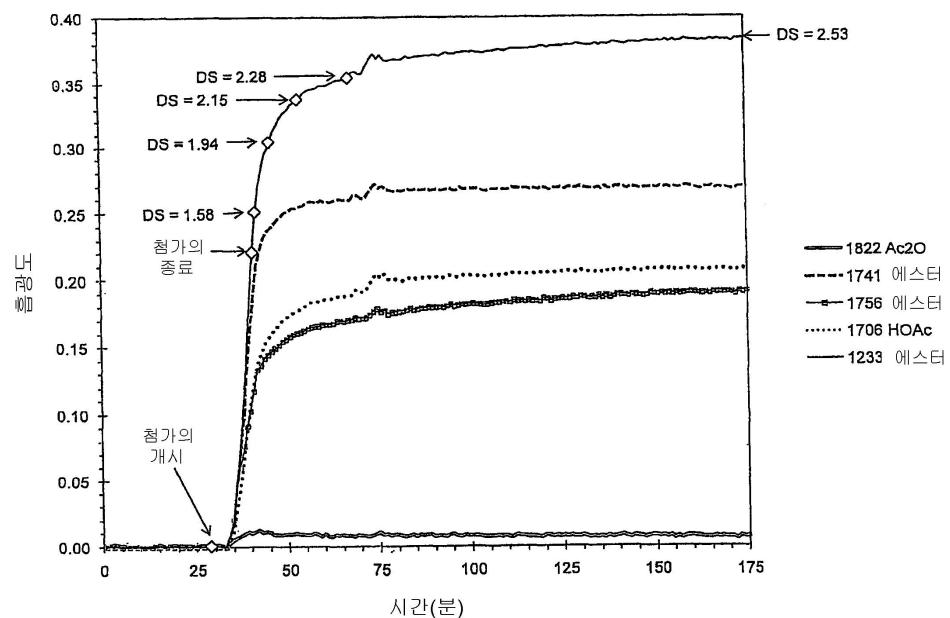
도면7



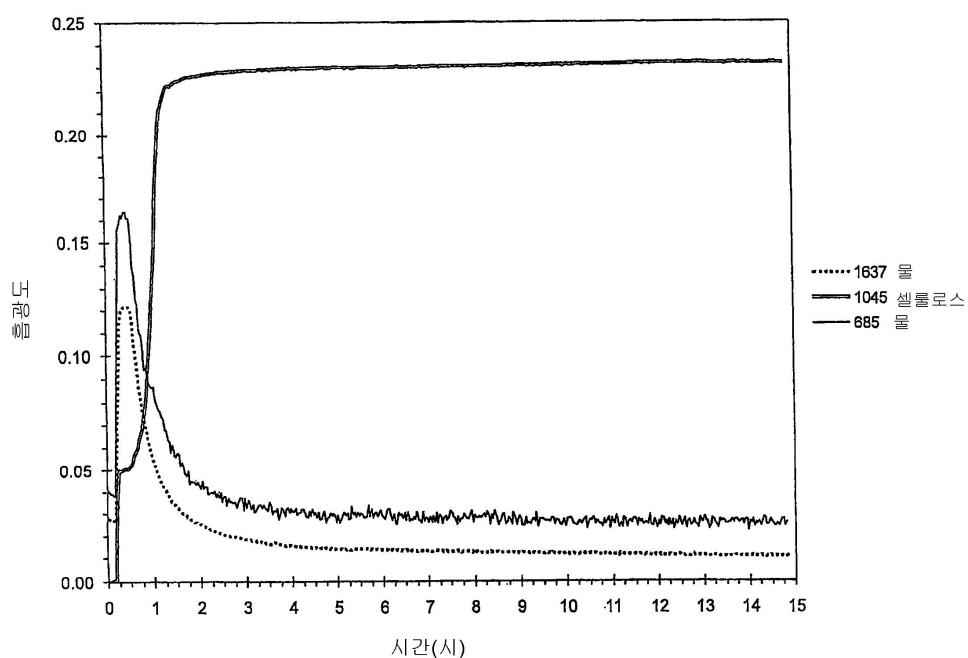
도면8



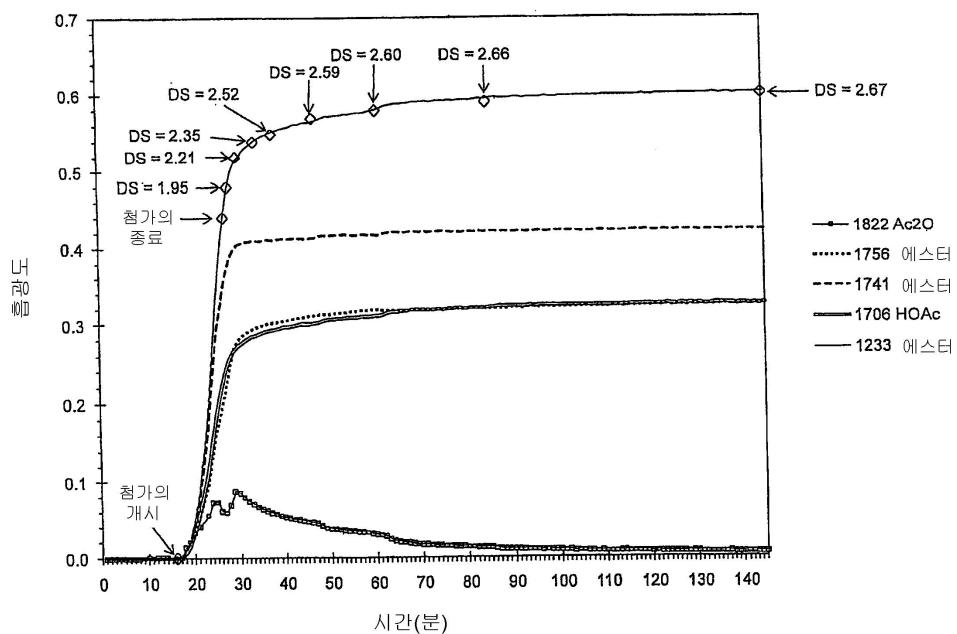
도면9



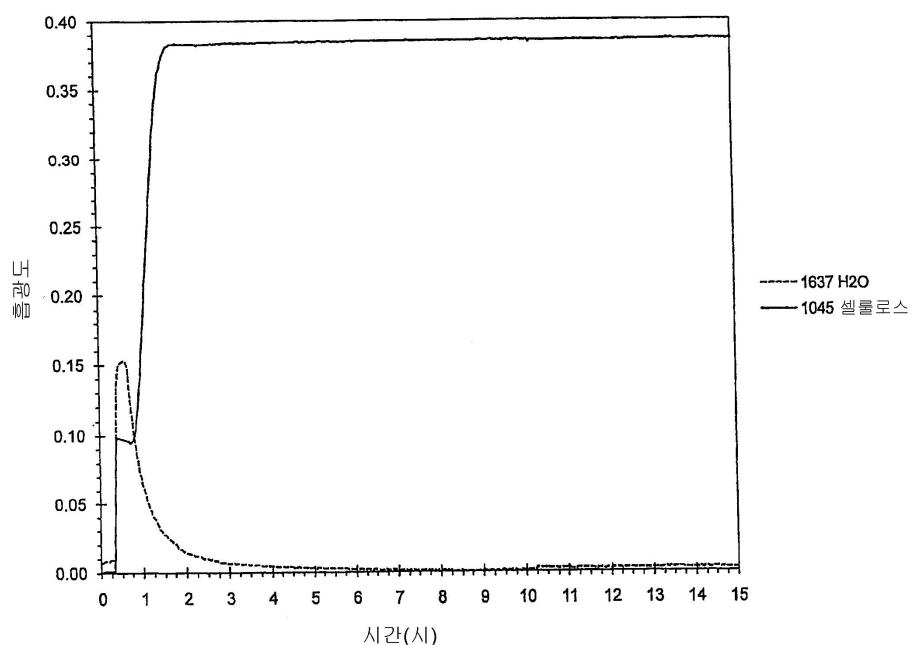
도면10



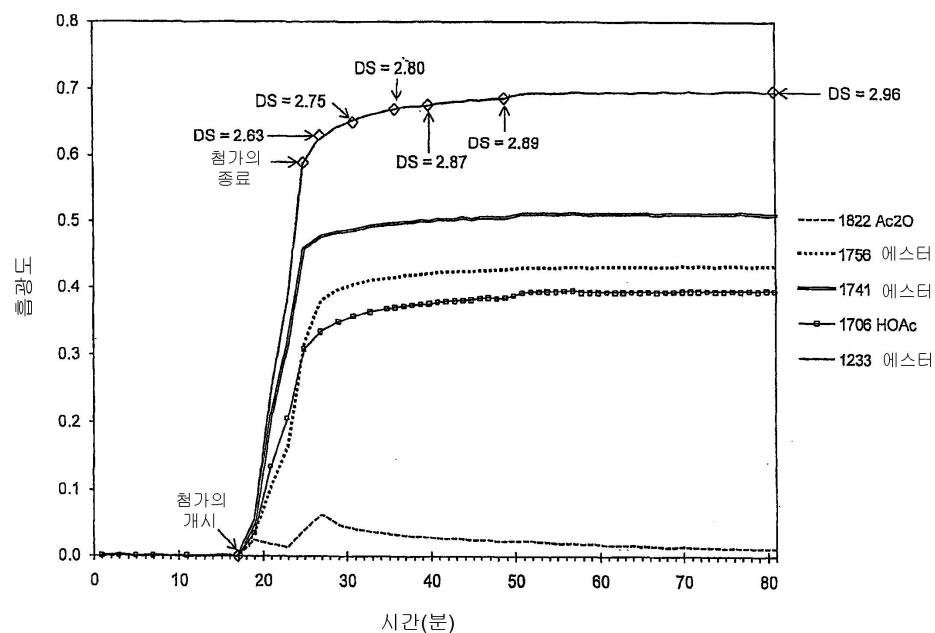
도면11



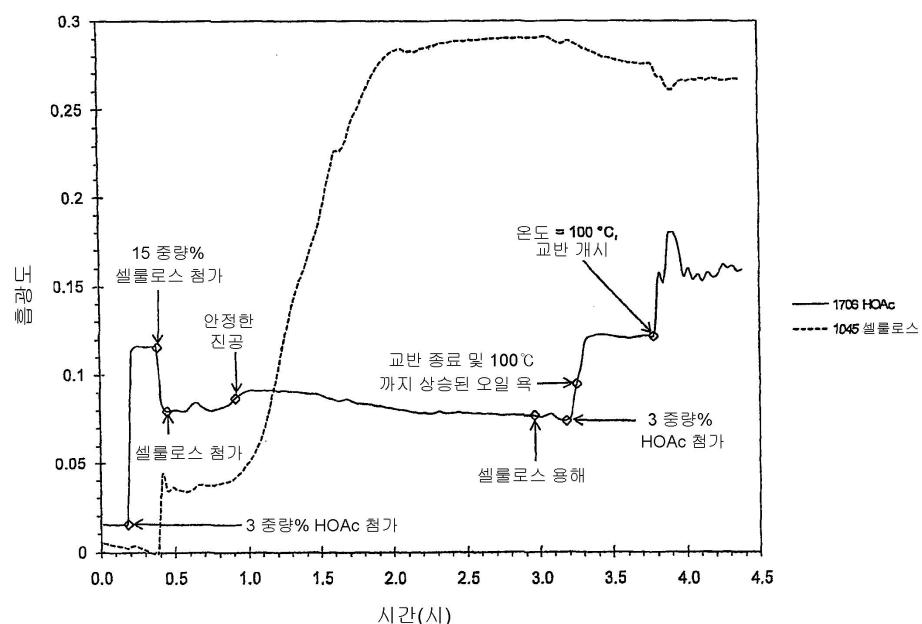
도면12



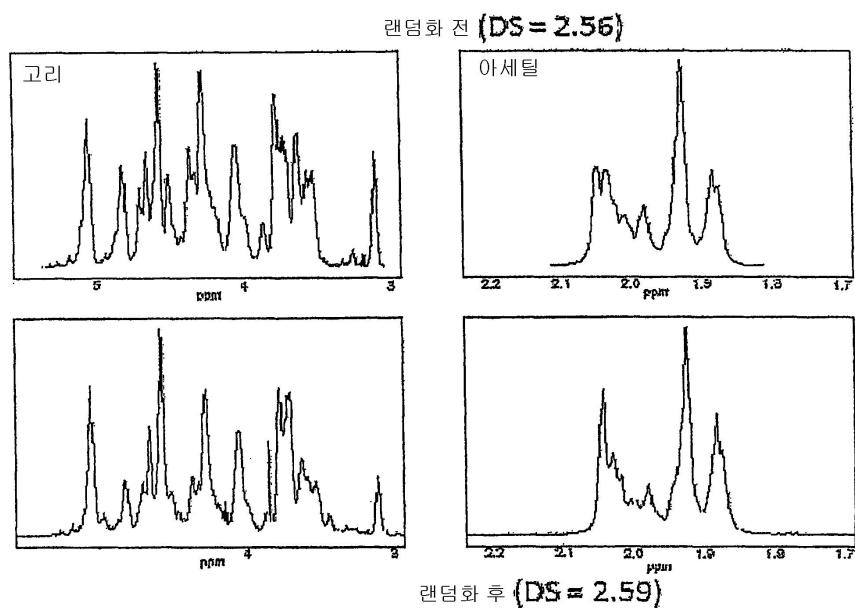
도면13



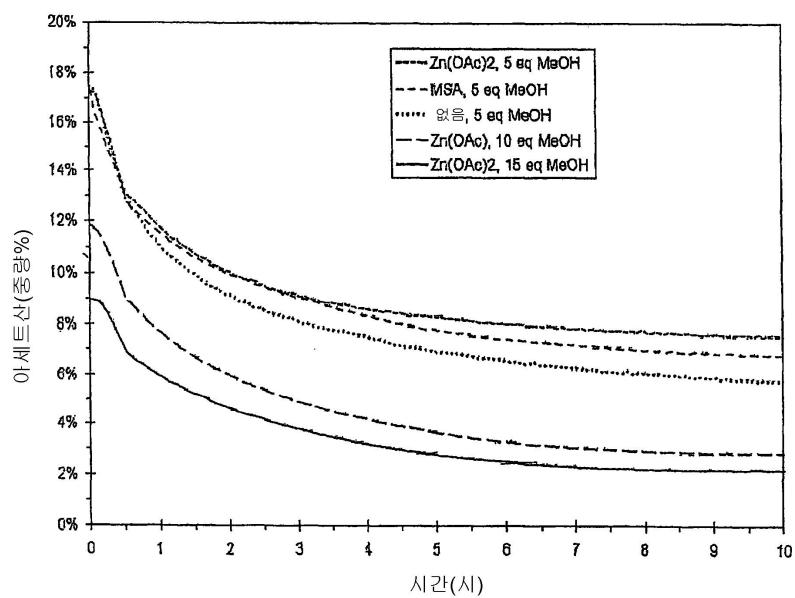
도면14



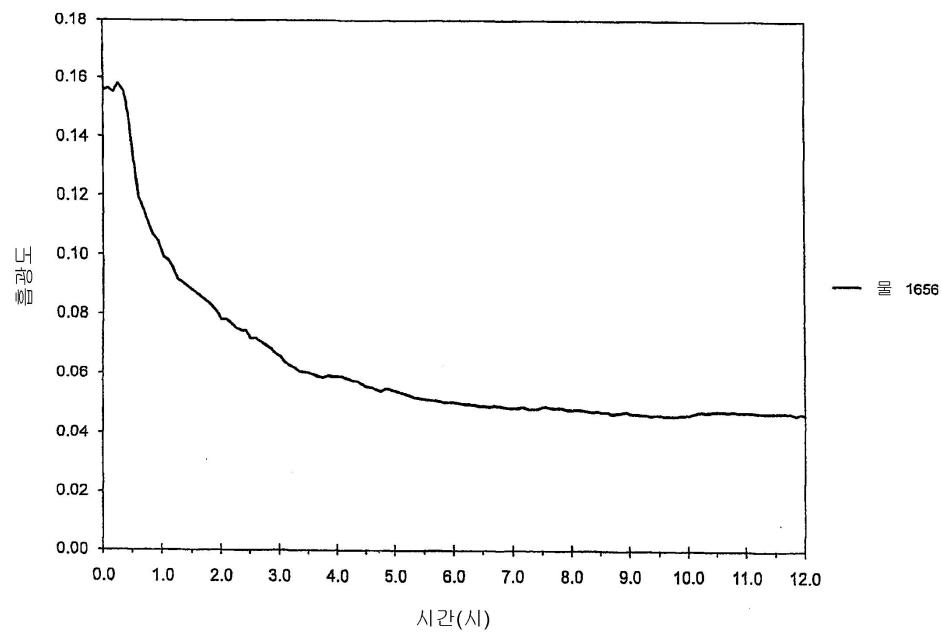
도면15



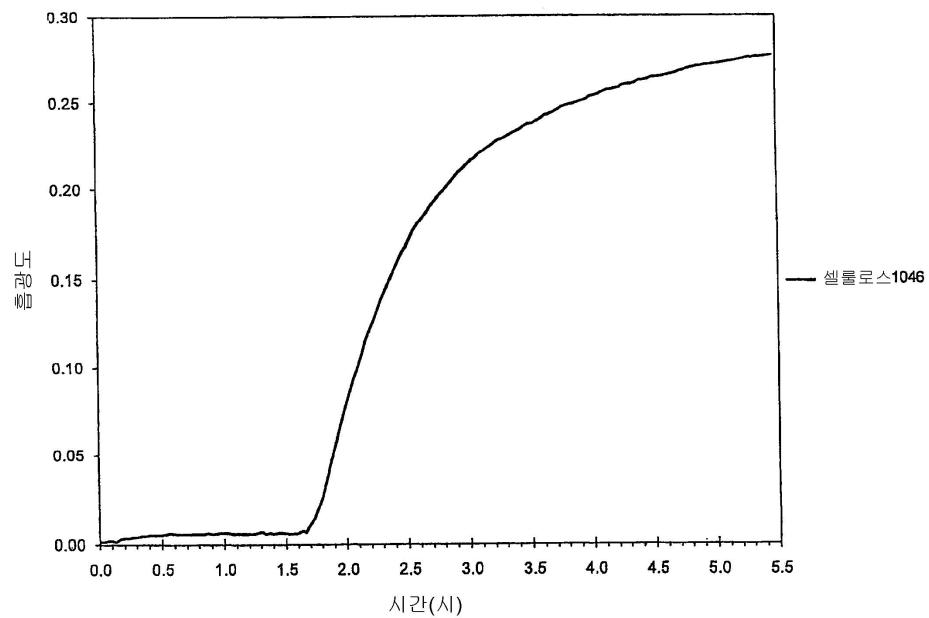
도면16



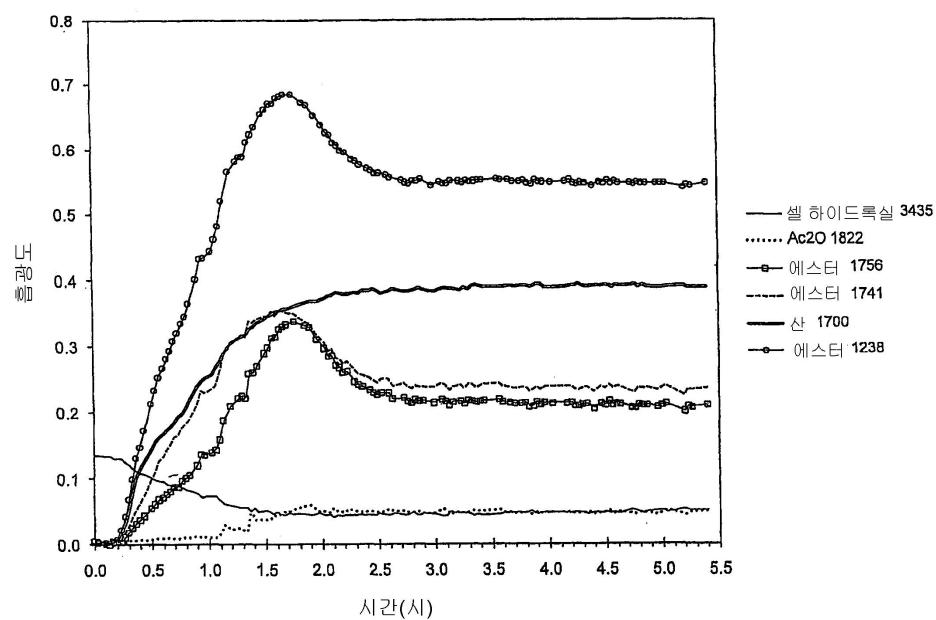
도면17



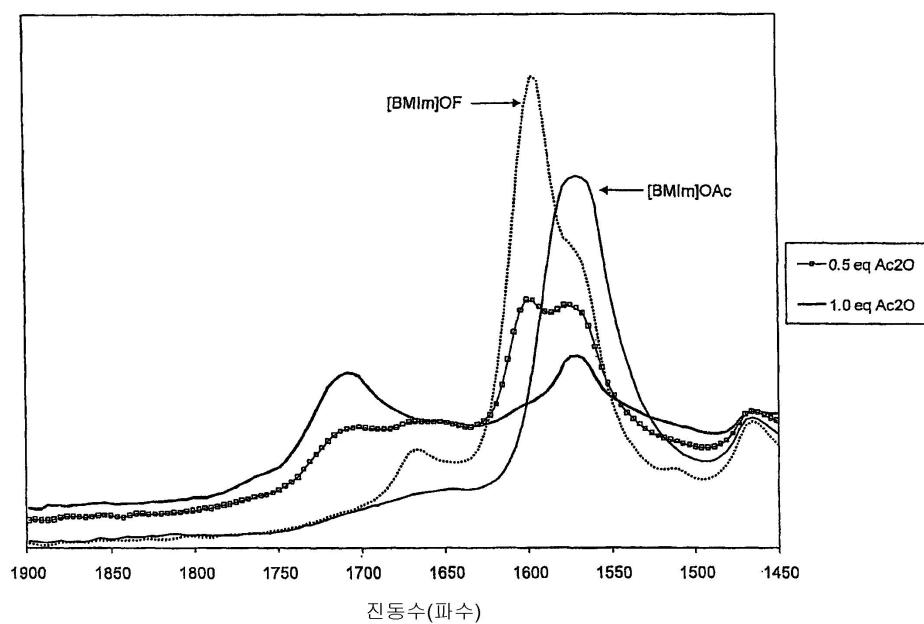
도면18



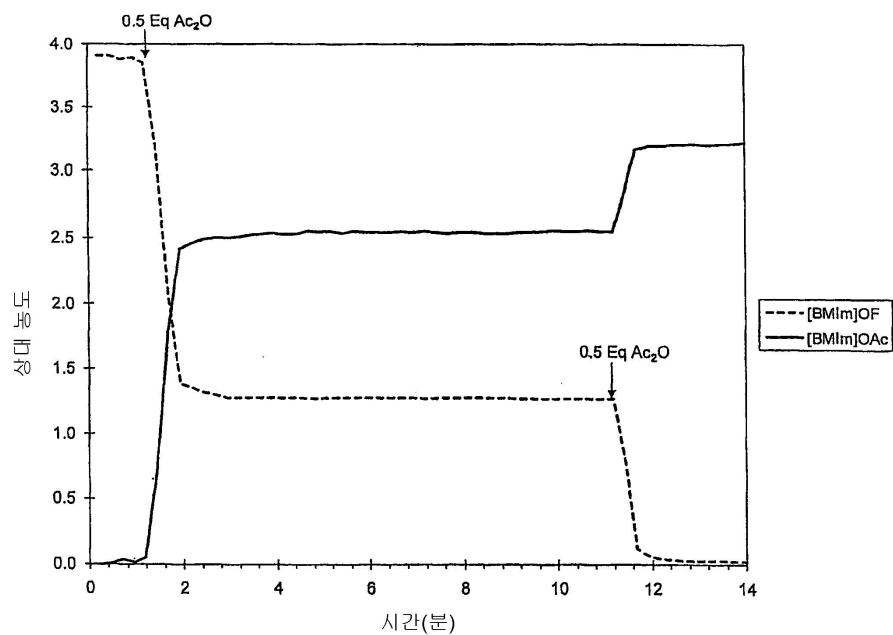
도면19



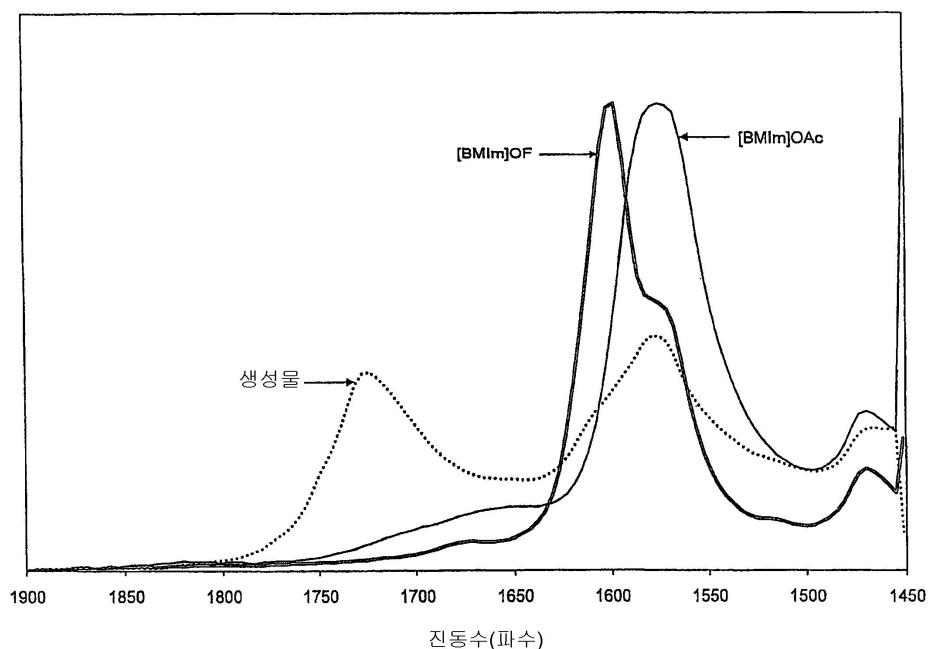
도면20



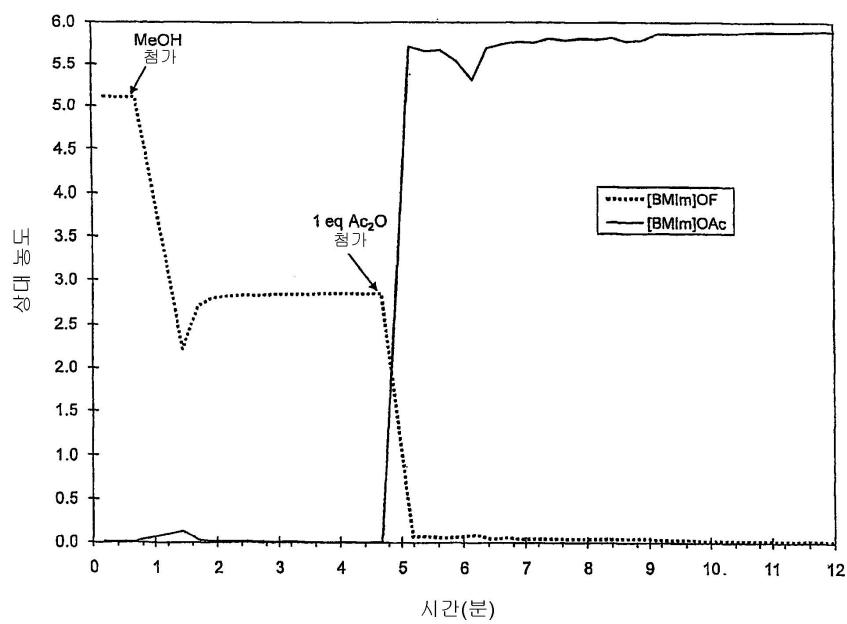
도면21



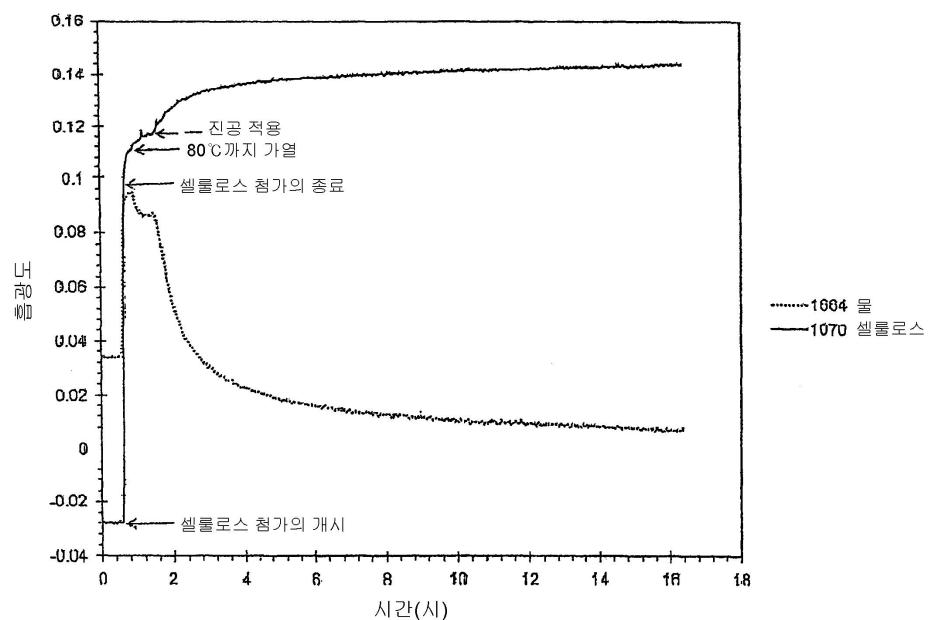
도면22



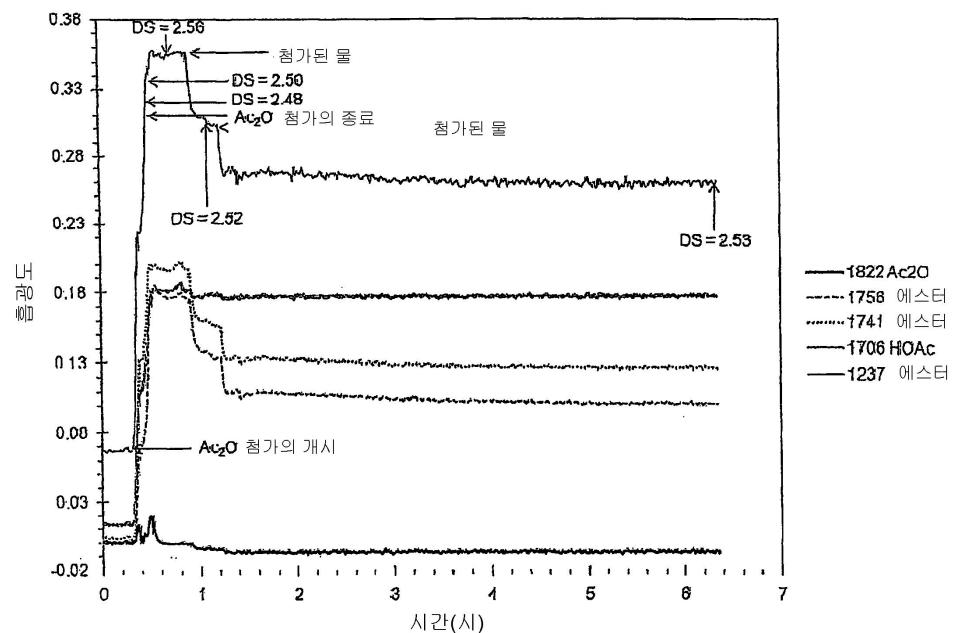
도면23



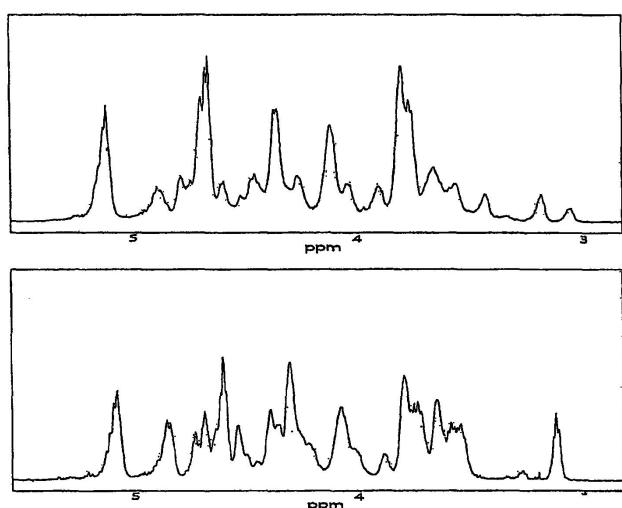
도면24



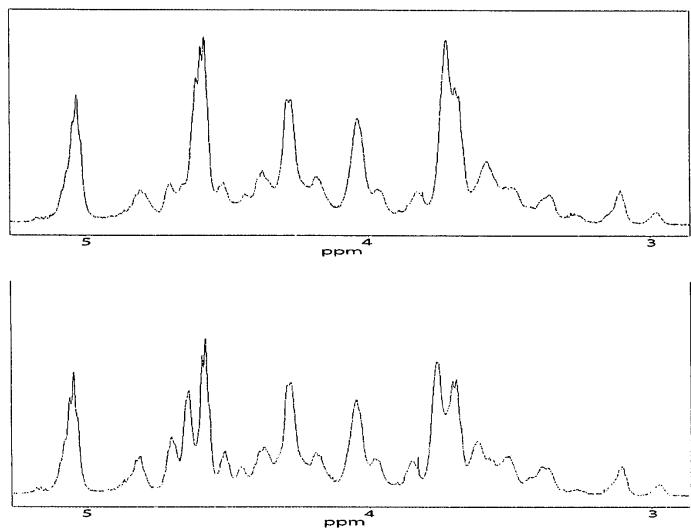
도면25



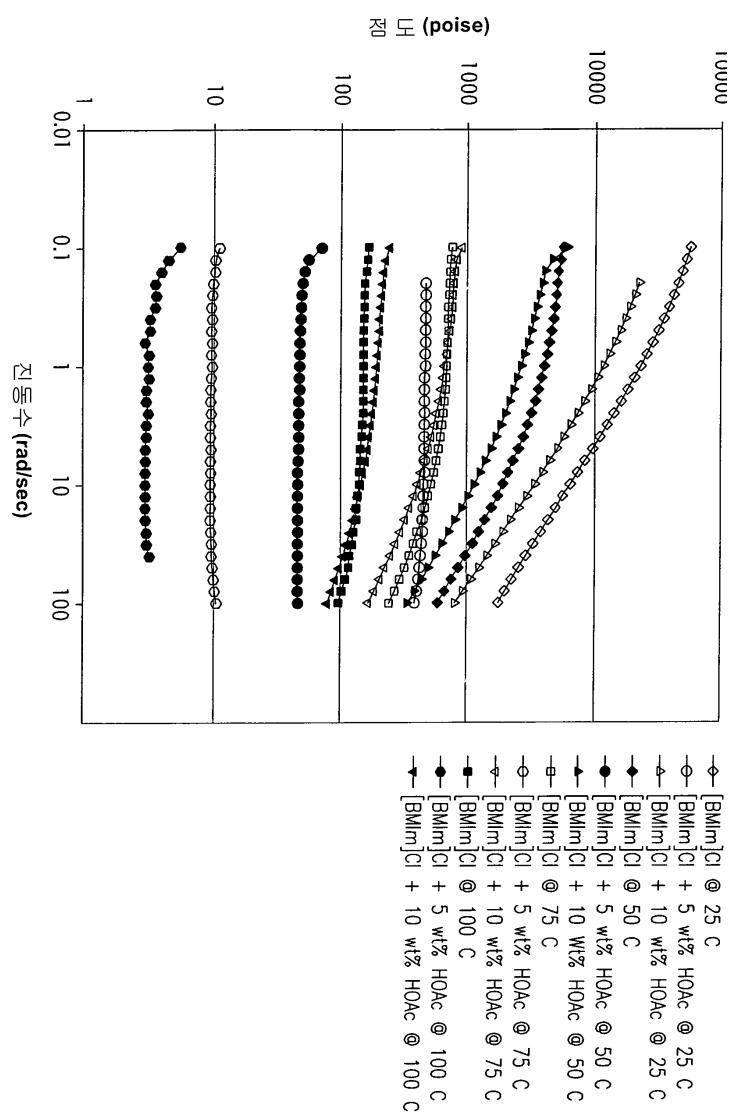
도면26



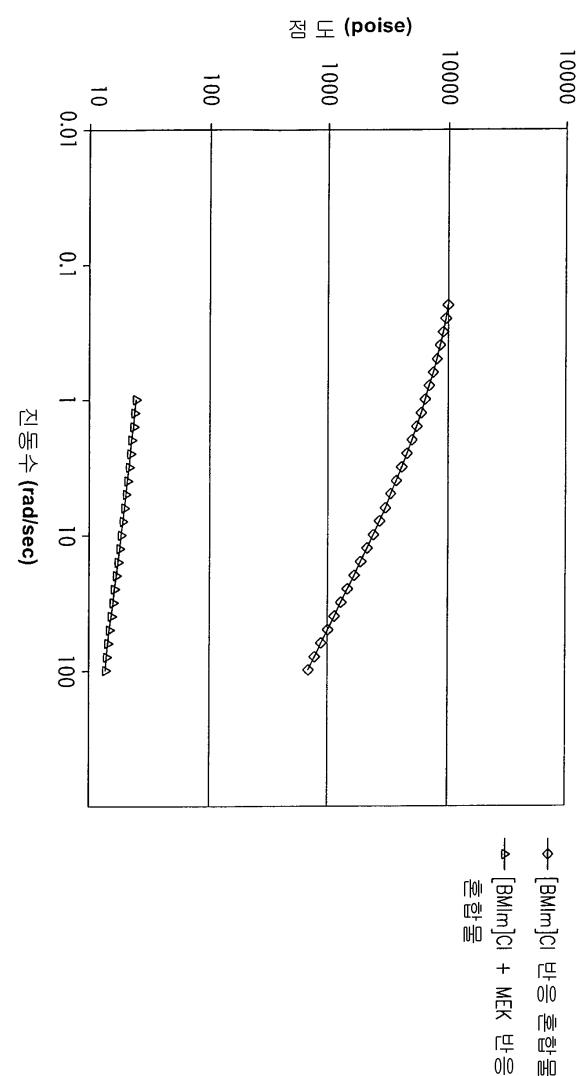
도면27



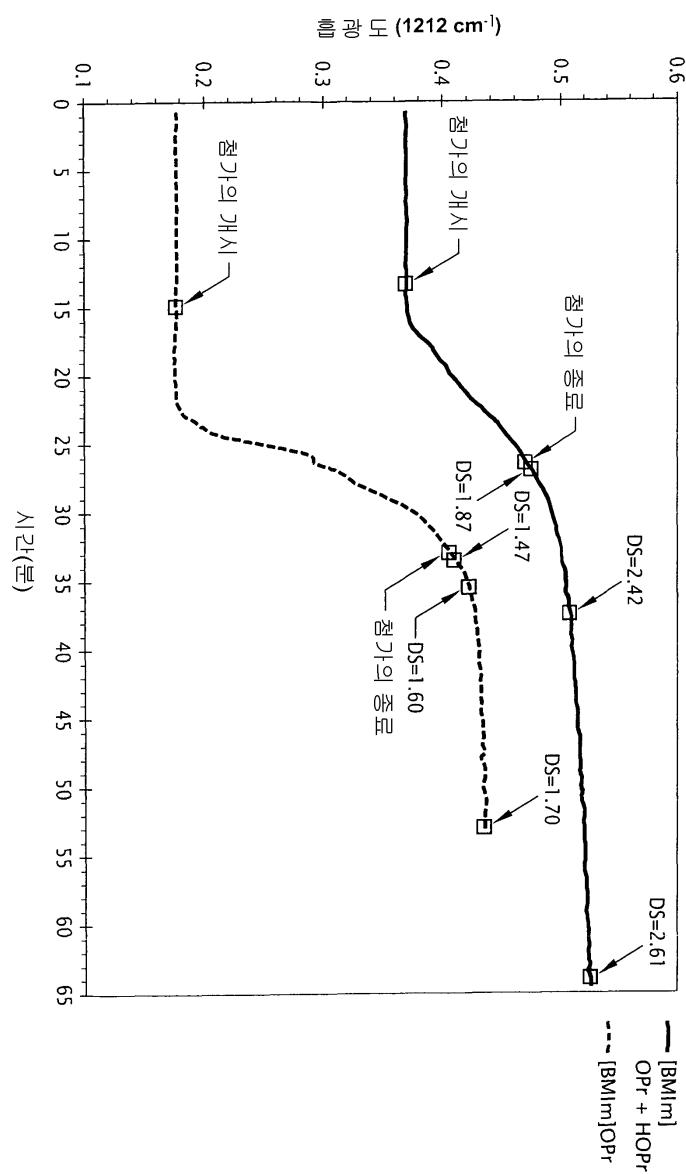
도면28



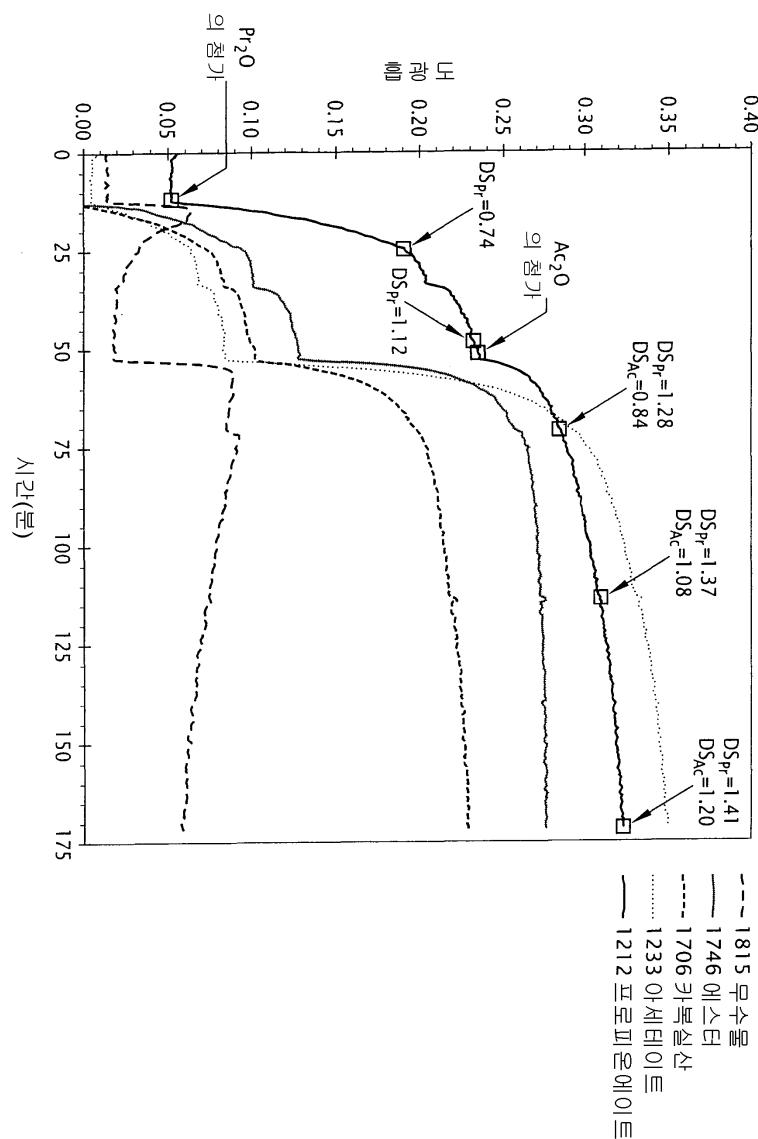
도면29



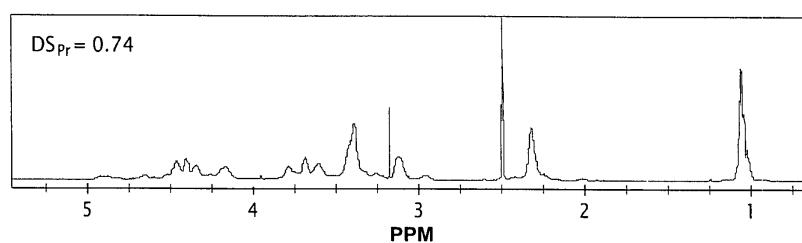
도면30



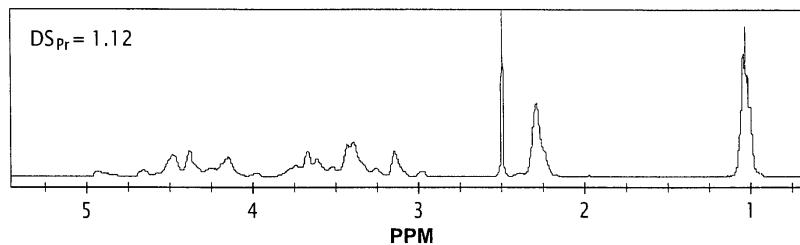
도면31



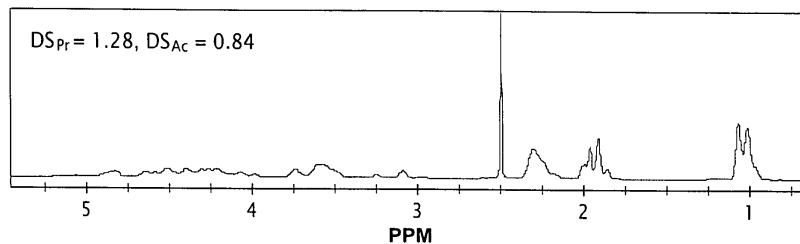
도면32a



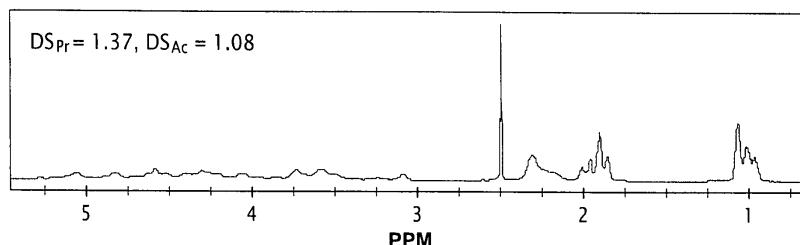
도면32b



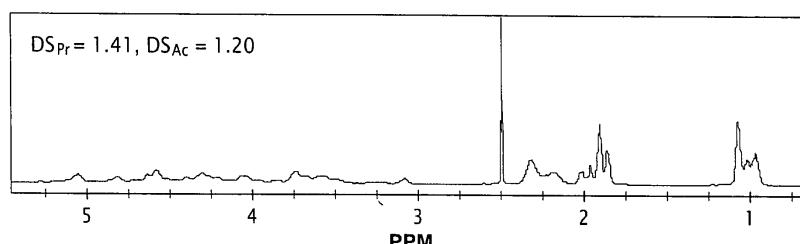
도면32c



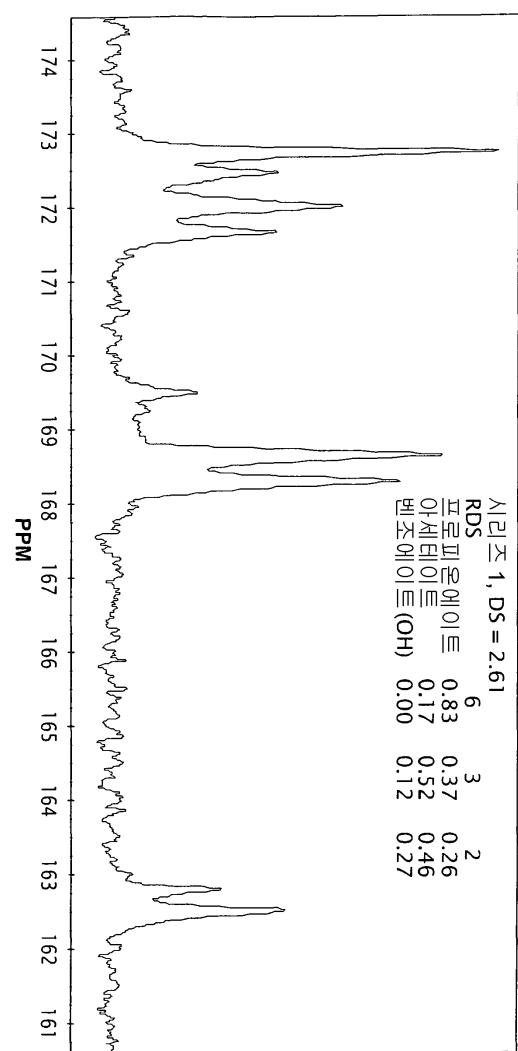
도면32d



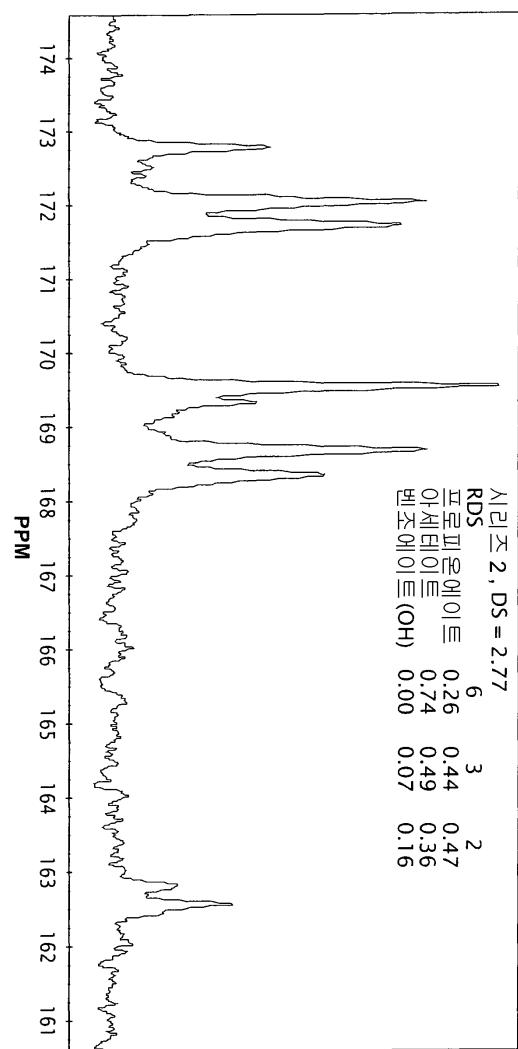
도면32e



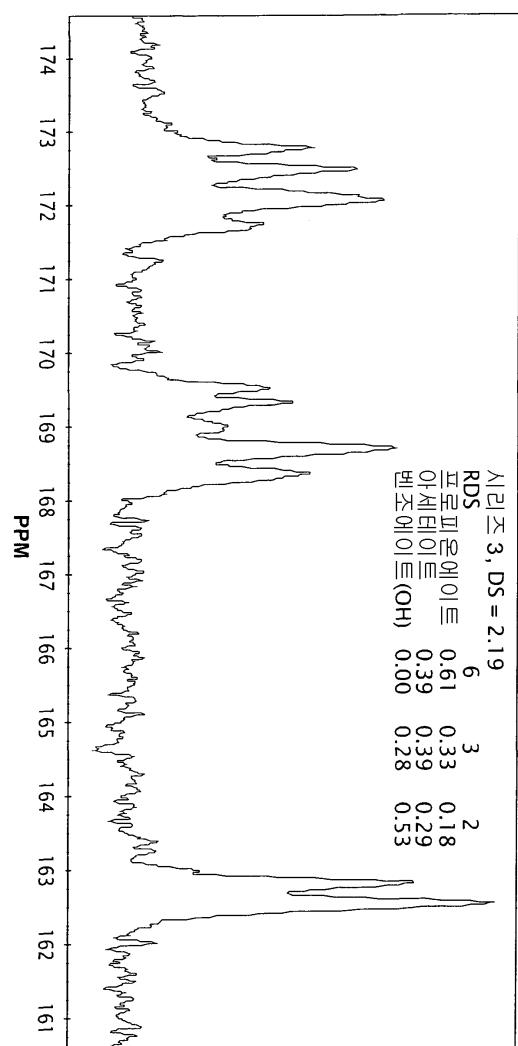
도면33a



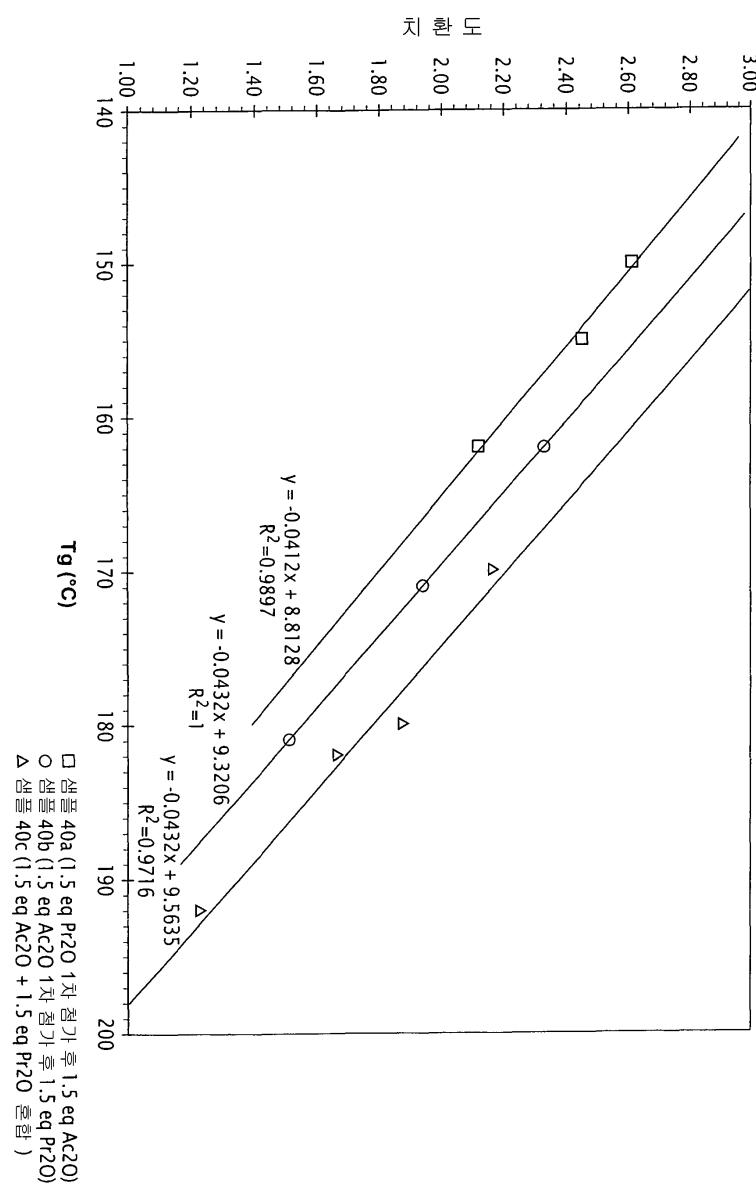
도면33b



도면33c



도면34



도면35

