

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成21年3月12日(2009.3.12)

【公表番号】特表2008-533232(P2008-533232A)

【公表日】平成20年8月21日(2008.8.21)

【年通号数】公開・登録公報2008-033

【出願番号】特願2008-500252(P2008-500252)

【国際特許分類】

C 10 L 1/02 (2006.01)

C 10 L 1/08 (2006.01)

C 11 C 3/08 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 10 L 1/02

C 10 L 1/08

C 11 C 3/08

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成21年1月21日(2009.1.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

植物又は動物由来の脂肪酸を、安定なイオン性液体の存在下でエステル化する工程を含むバイオディーゼルの製造方法であって、このイオン性液体が、溶媒及び触媒の両方である前記方法。

【請求項2】

前記イオン性液体が、塩基性陽イオン及び中性陰イオン、又は中性陽イオン及び塩基性陰イオン、又は塩基性陽イオン及び塩基性陰イオンの両方を含む請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記イオン性液体が、酸性陽イオン及び中性陰イオン、又は中性陽イオン及び酸性陰イオン、又は酸性陽イオン及び酸性陰イオンの両方を含む請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記塩基性陽イオンが、下記式を有し：

[Cat<sup>+</sup>-Z-Bas]

ここで、Cat<sup>+</sup>は、アンモニウム、ホスホニウム、ピラゾリウム、DBU又はDBNを含むか又はこれらからなる陽イオン種であり；

Zは、Cat<sup>+</sup>とBasとを連結する共有結合であるか又は1、2もしくは3個の脂肪族連結基であり、各々1~10個の炭素原子を含み、1、2もしくは3個の酸素原子を含んでいてもよく；並びに

Basは、塩基性部分である、請求項2記載の方法。

【請求項5】

前記Basが、少なくとも1個の窒素、リン、イオウ、酸素又はホウ素原子を含む請求項4記載の方法。

【請求項6】

前記Basが、少なくとも1個の第1級、第2級又は第3級アミノ基を含む請求項5記載の方法。

**【請求項 7】**

前記Basが、-N(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)、及び-P(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)から選択され；並びに、ここで、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一でも異なっていても良く、各々、水素、直鎖又は分岐アルキル、シクロアルキル、アリール及び置換されたアリールから選択される請求項4又は5記載の方法。

**【請求項 8】**

前記R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が各々、水素、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル及びフェニルから選択される請求項7記載の方法。

**【請求項 9】**

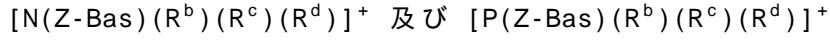
前記Zが、直鎖又は分岐C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルカンジイル、置換されたアルカンジイル、ジアルカニルエーテル及びジアルカニルケトンから選択される請求項4～8のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 10】**

前記Zが、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-及び-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-から選択される請求項9記載の方法。

**【請求項 11】**

前記Cat<sup>+</sup>-Z-Basが、以下から選択され：



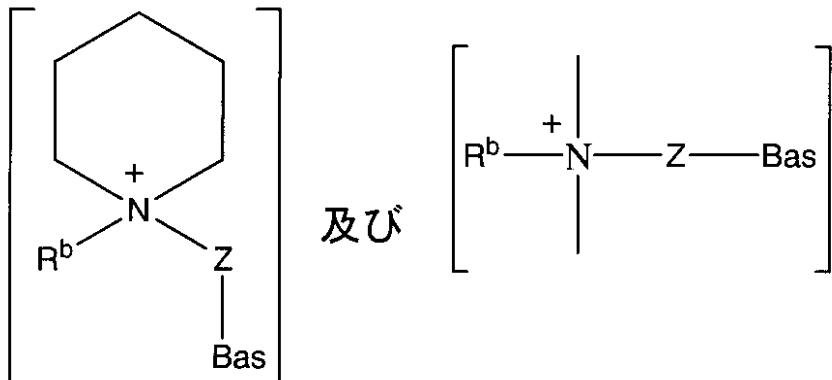
ここで、Bas及びZは、先に定義されたものであり；並びに

R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>及びR<sup>d</sup>は、同一でも異なっていても良く、各々独立して、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>の直鎖又は分枝したアルキル基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>シクロアルキル基、又はC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール基から選択され、ここで該アルキル、シクロアルキルもしくはアリール基は、無置換であるか、又は、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、CN、OH、NO<sub>2</sub>、C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>アラルキル及びC<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>アルカリルから選択された1～3個の基により置換されてもよい請求項4記載の方法。

**【請求項 12】**

前記Cat<sup>+</sup>-Z-Basが：

**【化 1】**

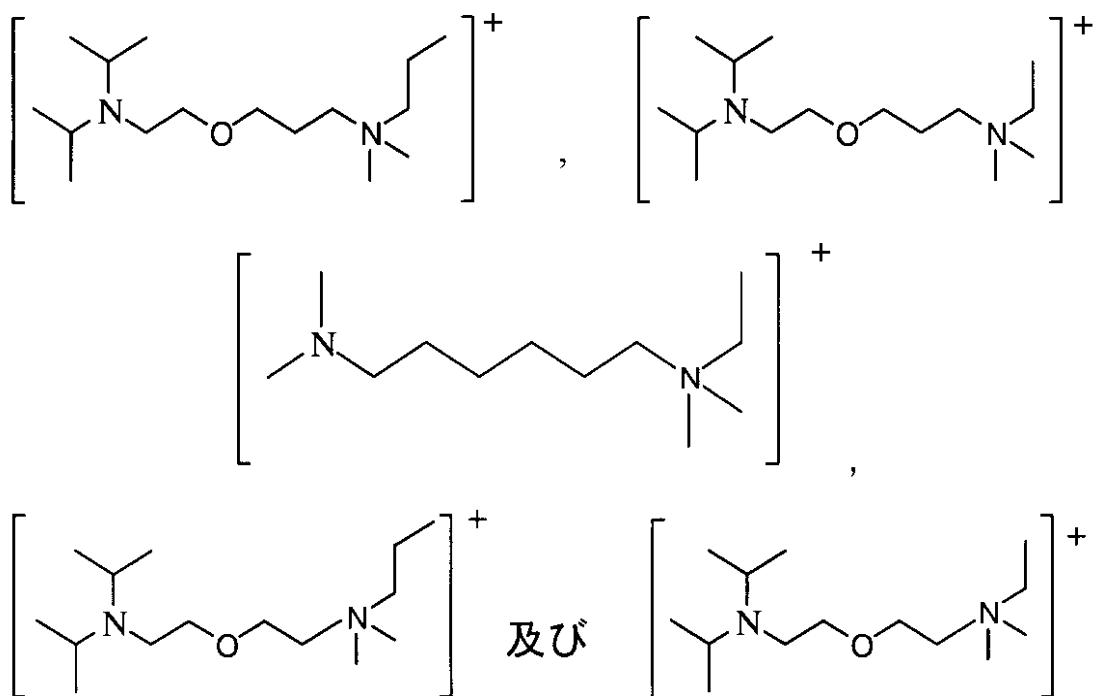


から選択され、ここでZ、Bas及びR<sup>b</sup>は先に定義されたものである、請求項4記載の方法。

**【請求項 13】**

前記Cat<sup>+</sup>-Z-Basが：

【化2】

から選択される、請求項12記載の方法。

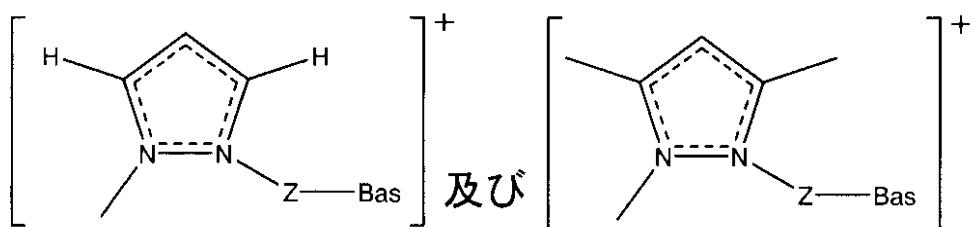
【請求項 1 4】

$\text{Cat}^+$ が、1,3,5-トリアルキルピラゾリウム、1,2-ジアルキルピラゾリウム及び1,2,3,5-テトラアルキルピラゾリウムを含むか又はこれらからなる請求項4記載の方法。

【請求項 1 5】

前記 $\text{Cat}^+-\text{Z-Bas}$ が：

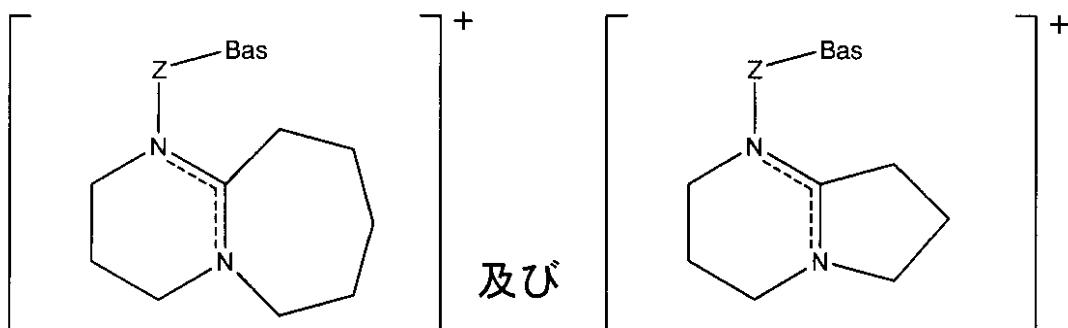
【化3】

から選択される、請求項14記載の方法。

【請求項 1 6】

前記 $\text{Cat}^+-\text{Z-Bas}$ が：

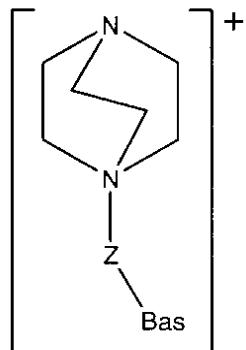
【化4】

から選択される、請求項4記載の方法。

## 【請求項 17】

前記Cat<sup>+</sup>-Z-Basが：

## 【化5】



であり、ここでBas、Z及びR<sup>b</sup>は先に定義されたものである、請求項4記載の方法。

## 【請求項 18】

前記塩基性陰イオンが、式[X<sub>b</sub>]<sup>-</sup>を有し、並びに、[F]<sup>-</sup>、[OH]<sup>-</sup>、[OR]<sup>-</sup>、[R-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>及び[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>から選択されてよく、ここでRは、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルである、請求項2記載の方法。

## 【請求項 19】

前記酸性陽イオンが、式：

[Cat<sup>+</sup>-Z-Acid]

であり、

ここで、Cat<sup>+</sup>は、陽イオン種であり；

Zは、1~10個の炭素原子を含み、1、2又は3個の酸素原子を含んでいてもよい、Cat<sup>+</sup>及びAcidを結合する共有結合であり；並びに

Acidは、酸部分である請求項3記載の方法。

## 【請求項 20】

前記酸が、-SO<sub>3</sub>H、-CO<sub>2</sub>H、-SO<sub>3</sub>-Ph-R、-SO<sub>3</sub>R、RPO(OH)<sub>2</sub>及びR<sub>2</sub>PO(OH)から選択され、ここでRは、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アリールである請求項19記載の方法。

## 【請求項 21】

前記[Cat<sup>+</sup>]が、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、イソチアゾリニウム、アザチオゾリウム、オキソチアゾリウム、オキサジニウム、オキサゾリウム、オキサボロリウム、ジチアゾリウム、トリアゾリウム、セレノゾリウム、オキサホスホリウム、ピロリウム、ボロリウム、フラニウム、チオフェニウム、ホスホリウム、ペンタゾリウム、インドリウム、インドリニウム、オキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソトリアゾリウム、テトラゾリウム、ベンゾフラニウム、ジベンゾフラニウム、ベンゾチオフェニウム、ジベンゾチオフェニウム、チアジアゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピリダジニウム、ピペラジニウム、ピベリジニウム、モルホリニウム、ピラニウム、アンノリニウム、フタラジニウム、キナゾリニウム、キナザリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、サジニウム、オキサジニウム、アザアニュレニウム及びピロリジニウムから選択された複素環構造を含むか又はこれらからなる請求項19記載の方法。

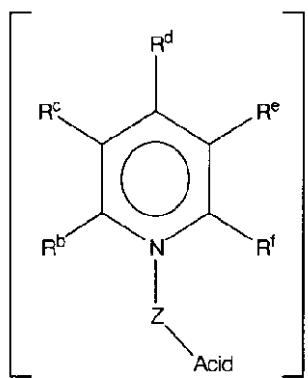
## 【請求項 22】

前記[Cat<sup>+</sup>]が、ピラゾリウム、イソチアゾリニウム、テトラゾリウム、ピベリジニウム、モルホリニウム及びピロリジニウムから選択された複素環構造を含むか又はこれらからなる請求項21記載の方法。

## 【請求項 23】

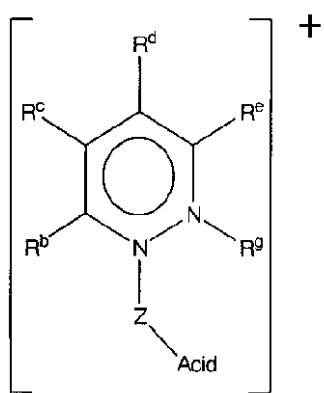
前記Cat<sup>+</sup>-Z-Acidが：

【化 6】

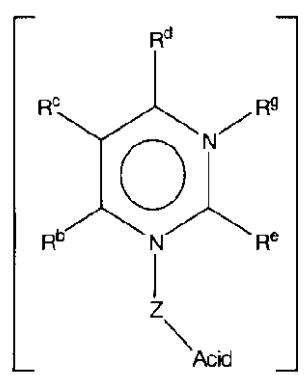


+

,

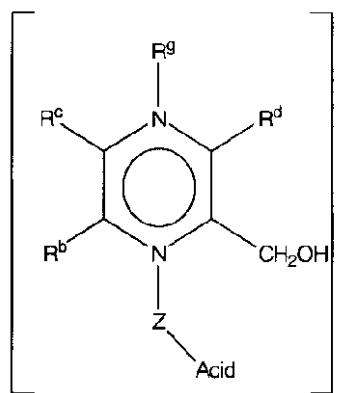


,

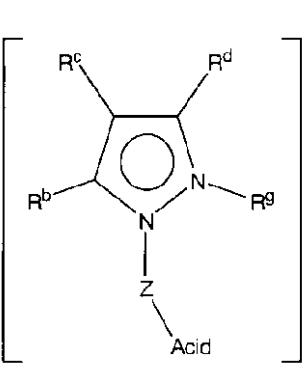


+

,

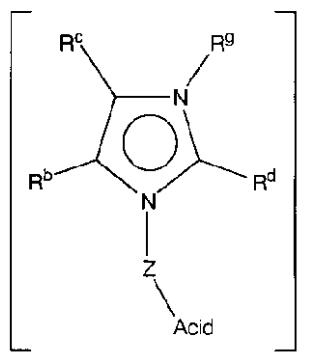


,



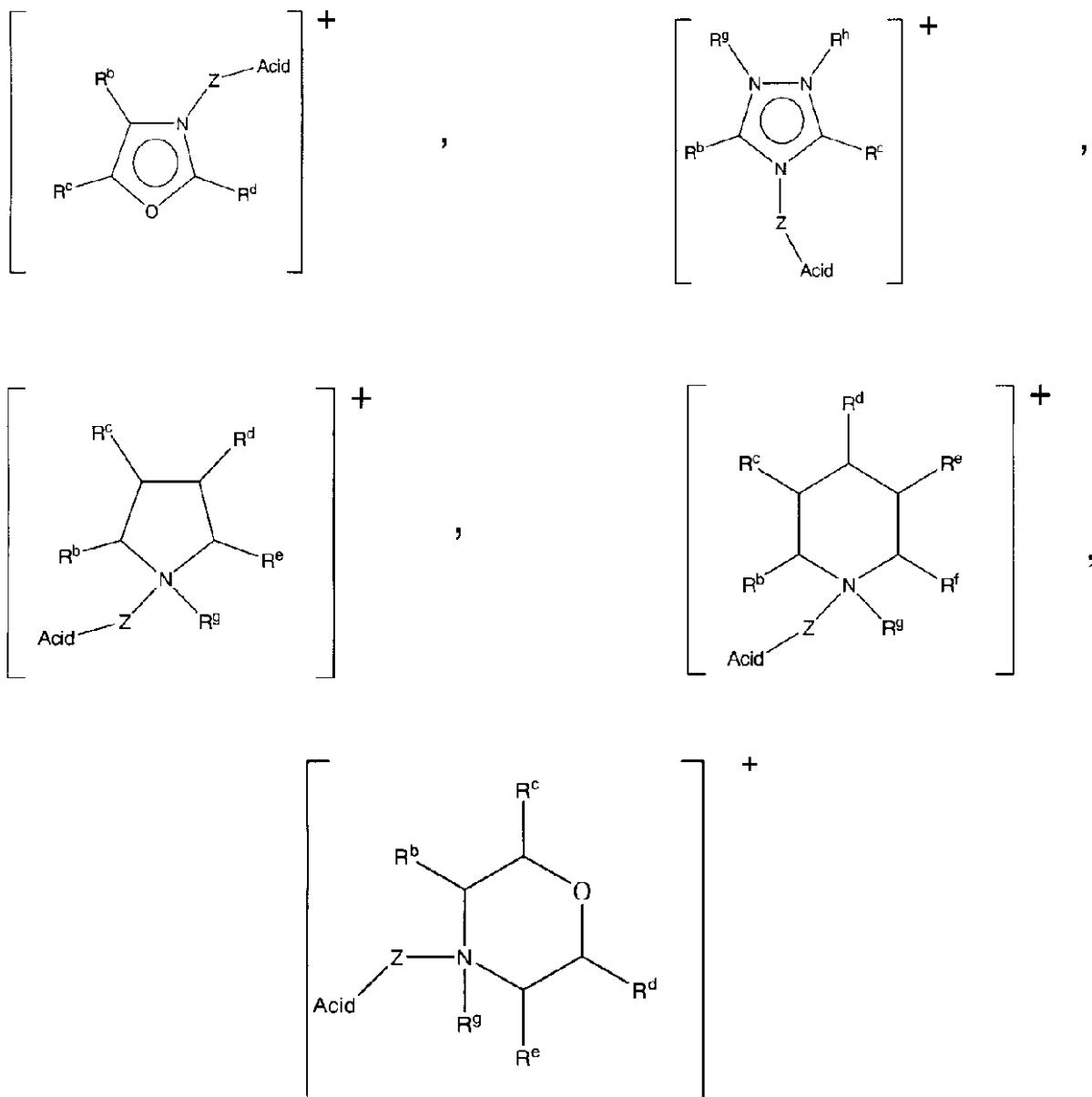
+

,



,

【化7】



から選択され、

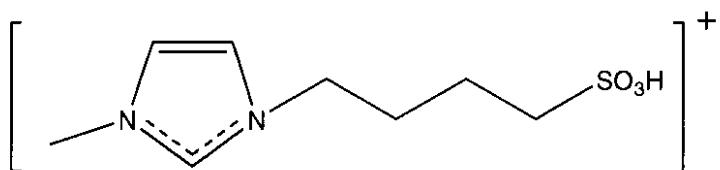
ここで、Acid及びZは、先に定義されたものであり；並びに

$R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ 及び $R^h$ は、同一でも異なっていても良く、各々独立して水素、 $C_1-C_{40}$ の直鎖又は分枝したアルキル基、 $C_3-C_8$ シクロアルキル基、又は $C_6-C_{10}$ アリール基から選択され、ここで該アルキル、シクロアルキルもしくはアリール基は、無置換であるか、又は、 $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_6-C_{10}$ アリール、CN、OH、 $NO_2$ 、 $C_7-C_{30}$ アラルキル及び $C_7-C_{30}$ アルカリルから選択された1~3個の基により置換されてもよいか、又は $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 及び $R^f$ のいずれかふたつは、隣接炭素原子に結合し、メチレン鎖- $(CH_2)_q$ -を形成してもよく、ここで $q$ は、8~20である請求項22記載の方法。

【請求項24】

Cat<sup>+</sup>-Z-Acidは：

## 【化8】



である、請求項23記載の方法。

## 【請求項 25】

前記酸性陰イオンが、式 $[X_a]^-$ を有し、並びに $[HSO_4]^-$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[HCl_2]^-$ 及び $[HX_2]^-$ から選択され、ここで $X=F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 又は $I$ である請求項3記載の方法。

## 【請求項 26】

前記中性陽イオンが、アンモニウム、ホスホニウム、ピラゾリウム、DBU又はDBNを含む又はそれらからなる請求項2記載の方法。

## 【請求項 27】

前記中性陽イオンが：

$[N(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$  及び  $[P(R^a)(R^b)(R^c)(R^d)]^+$

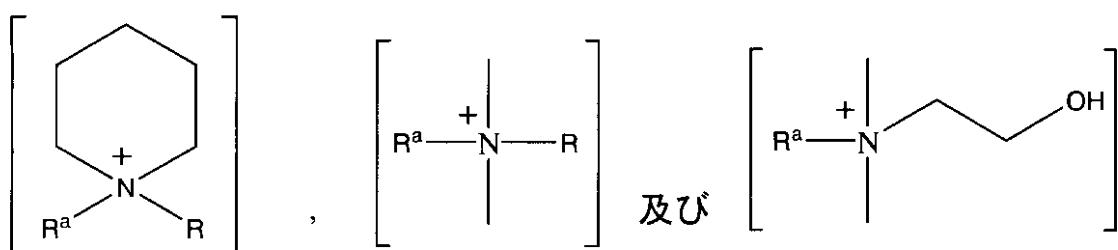
から選択され、

ここで、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一でも異なっていても良く、各々独立して水素、 $C_{1-C_{40}}$ の直鎖又は分枝したアルキル基、 $C_3-C_8$ シクロアルキル基、又は $C_6-C_{10}$ アリール基から選択され、ここで該アルキル、シクロアルキルもしくはアリール基は、無置換であるか、又は、 $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_6-C_{10}$ アリール、 $CN$ 、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $C_7-C_{30}$ アラルキル及び $C_7-C_{30}$ アルカリルから選択された1~3個の基により置換されてもよい請求項26記載の方法。

## 【請求項 28】

前記中性陽イオンが：

## 【化9】

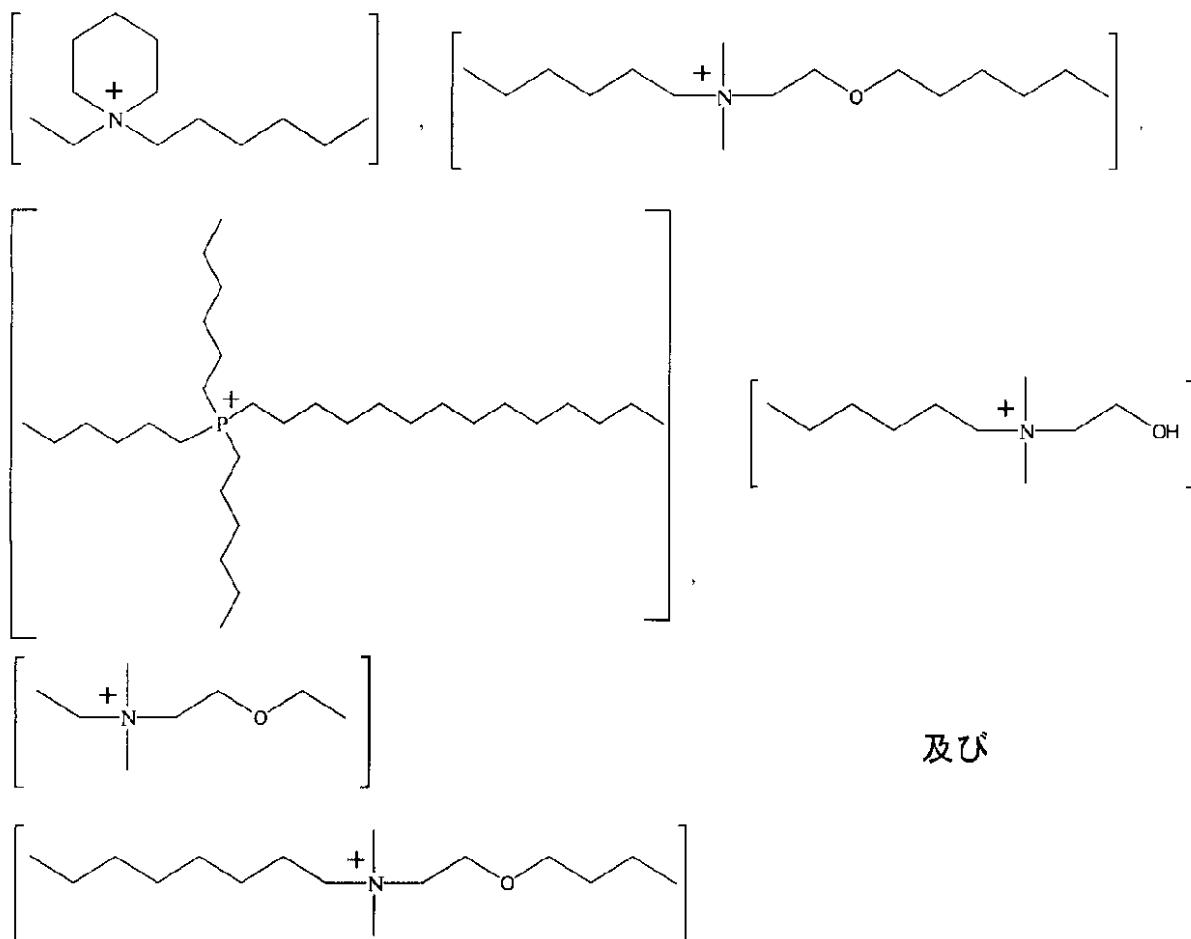


から選択され、ここで $R^a$ は、先に定義されたものである請求項27記載の方法。

## 【請求項 29】

前記中性陽イオンが：

## 【化10】



及び

から選択される請求項27記載の方法。

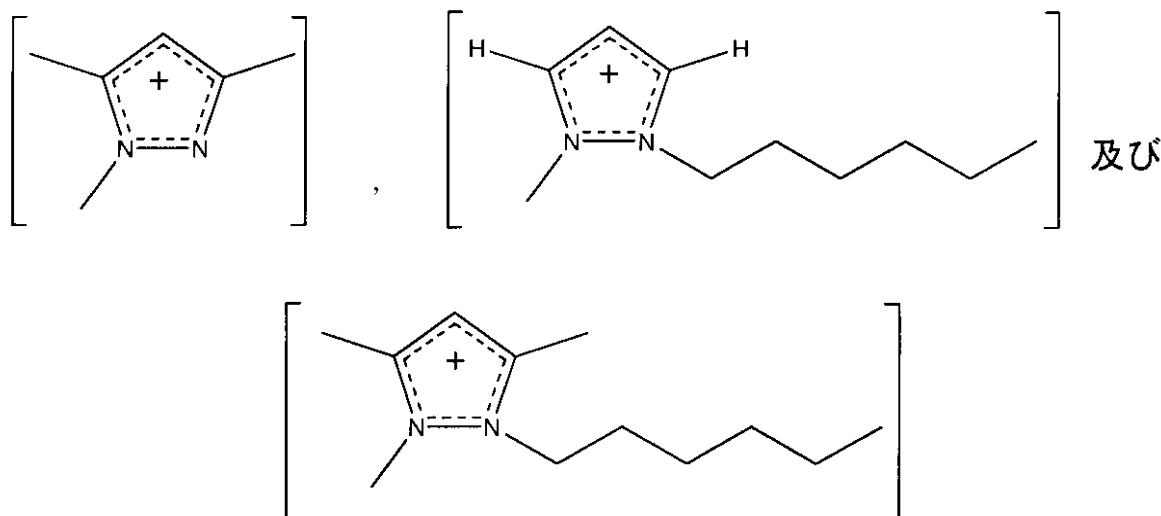
## 【請求項30】

前記中性陽イオンが、1,3,5-トリアルキルピラゾリウム、1,2-ジアルキルピラゾリウム、又は1,2,3,5-テトラアルキルピラゾリウムを含むか又はこれらからなる請求項27記載の方法。

## 【請求項31】

前記中性陽イオンが：

## 【化11】

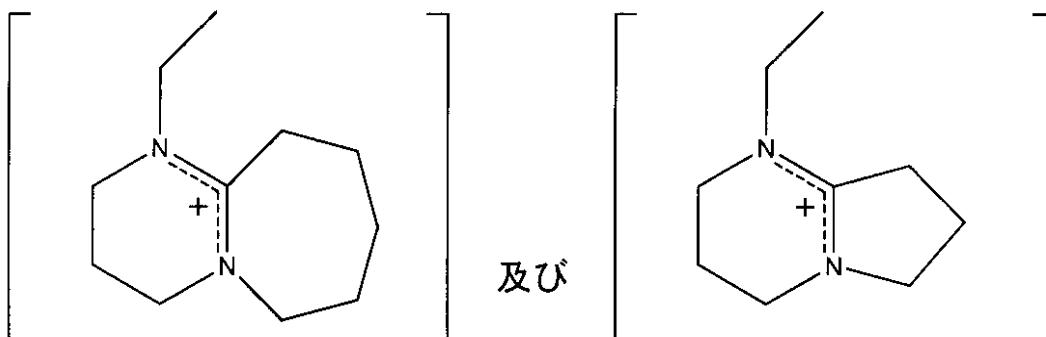


から選択される請求項30記載の方法。

**【請求項 3 2】**

前記中性陽イオンが：

**【化 1 2】**



から選択される請求項27記載の方法。

**【請求項 3 3】**

前記中性陽イオンが、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、イソチアゾリニウム、アザチオゾリウム、オキソチアゾリウム、オキサジニウム、オキサゾリウム、オキサボロリウム、ジチアゾリウム、トリアゾリウム、セレノゾリウム、オキサホスホリウム、ピロリウム、ボロリウム、フラニウム、チオフェニウム、ホスホリウム、ペンタゾリウム、インドリウム、インドリニウム、オキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソトリアゾリウム、テトラゾリウム、ベンゾフラニウム、ジベンゾフラニウム、ベンゾチオフェニウム、ジベンゾチオフェニウム、チアジアゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピリダジニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム、ピラニウム、アンノリニウム、フタラジニウム、キナゾリニウム、キナザリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、サジニウム、オキサジニウム、アザアニュレニウム及びピロリジニウムから選択された複素環構造を含むか又はそれらからなる、請求項3記載の方法。

**【請求項 3 4】**

前記中性陽イオンが、ピリジニウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、ピリミジニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム及びピロリジニウムから選択された複素環構造を含むか又はそれらからなる請求項33記載の方法。

**【請求項 3 5】**

前記中性陰イオンが、スルホネート、ホスフィネート、トリフラミド(アミド)、トリフラーート、ジシアナミド、オキシド(フェノキシド)又はハロゲン化物の陰イオン種である請求項2又は3記載の方法。

**【請求項 3 6】**

前記中性陰イオンが、 $[NTf_2]^-$ 、 $[OTf]^-$ 、 $[R-SO_3]^-$ 、 $[R_2PO_2]^-$ 、 $[Cl]^-$ 、 $[Br]^-$ 及び $[I]^-$ から選択され；ここでRは、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アリールである請求項35記載の方法。

**【請求項 3 7】**

前記植物脂肪酸が、ナタネ油又はPriolineに由来する請求項1～36のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 3 8】**

前述のバイオディーゼル製品及びイオン性液体が、非混和性である請求項1～37のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 3 9】**

前述のバイオディーゼル製品が、相分離により反応体から得られる請求項1～38のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 4 0】**

前記イオン性液体が、再循環される請求項1～39のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 4 1】**

石油化合物との配合における請求項1～40のいずれか1項記載の方法により得られたバイオディーゼルの使用。

**【請求項 4 2】**

前記石油化合物が、ディーゼルである請求項41記載の使用。