

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175449 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 233/60 (2006.01) *C07D 233/61* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061787
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 25 日(25.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-093860 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 相田 卓三(AIDA Takuzo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 松本 道生(MATSUMOTO Michio); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 斉藤雄介(SAITO Yusuke); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 誠, 外(ONO Makoto et al.); 〒1070051 東京都港区元赤坂一丁目 2 番 7 号 赤

坂 K タワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 Tokyo (JP).

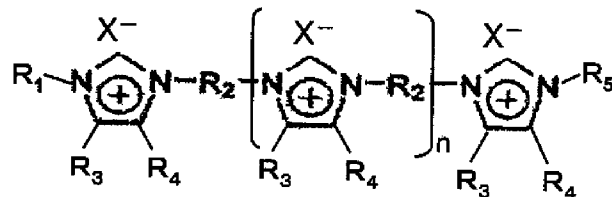
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NOVEL GRAPHENE NANO DISPERSION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称: 新規グラフェンナノ分散液及びその調製方法



(1)

(57) Abstract: [Problem] To provide a novel ionic liquid in which graphene can be dispersed at a high concentration. [Solution] An ionic liquid represented by general formula (1).

(57) 要約: 【解決課題】 グラフェンを高濃度で分散させることができる新規なイオン液体を提供すること。 【解決手段】 下記一般式 (1) で表されるイオン液体。

WO 2014/175449 A1

明 細 書

発明の名称：新規グラフェンナノ分散液及びその調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、グラフェンを高濃度で分散させることができる新規イオン液体、当該イオン液体を用いたグラフェンナノ分散液及びその分散液の調製方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素材料であるグラファイトは層状構造を取っており、そのうちの1枚の層がグラフェンと呼ばれる。グラフェンは、六角形の網目状に結合した炭素原子のみからなり、その厚みは炭素原子1個分しかなく、熱伝導度が非常に高く、電気伝導度などの電気特性が際だって優れた二次元ナノシートとして期待されている。

[0003] ノーベル賞を受賞したGeim氏はセロハンテープにグラファイトの薄片を貼り付け、テープの粘着面で薄片を挟むように折り、再びテープを引き剥がすことを繰り返すことにより薄片を剥がしていくことでグラフェンを得た（非特許文献1）。

[0004] 一方、近年、グラファイトからグラフェンを製造する方法として、次の2つの手法が主に用いられている。一つは、グラファイトを酸化した後、水中で剥離してグラフェンオキシドを得る方法である（非特許文献2）。もう一つの手法は、溶媒又は界面活性剤溶液中でグラファイトを超音波処理などで剥離（液相剥離）し、液中で分散したグラフェンを得る方法である（非特許文献2～3）。

[0005] グラフェンオキシドを経由する前者の手法では、まずグラファイト粉末を硫酸、硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムなどを用いて酸化する必要があり、その後のグラフェンオキシドの還元を含めると数工程が必要となる。また、強い酸化処理によりグラファイトがダメージを受け易く、短時間の超音波印加（剥離工程）で細分化してしまうという問題も指摘されている

(特許文献1)。これに対して、グラファイトの液相剥離はこのような問題がなく、有用な方法であると考えられる。

[0006] 液相剥離において最大限の収率を得る上で、溶媒は重要な役割を果たす。近年のグラフェン剥離の研究により、グラフェンに有効な溶媒は 40 mJ/m^2 近傍の表面張力を有することが理論的に説明されている(非特許文献2)。しかしながら、グラフェンを超音波処理により一段階で剥離する方法において、現時点での分散性のレベルは 2 mg/mL 程度であり、幅広い用途に展開するには未だ不十分である。

[0007] グラフェンの液相剥離の溶媒として、分散能力が高く、更に多くの物理的特性に優れることから、種々の融解塩が用いられてきた。特に、イミダゾリウム系塩のイオン液体が、カーボンナノチューブの束をときほぐす媒体として好適に使用されてきた。ナノチューブと有機カチオンの π 電子間の相互作用が、ときほぐしとその後のゲル化に重要であると考えられる。このような観点から、様々なイオン液体がグラファイトの液相剥離で検討され、これまで報告されたグラフェン分散液の最大濃度は 5.33 mg/mL である(非特許文献4)。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2011-219318号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science 306 (2004) 666

非特許文献2：S. Park, R. S. Ruoff, Nature Nanotech. 4, 217-224 (2009)

非特許文献3：Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGov

ern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun' Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, Nature Nanotech. 3, 563–568 (2008)

非特許文献4: D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamiglio, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, J. Mater. Chem. 21, 3428–3431 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、グラフェンを高濃度で分散させることができる新規なイオン液体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、グラフェンの分散性を高める溶媒を研究する中で、イミダゾリウム系塩のイオン液体部分をアルキレンオキシドのコア部で連結することにより、極めて高い濃度のグラフェン分散液を与える新規イオン液体を提供できることを見出し、特許出願をした（現在係属中の特願2012-111019）。

本発明者らは、グラフェンの分散性をより高めることができる溶媒を更に検討したところ、イミダゾリウム系塩のイオン液体部分をアルキレン又はアリーレンで連結することにより、上記のイオン液体を上回るグラフェン分散性が得られることを見出し、本発明を完成した。

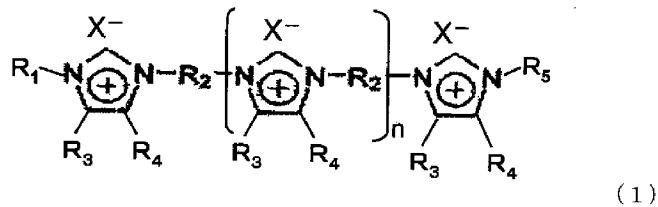
更に、この新規イオン液体を、従来からイオン液体として使用されているブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート（BMIPF₆）、あるいはブチルメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（BMITFSI）と混合すると、驚くべきことに、新規イオン液体単独で使用する場合よりも高濃度のグラフェン分散液を提供できることを見

出した。

[0012] 即ち、本発明は、

[1] 下記一般式(1)で表されるイオン液体。

[化1]



(式中、

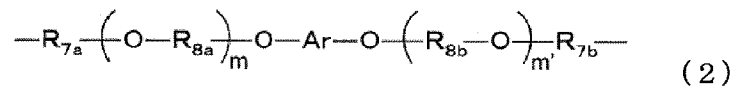
R_1 及び R_5 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、置換又は無置換の C1～C7 直鎖又は分岐アルキル基を表し、

R_2 は、

(i) 炭素数 1～10 個のアルキレン基、

(ii) $-\text{R}_{6a}-\text{Ar}-\text{R}_{6b}-$ 、又は

(iii)



から選択され、

ここで、Ar は、アリーレン基を表し、 R_{6a} 及び R_{6b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、

R_{7a} 及び R_{7b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、

R_{8a} 及び R_{8b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、

m 及び m' は、1～10 の整数を表し、

R_3 及び R_4 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、水素原子、置換又は無置換の C1～C4 の直鎖又は分岐アルキル基を表し、

X⁻は、対イオンを表し、

nは0～30を表す。)

[2] R₂が炭素数1～10個のアルキレン基である、[1]に記載のイオン液体。

[3] R₂が—R_{6a}—Ar—R_{6b}—で表される、[1]に記載のイオン液体。

[4] R₂が式(2)で表される、[1]に記載のイオン液体。

[5] R₁及びR₅が、各々独立に、C1～C6の直鎖アルキルである、[1]～[4]のいずれか1項に記載のイオン液体。

[6] nが0～2の整数である、[1]～[5]のいずれか1項に記載のイオン液体。

[7] X⁻が、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、BF₄⁻、Cl⁻又はBr⁻から選択される、[1]～[6]のいずれか1項に記載のイオン液体。

[8] [1]～[7]のいずれか1項に記載のイオン液体(A)、及びブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート(B)あるいはブチルメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(C)を含む混合イオン液体。

[9] グラフェン、及び[1]～[7]のいずれか1項に記載のイオン液体又は[8]に記載の混合イオン液体を含む、グラフェン分散液。

[10] (1) [1]～[7]のいずれか1項に記載のイオン液体又は[8]に記載の混合イオン液体にグラファイトを添加する工程、及び

(2) (1)で得られた混合液に、超音波又はマイクロ波を印加する工程を含むグラフェン分散液の調製方法。

[11] 超音波印加後の混合液を遠心分離する工程を更に含む、[10]に記載の調製方法。

[12] 混合液から液層を回収する工程を更に含む、[10]又は[11]に記載の調製方法。

を、提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明においては、溶媒として式（１）で表されるイオン液体、又は当該イオン液体と BMIPF_6 あるいは BMITFSI との混合イオン液体を用いることにより、従来技術に比べて極めて高い濃度のグラフェン分散液を得ることができる。本発明のイオン液体により高い分散性が得られるため、幅広い用途、例えば、リチウムイオン二次電池のような多くの電子部品やエネルギー貯蔵電化製品にグラフェンを適用することが可能となる。また、本発明のグラフェン分散液の調製方法は、グラフェンオキサイドを経由することなく、グラファイトの一段階の剥離工程により高濃度のグラフェン分散液を得ることができるため、生産効率がよく工業的にも価値が高い。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]グラファイトのグラフェン層数分布

[図2a] (a) の条件で処理して得られたグラフェン分散液におけるグラフェンの層数分布

[図2b] (b) の条件で処理して得られたグラフェン分散液におけるグラフェンの層数分布

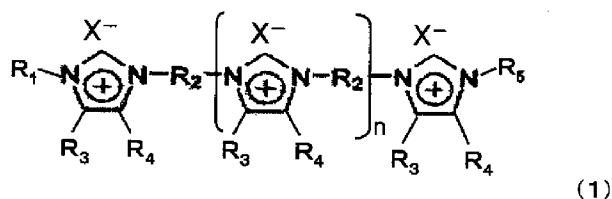
[図3]化合物 1、化合物 3 を用いた混合イオン液体におけるグラフェンの層数分布（超音波処理のみ）

発明を実施するための形態

[0015] イオン液体

本発明の一つの実施態様は、下記式（１）で表される新規イオン液体に関する。

[化3]

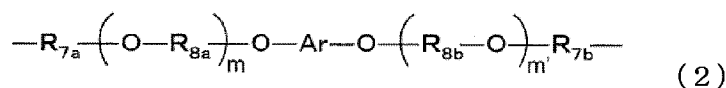


[0016] 式（１）において、 R_1 及び R_5 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、置換又は無置換の $\text{C}1 \sim \text{C}7$ の直鎖又は分岐アルキル基を表す。本発

明においては、 R_1 及び R_5 は、各々独立に、好ましくはC 1～C 6の直鎖アルキル基、即ちメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル又は n -ヘキシルであり、特に好ましくは n -ブチルである。

[0017] 式(1)において、 R_2 は、

- (i)炭素数1～10個のアルキレン基、
- (ii) $-R_{6a}-Ar-R_{6b}-$ 、又は
- (iii)



から選択される。

[0018] 本発明の一つの好ましい態様として、 R_2 は炭素数1～10個のアルキレン基である。ここで、アルキレン基には、直鎖、分岐及び環状のアルキレンが含まれ、炭素数は、好ましくは4～10個、より好ましくは6～8個である。好ましいアルキレンとして、例えば、ヘキセン、オクテンなどが挙げられる。

[0019] 前記(ii)、(iii)において、 Ar は、アリーレン基を表す。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

R_{6a} 及び R_{6b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数1～4のアルキレン基を表す。好ましくは、 R_{6a} 及び R_{6b} は同一であって、炭素数1～2のアルキレン基である。

R_{7a} 及び R_{7b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数1～4のアルキレン基を表す。好ましくは、 R_{7a} 及び R_{7b} は同一であって、炭素数1～2のアルキレン基である。

R_{8a} 及び R_{8b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数1～4のアルキレン基を表す。好ましくは、 R_{8a} 及び R_{8b} は同一であって、炭素数1～2のアルキレン基である。

m 及び m' は、1～10の整数を表し、好ましくは1～2の整数である。

Ar がフェニレン基の場合、 R_{6a} 及び R_{6b} 、式(2)における2つの酸素

原子は、オルト、メタ、パラのいずれの配置となるようにフェニレン基に結合してもよいが、パラの配置となるように結合するのが好ましい。

[0020] 理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明者らが特願 2012-111019 で開示したイミダゾリウム系塩のイオン液体部分をアルキレンオキシドのコア部で連結したイオン液体においては、イミダゾリウム系塩がグラフェンと相互作用し、アルキレンオキシドのコア部はグラフェンと相互作用するものではないと考えられるが、これに対して、本発明のイオン液体においては、アルキレン又はアリーレンのコア部もグラフェンとの相互作用に寄与していると考えられる。

[0021] 式 (1) において、 R_3 及び R_4 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、水素原子、置換又は無置換の $C_1 \sim C_4$ の直鎖又は分岐アルキル基を表す。本発明においては、 R_3 及び R_4 はいずれも水素であることが好ましい。

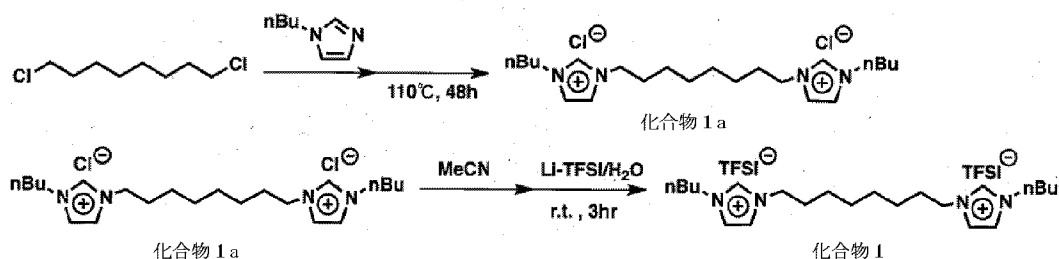
[0022] 式 (1) において、 X^- は、対イオンを表し、好ましくは、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ (本明細書において $TSF1^-$ と略記される)、 BF_4^- 、 Cl^- 又は Br^- から選択される。

[0023] 式 (1) において、 n は 0～30 を表す。本発明においては、 n が 0～2 の整数であること、即ち、イミダゾリウム塩部分がダイマー、トリマー、テトラマーである場合が好ましい。 n が大きくなると、粘度が増大するため、超音波処理と液中に残った過剰なグラファイトを取り除く精製の妨げとなる傾向がある。

また、 n が大きい場合は、式 (1) のイオン液体の合成にあたり、逐次合成法ではなく連続合成法が用いられ、この場合には、式 (1) のイオン液体は数種の n からなる化合物の混合物であり、 n はこれらの平均値となる。本発明は、式 (1) で表されるイオン液体がこのような混合物である場合も包含する。

[0024] 式 (1) で表されるイオン液体の合成方法の例を以下に示す。

スキーム 1



[0025] スキーム 1 は、イミダゾリウム塩部分がダイマー（ $n=0$ の場合）である化合物 1 の合成スキームであり、例えば以下のような手順で合成される。

1,8-ジクロロオクタンのアセトニトリル溶液に 1-ブチルイミダゾールを添加し、加温して混合する。反応混合物を減圧下で濃縮して乾固し、粘調な残渣に塩化メチレン等を添加し、酢酸エチルなどにより二層分離を行なう。ロータリーエバポレータと真空オーブンによりイオン液体層を乾燥すると、赤褐色の粘調な液体である化合物 1a が得られる。次に、化合物 1a のアセトニトリル溶液に、LiTFSI の水溶液を添加し、混合物を室温で攪拌すると、反応混合物は水層とイオン液体層に分離する。イオン液体を塩化メチレンなどで洗浄し、乾燥すると、粘調な液体である化合物 1 が得られる。

[0026] 混合イオン液体

本発明のもう一つの実施態様は、式 (1) で表されるイオン液体 (A) とブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (B)、あるいはブチルメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (C) を含む混合イオン液体に関する。

[0027] 本発明の混合イオン液体においては、A として式 (1) で表されるイオン液体の任意のものが使用できるが、特に、式 (1) における R_2 がオクテン基又は p -キシリレン基（即ち、(ii) において、 A_r がフェニレン基であり、 R_{6a} 及び R_{6b} がメチレン基である場合）であり、 n が 0～2 であるイオン液体であることが好ましい。

[0028] 本発明の混合イオン液体における、A の含有量は、A のイオン液体の種類により変わり得るが、例えば、A として、イミダゾリウム塩部分がダイマー

である化合物（式（１）において $n = 0$ ）からなるイオン液体の場合、Aが35～55重量％であり得る。

[0029] 本発明の混合イオン液体は、AとBあるいはCを必須成分として含むが、これら成分以外に、他の溶媒、例えば、メタノールや水などを適宜含有することができる。

[0030] グラフェン分散液及びその調製方法

本発明の更なる一つの実施態様は、グラフェン、及び本発明のイオン液体又は混合イオン液体を含む、グラフェン分散液に関する。本発明のグラフェン分散液は、グラフェンが高濃度に分散している。本発明のグラフェン分散液は、分散液1mlあたりグラフェンを好ましくは10mg以上、より好ましくは20mg以上、更に好ましくは40mg以上含有する。一般に、グラフェンは層数分布を有しており、単層のグラフェンとグラフェンの層が複数重なったものとの混合物であることが多い。本明細書において、「グラフェン」には、単層のグラフェンのみならず、グラフェンの層が複数、好ましくは9層以下重なったものも含まれる。

本発明のグラフェン分散液は、例えば、次のような方法で調製されるがこれに限定されるものではない。

[0031] 本発明におけるグラフェン分散液の調製方法は、式（１）で表されるイオン液体又は当該イオン液体とブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートあるいはブチルメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとの混合イオン液体にグラファイトを添加する工程、及び得られた混合液に超音波又はマイクロ波を印加する工程を含む。

[0032] 本発明の調製方法に使用できるグラファイト粒子は、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。ここで平均粒径とは、累積50％となる粒径 d_{50} である。

[0033] 本発明では、任意の超音波分散機を使用することができるが、ホーンタイプの超音波分散機を使用するのが好ましい。超音波の周波数は、 10kHz 以上 1MHz 以下程度である。また、超音波の振幅は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$

m以下（ゼロツーピーク値）程度である。超音波の印加時間は、特に制限されないが、通常1分以上であり、好ましくは1分以上6時間以下である。

[0034] また、本発明では、任意のマイクロ波オーブンを使用することができるが、例えば、500W、2.4GHzの一般的なマイクロ波オーブンを使用することができる。マイクロ波の印加時間は、特に制限されないが、通常10秒以上であり、好ましくは10秒～10分である。

[0035] 本発明のグラフェン分散液の調製方法は、超音波印加後の液体を遠心分離する工程を含んでもよく、更に、遠心分離後の混合液から液層を回収する工程を含んでもよい。この場合、超音波印加後、得られた混合液を例えばその全量又は一部を遠心分離機で遠心分離し、上澄み液を採取することでグラフェン分散液が得られる。遠心分離の条件は、所望のグラフェンの濃度により適宜調整することができる。

実施例

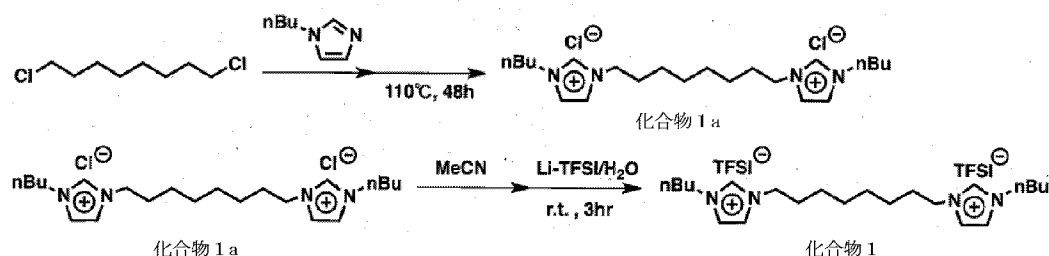
[0036] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0037] A. イオン液体の合成

[合成例1]

以下の手順により、本発明の化合物1を合成した。

スキーム1



[0038] (1) 化合物1aの合成

1,8-ジクロロオクタン（28.99g、158mmol）に1-ブチルイミダゾール（58.98g、475mmol）を添加し、混合物を110℃に加熱して48時間攪拌する。反応混合物を減圧下で濃縮して乾固し、粘調

な残渣に塩化メチレン（20 mL）を添加した。酢酸エチル（50 mL）により二層分離を3回行った。イオン液体層をロータリーエバポレータ、及び P_2O_5 を用いて80℃で一晩真空オーブンで乾燥させると、濃い赤褐色の粘調な液体である化合物1a（63.17 g、146 mmol、収率：92%）が得られた。

[0039] ^1H NMR（500 MHz, DMSO- d_6 , 25°C） δ （ppm）9.50（s, 2H）, 7.87（t, $J=1.3$ Hz、2H）, 7.85（t, $J=1.3$ Hz、2H）, 4.18（m, 8H）, 1.80（m, 8H）, 1.28-1.16（m, 12H）, 0.90（t, $J=7.3$ Hz、6H）; ^{13}C NMR（125 MHz, DMSO- d_6 , 25°C） δ （ppm）136.1, 122.4, 48.7, 48.5, 31.3, 29.2, 28.1, 25.4

[0040] （2）化合物1の合成

得られた化合物1a（27.81 g、64.5 mmol）のアセトニトリル溶液（50 mL）に、リチウムビス（トリフルオロメタンスホニル）イミド（42.19 g、147 mmol）の水溶液を添加し、混合物を室温で3時間攪拌した。反応混合物は水層とイオン液体層に分離した。上澄みの水層を移し、20 mLの塩化メチレンを加え、イオン液体層を蒸留水（50 mL）で3回洗浄した。イオン液体層を Na_2SO_4 で乾燥し、ロータリーエバポレータで濃縮し、 P_2O_5 を用いて100℃で一晩真空オーブン中で乾燥すると、赤褐色の粘調な液体である化合物1が得られた（43.2 g、46.8 mmol、収率：72%）。

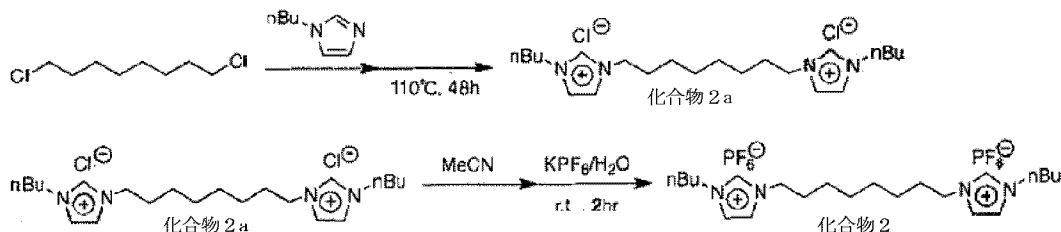
[0041] ^1H NMR（270 MHz, DMSO- d_6 , 25°C） δ （ppm）9.18（s, 2H）, 7.79（s, 4H）, 4.16（m, 8H）, 1.78（m, 8H）, 1.30-1.19（m, 12H）, 0.90（t, $J=8.1$ Hz、6H）; ^{13}C NMR（125 MHz, DMSO- d_6 , 25°C） δ （ppm）135.9, 123.4, 122.4, 120.8, 118.3, 49.0, 48.7, 31.3, 29.3, 28.1, 25.4, 18

. 8, 13. 0

[0042] [合成例 2]

以下の手順により、本発明の化合物 2 を合成した。

スキーム 2



[0043] (1) 化合物 2 a の合成

1,8-ジクロロオクタン (28.99 g、158 mmol) に1-ブチルイミダゾール (58.98 g、475 mmol) を添加し、混合物を110℃に加熱して48時間攪拌する。反応混合物を減圧下で濃縮して乾固し、粘調な残渣に塩化メチレン (20 mL) を添加した。酢酸エチル (50 mL) により二層分離を3回行った。イオン液体層をロータリーエバポレータ、及び P₂O₅ を用いて80℃で一晩真空オーブンで乾燥させると、濃い赤褐色の粘調な液体である化合物 2 a (63.17 g、146 mmol、収率：92%) が得られた。

[0044] ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ (ppm) 9.50 (s, 2H), 7.87 (t, J = 1.3 Hz, 2H), 7.85 (t, J = 1.3 Hz, 2H), 4.18 (m, 8H), 1.80 (m, 8H), 1.28-1.16 (m, 12H), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ (ppm) 136.1, 122.4, 48.7, 48.5, 31.3, 29.2, 28.1, 25.4

[0045] (2) 化合物 2 の合成

得られた化合物 2 a (63.17 g、146 mmol) のアセトニトリル溶液 (50 mL) に、カリウムヘキサフルオロホスフェート (61.27 g、333 mmol) の水溶液を添加し、混合物を室温で3時間攪拌した。反

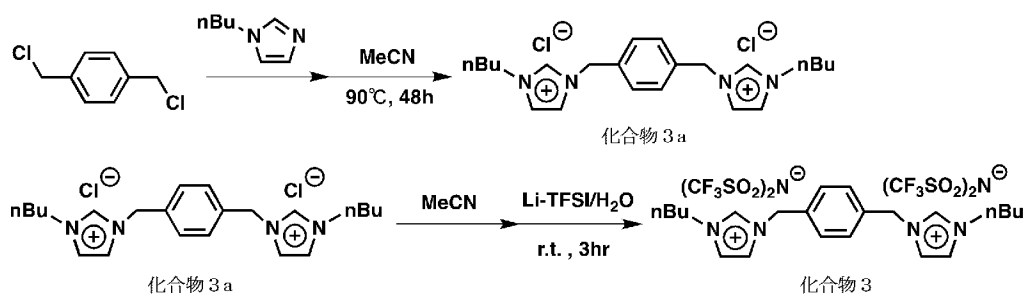
応混合物は水層とイオン液体層に分離した。上澄みの水層を移し、20 mL の塩化メチレンを加え、イオン液体層を蒸留水（50 mL）で3回洗浄した。イオン液体層をNa₂SO₄で乾燥し、ロータリーエバポレータで濃縮し、P₂O₅を用いて100℃で一晩真空オーブン中で乾燥すると、茶色の固体である化合物2が得られた（86.5 g、189 mmol、収率：81%）。

[0046] ¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ (ppm) 9.15 (s, 2H), 7.77 (s, 4H), 4.15 (m, 8H), 1.77 (m, 8H), 1.30-1.17 (m, 12H), 0.89 (t, J=8.1 Hz, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ (ppm) 135.9, 122.4, 49.0, 48.7, 31.3, 29.3, 28.2, 25.4, 18.8, 13.2

[0047] [合成例3]

以下の手順により、本発明の化合物3を合成した。

スキーム3



[0048] (1) 化合物3aの合成

α, α'-ジクロロ-p-キシレン（14.75 g、81.0 mmol）に1-ブチルイミダゾール（30 g、242 mmol）を添加し、混合物を90℃に加熱して48時間攪拌する。反応混合物を減圧下で濃縮して乾固し、粘調な残渣に塩化メチレン（20 mL）を添加した。酢酸エチル（50 mL）により二層分離を3回行った。イオン液体層をロータリーエバポレータ、及びP₂O₅を用いて60℃で一晩真空オーブンで乾燥させると、黄白色の結晶性の固体である化合物3a（34.3 g、146 mmol、収率：99%）が得られた。

[0049] ^1H NMR (270 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 9.55 (s, 2H), 7.86 (t, $J=2.7$ Hz, 2H), 7.84 (t, $J=2.7$ Hz, 2H), 7.50 (s, 4H), 4.19 (t, $J=8.1$ Hz, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.31-1.19 (m, 4H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 136.6, 135.7, 129.2, 123.0, 122.7, 51.4, 48.8, 31.4, 19.0, 13.4

[0050] (2) 化合物3の合成

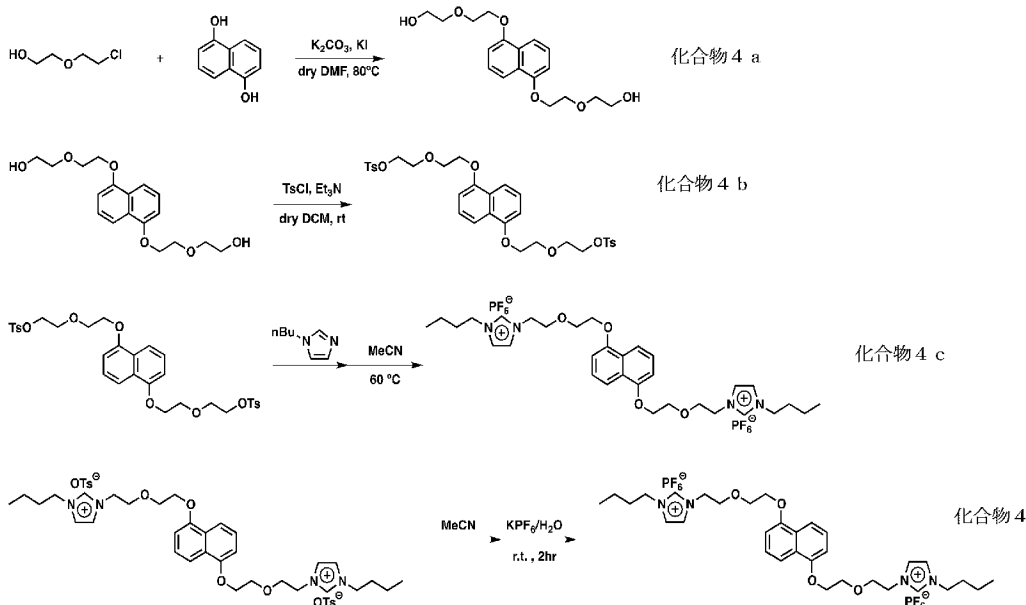
得られた化合物3a (16.93 g、39.9 mmol) のアセトニトリル溶液 (50 mL) に、リチウムビス (トリフルオロメタンスホニル) イミド (26.17 g、91.2 mmol) の水溶液を添加し、混合物を室温で3時間攪拌した。反応混合物は水層とイオン液体層に分離した。上澄みの水層を移し、20 mL の塩化メチレンを加え、イオン液体層を蒸留水 (50 mL) で3回洗浄した。イオン液体層を Na_2SO_4 で乾燥し、ロータリーエバポレータで濃縮し、 P_2O_5 を用いて100°Cで一晩真空オーブン中で乾燥すると、白色の固体である化合物3が得られた (30.2 g、33.1 mmol、収率：82%)。

[0051] ^1H NMR (270 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 9.32 (s, 2H), 7.80 (s, 4H), 7.49 (s, 4H), 5.44 (s, 4H), 4.19 (t, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.35-1.21 (m, 4H), 0.92 (t, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 136.2, 135.4, 128.9, 123.4, 122.9, 122.6, 120.8, 118.3, 115.7, 51.6, 48.8, 31.3, 18.8, 13.1

[0052] [合成例4]

以下の手順により、本発明の化合物4を合成した。

スキーム 4



[0053] (1) 化合物 4 a の合成

A r 条件下で、1, 5-ジヒドロキシナフタレン (6. 00 g、37. 5 mmol) と炭酸カリウム (31. 1 g、224. 7 mmol) とヨウ化カリウム (0. 31 g、1. 87 mmol) を乾燥した DMF (50 mL) に混合し、2- (2-クロロエトキシ) エタノール (14. 00 g、112. 4 mmol) を添加し、混合物を 80 °C に加熱して 42 時間攪拌する。反応混合物をセライトで濾過した後、減圧下で濃縮して乾固し、塩化メチレン (40 mL) を添加した。飽和塩化ナトリウム水溶液 (100 mL) により二層分離を 3 回行った。硫酸ナトリウムを用いて脱水し、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去し、シリカカラムクロマトグラフィー (エタノール/塩化メチレン=5 : 95 (v/v)) によって生成物を精製し、真空中で乾燥させると、褐色の固体である化合物 4 a (11. 5 g、34. 2 mmol、収率 : 91%) が得られた。

[0054] $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ (ppm) 7. 73 (d, $J=8. 5$ Hz, 2H), 7. 40 (t, $J=8. 3$ Hz, 2H), 6. 99 (d, $J=7. 0$ Hz, 2H), 4. 66 (t, $J=7. 8$ Hz, 4H), 4. 26 (t, $J=4. 5$ Hz, 4H), 3. 89 (t, $J=4$

. 75 Hz, 4H), 3.59-3.53 (m, 8H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 153.9, 125.9, 125.4, 113.8, 105.9, 72.6, 69.0, 67.7, 60.3

(2) 化合物4bの合成

Ar条件下で、得られた化合物4a (3.21 g、9.5 mmol) と塩化パラトルエンスルホン (5.46 g、28.6 mmol) を乾燥した塩化メチレン (60 mL) に溶解し、混合物をアイスバスで冷却しながら攪拌し、トリエチルアミン (6.6 mL、47.7 mmol) を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、混合物を常温まで昇温させ12時間攪拌する。反応混合物を1N塩酸で3回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、飽和塩化ナトリウム水溶液で2回洗浄する。硫酸ナトリウムを用いて脱水し、ロータリーエバポレータを用いて乾燥させ、シリカカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン→酢酸エチル/塩化メチレン=1:9 (v/v)) によって生成物を精製し、真空下で乾燥させると、黄白色の固体である化合物4b (5.32 g、8.3 mmol、収率: 84 (%)) が得られた。

[0055] ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm) 7.83-7.76 (m, 6H), 7.34 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.82 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.23-4.18 (m, 8H), 3.91 (t, $J=5.4$ Hz, 4H), 3.82 (t, $J=4.1$ Hz, 4H), 2.35 (s, 6H); ^{13}C NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ (ppm) 154.1, 144.6, 132.9, 129.6, 127.8, 126.7, 125.1, 114.6, 105.7, 70.0, 69.3, 69.0, 67.9, 21.6

[0056] (3) 化合物4cの合成

Ar下で、得られた化合物4c (5.10 g、7.9 mmol) のアセトニトリル溶液 (5 mL) に、1-ブチルイミダゾール (2.95 g、23.7

mmol) を添加し、混合物を還流して一晩攪拌する。反応混合物を減圧下で濃縮して乾固し、粘調な残渣に水 (15 mL) を添加した。酢酸エチル (40 mL) により二層分離を3回行った。イオン液体層をロータリーエバポレータ、及び P_2O_5 を用いて $90^\circ C$ で一晩真空オーブンで乾燥させると、白色の固体である化合物 4c (6.7 g、7.5 mmol、収率: 95%) が得られた。

[0057] ^1H NMR (270 MHz, DMSO- d_6 , $25^\circ C$) δ (ppm) 9.19 (s, 2H), 7.79 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.62 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.39 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.97 (d, $J=5.4$ Hz, 2H), 4.40 (t, $J=4.1$ Hz, 4H), 4.22 (m, 4H), 4.05 (t, $J=8.1$ Hz, 4H), 3.93-3.90 (m, 8H), 1.63 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.78 (t, $J=8.1$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (67.80 MHz, DMSO- d_6 , $25^\circ C$) δ (ppm) 153.5, 145.6, 137.4, 136.2, 136.1, 127.8, 125.7, 125.3, 122.6, 122.0, 113.6, 105.7, 68.7, 68.3, 67.4, 48.8, 48.4, 31.2, 20.7, 18.7, 13.2

[0058] (4) 化合物 4 の合成

得られた化合物 4c (6.70 g、7.5 mmol) のアセトニトリル溶液 (30 mL) に、ヘキサフルオロホスフェート (3.04 g、16.5 mmol) の水溶液 (50 mL) を添加し、混合物を室温で8時間攪拌した。反応混合物は水層とイオン液体層に分離した。上澄みの水層を移し、20 mL の塩化メチレンを加え、イオン液体層を蒸留水 (50 mL) で3回洗浄した。イオン液体層を Na_2SO_4 で乾燥し、ロータリーエバポレータで濃縮し、 P_2O_5 を用いて $100^\circ C$ で一晩真空オーブン中で乾燥すると、桃色の固体である化合物 4 が得られた (5.7 g、6.8 mmol、収率: 91%)。

[0059] ^1H NMR (500MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 9.15 (s, 2H), 7.78–7.74 (m, 4H), 7.65 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.41 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 6.99 (d, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H), 4.42 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 4H), 4.25 (t, $J=4.3\text{ Hz}$, 4H), 4.07 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 4H), 3.96–3.92 (m, 8H), 1.66 (m, 4H), 1.16 (m, 4H), 0.81 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H); ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- d_6 , 25°C) δ (ppm) 153.8, 136.3, 125.9, 125.5, 122.8, 122.2, 113.8, 105.9, 68.8, 68.3, 67.5, 48.9, 48.5, 31.3, 18.7, 13.2

[0060] B. 本発明の混合イオン液体の分散性の評価

(1) グラフェン分散液の調製

グラファイト (和光純薬工業株式会社製STG0561 (純度: 98%、平均粒径: 約45 μm) 700mgを混合イオン液体10mLに分散し、ホーンタイプの超音波分散機 (Sonics製VCX-500、500W) を用いて175Wで4時間超音波を印加した。得られた分散液を4000rpmで30分間遠心分離にかけ、沈殿物を取り除いて。グラフェン分散液を単離した。

[0061] (2) グラフェン濃度の算出

グラフェン分散液0.2mLをAdvantec社PTFE膜 (細孔: 0.1 μm 、直径: 25mm) で真空濾過することにより分散液中のグラフェン濃度を測定した。使用前に膜の重量を測定し、濾過後に膜をアセトニトリル (50mL) とジクロロメタン (50mL) で十分に洗浄し、真空オーブン中70°C、1時間乾燥して、乾燥した膜の重量を測定することで、分散液中のグラフェン量を算出した。

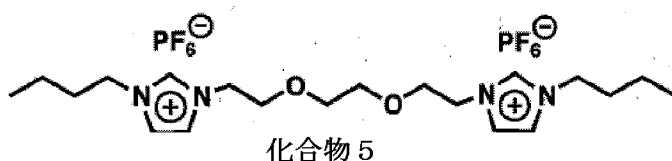
[0062] [実施例1]

化合物2を濃度が0、15重量%、26重量%、35重量%、55重量%

となるようにブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート（BMIPF₆）に添加して、混合イオン液体を調製した。これら混合イオン液体の各々に、上記の手順でグラフェンを分散し、グラフェン濃度を算出した。

[0063] [参考例 1]

特願 2012-111019 に開示されている以下の化合物 5 を濃度が 0、35 重量%、55 重量%、70 重量%、100 重量%となるように BMIPF₆ に添加して、混合イオン液体を調製した。これら混合イオン液体を分散媒として用いて、実施例 1 と同様の実験を行なった。



[0064] 実施例 1 と参考例 1 による分散液のグラフェン濃度の測定結果を表 1 に示す。

表 1

		添加化合物の濃度（重量%）						
		0	15	26	35	55	70	100
グラフェン分散性 (mg/mL)	化合物 5	0.73			17.88	23.0	25.0	12.29
	化合物 2	0.73	17.6	22.5	33.5	31.0		

[0065] 表 1 から、本発明の化合物 2（実施例 1）を用いた混合イオン液体は化合物 5（参考例 1）を用いた混合イオン液体以上に高いグラフェン分散性を有していることが分かる。

[0066] (3) グラフェンの層数分布の評価

Nat. Mat. 2012, 11, 217 に記載されている方法により、グラフェン分散液のラマンスペクトルを測定して、ラマンピークの位置を判定することにより、分散液中のグラフェンの層の分布を調べることができる。

図 1 は、アセトニトリル中にグラファイトを添加して、超音波処理、遠心分離をせずに、ラマンスペクトルを測定して得られたグラファイトのグラフ

エン層数分布である。図 1 から、特別な分散処理をしないグラファイトでは、グラフェンの層数が 9 より大きいものが 60%以上を占めることがわかる。

以下の実施例では、本発明の混合イオン液体を用いてグラフェンの層数分布を調べた。

[0067] [実施例 2]

化合物 2 を BMIPF₆ に添加して、当該化合物の濃度が 35 重量%である混合イオン液体を調製した。この混合イオン液体に、グラファイトを 70 mg/mL となるように添加して、以下の条件で超音波処理と遠心分離を行った。

(a) 4 時間超音波を印加した後、3000 rpm で 60 分及び 8000 rpm で 60 分遠心分離を行う

(b) 4 時間超音波を印加した後、3000 rpm で 45 分及び 8000 rpm で 45 分遠心分離を行う

(a)、(b) の条件で処理して得られた分散液についてラマンスペクトルを測定し、グラフェンの層数分布を調べた。結果を図 2 a 及び図 2 b に示す。

図 2 a 及び図 2 b から、本発明の混合イオン液体を用いると、グラフェンの層数が 9 以下であるものの割合が全体の 90%程度であることが分かる。

[0068] [実施例 3]

(4) 超音波処理のみによる分散

化合物 1 を BMITFSI に添加して、濃度が 35 重量%である混合イオン液体を調製した。この混合イオン液体に、グラファイトを 70 mg/mL となるように添加して、超音波を 5 分、30 分、60 分印加し、各時点における分散液についてラマンスペクトルを測定し、グラフェンの層数分布を調べた。結果を図 3 (a) に示す。

[0069] [実施例 4]

化合物 3 を用いて実施例 3 と同様の試験を行った。結果を図 3 (b) に示

す。

[0070] 図3から、本発明の混合イオン液体を用いることにより、超音波処理のみによっても、グラフェンの層数が9以下であるものの割合が増大することが示される。

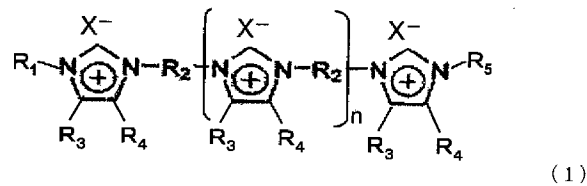
[0071] 上記の通り、本発明の新規イオン液体を用いることにより高濃度のグラフェン分散液を提供することが可能である。

このように、本発明のイオン液体により高い分散性が得られるため、グラフェンをフィルム状にすることが容易となり、リチウムイオン二次電池のような多くの電子部品やエネルギー貯蔵電化製品にグラフェンを適用することが可能となる。また、本発明の製造方法は、グラフェンオキサイドを経由することなく、グラファイトの一段階の剥離工程により高濃度のグラフェン分散液を得ることができるため、生産効率がよく工業的にも価値が高い。更に、本発明のイオン液体を用いることにより、超音波処理のみで、グラフェンの層数が9以下であるグラフェンの含有率が高い分散液を得ることが可能であり、グラフェン分散液の生産効率を高めることが期待できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるイオン液体。

[化1]



（式中、

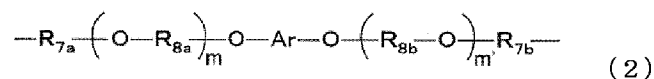
R_1 及び R_5 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、置換又は無置換の $\text{C}1 \sim \text{C}7$ 直鎖又は分岐アルキル基を表し、

R_2 は、

(i) 炭素数 $1 \sim 10$ 個のアルキレン基、

(ii) $-\text{R}_{6a}-\text{Ar}-\text{R}_{6b}-$ 、又は

(iii)



から選択され、

ここで、 Ar は、アリーレン基を表し、 R_{6a} 及び R_{6b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキレン基を表し、

R_{7a} 及び R_{7b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキレン基を表し、

R_{8a} 及び R_{8b} は、同一でも異なってもよく、各々独立に、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキレン基を表し、

m 及び m' は、 $1 \sim 10$ の整数を表し、

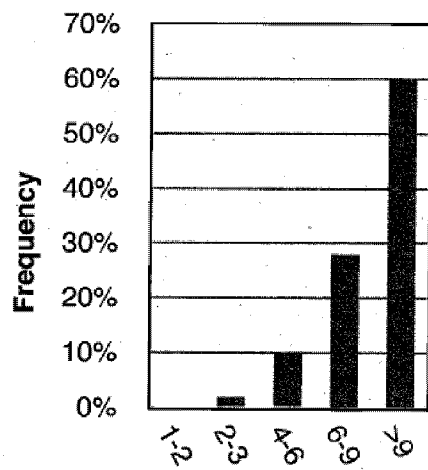
R_3 及び R_4 は、同一でも異なってもよく、各々独立に、水素原子、置換又は無置換の $\text{C}1 \sim \text{C}4$ の直鎖又は分岐アルキル基を表し、

X^- は、対イオンを表し、

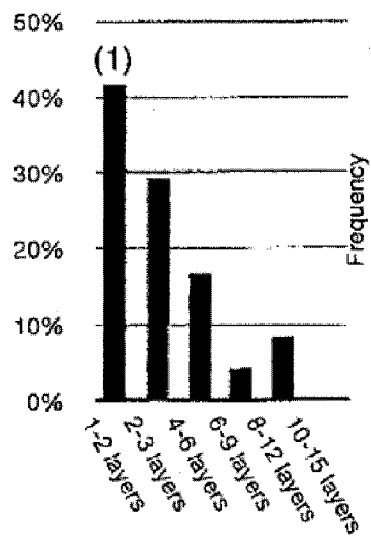
nは0～30を表す。)

- [請求項2] R_2 が炭素数1～10個のアルキレン基である、請求項1に記載のイオン液体。
- [請求項3] R_2 が $-R_{6a}-Ar-R_{6b}-$ で表される、請求項1に記載のイオン液体。
- [請求項4] R_2 が式(2)で表される、請求項1に記載のイオン液体。
- [請求項5] R_1 及び R_5 が、各々独立に、C1～C6の直鎖アルキルである、請求項1～4のいずれか1項に記載のイオン液体。
- [請求項6] nが0～2の整数である、請求項1～5のいずれか1項に記載のイオン液体。
- [請求項7] X^- が、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 BF_4^- 、 Cl^- 又は Br^- から選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載のイオン液体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のイオン液体(A)、及びブチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート(B)あるいはブチルメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(C)を含む混合イオン液体。
- [請求項9] グラフェン、及び請求項1～7のいずれか1項に記載のイオン液体又は請求項8に記載の混合イオン液体を含む、グラフェン分散液。
- [請求項10] (1) 請求項1～7のいずれか1項に記載のイオン液体又は請求項8に記載の混合イオン液体にグラファイトを添加する工程、及び
(2) (1)で得られた混合液に、超音波又はマイクロ波を印加する工程
を、含むグラフェン分散液の調製方法。
- [請求項11] 超音波印加後の混合液を遠心分離する工程を更に含む、請求項10に記載の調製方法。
- [請求項12] 混合液から液層を回収する工程を更に含む、請求項10又は11に記載の調製方法。

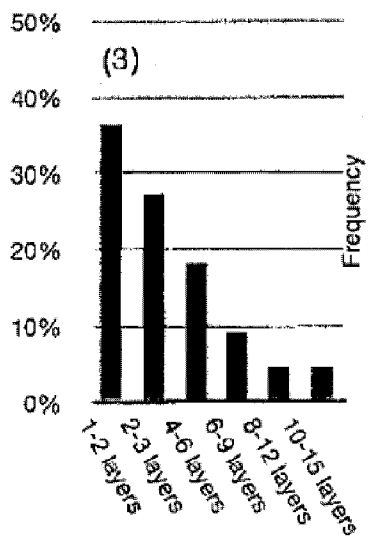
[図1]



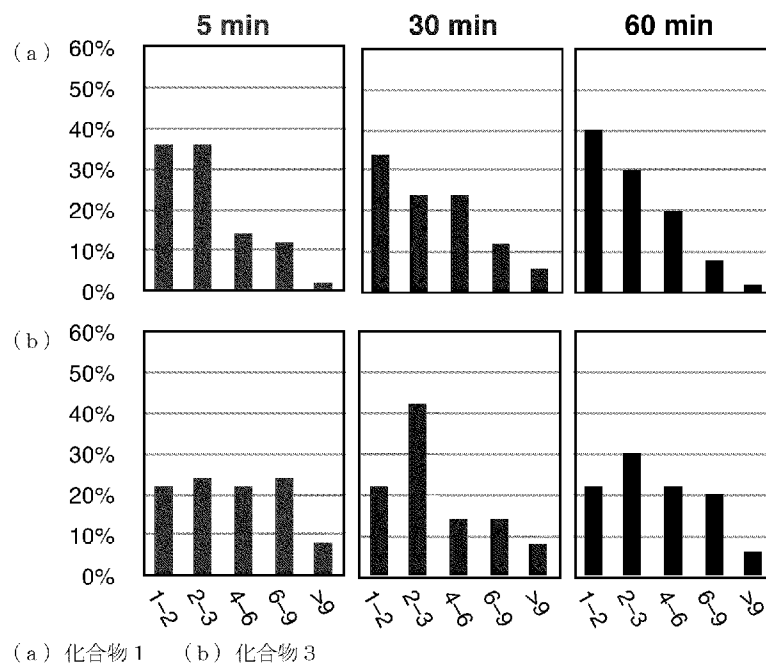
[図2a]



[図2b]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D233/60(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C07D233/61(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D233/60, C01B31/02, C07D233/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/024988 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claim 5; paragraph [0052]; example 35 & US 2012/0157680 A1 & EP 2474527 A1 & CN 102482208 A & KR 10-2012-0046262 A	1, 2, 5, 6 4, 9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2014 (11.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-518018 A (Sigma-Aldrich Co.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 21, 22; paragraphs [0047], [0144], [0171]; tables 3-1, 3-2; paragraphs [0260] to [0261]; tables 5-1 & JP 2008-507556 A & US 2008/0027231 A1 & US 2006/0025598 A1 & US 2012/0211696 A1 & US 2012/0215005 A1 & EP 2114968 A & EP 1773785 A & WO 2008/095064 A2 & WO 2006/012513 A2 & CA 2574460 A & CN 101061099 A & AU 2005267033 A & MX 2007000868 A	1, 2, 5-8 4, 9-12
X A	JP 2007-112722 A (NOF Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), claim 1; paragraph [0023] (Family: none)	1, 2, 6, 7 4, 9-12
X A	MOHAMAD, S. et al., Conventional Study on Novel Dicationic Ionic Liquid Inclusion with β - Cyclodextrin, Int. J. Mol. Sci., 2011, 12, pp. 6329-6345	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	GANESAN, K. et al., Imidazolium-based ionic liquid salts: 3,3'-dimethyl-1,1'-(1,4-phenylene -dimethylene)diimidazolium bis (tetrafluoroborate) and 3,3'-di-n-butyl-1,1'- (1,4-phenylenedimethylene)diimidazolium bis (trifluoromethane-sulfonate), Acta Cryst., 2008, C64, pp. o478-o480	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	Database CAPLUS on STN, AN 2011:1139910, DN 156: 11033, ZHANG, L. et al., Synthesis of novel ionic liquid with anthracene group and their fluorescent performances, Hecheng Huaxue, 2011, 19(3), pp. 356-358, 362, 1351255-60-1/RN, 1351255-64-5/RN, 1351255-67-8/RN, 1351255-68- 9/RN	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	Database CAPLUS on STN, AN 2012:283829, DN 158: 121887, LIU, T. et al., Novel geminal dicationic ionic liquid as stationary phase for capillary gas chromatography, Advanced Materials Research, 2012, 382, pp. 477-480, 1416721-34-0/RN	1, 3, 5-7 4, 9-12
A	CASAL-DUJAT, L. et al., Macrocyclic ionic liquid crystals, New Journal of Chemistry, 2012, 36(3), pp. 558-561	1-12
P, A	WO 2013/172350 A1 (The University of Tokyo), 21 November 2013 (21.11.2013), a whole article (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-518019 A (Sigma-Aldrich Co.), 27 May 2010 (27.05.2010), a whole article & US 2008/0210858 A1 & US 2012/0083603 A1 & EP 2114969 A & WO 2008/095069 A2	1-12
P,A	Yusuke SAITO et al., "Graphite no Ekiso Hakuri ni Okeru Ion Ekitai no Kagaku Kozo Koka", Dai 24 Kai Symposium on Physical Organic Chemistry Yoshishu, 22 August 2013 (22.08.2013), page 327, 1P110	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D233/60(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C07D233/61(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D233/60, C01B31/02, C07D233/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2011/024988 A1 (和光純薬工業株式会社) 2011.03.03, 請求項 5, 段落 [0052], 実施例 35 & US 2012/0157680 A1 & EP 2474527 A1 & CN 102482208 A & KR 10-2012-0046262 A	1, 2, 5, 6 4, 9-12
X A	JP 2010-518018 A (シグマールドリッチ・カンパニー) 2010.05.27, 請求項 21, 請求項 22, 段落 [0047], 段落 [0144], 段落 [0171], [表 3-1], [表 3-2], 段落 [0260] - [0261], [表 5-1]	1, 2, 5-8 4, 9-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 幸司

4 P

9 4 5 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& JP 2008-507556 A & US 2008/0027231 A1 & US 2006/0025598 A1 & US 2012/0211696 A1 & US 2012/0215005 A1 & EP 2114968 A & EP 1773785 A & WO 2008/095064 A2 & WO 2006/012513 A2 & CA 2574460 A & CN 101061099 A & AU 2005267033 A & MX 2007000868 A	
X A	JP 2007-112722 A (日本油脂株式会社) 2007.05.10, 請求項1, 段落 [0023] (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7 4, 9-12
X A	MOHAMAD, S. et al., Conventional Study on Novel Dicationic Ionic Liquid Inclusion with β -Cyclodextrin, Int. J. Mol. Sci., 2011, 12, pp.6329-6345	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	GANESAN, K. et al., Imidazolium-based ionic liquid salts: 3,3'-dimethyl-1,1'-(1,4-phenylene-dimethylene)diimidazolium bis(tetrafluoroborate) and 3,3'-di-n-butyl-1,1'-(1,4-phenylenedimethylene)diimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonate), Acta Cryst., 2008, C64, pp. o478-o480	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	Database CAPLUS on STN, AN 2011:1139910, DN 156:11033, ZHANG, L. et al., Synthesis of novel ionic liquid with anthracene group and their fluorescent performances, Hecheng Huaxue, 2011, 19(3), pp.356-358, 362, 1351255-60-1/RN, 1351255-64-5/RN, 1351255-67-8/RN, 1351255-68-9/RN	1, 3, 5-7 4, 9-12
X A	Database CAPLUS on STN, AN 2012:283829, DN 158:121887, LIU, T. et al., Novel geminal dicationic ionic liquid as stationary phase for capillary gas chromatography, Advanced Materials Research, 2012, 382, pp.477-480, 1416721-34-0/RN	1, 3, 5-7 4, 9-12
A	CASAL-DUJAT, L. et al., Macrocyclic ionic liquid crystals, New Journal of Chemistry, 2012, 36(3), pp.558-561	1-12
P, A	WO 2013/172350 A1 (国立大学法人 東京大学) 2013.11.21, 全体 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-518019 A (シグマ-アルドリッチ・カンパニー) 2010.05.27, 全体 & US 2008/0210858 A1 & US 2012/0083603 A1 & EP 2114969 A & WO 2008/095069 A2	1-12

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	斉藤雄介 他, グラファイトの液相剥離におけるイオン液体の化学構造効果, 第24回基礎有機化学討論会要旨集, 2013.08.22, p.327, 1P110	1-12