

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-530643
(P2011-530643A)

(43) 公表日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

C08B 3/06 (2006.01)
C08B 15/04 (2006.01)

F 1

C08B 3/06
C08B 15/04

テーマコード(参考)

4 C09 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 89 頁)

(21) 出願番号 特願2011-522997 (P2011-522997)
 (86) (22) 出願日 平成21年8月13日 (2009.8.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年2月10日 (2011.2.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/004637
 (87) 国際公開番号 WO2010/019244
 (87) 国際公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18)
 (31) 優先権主張番号 12/539,800
 (32) 優先日 平成21年8月12日 (2009.8.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/088,423
 (32) 優先日 平成20年8月13日 (2008.8.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 594055158
 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国 37662 テネシー州
 キングスポート ウイルコックス ドラ
 イブ サウス 200
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蜷谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボキシル化イオン液体法において製造される位置選択的に置換されたセルロースエステルおよびそれから製造される製品

(57) 【要約】

本発明は、位置選択的に置換されたセルロースエステルを含む新規な組成物に関する。本発明の一側面は、イオン液体中に溶解したセルロースからの位置選択的に置換されたセルロースエステルの製造方法に関する。本発明の別の側面は、位置選択的に置換されたセルロースエステルの、液晶ディスプレイ用の、保護フィルムおよび補償フィルム等の用途における利用に関する。

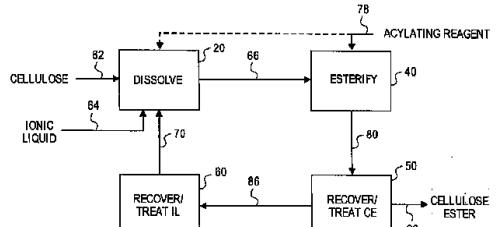


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの製造方法であって：

(a) セルロースをカルボキシル化イオン液体中に溶解させることによってセルロース溶液を形成すること；

(b) 該セルロース溶液を少なくとも2種のアシル化試薬と接触させることによって、セルロースエステルを含むアシル化セルロース溶液を調製し；該セルロースエステルが、該カルボキシル化イオン液体によって供与される少なくとも1つのアシル基を含み；該アシル化試薬を該セルロース溶液に同時に接触させること；

(c) 該アシル化セルロース溶液を非溶媒と接触させて該セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させることによって、沈殿したセルロースエステルおよび該カルボキシル化イオン液体を含むスラリーを調製すること；

(d) 該沈殿したセルロースエステルの少なくとも一部を該カルボキシル化イオン液体から分離することによって、該位置選択的に置換されたセルロースエステルおよび分離されたカルボキシル化イオン液体を調製すること；ならびに

(e) 任意に、該分離されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部を、追加のセルロースの溶解において使用するために再循環させること；
を含む、方法。

【請求項 2】

第1のアシル化試薬の約80モル%を次のアシル化剤の添加前に反応させる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの製造方法であって：

(a) セルロースをカルボキシル化イオン液体中に溶解させることによってセルロース溶液を形成すること；

(b) 該セルロース溶液を少なくとも2種のアシル化試薬と接触させることによって、セルロースエステルを含むアシル化セルロース溶液を調製し；該セルロースエステルが、該カルボキシル化イオン液体によって供与される少なくとも1つのアシル基を含み；該アシル化試薬を該セルロース溶液に同時に添加すること；

(c) 該アシル化セルロース溶液を非溶媒と接触させて該セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させることによって、沈殿したセルロースエステルおよび該カルボキシル化イオン液体を含むスラリーを調製すること；

(d) 該沈殿したセルロースエステルの少なくとも一部を該カルボキシル化イオン液体から分離することによって、該位置選択的に置換されたセルロースエステルおよび分離されたカルボキシル化イオン液体を調製すること；ならびに

(e) 任意に、該分離されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部を、追加のセルロースの溶解において使用するために再循環させること；
を含む、方法。

【請求項 4】

RDS比が $C_6 > C_2 > C_3$ である少なくとも1種の位置選択的に置換されたセルロースエステルを含む、フィルム。

【請求項 5】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比が、少なくとも1.05である、請求項4に記載のフィルム。

【請求項 6】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DS [$(C_6 / C_3)^* DS$ または $(C_6 / C_2)^* DS$] を乗じた積が、少なくとも2.9である、請求項4に記載のフィルム。

【請求項 7】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環R

10

20

30

40

50

D S 比が少なくとも 1 . 0 5 であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 R D S 比に総 D S を乗じた積が少なくとも 2 . 9 である、請求項 4 に記載のフィルム。

【請求項 8】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基のカルボニル R D S 比が、少なくとも 1 . 3 である、請求項 4 に記載のフィルム。

【請求項 9】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基のカルボニル R D S 比にアシル置換基の D S [(C_6 / C_3) * D S アシル または (C_6 / C_2) * D S アシル] を乗じた積が、少なくとも 2 . 3 である、請求項 4 に記載のフィルム。 10

【請求項 10】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニル R D S 比にアシル置換基の D S を乗じた積が、少なくとも 2 . 5 である、請求項 4 に記載のフィルム。

【請求項 11】

位置選択的に置換されたセルロースエステルの、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基のカルボニル R D S 比が、少なくとも 1 . 3 であり、そして、位置選択的に置換されたセルロースエステルの、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニル R D S 比にアシル D S を乗じた積が、少なくとも 2 . 3 である、請求項 4 に記載のフィルム。 20

【請求項 12】

フィルムが写真フィルム、保護フィルムまたは補償フィルムである、請求項 4 に記載のフィルム。

【請求項 13】

少なくとも 1 種の位置選択的に置換されたセルロースエステルを含み、 R_{th} 範囲が約 - 4 0 0 ~ 約 + 1 0 0 nm である、補償フィルム。

【請求項 14】

位置選択的に置換されたセルロースエステルが單一アシル置換基の総 D S 約 1 . 5 ~ 約 2 . 9 5 を有し；そして補償フィルムが R_{th} 値約 - 4 0 0 ~ 約 + 1 0 0 nm を有する、請求項 13 に記載の補償フィルム。 30

【請求項 15】

位置選択的に置換されたセルロースエステルが、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、およびセルロースブチレートからなる群から選択され；位置選択的に置換されたセルロースエステルが、総 D S 約 1 . 6 ~ 約 2 . 9 を有する、請求項 13 に記載の補償フィルム。

【請求項 16】

補償フィルムが R_{th} 値約 - 3 8 0 ~ 約 - 1 1 0 nm を有し、そして総 D S 約 1 . 7 ~ 約 2 . 5 を有する位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成されている、請求項 13 に記載の補償フィルム。 40

【請求項 17】

補償フィルムが R_{th} 値約 - 3 8 0 ~ 約 - 1 1 0 nm を有し、そして総 D S 約 1 . 7 ~ 約 2 . 5 および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 R D S 比少なくとも 1 . 0 5 を有する位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成されている、請求項 13 に記載の補償フィルム。

【請求項 18】

補償フィルムが R_{th} 値約 - 6 0 ~ 約 + 1 0 0 nm を有し、そして総 D S 約 2 . 6 ~ 約 2 . 9 を有する位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成されている、請求項 13 に記載の補償フィルム。

【請求項 19】

50

補償フィルムが R_{th} 値約 - 60 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS 約 2.6 ~ 約 2.9 および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比少なくとも 1.05 を有する位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成されている、請求項 13 に記載の補償フィルム。

【請求項 20】

補償フィルムが R_{th} 値約 0 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS 約 2.75 ~ 約 2.9 を有する位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成されている、請求項 13 に記載の補償フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

関連出願の相互参照

本件は、一部継続出願であって米国非仮出願整理番号 12/030,387 (2008 年 2 月 13 日出願) の優先権を主張し、これは米国仮出願整理番号 60/901,615 の優先権を主張し；これはまた米国仮出願第 61/088,423 号 (2008 年 8 月 13 日出願) の優先権を主張し、これらの開示は本明細書の記載と矛盾しない範囲でその全部を参照により本明細書に組入れる。

【背景技術】

【0002】

20

背景

1. 発明の分野

本発明は、概略的には、セルロースエステルおよび / またはイオン液体に関する。本発明の一側面は、イオン液体中のセルロースエステルの製造方法に関する。

【0003】

2. 関連技術の説明

セルロースは、無水グルコースの -1,4- 結合ポリマーである。セルロースは、典型的には、水および殆ど全ての一般的な有機溶媒において不溶の高分子量の多分散ポリマーである。木材中またはコットン製品（例えばハウジングまたは布帛工業品）中の非修飾セルロースの使用は周知である。非修飾セルロースはまた、種々の他の用途において、通常、フィルム（例えばセロハン（登録商標））として、纖維（例えばビスコースレーヨン）として、または薬剤用途において使用される粉末（例えば、微結晶セルロース）として利用されている。修飾セルロース、例えばセルロースエステルはまた、幅広い商業用途において利用されている。セルロースエステルは、一般的に、まずセルロースをセルローストリエステルに変換し、次いでセルローストリエステルを酸性水性媒体中で所望の置換度（「DS」）（これは、無水グルコースモノマー当たりのエステル置換基の平均数である）まで加水分解することにより得ることができる。単一種のアシル置換基を含有するセルローストリエステルを、これらの条件下で加水分解することは、最終 DS に応じて最大 8 種の異なるモノマーからなることができるランダムコポリマーを与えることができる。

30

【0004】

イオン液体（「ILs」）は、実質的にアニオンおよびカチオンのみを含有する液体である。常温イオン液体（「RTILs」）は、標準温度および圧力で液体形状のイオン液体である。ILs に関連するカチオンは、構造的に多様であるが、一般的に、環構造の一部である 1 つ以上の窒素を含有し、そして 4 級アンモニウムに変換できる。これらのカチオンの例としては、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、チアゾリウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、キノリニウム、およびイソキノリニウムが挙げられる。ILs に関連するアニオンもまた、構造的に多様であり、そして ILs の種々の媒体中の溶解性に顕著な影響を与える可能性がある。例えば、疎水性アニオン（例えばヘキサフルオロホスフェートまたはトリフリミド（triflimide））を含有する ILs は、水中で極めて低い溶解性を有する一方、親水性アニオン（例えばクロリドまたはアセテート）を含有す

40

50

る I L s は、水中で完全に混和性である。

【 0 0 0 5 】

イオン液体の名称は、一般的に略記できる。アルキルカチオンはしばしばアルキル置換基およびカチオンの文献によって命名され、これらは1組の括弧内に与えられ、次いでアニオンについて略記される。表現的には記載しないが、カチオンは正電荷を有し、そしてアニオンは負電荷を有すると理解すべきである。例えば、[B M I m] O A c は、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテートを示し、[A M I m] C 1 は、1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを示し、そして [E M I m] O F は、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムホルムートを示す。

【 0 0 0 6 】

イオン液体はコスト高である可能性がある；よって、多くのプロセスにおいてこれらの溶媒としての使用は実現できない場合がある。これにも関わらず、イオン液体を改質および／または再循環させる方法および装置は、従来十分でなかった。更に、イオン液体を製造するための多くのプロセスは、ハロゲン化物および／もしくは硫黄の中間体の使用、または、金属酸化物触媒の使用を含む。このようなプロセスは、高レベルの残留金属、硫黄および／またはハロゲン化物を有するイオン液体を生成する可能性がある。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一態様において、C₆ / C₃相対置換度 (R D S) 比が 1 超または C₆ / C₂ R D S 比が 1 超である、位置選択的に置換されたセルロースエステルを提供する。

20

【 0 0 0 8 】

本発明の別の態様において、R D S が C₆ > C₂ > C₃ である、位置選択的に置換されたセルロースエステルを提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の態様において、位置選択的に置換されたセルロースエステルの製造方法を提供する。該方法は：

(a) セルロースをカルボキシル化イオン液体中に溶解させることによってセルロース溶液を形成すること；

(b) 該セルロース溶液を少なくとも 2 種のアシル化試薬と接触させることによって、セルロースエステルを含むアシル化セルロース溶液を調製し；該セルロースエステルが、該カルボキシル化イオン液体によって供与される少なくとも 1 つのアシル基を含み；該アシル化試薬を該セルロース溶液に段階的に続けて接触させること；

30

(c) 該アシル化セルロース溶液を非溶媒と接触させて該セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させることによって、沈殿したセルロースエステルおよび該カルボキシル化イオン液体を含むスラリーを調製すること；

(d) 該沈殿したセルロースエステルの少なくとも一部を該カルボキシル化イオン液体から分離することによって、回収されたセルロースエステルおよび分離されたカルボキシル化イオン液体を調製すること；ならびに

(e) 任意に、該分離されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部を、追加のセルロースの溶解において使用するために再循環させること；を含む。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の別の態様において、位置選択的に置換されたセルロースエステルの製造方法を提供する。該方法は：

(a) セルロースをカルボキシル化イオン液体中に溶解させることによってセルロース溶液を形成すること；

(b) 該セルロース溶液を少なくとも 2 種のアシル化試薬と接触させることによって、セルロースエステルを含むアシル化セルロース溶液を調製し；該セルロースエステルが、該カルボキシル化イオン液体によって供与される少なくとも 1 つのアシル基を含み；該ア

50

シル化試薬を該セルロース溶液に同時に接触させること；

(c) 該アシル化セルロース溶液を非溶媒と接触させて該セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させることによって、沈殿したセルロースエステルおよび該カルボキシル化イオン液体を含むスラリーを調製すること；

(d) 該沈殿したセルロースエステルの少なくとも一部を該カルボキシル化イオン液体から分離することによって、回収されたセルロースエステルおよび分離されたカルボキシル化イオン液体を調製すること；ならびに

(e) 任意に、該分離されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部を、追加のセルロースの溶解において使用するために再循環させること；を含む。

10

【0011】

本発明の別の態様において、写真フィルム、保護フィルム、または補償フィルムを提供する。

【0012】

本発明の更に別の態様において、少なくとも1種の位置選択的に置換されたセルロースエステルを含み、 R_{th} 範囲が約-400～約+100nmである、補償フィルムを提供する。

【0013】

更に別の態様において、位置選択的に置換されたセルロースエステルを含む物品を提供し、このような物品としては、これらに限定するものではないが、熱可塑性成形品、コーティング、パーソナルケア製品、およびドラックデリバリ製品が挙げられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、セルロースエステルをイオン液体中で製造する方法に含まれる主要なステップを示す単純化した図である。

【図2】図2は、セルロースエステルを製造する方法のより詳細な図であり、方法の全体的な効果および/または効率を向上させるための多数の追加/任意ステップを示す。

【図3】図3は、5質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図4】図4は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの5モル当量の無水酢酸によるアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

30

【図5】図5は、5質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図6】図6は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの3モル当量の無水酢酸による80でのアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図7】図7は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの3モル当量の無水酢酸および0.2モル当量のメタンスルホン酸による80でのアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図8】図8は、5質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

40

【図9】図9は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの3モル当量の無水酢酸および0.2モル当量のメタンスルホン酸による80でのアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図10】図10は、10質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図11】図11は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの3モル当量の無水酢酸および0.2モル当量のメタンスルホン酸による80でのアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図12】図12は、15質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾ

50

リウムクロリド中の溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図13】図13は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースの3モル当量の無水酢酸および0.2モル当量のメタンスルホン酸による100でのアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図14】図14は、15質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中の溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図15】図15は、直接アセチル化によって製造されたセルロースアセテートのプロトンNMRスペクトルを示すNMRスペクトルである。

【図16】図16は、赤外スペクトル分光法によって評価される酢酸質量パーセント 対 時間のプロットである。
10

【図17】図17は、セルロースの溶解前の、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートからの水の除去を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図18】図18は、10質量パーセントセルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中室温での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図19】図19は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中に溶解したセルロースの5モル当量の無水酢酸および0.1モル当量の酢酸亜鉛によるアセチル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図20】図20は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートおよび1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートの赤外スペクトルを示すスペクトル分析であり、0.5モル当量の無水酢酸を1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートに添加した後のスペクトル、および別の0.5モル当量の無水酢酸を1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートに添加した後のスペクトルである。
20

【図21】図21は、0.5モル当量の無水酢酸の1回目および2回目の添加の際の、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートおよび1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートについての相対濃度 対 時間のプロットである。

【図22】図22は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートの赤外スペクトル、および1当量の無水酢酸を1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートに、2モル当量のメタノールの存在下で添加した後のスペクトルを示すスペクトル分析である。

【図23】図23は、2モル当量のメタノールの添加の際、および次いで1当量の無水酢酸の添加の際の、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートおよび1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートについての相対濃度 対 時間のプロットである。
30

【図24】図24は、セルロースの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中80での溶解を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図25】図25は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中に溶解したセルロースのエステル化を示す吸収 対 時間のプロットである。

【図26】図26は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中に溶解したセルロースから得られたセルロースアセテートについての環プロトン共鳴（上のスペクトル）、および1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド中に溶解したセルロースから得られたセルロースアセテートについての環プロトン共鳴（下のスペクトル）を示すスペクトル分析である。
40

【図27】図27は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート中に溶解したセルロースから得られたセルロースアセテートについての水添加後（上のスペクトル）および水添加前（下のスペクトル）の環プロトン共鳴を示すスペクトル分析である。

【図28】図28は、[B M I m]C1、[B M I m]C1 + 5 w t % 酢酸、および[B M I m]C1 + 10 w t % 酢酸中に溶解したセルロース（5 w t %）の溶液の粘度を比較する。

【図29】図29は、セルロース接触混合物の溶液（共溶媒を有さない、および、メチルエチルケトンを共溶媒として有する）の粘度を比較する。

【図30】図30は、赤外帯についての1212 cm⁻¹（プロピオネートエステルおよび

プロピオン酸)での吸収 対 [B M I m] O P r または [B M I m] O P r + 1 1 . 9 w t % プロピオン酸中に溶解したセルロースのエステル化 (3 . 7 e q 無水プロピオン酸) 中の接触時間のプロットを示す。

【図 3 1】図 3 1 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的添加の吸収 対 時間のプロットを示し、実験中のセルロースエステル化 (1 7 5 6, 1 2 3 3, 1 2 1 2 c m⁻¹)、無水物の消費 (1 8 1 5 c m⁻¹)、およびカルボン酸の共生成 (1 7 0 6 c m⁻¹) を示す。

【図 3 2】図 3 2 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加の後の接触時間中に取出したサンプルのプロトン N M R スペクトルを示す。

【図 3 3 a】図 3 3 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 1]、A c₂O (1 回目) および P r₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 2]、ならびに P r₂O および A c₂O の混合添加の後 [シリーズ 3] のサンプルの ¹³C N M R スペクトルにおけるカルボニル領域を示す。

【図 3 3 b】図 3 3 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 1]、A c₂O (1 回目) および P r₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 2]、ならびに P r₂O および A c₂O の混合添加の後 [シリーズ 3] のサンプルの ¹³C N M R スペクトルにおけるカルボニル領域を示す。

【図 3 3 c】図 3 3 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 1]、A c₂O (1 回目) および P r₂O (2 回目) の段階的な添加の後 [シリーズ 2]、ならびに P r₂O および A c₂O の混合添加の後 [シリーズ 3] のサンプルの ¹³C N M R スペクトルにおけるカルボニル領域を示す。

【図 3 4】図 3 4 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加によって [シリーズ 1]、A c₂O (1 回目) および P r₂O (2 回目) の段階的な添加によって [シリーズ 2]、ならびに P r₂O および A c₂O の混合添加によって [シリーズ 3]、調製したセルロースアセテートプロピオネットについての D S 対 ガラス転移温度 (T_g) のプロットを示す。

【図 3 5】図 3 5 は、P r₂O (1 回目) および A c₂O (2 回目) の段階的な添加によって [シリーズ 1]、A c₂O (1 回目) および P r₂O (2 回目) の段階的な添加によって [シリーズ 2]、ならびに P r₂O および A c₂O の混合添加によって [シリーズ 3]、調製したセルロースアセテートプロピオネットについての D S プロピオネット 対 ガラス転移温度 (T_g) のプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 5】

詳細な説明

図 1 は、セルロースエステルを製造するための単純化した系を示す。図 1 の系は、一般的に、溶解ゾーン 2 0、エステル化ゾーン 4 0、セルロースエステル回収 / 処理ゾーン 5 0、およびイオン液体回収 / 処理ゾーン 6 0 を含む。

【0 0 1 6】

図 1 に示すように、セルロースおよびイオン液体 (「I L」) は、溶解ゾーン 2 0 に、ライン 6 2 および 6 4 経由でそれぞれ供給できる。溶解ゾーン 2 0 において、セルロースは溶解してセルロースおよびイオン液体を含む初期セルロース溶液を形成できる。次いで、初期セルロース溶液は、エステル化ゾーン 4 0 に移送できる。エステル化ゾーン 4 0 において、溶解したセルロースを含む反応媒体は、セルロースを少なくとも部分的にエステル化するのに十分な反応条件に供することができ、これにより、初期セルロースエステルを生成できる。アシル化試薬をエステル化ゾーン 4 および / または溶解ゾーン 2 0 に添加して、溶解したセルロースのエステル化ゾーン 4 0 内でのエステル化の促進を助けることができる。

【0 0 1 7】

図 1 に示すように、エステル化された媒体は、エステル化ゾーン 4 0 から、ライン 8 0 経由で取り出し、その後、セルロースエステル回収 / 処理ゾーン 5 0 に移送することができ

10

20

30

40

50

、ここで初期セルロースエステルを回収および処理し、これにより最終セルロースエステルを生成でき、これは回収／処理ゾーン50をライン90経由で出る。再循環流は、セルロースエステル回収／処理ゾーン50からライン86経由で生成される。この再循環流は、元は溶解ゾーン20内に導入されたイオン液体に由来する改変イオン液体を含むことができる。ライン86内の再循環流はまた、種々の他の化合物（上流のゾーン20, 40, 50内で生じる反応の副生成物または上流のゾーン20, 40, 50内で採用される添加剤等）を含むことができる。ライン86内の再循環流は、イオン液体回収／処理ゾーン60内に導入でき、これは分離および／または改質プロセスに供することができる。再循環されるイオン液体は、イオン液体回収／処理ゾーン60から生成でき、そして溶解ゾーン20にライン70経由で戻ることができる。図1のセルロースエステル製造システムに含まれる流れ、反応、およびステップの更なる詳細は、この直後に与えられる。

10

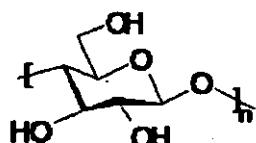
【0018】

溶解ゾーン20にライン62経由で供給されるセルロースは、セルロースエステルの製造において使用するために好適な当該分野で公知の任意のセルロースであることができる。一態様において、本発明において使用するために好適なセルロースは、針葉樹もしくは広葉樹から木材パルプの形状で、または一年草（例えばコットンもしくはコーン）から得ることができる。セルロースは、複数の無水グルコースモノマー単位を含む-1, 4-結合ポリマーであることができる。本発明において使用するために好適なセルロースは、一般的に、以下の構造：

【0019】

【化1】

20



【0020】

30

を含むことができる。

【0021】

加えて、本発明において採用されるセルロースの-セルロース量は、少なくとも約90質量パーセント、少なくとも約95質量パーセント、または少なくとも98質量パーセントであることができる。

【0022】

溶解ゾーン20にライン62経由で供給されるセルロースの重合度（「DP」）は、少なくとも約10、少なくとも約250、少なくとも約1,000、または少なくとも5,000であることができる。本明細書で用いる用語「重合度」は、セルロースおよび／またはセルロースエステルを意味する場合、セルロースポリマー鎖当たりの無水グルコースモノマー単位の平均数を意味するものとする。更に、セルロースの重量平均分子量は、約1,500～約850,000の範囲、約40,000～約200,000の範囲、または55,000～約160,000の範囲であることができる。加えて、本発明において使用するために好適なセルロースは、シート、ハンマーミルされたシート、纖維、または粉末の形状であることができる。一態様において、セルロースは、平均粒子サイズ約500マイクロメートル（「 μm 」）未満、約400 μm 未満、または300 μm 未満の粉末であることができる。

40

【0023】

溶解ゾーン20にライン64経由で供給されるイオン液体は、セルロースを少なくとも部分的に溶解させることができ任意のイオン液体であることができる。本明細書で用い

50

る用語「イオン液体」は、実質的にイオンのみを含有し、そして温度200以下の融点を有する任意の物質を意味するものとする。一態様において、本発明において使用するためには適なイオン液体はセルロース溶解性イオン液体であることができる。本明細書で用いる用語「セルロース溶解性イオン液体」は、少なくとも0.1質量パーセントセルロース溶液を形成するのに十分な量でセルロースを溶解させることが可能な任意のイオン液体を意味するものとする。一態様において、溶解ゾーン20にライン64経由で供給されるイオン液体は、イオン液体の融点よりも少なくとも10高い温度を有することができる。別の態様において、イオン液体は、約0～約100の範囲、約20～約80の範囲、または25～50の範囲の温度を有することができる。

【0024】

10

一態様において、溶解ゾーン20にライン64経由で供給されるイオン液体は、水、窒素含有塩基、アルコール、またはカルボン酸を含むことができる。ライン64内のイオン液体は、約15質量パーセント未満の水、窒素含有塩基、アルコール、およびカルボン酸の各々；約5質量パーセント未満の水、窒素含有塩基、アルコール、およびカルボン酸の各々；または2質量パーセント未満の水、窒素含有塩基、アルコール、およびカルボン酸の各々を含むことができる。

【0025】

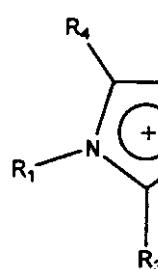
20

上記のように、イオン液体はイオンを含む。これらのイオンとしては、カチオン（すなわち正に荷電したイオン）およびアニオン（すなわち負に荷電したイオン）の両者が挙げられる。一態様において、本発明において使用するためには適なイオン液体のカチオンとしては、これらに限定するものではないが、イミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリウムおよび/またはチアゾリウムのカチオンを挙げることができ、これらは以下の構造：

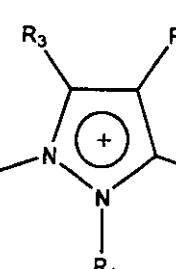
【0026】

【化2】

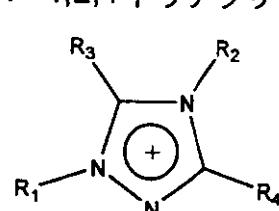
イミダゾリウム：



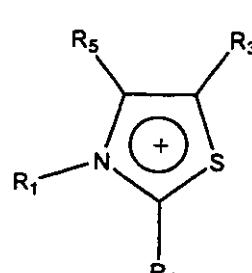
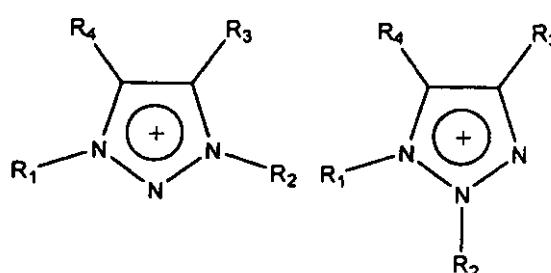
ピラゾリウム：



オキサゾリウム： 1,2,4-トリアゾリウム：



1,2,3-トリアゾリウム： チアゾリウム：



【0027】

30

に対応する。

40

50

【0028】

上記構造において、 R_1 および R_2 は、独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル基、または $C_1 \sim C_8$ アルコキシアルキル基であることができる。 R_3 、 R_4 および R_5 は、独立に、ヒドリド、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシアルキル基、または $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基であることができる。一態様において、本発明において使用されるイオン液体のカチオンは、アルキル置換されたイミダゾリウムカチオンを含むことができ、ここで R_1 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、そして R_2 は異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。

【0029】

本発明の一態様において、セルロース溶解性イオン液体は、カルボキシル化イオン液体であることができる。本明細書で用いる用語「カルボキシル化イオン液体」は、1つ以上のカルボキシレートアニオンを含む任意のイオン液体を意味するものとする。本発明のカルボキシル化イオン液体において使用するために好適なカルボキシレートアニオンとしては、これらに限定するものではないが、 $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖または分岐鎖のカルボキシレートアニオンまたは置換カルボキシレートアニオンが挙げられる。カルボキシル化イオン液体において使用するための好適なカルボキシレートアニオンの例としては、これらに限定するものではないが、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ブチレート、バレート、ヘキサノエート、ラクテート、オキサレート、またはクロロ-、プロモ-、フルオロ-置換されたアセテート、プロピオネートもしくはブチレート等が挙げられる。一態様において、カルボキシル化イオン液体のアニオンは、 $C_2 \sim C_6$ 直鎖カルボキシレートであることができる。更に、アニオンは、アセテート、プロピオネート、ブチレート、またはアセテート、プロピオネートおよび/もしくはブチレートの混合物であることができる。

10

20

【0030】

本発明において使用するために好適なカルボキシル化イオン液体の例としては、これらに限定するものではないが、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロピオネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブチレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムプロピオネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブチレートまたはこれらの混合物が挙げられる。

30

【0031】

本発明の一態様において、カルボキシル化イオン液体は、硫黄を、カルボキシル化イオン液体の総イオン量基準で100万分の200質量部(「ppmw」)未満、100ppmw未満、50ppmw未満、または10ppmw未満の量で含有できる。加えて、カルボキシル化イオン液体は、総ハロゲン化物量を、カルボキシル化イオン液体の総イオン量基準で200ppmw未満、100ppmw未満、50ppmw未満、または10ppmw未満で含有できる。更に、カルボキシル化イオン液体は、総金属量を、カルボキシル化イオン液体の総イオン量基準で、200ppmw未満、100ppmw未満、50ppmw未満、または10ppmw未満で含有できる。一態様において、カルボキシル化イオン液体は、遷移金属を、200ppmw未満、100ppmw未満、50ppmw未満、または10ppmw未満で含有できる。カルボキシル化イオン液体の硫黄、ハロゲン化物、および金属の量は、蛍光X線(「XRF」)スペクトル分光法で評価できる。

40

【0032】

本発明のカルボキシル化イオン液体は、少なくとも1つのカルボキシレートアニオンを有するイオン液体を製造するための当該分野で公知の任意の方法により形成できる。一態様において、本発明のカルボキシル化イオン液体は、まず中間イオン液体を形成することにより形成できる。中間イオン液体はアニオン交換反応にあずかることができる任意の公知のイオン液体であることができる。

【0033】

一態様において、中間イオン液体は、複数のカチオン、例えばイミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリウムお

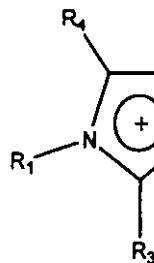
50

および / またはチアゾリウムのカチオン等を含むことができ、これらは以下の構造：

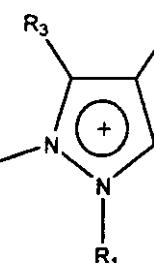
【0034】

【化3】

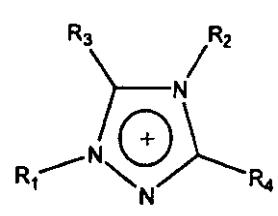
イミダゾリウム：



ピラゾリウム：

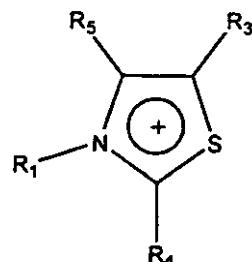
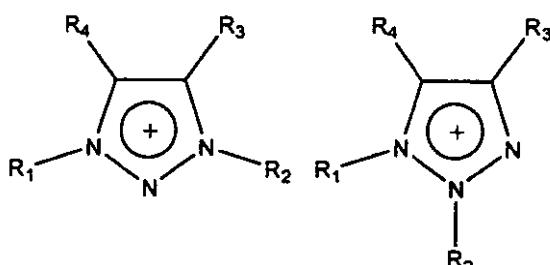


オキサゾリウム： 1,2,4-トリアゾリウム：



10

1,2,3-トリアゾリウム：チアゾリウム：



20

【0035】

に対応する。

【0036】

上記構造において、R₁およびR₂は、独立に、C₁～C₈アルキル基、C₂～C₈アルケニル基、またはC₁～C₈アルコキシアルキル基であることができる。R₃、R₄およびR₅は、独立に、ヒドリド、C₁～C₈アルキル基、C₂～C₈アルケニル基、C₁～C₈アルコキシアルキル基、またはC₁～C₈アルコキシ基であることができる。一態様において、本発明において使用される中間イオン液体のカチオンは、アルキル置換されたイミダゾリウムカチオンを含むことができ、ここでR₁はC₁～C₄アルキル基であり、そしてR₂は異なるC₁～C₄アルキル基である。一態様において、中間イオン液体のカチオンは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムまたは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを含むことができる。

30

【0037】

加えて、中間イオン液体は、複数のアニオンを含むことができる。一態様において、中間イオン液体は、複数のカルボキシレートアニオン、例えば、ホルメート、アセテートおよび / またはプロピオネートのアニオン等を含むことができる。

40

【0038】

一態様において、中間イオン液体は、アルキルアミンホルメートを含むことができる。アルキルアミンホルメートのアミンカチオンは、上記の置換または非置換のイミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリウムおよび / またはチアゾリウムのカチオンのうち任意のものを含むことができる。一態様において、アルキルアミンホルメートのアミンは、アルキル置換イミダゾリウム、アルキル置換ピラゾリウム、アルキル置換オキサゾリウム、アルキル置換トリアゾリウム、アルキル置換チアゾリウムおよびこれらの混合物であることができる。一態様において

50

、アルキルアミンホルメートのアミンは、アルキル置換イミダゾリウムであることができる。本発明において使用するために好適なアルキルアミンホルメートの例としては、これらに限定するものではないが、1-メチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、および／または1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートが挙げられる。

【0039】

本発明において有用な中間イオン液体は、少なくとも1種のアミンを少なくとも1種のアルキルホルメートと接触させることによって形成できる。本発明において使用するために好適なアミンとしては、これらに限定するものではないが、置換または非置換のイミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、トリアゾール、および／またはチアゾールが挙げられる。一態様において、アルキルアミンホルメートは、少なくとも1種のアルキル置換イミダゾールを少なくとも1種のアルキルホルメートに接触させることにより形成できる。中間イオン液体の形成において使用するために好適なアルキル置換イミダゾールの例としては、これらに限定するものではないが、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-プロピルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-ヘキシリルイミダゾールおよび／または1-オクチルイミダゾールが挙げられる。中間イオン液体の形成において使用するために好適なアルキルホルメートの例としては、これらに限定するものではないが、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、イソプロピルホルメート、ブチルホルメート、イソブチルホルメート、tert-ブチルホルメート、ヘキシリルホルメート、オクチルホルメート等が挙げられる。一態様において、中間イオン液体の形成において使用されるアルキルホルメートはメチルホルメートを含むことができる。

10

20

30

40

【0040】

中間イオン液体が形成された時点で、中間イオン液体は、1種以上のカルボキシレートアニオン供与体と、中間イオン液体を上記のカルボキシル化イオン液体の少なくとも1種に少なくとも部分的に変換させるのに十分な接触時間、圧力、および温度で接触させることができる。このような相互変換は、カルボキシレートアニオン供与体と中間イオン液体との間のアニオン交換を経て実現できる。一態様において、アルキルアミンホルメートのホルメートの少なくとも一部を、アニオン交換を経て、1種以上のカルボキシレートアニオン供与体に由来するカルボキシレートアニオンと置換できる。

【0041】

本発明において有用なカルボキシレートアニオン供与体としては、少なくとも1つのカルボキシレートアニオンを供与することが可能な任意の物質を挙げることができる。本発明において使用するために好適なカルボキシレートアニオン供与体の例としては、これらに限定するものではないが、カルボン酸、無水物、および／またはアルキルカルボキシレートが挙げられる。一態様において、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₂₀の直鎖または分岐鎖のアルキルカルボン酸またはアリールカルボン酸、無水物、またはメチルエステルを含むことができる。加えて、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₄の直鎖アルキルカルボン酸、無水物、またはメチルエステルを含むことができる。更に、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₄の直鎖アルキルカルボン酸、無水物、またはメチルエステルを含むことができる。一態様において、カルボキシレートアニオン供与体は、少なくとも1種の無水物を含むことができ、これは、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸無水物、無水ノナン酸、無水ラウリン酸、無水パルミチン酸、無水ステアリン酸、無水安息香酸、置換無水安息香酸、無水フタル酸、無水イソフタル酸およびこれらの混合物を含むことができる。

【0042】

本発明において有用なカルボキシアニオン供与体の量は、中間イオン液体の少なくとも一部をカルボキシル化イオン液体に変換するのに好適な任意の量であることができる。一

50

態様において、カルボキシレートアニオン供与体は、中間イオン液体と、モル比約1:1～約20:1の範囲のカルボキシレートアニオン供与体-対-中間イオン液体アニオン量、または、1:1～6:1の範囲のカルボキシレートアニオン供与体-対-中間イオン液体アニオン量で存在できる。一態様において、アルキルアミンホルメートが中間イオン液体として存在する場合、カルボキシレートアニオン供与体は、アルキルアミンホルメート当たり1～20モル当量の範囲、またはアルキルアミンホルメート当たり1～6モル当量の範囲の量で存在できる。

【0043】

中間イオン液体とカルボキシレートアニオン供与体との間のアニオン交換は、少なくとも1種のアルコールの存在下で実現できる。本発明において有用なアルコールとしては、これらに限定するものではないが、アルキルまたはアリールアルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、フェノール等が挙げられる。一態様において、アルコールはメタノールであることができる。中間イオン液体の相互変換の間に接触混合物中に存在するアルコールの量は、イオン液体の約0.01～約20モル当量の範囲、またはイオン液体の1～10モル当量の範囲であることができる。

10

【0044】

一態様において、水は、中間イオン液体とカルボキシレートアニオン供与体との間のアニオン交換の間に接触混合物中に存在できる。中間イオン液体の相互変換の間に接触混合物中に存在する水の量は、イオン液体の約0.01～約20モル当量の範囲、またはイオン液体の1～10モル当量の範囲であることができる。

20

【0045】

上記のように、中間イオン液体のカルボキシル化イオン液体への相互変換は、中間イオン液体をカルボキシル化イオン液体に少なくとも部分的に変換させるのに十分な接触時間、圧力、および温度で行なうことができる。一態様において、相互変換は、約1分～約24時間の範囲、または30分～18時間の範囲の時間行なうことができる。加えて、相互変換は、21,000kPa以下、または10,000kPa以下の圧力で行なうことができる。一態様において、相互変換は、約100～約21,000kPaの範囲、または100～10,000kPaの範囲の圧力で行なうことができる。更に、相互変換は、約0～約200の範囲または25～170の範囲の温度で行なうことができる。

30

【0046】

一態様において、得られるカルボキシル化イオン液体は、置換または非置換のC₁～C₂の直鎖または分岐鎖のカルボキシレートアニオンを含むカルボキシレートアニオンを含むことができる。一態様において、カルボキシレートアニオンは、C₂～C₆直鎖カルボキシレートアニオンを含むことができる。加えて、カルボキシル化イオン液体は、カルボキシレートアニオン、例えば、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ブチレート、バレート、ヘキサノエート、ラクテートおよび/またはオキサレートを含むことができる。一態様において、カルボキシル化イオン液体は、少なくとも50パーセントのカルボキシレートアニオン、少なくとも70パーセントのカルボキシレートアニオン、または少なくとも90パーセントのカルボキシレートアニオンを含むことができる。別の態様において、カルボキシル化イオン液体は、少なくとも50パーセントのアセテートアニオン、少なくとも70パーセントのアセテートアニオン、または少なくとも90パーセントのアセテートアニオンを含むことができる。

40

【0047】

本発明の代替の態様において、上記のセルロース溶解性イオン液体は、ハロゲン化物イオン液体であることができる。本明細書で用いる用語「ハロゲン化物イオン液体」は、少なくとも1つのハロゲン化物アニオンを含有する任意のイオン液体を意味するものとする。一態様において、ハロゲン化物イオン液体のハロゲン化物アニオンは、フッ化物、塩化物、臭化物、および/またはヨウ化物であることができる。別の態様において、ハロゲン化物アニオンは塩化物および/または臭化物であることができる。加えて、上記のように

50

、セルロース溶解性イオン液体のカチオンは、これらに限定するものではないが、イミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1, 2, 4-トリアゾリウム、1, 2, 3-トリアゾリウムおよび/またはチアゾリウムのカチオンを含むことができる。ハロゲン化物イオン液体を製造するのに好適な当該分野で公知の任意の方法を本発明において採用できる。

【0048】

本発明において使用するために好適なハロゲン化物イオン液体の例としては、これらに限定するものではないが、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロリドまたはこれらの混合物が挙げられる。

10

【0049】

再び図1を参照し、溶解ゾーン20に供給されるセルロースの量の質量パーセントは、溶解ゾーン20に供給されるイオン液体の累積量(再循環されたイオン液体を含む)に対して、セルロースとイオン液体との組合せ質量基準で、約1～約40質量パーセントの範囲、約5～約25質量パーセントの範囲、または10～20質量パーセントの範囲であることができる。一態様において、溶解ゾーン20内で形成される、得られる媒体は、他の成分、例えば水、アルコール、アシル化試薬、および/またはカルボン酸等を含むことができる。一態様において、溶解ゾーン20内で形成される媒体は、水を、媒体の全質量基準で約0.001～約200質量パーセントの範囲、約1～約100質量パーセントの範囲、または5～15質量パーセントの範囲の量で含むことができる。加えて、溶解ゾーン20内で形成される媒体は、組合された濃度でアルコールを、媒体の全質量基準で約0.001～約200質量パーセントの範囲、約1～約100質量パーセントの範囲、または5～15質量パーセントの範囲の量で含むことができる。

20

【0050】

溶解ゾーン20内で形成される媒体は、1種以上のカルボン酸を任意に含むことができる。溶解ゾーン20内で形成される媒体は、総濃度でカルボン酸を、溶解ゾーン20内で形成される媒体中のイオン液体の総濃度基準で約0.01～約25質量パーセントの範囲、約0.05～約15質量パーセントの範囲、または0.1～5質量パーセントの範囲で含むことができる。本態様において有用な好適なカルボン酸の例としては、これらに限定するものではないが、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、2エチルヘキサン酸、ノナン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸、置換安息香酸、フタル酸、およびイソフタル酸が挙げられる。一態様において、溶解ゾーン20内で形成される媒体中のカルボン酸は、酢酸、プロピオン酸、および/または酪酸を含むことができる。

30

【0051】

図2を参照して以下でより詳細に説明するように、溶解ゾーン20内で形成される媒体中に存在するカルボン酸の少なくとも一部が、ライン70経由で導入される、再循環されたカルボキシル化イオン液体に由来することができる。理論に拘束されることを望まないが、発明者らは、予期しないことに、溶解ゾーン20内で形成される媒体中のカルボン酸の使用が、セルロース/イオン液体溶液の粘度を低減でき、これにより、より容易に溶液を加工することが可能になることを見出した。加えて、溶解ゾーン20内の媒体中のカルボン酸の存在が、採用されるイオン液体の融点を低減し、これにより、イオン液体を予測よりも低温で加工することが可能になると考えられる。

40

【0052】

溶解ゾーン20内で形成される媒体は、以下でより詳細に議論するように、任意にアシル化試薬を含むことができる。任意のアシル化試薬は、溶解ゾーン20内にライン78経由で導入できる。一態様において、溶解ゾーン20内で形成される媒体は、アシル化試薬を、溶解ゾーン20内の媒体中のセルロースの総量基準で約0.01モル当量～約20モル当量の範囲、約0.5モル当量～約10モル当量の範囲、または1.8モル当量～約4

50

モル当量の範囲の量で含むことができる。

【0053】

溶解ゾーン20内で形成される媒体はまた、図2を参照して以下でより詳細に議論するように、再循環されたイオン液体を含むことができる。再循環されたイオン液体は、溶解ゾーン20内にライン70経由で導入できる。溶解ゾーン20内で形成される媒体は、再循環されたイオン液体を、溶解ゾーン20内のイオン液体の総量基準で約0.01～約9.99質量パーセントの範囲、約10～約99質量パーセントの範囲、または90～98質量パーセントの範囲の量で含むことができる。

【0054】

一態様において、媒体は任意に非混和性または実質的に非混和性の共溶媒を含むことができる。このような共溶媒は、セルロース-イオン液体混合物と非混和性またはやや溶けにくい1種以上の共溶媒を含むことができる。驚くべきことに、非混和性またはやや溶けにくい共溶媒の添加は、セルロース-イオン液体混合物の接触時にセルロースの沈殿の原因とならない。しかし、アシル化試薬との接触時に、以下でより詳細に議論するように、セルロースがエステル化ができることが、これが、元は非混和性またはやや溶けにくかった共溶媒に関して、その時点でのセルロースエステル-イオン液体溶液の溶解性を変えることができる。従って、エステル化に続き、接触混合物は、セルロースエステル-イオン液体の共溶媒中の単一相または高度に分散した混合物となることができる。得られる単一相または分散相は、初期セルロース-イオン液体溶液よりも大幅に低い溶液粘度を有する。

10

20

【0055】

この発見は、従来の高度に粘稠なセルロース溶液が今やセルロースエステルの製造のために使用できることにおいて顕著である一方で、溶液を混合および加工する可能性をなお残している。発見はまた、高度に粘稠なセルロース-イオン液体溶液をより低い接触温度で加工するための実行可能な方法を与える。

【0056】

本発明において使用するために好適な非混和性またはやや溶けにくい共溶媒は、アルキルまたはアリールエステル、ケトン、ハロゲン化アルキル、疎水性イオン液体等を含むことができる。非混和性またはやや溶けにくい共溶媒の具体的な例としては、これらに限定するものではないが、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、メチルプロピオネート、メチルブチレート、アセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム、塩化メチレン、アルキルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、アルキルイミダゾリウムトリフリミド等が挙げられる。一態様において、非混和性またはやや溶けにくい共溶媒は、メチルアセテート、メチルプロピオネート、メチルブチレート、メチルエチルケトン、および/または塩化メチレンを含むことができる。非混和性またはやや解けにくい共溶媒の、セルロース-イオン液体混合物に対する質量比は、約1：20～約20：1または1：5～5：1の範囲であることができる。

30

【0057】

一態様において、溶解ゾーン20にライン62経由で入るセルロースは、初期にイオン液体中に分散させることができる。セルロースのイオン液体中の分散は、当該分野で公知の任意の混合手段によって実現できる。一態様において、セルロースの分散は、機械的混合、例えば1つ以上の機械的ホモジナイザーによる混合によって実現できる。

40

【0058】

セルロースをイオン液体中に分散させた後、セルロースの溶解ゾーン20内の溶解、更に混合物中の任意の揮発性成分の少なくとも一部の除去を、当該分野で公知の任意の方法を用いて実現できる。例えば、セルロースの溶解は、溶解ゾーン20内で初期に形成されるセルロース/イオン液体分散体の圧力を低下させることおよび/または温度を上げることにより実現できる。従って、セルロースがイオン液体中に分散した後、溶解ゾーン20内で圧力を低下させることができる。一態様において、溶解ゾーン20内の圧力は、約100ミリメートル水銀(「mmHg」)未満、または50mmHg未満に低下させるこ

50

とができる。従って、セルロース／イオン液体分散体は、温度約60～約100の範囲、または70～約85の範囲まで加熱できる。溶解後、得られる溶液を上記の温度および圧力で、約0～約100時間、または約1～約4時間の範囲の時間維持できる。溶解ゾーン20内で形成されるセルロース溶液は、セルロースを、溶液の全質量基準で約1～約40質量パーセントの範囲、または5～20質量パーセントの範囲の量で含むことができる。別の態様において、溶解ゾーン20内で形成されるセルロース溶液は、溶解したセルロースを、溶液の全質量基準で少なくとも10質量パーセントの量で含むことができる。

【0059】

溶解後、得られるセルロース溶液の少なくとも一部を溶液ゾーン20からライン66経由で除去し、そしてエステル化ゾーン40に送ることができる。一態様において、少なくとも1種のアシル化試薬をエステル化ゾーン40内に導入して、セルロースの少なくとも一部をエステル化できる。上記のように、別の態様において、少なくとも1種のアシル化試薬を溶解ゾーン20内に導入できる。加えて、アシル化試薬は、セルロースがイオン液体中に溶解した後に添加できる。任意に、セルロースをイオン液体中に溶解させる前に、アシル化試薬の少なくとも一部をイオン液体に添加できる。アシル化試薬をどこで添加するかに関わらず、エステル化ゾーン40内のセルロースの少なくとも一部をエステル化し、続いてアシル化試薬と接触させることができる。

10

【0060】

本明細書で用いる用語「アシル化試薬」は、少なくとも1つのアシル基をセルロースに供与することが可能な任意の化学化合物を意味するものとする。本明細書で用いる用語「アシル基」は、ヒドロキシル基の除去による有機酸に由来する任意の有機基を意味するものとする。本発明において有用なアシル化試薬は、1種以上のC₁～C₂₀の直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアリール無水カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、ジケテン、またはアセト酢酸エステルであることができる。本発明におけるアシル化試薬として使用するためには好適な無水カルボン酸の例としては、これらに限定するものではないが、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸無水物、無水ノナン酸、無水ラウリン酸、無水パルミチン酸、無水ステアリン酸、無水安息香酸、置換無水安息香酸、無水フタル酸、および無水イソフタル酸が挙げられる。本発明におけるアシル化試薬として使用するためには好適なカルボン酸ハロゲン化物の例としては、これらに限定するものではないが、アセチルクロリド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、ラウロイルクロリド、パルミトイクリド、ベンゾイルクロリド、置換ベンゾイルクロリド、およびステアロイルクロリドが挙げられる。本発明におけるアシル化試薬として使用するためには好適なアセト酢酸エステルの例としては、これらに限定するものではないが、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、プロピルアセトアセテート、ブチルアセトアセテート、およびtert-ブチルアセトアセテートが挙げられる。一態様において、アシル化試薬は、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、2-エチルヘキサン酸無水物および無水ノナン酸からなる群から選択されるC₂～C₉の直鎖または分岐鎖のアルキルカルボン酸無水物であることができる。

20

【0061】

エステル化ゾーン40内で形成される反応媒体は、セルロースを、反応媒体中のイオン液体の質量基準で約1～約40質量パーセントの範囲、約5～約25質量パーセントの範囲、または10～20質量パーセントの範囲の量で含むことができる。加えて、エステル化ゾーン40内で形成される反応媒体は、イオン液体を、反応媒体の総質量基準で約20～約98質量パーセントの範囲、約30～約95質量パーセントの範囲、または50～90質量パーセントの範囲の量で含むことができる。更に、エステル化ゾーン40内で形成される反応媒体は、アシル化試薬を、反応媒体の総質量基準で約1～約50質量パーセントの範囲、約5～約30質量パーセントの範囲、または10～20質量パーセントの範囲の量で含むことができる。更に、エステル化ゾーン40内で形成される反応媒体は、窒素含有塩基およびカルボン酸の累積濃度を15質量パーセント未満、5質量パーセント未満

30

40

50

、または2質量パーセント未満の量で有することができる。

【0062】

一態様において、エステル化ゾーン40内のセルロース-対-アシル化試薬の質量比は、約90:10～約10:90の範囲、約60:40～約25:75の範囲、または45:55～35:65の範囲であることができる。一態様において、アシル化試薬は、エステル化ゾーン40内に、無水グルコース単位当たり5モル当量未満、4モル当量未満、3モル当量未満、または2.7モル当量未満の量で存在できる。

【0063】

本発明の一態様において、ハロゲン化物イオン液体をセルロース溶解性イオン液体として採用する場合、限定された過剰のアシル化試薬をセルロースのエステル化において採用して特定DSのセルロースエステルを実現できる。よって、一態様において、20パーセントモル過剰未満、10パーセントモル過剰未満、5パーセントモル過剰未満、または1パーセントモル過剰未満のアシル化試薬を、エステル化の間に採用できる。

10

【0064】

本発明の好ましい態様において、2種以上のアシル化試薬をセルロースのエステル化において用いる場合、2種以上のアシル化試薬は、混合物として添加でき、または添加は段階的であることができる。段階的な添加においては、アシル化試薬を続けて添加する。好ましくは、段階的な添加において、第1のアシル化試薬の少なくとも約80モル%を、次のアシル化試薬を添加する前に、セルロースと反応させる。

20

【0065】

任意に、1種以上の触媒をエステル化ゾーン40内に導入して、セルロースのエステル化を助けることができる。本発明において採用される触媒は、エステル化ゾーン40内のエステル化の速度を増大させる任意の触媒であることができる。本発明において使用するために好適な触媒の例としては、これらに限定するものではないが、プロトン酸の型の硫酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、官能性イオン液体、および弱ルイス酸の型のMX_n（式中、Mは、B, Al, Fe, Ga, Sb, Sn, As, Zn, MgまたはHgによって例示される遷移金属であり、そしてXは、ハロゲン、カルボキシレート、スルホネート、アルコキシド、アルキルまたはアリールである）が挙げられる。一態様において、触媒はプロトン酸である。プロトン酸触媒のpKaは、約-5～約10の範囲、または-2.5～2.0の範囲であることができる。好適なプロトン酸触媒の例としては、メタンスルホン酸（「MSA」）、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。一態様において、1種以上の触媒は、ルイス酸であることができる。触媒として使用するために好適なルイス酸の例としては、ZnCl₂、Zn(OAc)₂等が挙げられる。触媒が採用される場合、触媒をセルロース溶液にアシル化試薬の添加前に添加できる。別の態様において、触媒をセルロース溶液にアシル化試薬との混合物として添加できる。

30

【0066】

加えて、セルロースのエステル化の間に官能性イオン液体を触媒として採用できる。官能性イオン液体は、特定の官能基を含有するイオン液体、例えば、ハイドロゲンスルホネート、アルキルまたはアリールスルホネート、およびカルボキシレートであり、これはアシル化試薬によるセルロースのエステル化を効果的に触媒する。官能性イオン液体の例としては、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムハイドロゲンスルフェート、メチルスルホネート、トシレートおよびトリフルオロアセテートが挙げられ、ここでアルキルは、C₁～C₁₀直鎖アルキル基であることができる。加えて、本発明において使用するための好適な官能性イオン液体は、官能基がカチオンに共有結合しているものである。よって、官能性イオン液体は、官能基を含有するイオン液体であることができ、そしてセルロースのアシル化試薬によるエステル化を触媒することが可能である。

40

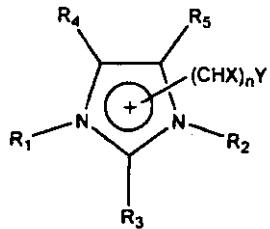
【0067】

本発明において使用するために好適な共有結合した官能性イオン液体の例としては、これらに限定するものではないが、以下の構造：

【0068】

50

【化4】



10

【0069】

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅基のうち少なくとも1つは(CHX)_nY基で置換され、ここでXは水素またはハロゲン化物であり、nは1～10の範囲の整数であり、そしてYはスルホンまたはカルボキシレートであり、そしてR₁、R₂、R₃、R₄、R₅基の残りは、セルロース溶解性イオン液体として使用するために好適なカチオンに関して前記したものである)が挙げられる。本発明において使用される官能性イオン液体において使用するために好適なカチオンの例としては、これらに限定するものではないが、1-アルキル-3-(1-カルボキシ-2,2-ジフルオロエチル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(1-カルボキシ-2,2-ジフルオロプロピル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(1-カルボキシ-2,2-ジフルオロ-ブチル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(1-カルボキシ-2,2-ジフルオロヘキシル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(1-スルホニルエチル)イミダゾリウム、1-アルキル-3-(1-スルホニルブチル)イミダゾリウム、および1-アルキル-3-(1-スルホニルヘキシル)イミダゾリウムが挙げられ、ここでアルキルはC₁～C₁₀直鎖アルキル基であることができる。

20

【0070】

セルロースのエステル化を触媒するために用いる触媒の量は、採用する触媒の種類、採用するアシル化試薬の種類、イオン液体の種類、接触温度、および接触時間に応じて変えることができる。よって、採用される広い濃度の触媒が本発明によって意図される。一態様において、エステル化ゾーン40内で採用される触媒の量は、無水グルコース単位(「AGU」)当たり約0.01～約30molパーセント触媒の範囲、AGU当たり約0.05～約10molパーセント触媒の範囲、またはAGU当たり0.1～5molパーセント触媒の範囲であることができる。一態様において、採用される触媒の量は、AGU当たり30molパーセント触媒未満、AGU当たり10molパーセント触媒未満、AGU当たり5molパーセント触媒未満、またはAGU当たり1molパーセント触媒未満であることができる。別の態様において、触媒が2元成分として採用される場合、採用される2元成分の量は、AGU当たり約0.01～約100molパーセントの範囲、AGU当たり約0.05～約20molパーセントの範囲、またはAGU当たり0.1～5molパーセントの範囲であることができる。

30

【0071】

本発明者らは、セルロースのエステル化の間に触媒を2元成分として採用することに関連すると考えられる多くの驚くべきそして予期できない利点を発見した。例えば、本発明者らは、2元成分を含むことが、エステル化の速度を促進することを発見した。極めて驚くべきことに、2元成分はまた、溶解および生成物の色を改善し、エステル化混合物のゲル化を防止し、採用するアシル化触媒の量との関係で増大したDS値を与える役割を有し、および/または、セルロースエステル生成物の分子量の低減を助けることができる。理論に拘束されることを望まないが、2元成分の使用は、溶解したセルロースエステルを含有するイオン液体のネットワーク構造の変化に作用すると考えられる。ネットワーク構造のこの変化は、2元成分を使用することの、観察される驚くべきそして予期できない利点

40

50

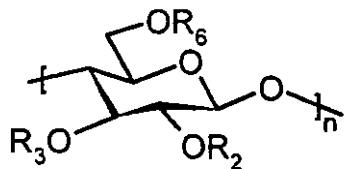
を招来できる。

【0072】

上記のように、セルロースの少なくとも一部は、エステル化ゾーン40内でエステル化反応にあずかることができる。エステル化ゾーン40内で行なうエステル化反応は、セルロース上に含有されるヒドロキシル基の少なくとも一部のエステル基への変換を操作でき、これによりセルロースエステルを形成できる。本明細書で用いる用語「セルロースエステル」は、少なくとも1つのエステル置換基を有するセルロースポリマーを意味するものとする。更に、用語「混合セルロースエステル」は、単一のセルロースエステルポリマー鎖上に少なくとも2つの異なるエステル置換基を有するセルロースエステルを意味するものとする。一態様において、得られるセルロースエステル上のエステル基の少なくとも一部は、上記のアシル化試薬に由来することができる。よって、製造されるセルロースエステルは以下の構造：

【0073】

【化5】



10

20

30

40

50

【0074】

(式中、R₂、R₃およびR₆は、独立に水素(R₂、R₃およびR₆の全てが同時に水素ではないことを条件とする)、または、エステル結合を介してセルロースに結合するC₁～C₂の直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアリール基であることができる)を含むことができる。

【0075】

一態様において、採用されるイオン液体がカルボキシル化イオン液体である場合、得られるセルロースエステル上のエステル基のうち1つ以上は、イオン液体(この中でセルロースが溶解している)に由来することができる。カルボキシル化イオン液体に由来する、得られるセルロースエステル上のエステル基の量は、少なくとも10パーセント、少なくとも25パーセント、少なくとも50パーセント、または少なくとも75パーセントであることができる。

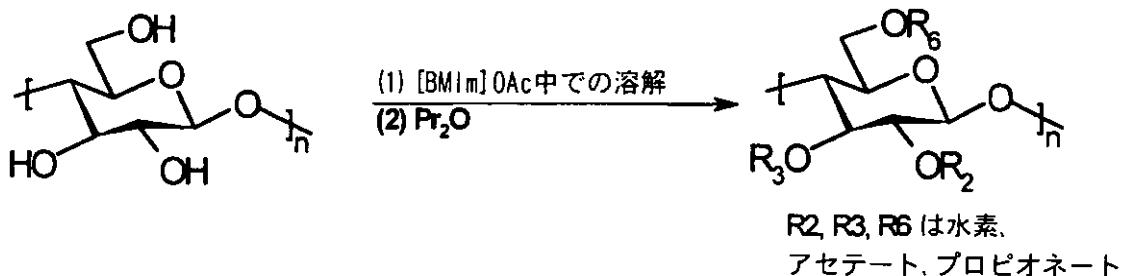
【0076】

加えて、カルボキシル化イオン液体に由来するセルロースエステル上のエステル基は、アシル化試薬に由来するセルロースエステル上のエステル基と異なるエステル基であることができる。理論に拘束されることを望まないが、アシル化試薬がカルボキシル化イオン液体中に導入される場合、アシル化試薬に由来するカルボキシレートイオンがカルボキシル化イオン液体中のカルボキシレートアニオンの少なくとも一部を置換するようにアニオニン交換が起きることができ、これにより置換イオン液体を形成できると考えられる。アシル化試薬に由来するカルボキシレートイオンがイオン液体のカルボキシレートアニオンと異種のものである場合には、置換イオン液体は、少なくとも2種の異なる種類のカルボキシレートアニオンを含むことができる。よって、カルボキシル化イオン液体からのカルボキシレートアニオンが、アシル化試薬で見出されるのとは異なるアシル基を含む限り、少なくとも2種の異なるアシル基はセルロースをエステル化することが可能である。例示として、セルロースが1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート(「[B M I m]OAc」または「[B M I m]アセテート」)中に溶解し、そして無水プロピオン酸(「Pr₂O」)アシル化試薬がカルボキシル化イオン液体に添加された場合、カルボキシル

化イオン液体は、[B M I m]アセテートと[B M I m]プロピオネートとの混合物を含む置換イオン液体になることができる。よって、このプロセスを経るセルロースエステルの形成プロセスは、以下：

【0077】

【化6】



【0078】

のように示すことができる。

【0079】

示すように、[B M I m]アセテート中に溶解しているセルロースの溶液を無水プロピオニ酸と接触させることは、アセテートエステル置換基とプロピオニートエステル置換基との両者を含むセルロースエステルの形成をもたらすことができる。よって、セルロースエステル上のエステル基の少なくとも一部はイオン液体に由来することができ、そしてエステル基の少なくとも一部はアシル化試薬に由来することができる。加えて、イオン液体によって供与されるエステル基の少なくとも1つはアシル基であることができる。一態様において、イオン液体によって供与されるエステル基の全てがアシル基であることができる。

【0080】

従って、一態様において、本発明の方法によって製造されるセルロースエステルは混合セルロースエステルであることができる。一態様において、本発明の混合セルロースエステルは、複数の第1の側鎖アシル基と複数の第2のアシル基とを含むことができ、ここで第1の側鎖アシル基はイオン液体に由来し、かつ第2の側鎖アシル基はアシル化試薬に由来する。一態様において、混合セルロースエステルは、少なくとも2つの異なるアシル側基のモル比、約1:10～約10:1の範囲、約2:8～約8:2の範囲、または3:7から7:3の範囲を含むことができる。加えて、第1および第2の側鎖アシル基は、アセチル基、プロピオニル基および/またはブチリル基を含むことができる。

【0081】

一態様において、第1の側鎖アシル基の少なくとも1つがイオン液体によって供与されることができ、または第2の側鎖アシル基の少なくとも1つがイオン液体によって供与されることができ。エステル化に関して本明細書で用いる用語「供与される(donated)」は、アシル基の直接の移転を意味するものとする。比較して、エステル化に関する用語「由来する(originated)」は、アシル基の直接の移転または直接でない移転のいずれも示すことができる。本発明の一態様において、上記の第1の側鎖アシル基の少なくとも50パーセントがイオン液体によって供与されることができ、または第2の側鎖アシル基の少なくとも50%がイオン液体によって供与されることができる。更に、得られるセルロースエステル上の全側鎖アシル基のうち少なくとも10パーセント、少なくとも25パーセント、少なくとも50パーセント、または少なくとも75パーセントが、イオン液体によるアシル基の供与によりもたらされることができる。

【0082】

一態様において、上記の混合セルロースエステルは、第1の側鎖アシル基の第1の部分

10

20

30

40

50

を初期にアシル化試薬からカルボキシル化イオン液体に供与でき、次いで、同じアシル基をカルボキシル化イオン液体からセルロースに供与できる（すなわち、直接でなくアシル化試薬からセルロースにイオン液体経由で移転される）プロセスによって形成できる。加えて、第1の側鎖アシル基の第2の部分を、アシル化試薬からセルロースに直接供与することができる。

【0083】

本発明の更なる態様において、2種以上のアシル化試薬をセルロースのエステル化において用いる場合、2種以上のアシル化試薬は混合物として添加でき、または添加は段階的であることができる。混合添加において、2種以上のアシル化試薬はセルロース溶液に同時に添加する。カルボキシル化イオン液体の場合、アシル基の1つがイオン液体によって供与され、1種以上のアシル化試薬の添加は混合添加を構成する。段階的な添加において、アシル化試薬は続けて添加する。段階的添加プロセスの一態様において、第1のアシル化試薬の少なくとも約80モル%を、次のアシル化試薬を添加する前にセルロースと反応させる。

10

【0084】

本発明の一側面において、1種以上のアシル化試薬をセルロース溶液反応速度論で接触させる場合、添加するアシル化試薬の量およびこれらを添加する順序もまた置換基分布に顕著に影響し、または位置選択的である（総RDSが約2.95未満である場合）。

【0085】

位置選択性は、セルロースエステルにおけるC₆、C₃およびC₂での相対置換度（RDS）をカーボン¹³NMRによって評価することによって最も容易に測定される（Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059）。1種のアシル置換基の場合、または第2のアシル置換基が少量存在（RDS 0.2）する場合、RDSは、環炭素の積分によって最も容易に直接評価できる。2種以上のアシル置換基がより等しい量で存在する場合、環RDSの評価に加え、セルロースエステルを追加の置換基で完全に置換することが、各置換基のRDSをカルボニル炭素の積分によって独立に評価するために必要であることもある。従来のセルロースエステルにおいて、位置選択性は、一般的には観察されず、そしてC₆/C₃、C₆/C₂またはC₃/C₂のRDS比は一般的にはほぼ1である。つまり、従来のセルロースエステルはランダムコポリマーである。

20

【0086】

本発明において、1種以上のアシル化試薬を添加する際に、セルロースのC₆位がC₂およびC₃よりも大幅に速くアシル化されたことを見出した。続いて、C₆/C₃およびC₆/C₂のRDS比は1超であり、これは、位置選択的に置換されたセルロースエステルの特徴である。位置選択性は、以下の要因の少なくとも1つに左右される：アシル置換基の種類、接触温度、イオン液体の相互作用、アシル試薬の当量、添加順序等。典型的には、アシル置換基中の炭素原子の数がより大きいと、セルロースのC₆位はC₂位およびC₃位よりも選択的にアシル化される。加えて、エステルゾーン40内の接触温度を低下させると、セルロースのC₆位をC₂位およびC₃位よりも選択的にアシル化できる。前記のように、イオン液体の種類およびプロセスにおけるセルロースとの相互作用は、セルロースエステルの位置選択性に影響する可能性がある。例えば、カルボキシル化イオン液体を用いる場合、位置選択的に置換されたセルロースエステルは、RDS比がC₆ > C₂ > C₃であるときに生成する。ハロゲン化物イオン液体を用いる場合、位置選択的に置換されたセルロースエステルは、RDS比がC₆ > C₃ > C₂であるときに生成する。これは、セルロースエステル中の置換基の位置選択的な配置が、従来のセルロースエステルとは異なる物理特性を有する位置選択的に置換されたセルロースエステルをもたらすことで顕著である。

30

【0087】

本発明の一態様において、セルロースとアシル化試薬との反応を防止するための保護基は用いない。

40

【0088】

50

本発明の一態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 の環RDS比は少なくとも1.05である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 の環RDS比は少なくとも1.1である。本発明の別の態様は、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比が少なくとも1.3である場合である。

【0089】

本発明の別の態様において、位置選択的に置換されたセルロースエステルの C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DS [$(C_6 / C_3)^*DS$ または $(C_6 / C_2)^*DS$] を乗じた積は、少なくとも2.9である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DSを乗じた積は少なくとも3.0である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DSを乗じた積は少なくとも3.2である。

10

【0090】

本発明の別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比は少なくとも1.05であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DSを乗じた積は少なくとも2.9である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比は少なくとも1.1であり、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DSを乗じた積は少なくとも3.0である。更に別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比は少なくとも1.3であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環RDS比に総DSを乗じた積は少なくとも3.2である。

【0091】

先に記載したように、2つ以上のアシル置換基はより等しい量で存在する場合、各置換基のRDSを独立に評価するために、カルボニル炭素を積分することが望ましい場合がある。よって、本発明の一態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも1つのアシル置換基のカルボニルRDS比は少なくとも1.3である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも1つのアシル置換基のカルボニルRDS比は、少なくとも1.5である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも1つのアシル置換基のカルボニルRDS比は少なくとも1.7である。

20

【0092】

本発明の別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも1つのアシル置換基のカルボニルRDS比にアシル置換基のDS [$(C_6 / C_3)^*DS$ アシルまたは $(C_6 / C_2)^*DS$ アシル] を乗じた積は少なくとも2.3である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比にアシル置換基のDSを乗じた積は少なくとも2.5である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比にアシル置換基のDSを乗じた積は少なくとも2.7である。本発明の別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも1つのアシル置換基のカルボニルRDS比は少なくとも1.3であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比にアシルDSを乗じた積は少なくとも2.3である。別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比は少なくとも1.5であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比にアシルDSを乗じた積は少なくとも2.5である。更に別の態様において、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比は少なくとも1.7であり、そして C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についてのカルボニルRDS比にアシルDSを乗じた積は少なくとも2.7である。

30

【0093】

驚くべきことに、本発明の一態様において、アシル化試薬の段階的な添加は、アシル化試薬の混合添加において得られるのとは異なる相対置換度(RDS)を与えた。更に、本発明の段階的および混合の添加は、混合セルロースエステルを形成するための先行技術において公知の他の手段(これは一般的にRDSが C_6 、 C_3 および C_2 で約1:1:1であるセルロースエステルを与える)とは異なるRDSを与える。幾つかの場合において、先行技術の方法は、 C_6 でのRDSが C_2 および C_3 のものよりも小さいRDSを与える。

40

【0094】

50

図1を更に参照し、上記のエステル化プロセスの間のエステル化ゾーン40内の温度は、約0～約120の範囲、約20～約80の範囲、または25～50の範囲であることができる。加えて、セルロースは、エステル化ゾーン40内での滞留時間、約1分～約48時間の範囲、約30分～約24時間の範囲、または1～5時間の範囲を有することができる。

【0095】

上記のエステル化プロセスに続き、エステル化媒体をエステル化ゾーン40からライン80経由で取出すことができる。エステル化ゾーン40から取出されるエステル化媒体は、初期セルロースエステルを含むことができる。ライン80内の初期セルロースエステルは位置選択的に置換されたセルロースエステルであることができる。加えて、上記のように、ライン80内の初期セルロースエステルは混合セルロースエステルであることができる。

10

【0096】

初期セルロースエステルの置換度（「DS」）は約0.1～約3.5の範囲、約0.1～約3.08の範囲、または約0.1～約3.0、約1.8～約2.9、または2.0～2.6の範囲であることができる。別の態様において、初期セルロースエステルのDSは、少なくとも2であることができる。加えて、初期セルロースエステルのDSは、3.0未満、または2.9未満であることができる。

【0097】

更に、本発明の方法によって製造されるセルロースエステルの重合度（「DP」）は、少なくとも10、少なくとも50、少なくとも100、または少なくとも250であることができる。別の態様において、初期セルロースエステルのDPは、約5～約1,000の範囲、または10～250の範囲であることができる。

20

【0098】

ライン80内のエステル化媒体は、初期セルロースエステルを、イオン液体の質量基準で約2～約80質量パーセントの範囲、約10～約60質量パーセントの範囲、または20～40質量パーセントの範囲の量で含むことができる。初期セルロースエステルに加えて、エステル化ゾーン40からライン80経由で取出されるエステル化媒体はまた、他の成分、例えば改変イオン液体、残留アシル化試薬、および/または1種以上のカルボン酸等を含むことができる。一態様において、ライン80内のエステル化媒体は、改変イオン液体の、溶解ゾーン20内に導入される初期イオン液体に対する比を、初期イオン液体の総量基準で約0.01～約99.99質量パーセントの範囲、約10～約99質量パーセントの範囲、または90～98質量パーセントの範囲の量で含むことができる。加えて、ライン80内のエステル化媒体は、残留アシル化試薬を、約20質量パーセント未満、約10質量パーセント未満、または5質量パーセント未満の量で含むことができる。

30

【0099】

更に、ライン80内のエステル化媒体は、カルボン酸の総濃度を、約0.01～約40質量パーセントの範囲、約0.05～約20質量パーセントの範囲、または0.1～5質量パーセントの範囲の量で含むことができる。別の態様において、ライン80内のエステル化媒体は、カルボン酸の総濃度、40質量パーセント未満、20質量パーセント未満、または5質量パーセント未満の量を含むことができる。ライン80内のエステル化媒体中に存在できるカルボン酸としては、これらに限定するものではないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸、置換安息香酸、フタル酸、および/またはイソフタル酸が挙げられる。

40

【0100】

ライン80内のエステル化媒体は、セルロースエステル回収/処理ゾーン50に送ることができる。図2を参照して以下により詳細に議論するように、セルロースエステルの少なくとも一部は、任意に、回収/処理ゾーン50内の少なくとも1つのランダム化プロセスに供することができ、これによりランダム化セルロースエステルを生成できる。加えて

50

、図2を参照して以下でより詳細に議論するように、セルロースエステルの少なくとも一部を、エステル化媒体から沈殿させることができ、その後、その少なくとも一部を、得られる母液から分離できる。

【0101】

図1を更に参照し、回収/処理ゾーン50内で沈殿および回収したセルロースエステルの少なくとも一部を、ライン90経由で最終セルロースエステルとして取出すことができる。回収/処理ゾーン50をライン90経由で出る最終セルロースエステルの数平均分子量(「 M_n 」)は、約1,200～約200,000の範囲、約6,000～約100,000の範囲、または10,000～75,000の範囲であることができる。加えて、回収/処理ゾーン50をライン90経由で出る最終セルロースエステルの重量平均分子量(「 M_w 」)は、約2,500～約420,000の範囲、約10,000～約200,000の範囲、または20,000～150,000の範囲であることができる。更に、回収/処理ゾーン50をライン90経由で出る最終セルロースエステルのZ平均分子量(「 M_z 」)は、約4,000～約850,000の範囲、約12,000～約420,000の範囲、または40,000～330,000の範囲であることができる。回収/処理ゾーン50をライン90経由で出る最終セルロースエステルの多分散性は、約1.3～約7の範囲、約1.5～約5の範囲、または1.8～3の範囲であることができる。加えて、ライン90内の最終セルロースエステルは、ライン80内の初期セルロースエステルに関して上記したDPおよびDSを有することができる。更に、セルロースエステルは、以下で図2を参照して更に詳細に議論するように、ランダムまたは非ランダムであることができる。更に、ライン90内の最終セルロースエステルは、上記のような複数のエステル置換基を含むことができる。また、ライン90内の最終セルロースエステルは、任意に、上記の混合セルロースエステルであることができる。

10

20

30

40

50

【0102】

一態様において、ライン90内のセルロースエステルは、湿潤ケーキ形状であることができる。ライン90内の湿潤ケーキは、総液体量99質量パーセント未満、50質量パーセント未満、または25質量パーセント未満を含むことができる。更に、ライン90内の湿潤ケーキは、総イオン液体濃度、1質量パーセント未満、0.01質量パーセント未満、または0.0001質量パーセント未満を含むことができる。加えて、ライン90内の湿潤ケーキは、総アルコール量、100質量パーセント未満、50質量パーセント未満、または25質量パーセント未満を含むことができる。任意に、以下で図2を参照して更に詳細に議論するように、最終セルロースエステルを乾燥させて乾燥最終セルロースエステル生成物を製造できる。

【0103】

本発明の方法によって製造されるセルロースエステルは、種々の用途において使用できる。具体的な用途は、セルロースエステルの種々の特徴、例えばアシル置換基の種類、DS、分子量、およびセルロースエステルコポリマーの種類等に左右されることを当業者は理解するであろう。

【0104】

本発明の一態様において、セルロースエステルは、熱可塑性用途において使用でき、ここでセルロースエステルは、フィルムまたはモールド成形品を形成するために使用される。熱可塑性用途において使用するために好適なセルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0105】

本発明の更に別の態様において、セルロースエステルはコーティング用途において使用できる。コーティング用途の例としては、これらに限定するものではないが、自動車、木材、プラスチック、または金属のコーティングプロセスが挙げられる。コーティング用途において使用するために好適なセルロースエステルの例としては、セルロースアセテート

、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0106】

本発明の更に別の態様において、セルロースエステルは、パーソナルケア用途において使用できる。パーソナルケア用途において、セルロースエステルは、適切な溶媒中に溶解または懸濁できる。次いで、セルロースエステルは、皮膚または毛髪に適用される際の構造化剤、デリバリ剤、および／またはフィルム形成剤として作用できる。パーソナルケア用途において使用するために好適なセルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースヘキサノエート、セルロース2-エチルヘキサノエート、セルロースラウレート、セルロースパルミテート、セルロースステアレート、またはこれらの混合物が挙げられる。

10

【0107】

本発明の更に別の態様において、セルロースエステルは、薬物デリバリ用途において使用できる。薬物デリバリ用途において、セルロースエステルは、フィルム形成剤として、例えばタブレットまたは粒子のコーティングにおいて作用できる。セルロースエステルはまた、溶解性が乏しい薬物の非晶質混合物を形成するために使用でき、これにより薬物の溶解性および生体利用効率を改善できる。セルロースエステルはまた、制御薬物デリバリにおいて使用でき、ここで薬物は、外部刺激、例えばpHの変化に応答してセルロースエステルマトリクスから放出できる。薬物デリバリ用途において使用するために好適な好ましいセルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、またはこれらの混合物が挙げられる。

20

【0108】

本発明の更に別の態様において、本発明のセルロースエステルは、フィルムの溶媒キャスト等の用途において使用できる。このような用途の例としては、写真用フィルム、保護フィルム、および補償フィルム（液晶ディスプレイ用のもの）が挙げられる。溶媒キャストフィルム用途において使用するために好適なセルロースエステルの例としては、これらに限定するものではないが、セルローストリニアセテート、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、およびセルロースアセテートプロピオネートが挙げられる。

30

【0109】

本発明の態様において、本発明のセルロースエステルを含むフィルムを製造し、そして液晶ディスプレイ（LCD）用の保護フィルムおよび補償フィルムとして使用する。これらのフィルムは、米国出願第2009/0096962号に記載されるような溶媒キャストによって、または米国出願第2009/0050842号に記載されるような溶融押出しによって調製できる。これらの両者は本発明において本明細書の記載と矛盾しない範囲でその全部を参照により本明細書に組み入れる。

【0110】

保護フィルムとして用いる場合、フィルムは、典型的には、配向、ヨウ素化されたポリビニルアルコール（PV OH）偏光フィルムのいずれかの面にラミネートして、PV OH層をスクランチおよび水分から保護し、また一方構造的な剛性を増大させる。補償フィルム（または補償板）として用いる場合、これらは、偏光子を重ねたものでラミネートされるか、そうでなければ偏光子と液晶層との間に含まれる。これらの補償フィルムは、LCDのコントラスト比、広視野角、および色シフト性能を改善できる。この重要な機能の理由は、LCDにおいて用いる交差した偏光子の典型的な組について、対角線に沿った顕著な光漏れ（悪いコントラスト比を招来する）がある（特に視野角が増大するに従って）ことである。光学フィルムの種々の組合せを使用してこの光漏れを補正または「補償」できることが知られている。これらの補償フィルムは特定の明確に定義されたレタデーション（または複屈折）値を有さなければならず、これは用いる液晶セルの種類またはモードによって変わる。液晶セル自体もまた補正しなければならない所定程度の不所望の光学レタ

40

50

ーションを有するからである。

【0111】

補償フィルムは、一般的には複屈折で定量し、これはすなわち屈折率 n に関する。セルロースエスチルについて、反射率は約 1.46 ~ 1.50 である。非配向等方性材料について、反射率は入射光波の偏光状態に関わらず同じである。材料が配向するかまたは異方性になるに従って、反射率は材料の方向に左右されるようになる。本発明の目的のために、重要な 3 つの反射率が存在し、これらは n_x 、 n_y および n_z で表し、それぞれ機械方向 (MD)、横方向 (TD)、および厚み方向に対応する。材料がより異方性になる（例えば延伸によって）に従って、任意の 2 つの反射率の間の差は増大する。反射率のこの相違は材料の複屈折（屈折率の特定の組合せについて）という。選択するための材料方向の多くの組合せが存在するため、対応して異なる値の複屈折が存在する。2 つの最も一般的な複屈折パラメータは、平面複屈折 ($R_e = n_x - n_y$ と定義される) および厚み複屈折 ($R_{th} = n_z - (n_x + n_y) / 2$ と定義される) である。複屈折 R_e は、MD と TD との間の相対的な面内配向の指標であり、無次元である。これに対し、 R_{th} は、平均面配向に対する厚み方向の配向の指標である。

10

【0112】

光学レターデーション (R) は、フィルムの厚み (d) による複屈折に関する: $R_e = \frac{d}{n_x - n_y}$; $R_{th} = \frac{d}{n_z - (n_x + n_y) / 2}$ 。レターデーションは、2 つの直交する光波の相対的な位相シフトの直接の指標であり、そして典型的にはナノメートル (nm) 単位で報告する。 R_{th} の定義は、何人かの著者によって、特に符号 (+/-) に関して異なることに留意されたい。

20

【0113】

補償フィルムまたは補償板は、LCD ディスプレイ装置を操作するモードに応じて多くの形状をとることができる。例えば、C-板補償フィルムは x-y 平面において等方性であり、そして板は正 (+C) または負 (-C) であることができる。+C 板の場合、 $n_x = n_y < n_z$ である。-C 板の場合、 $n_x = n_y > n_z$ である。別の例は、A-板補償フィルムであり、これは y-z 方向において等方性であり、そして繰り返すが、板は正 (+C) または負 (-C) であることができる。+A 板の場合、 $n_x > n_y = n_z$ である。-A 板の場合、 $n_x < n_y = n_z$ である。

30

【0114】

一般的に、脂肪族セルロースエスチルは、Rm の値約 0 ~ 約 -350 nm を、フィルム厚み 60 μ m で与える。観察される R_{th} に影響する最も重要な因子は、置換基の種類およびヒドロキシルの置換度 (DS_{OH}) である。極低 DS_{OH} を有するセルロース混合エスチルを用いて製造されるフィルム (She1byら, 第 US 2009/0050842 号における) は、 R_{th} 値約 0 ~ 約 -50 nm を有していた。セルロース混合エスチルの DS_{OH} を顕著に増大させることによって、She1tonら (第 US 2009/0096962 号) は、より大きい絶対値の R_{th} である約 -100 ~ 約 -350 nm が得られることを示した。セルロースアセテートは、典型的には、 R_{th} 値約 -40 ~ 約 -90 nm (DS_{OH} に応じて) を与える。

30

【0115】

本発明の一側面は、位置選択的に置換されたセルロースエスチルを含む補償フィルムに關し、該補償フィルムは、 R_{th} 約 -400 ~ 約 +100 nm を有する。本発明の別の態様において、補償フィルムは、総 DS 約 1.5 ~ 約 2.95 の单一アシル置換基 (第 2 のアシル置換基の DS 0.2) を有する位置選択的に置換されたセルロースエスチルを含んで製造され、そして補償フィルムは R_{th} 値約 -400 ~ 約 +100 nm を有する。

40

【0116】

本発明の一態様において、フィルムを製造するために用いる位置選択的に置換されたセルロースエスチルは、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、およびセルロースブチレートからなる群から選択され、位置選択的に置換されたセルロースエスチルは、総 DS 約 1.6 ~ 約 2.9 を有する。本発明の別の態様において、補償フィルムは R_{th}

50

h 値約 - 380 ~ 約 - 110 nm を有し、そして総 DS が約 1.7 ~ 約 2.5 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。更に別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 - 380 ~ 約 - 110 nm を有し、そして総 DS が約 1.7 ~ 約 2.5 および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 - 60 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS が約 2.6 ~ 約 2.9 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。更に別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 - 60 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS が約 2.6 ~ 約 2.9 および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 0 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS が約 2.75 ~ 約 2.9 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。更に別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 0 ~ 約 + 100 nm を有し、そして総 DS が約 2.75 ~ 約 2.9 および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05 である位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートで構成される。

10

【0117】

本発明の別の側面は、 R_{th} 範囲約 - 160 ~ 約 + 270 nm を有する補償フィルムであって、複数の 2 以上のアシル置換基の総 DS が約 1.5 ~ 約 3.0 である位置選択的に置換されたセルロースエステルで構成された、補償フィルムに関する。本発明の一態様において、セルロースエステルは、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセートブチレート、セルロースベンゾエートプロピオネート、およびセルロースベンゾエートブチレートからなる群から選択され；ここで位置選択的に置換されたセルロースエステルは総 DS 約 2.0 ~ 約 3.0 を有する。別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 - 160 ~ 約 0 nm を有し、そして総 DS が約 2.0 ~ 約 3.0、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05、および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基のカルボニル RDS 比が少なくとも約 1.3 である位置選択的に置換されたセルロースアセテートプロピオネートで構成される。別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 + 100 ~ 約 + 270 nm を有し、そして総 DS が約 2.0 ~ 約 3.0、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05、および C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基についてのカルボニル RDS 比が少なくとも約 1.3 である位置選択的に置換されたセルロースベンゾエートプロピオネートで構成される。

20

【0118】

別の態様において、補償フィルムは R_{th} 値約 + 100 ~ 約 + 270 nm を有し、そして総 DS が約 2.0 ~ 約 3.0、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての環 RDS 比が少なくとも 1.05 であり、 C_6 / C_3 または C_6 / C_2 についての少なくとも 1 つのアシル置換基についてのカルボニル RDS 比が少なくとも約 1.3 であり、そしてベンゾエート置換基が主として C_2 または C_3 に位置する、位置選択的に置換されたセルロースベンゾエートプロピオネートで構成される。

30

【0119】

図 1 を更に参照し、セルロースエステル回収 / 処理ゾーン 50 内で生成される母液の少なくとも一部は、ライン 86 経由で取出すことができ、そしてイオン液体回収 / 処理ゾーン 60 に送ることができる。以下で図 2 を参照して更に詳細に議論するように、母液は、イオン液体回収 / 処理ゾーン 60 内で種々の処理を受けることができる。このような処理としては、これらに限定するものではないが、揮発分除去およびイオン液体の改質が挙げられる。イオン液体の改質としては、これらに限定するものではないが、(1) アニオン均質化、および(2) アニオン交換が挙げられる。従って、再循環イオン液体は、イオン液体回収 / 処理ゾーン 60 内で形成できる。

40

【0120】

一態様において、再循環イオン液体の少なくとも一部をイオン液体回収 / 処理ゾーン 6

50

0からライン70経由で取出すことができる。ライン70内の再循環イオン液体は、例えば図1のライン64内のイオン液体に関して上記したような組成を有することができる。再循環イオン液体の生成および組成は、以下で図2を参照して更に詳細に議論する。上記したように、ライン70内の再循環イオン液体の少なくとも一部は、溶解ゾーン20に戻すことができる。一態様において、イオン液体回収/処理ゾーン60内で生成する再循環イオン液体の少なくとも約80質量パーセント、少なくとも約90質量パーセント、または少なくとも95質量パーセントを溶解ゾーン20に送ることができる。

【0121】

ここで図2を参照し、セルロースエステルの製造についてのより詳細な図を示し、これは、全体の有効性および/またはエステル化プロセスの効率を改善するための任意のステップを含む。図2に示す態様において、セルロースは、任意の改良ゾーン110内にライン162経由で導入できる。任意の改良ゾーン110に供給されるセルロースは、図1を参照して上記したライン62内のセルロースと実質的に同じであることができる。任意の改良ゾーン110内でセルロースは、少なくとも1種の改良剤(modifying agent)を採用して改良(modify)できる。

10

【0122】

上記の通り、水を改良剤として採用できる。よって、本発明の一態様において、水湿潤セルロースを任意の改良ゾーン110から取出し、そして1種以上のイオン液体を溶解ゾーン120内で添加することができる。一態様において、セルロースを水と混合し、次いで1種以上のイオン液体をスラリーとしてポンプで入れることができる。代替として、過剰の水をセルロースから取出し、そしてその後セルロースを1種以上のイオン液体に湿潤ケーキ形状で添加できる。この態様において、セルロース湿潤ケーキは、付随水(associated water)を、セルロースと付随水との組合せ質量基準で約10～約95質量パーセントの範囲、約20～約80質量パーセントの範囲、または25～75質量パーセントの範囲の量で含有できる。

20

【0123】

理論に拘束されることを望まないが、水湿潤セルロースの添加は予期および予想せず、少なくとも3つの従来公知でない利益を与えることを見出した。第1に、水はセルロースの1種以上のイオン液体中の分散を増大できるため、セルロースの加熱中に水の除去が開始するとセルロースが1種以上のイオン液体中に迅速に溶解する。第2に、水は、通常室温では固体であるイオン液体の融点を低下させ、よってイオン液体の雰囲気温度での加工を可能にすると考えられる。第3の利益は、初期に水湿潤セルロースを用いて得られるセルロースエステルの分子量が、上記で議論するエステル化ゾーン40内のエステル化の間に、初期に乾燥セルロースを用いて得られるセルロースエステルと比べて低下することである。

30

【0124】

この第3の利益は、特に驚くべきで有用である。典型的なセルロースエステル加工条件下では、セルロースの分子量は、溶解の間またはエステル化の間には低下しない。すなわち、セルロースエステル生成物の分子量は、初期セルロースの分子量に正比例する。セルロースエステルを得るために用いる典型的な木材パルプは、一般的には、DPが、約1,000～約3,000の範囲である。しかし、セルロースエステルの望ましいDP範囲は、約10～約500の範囲であることができる。よって、エステル化の間の分子量低下の不存在下では、セルロースをイオン液体中で溶解させる前、またはイオン液体で溶解させた後であるがエステル化の前、にセルロースを特別に処理しなければならない。しかし、水を、任意の改良剤のうち少なくとも1種として採用する場合、セルロースの前処理は必要でない。分子量低下がエステル化の間に生じるからである。従って、本発明の一態様において、エステル化に供される改良セルロースのDPは、改良に供される初期セルロースのDPから約10パーセント以内、約5パーセント以内、2パーセント以内、または実質的に同じであることができる。しかし、本発明の態様に従って製造されるセルロースエステルのDPは、エステル化に供される改良セルロースのDPの約90パーセント未満、約40

40

50

70 パーセント未満、または 50 パーセント未満であることができる。

【0125】

図 2 を更に参照し、ライン 166 内の任意に改良されたセルロースは、溶解ゾーン 120 に導入できる。溶解ゾーン 120 内に入ると、任意に改良されたセルロースは図 1 中の溶解ゾーン 20 に関して上記したように 1 種以上のイオン液体中で分散できる。続いて、得られるセルロース / イオン液体混合物中の改良剤の少なくとも一部を除去できる。一態様においては、セルロース / イオン液体混合物から、全改良剤の少なくとも 50 質量パーセントを除去でき、全改良剤の少なくとも 75 質量パーセントを除去でき、全改良剤の少なくとも 95 質量パーセントを除去でき、または全改良剤の少なくとも 99 質量パーセントを除去できる。溶解ゾーン 120 内の 1 種以上の改良剤の除去は、液 / 液分離の分野で公知の任意の手段、例えば蒸留、フラッシュ蒸発等によって実現できる。除去された改良剤は溶解ゾーン 120 からライン 124 経由で取出すことができる。

10

【0126】

改良剤の除去後、溶解ゾーン 120 は、セルロース溶液を、図 1 を参照して上記したような溶解ゾーン 20 と実質的に同じ様式で生成できる。その後、セルロース溶液を溶解ゾーン 120 からライン 176 経由で取出すことができる。ライン 176 内のセルロース溶液は、イオン液体、セルロース、および残留濃度の 1 種以上の任意の改良剤を含むことができる。ライン 176 内のセルロース溶液は、セルロースを、イオン液体の質量基準で約 1 ~ 約 40 質量パーセントの範囲、約 5 ~ 約 30 質量パーセントの範囲、または 10 ~ 20 質量パーセントの範囲の量で含むことができる。更に、ライン 176 内のセルロース溶液は、累積量の残留改良剤を、約 50 質量パーセント未満、約 25 質量パーセント未満、約 15 質量パーセント未満、約 5 質量パーセント未満、または 1 質量パーセント未満の量で含むことができる。

20

【0127】

図 2 の態様において、ライン 176 内のセルロース溶液の少なくとも一部をエステル化ゾーン 140 内に導入できる。エステル化ゾーン 140 は、図 1 を参照して上記したようなエステル化ゾーン 40 と実質的に同じ様式で操作できる。例えば、アシル化試薬をエステル化ゾーン 140 内にライン 178 経由で導入できる。エステル化ゾーン 40 内のように、アシル化試薬は、エステル化ゾーン 140 内でセルロースの少なくとも一部をエステル化できる。加えて、上記のように、得られるセルロースエステルの少なくとも一部は、イオン液体に由来し、および / またはイオン液体により供与される 1 つ以上のエステル置換基を含むことができる。

30

【0128】

エステル化ゾーン 140 内でのエステル化の後、エステル化媒体をライン 180 経由で取出すことができる。ライン 180 内のエステル化媒体は、図 1 を参照して上記したようなライン 80 内のエステル化媒体と実質的に同じであることができる。よって、ライン 180 内のエステル化媒体は、初期セルロースエステルと他の成分、例えば改変イオン液体、残留アシル化試薬、1 種以上のカルボン酸、および / または 1 種以上の触媒等を含むことができる。ライン 180 内のエステル化媒体中の初期セルロースエステルおよび他の成分の濃度は、図 1 を参照して上記したようなライン 80 内のエステル化媒体と実質的に同じであることができる。

40

【0129】

図 2 を更に参照し、上記したように、エステル化ゾーン 140 内で生成される初期セルロースエステルはランダムセルロースエステルであることができる。一態様において、ライン 180 内の初期セルロースの少なくとも一部は、任意に、ランダム化ゾーン 151 内に導入してランダム化させることができ、これによりランダムセルロースエステルを形成できる。初期セルロースのランダム化は、少なくとも 1 種のランダム化剤をランダム化ゾーン 151 内にライン 181 経由で導入することを含むことができる。加えて、以下で更に詳しく議論するように、ランダム化ゾーン 151 内に導入されるランダム化剤の少なくとも一部をライン 194 経由で導入できる。

50

【0130】

本発明において採用されるランダム化剤は、セルロースエステルのDSを、加水分解もしくはアルコール分解を経て、および/またはセルロースエステル上のアシル基の少なくとも一部を有するヒドロキシルから異なるヒドロキシルにマイグレーションさせることによって低下させ、これにより初期モノマーの分布を改変することが可能な任意の物質であることができる。好適なランダム化剤の例としては、これらに限定するものではないが、水および/またはアルコールが挙げられる。ランダム化剤として使用するために好適なアルコールとしては、これらに限定するものではないが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、フェノール等が挙げられる。一態様において、メタノールを、ライン181経由で導入するランダム化剤として採用できる。10

【0131】

ランダム化ゾーン151内に導入するランダム化剤の量は、ランダム化ゾーン151内の、得られるランダム化媒体の総質量基準で約0.5～約20質量パーセントの範囲、または3～10質量パーセントの範囲であることができる。ランダム化媒体は、ランダム化の所望のレベルを実現するために好適な、ランダム化ゾーン151内での任意の滞留時間を有することができる。一態様において、ランダム化媒体のランダム化ゾーン151内の滞留時間は、約1分～約48時間の範囲、約30分～約24時間の範囲、または2～12時間の範囲であることができる。加えて、ランダム化の間のランダム化ゾーン151内の温度は、ランダム化の所望レベルを実現するのに好適な任意の温度であることができる。20
一態様において、ランダム化の間のランダム化ゾーン151内の温度は、約20～約120の範囲、約30～約100の範囲、または50～80の範囲であることができる。。

【0132】

当業者は、セルロースエステルランダムコポリマーのDSおよびDPは、セルロースエステル非ランダムコポリマーのものより小さいことができるることを理解するであろう。従って、この態様において、ランダム化ゾーン151に入る非ランダムセルロースエステルは、任意に、ランダム化セルロースエステルの目的のDSおよび/またはDPよりも大きいDSおよび/またはDPを有することができる。30

【0133】

本発明の一態様において、少なくとも部分的にアセトン中で可溶であるセルロースエステルを製造することが望ましい場合がある。従って、エステル化ゾーン140内で生成される初期セルロースエステルは、任意のランダム化ゾーン151を迂回でき、これにより最終非ランダムセルロースエステルを製造できる。本発明の方法によって得られる非ランダムセルロースエステルは、これらのDSが約2.1～約2.4の範囲、約2.28～約2.39の範囲または2.32～2.37の範囲である場合、少なくとも部分的にアセトン中で可溶であることができる。。

【0134】

任意のランダム化の後、任意にランダム化された媒体は、ランダム化ゾーン151からライン182経由で取出すことができる。任意にランダム化された媒体は、ランダム化されたセルロースエステルおよび残留ランダム化剤を含むことができる。一態様において、ライン182内の任意にランダム化された媒体は、ランダム化されたセルロースエステルを、イオン液体の質量基準で約2～約80質量パーセントの範囲、約10～約60質量パーセントの範囲、または20～40質量パーセントの範囲の量で含むことができる。加えて、任意にランダム化された媒体は、残留ランダム化剤を、得られるランダム化媒体の総質量基準で約0.5～約20質量パーセントの範囲、または3～10質量パーセントの範囲で含むことができる。40

【0135】

加えて、ライン182内の任意にランダム化された媒体は、他の成分、例えばライン180内のエステル化媒体について、そして図1のライン80内のエステル化媒体について50

上記されるようなものを含むことができる。このような成分としては、これらに限定するものではないが、改変イオン液体、残留アシル化試薬、1種以上のカルボン酸、および/または1種以上の触媒が挙げられる。

【0136】

任意のランダム化に次いで、ライン182内のエステル化および任意にランダム化された媒体の少なくとも一部を、沈殿ゾーン152内に導入できる。沈殿ゾーン152は、エステル化および任意にランダム化された媒体からのセルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させるように操作できる。セルロースエステルを沈殿させるために好適な当該分野で公知の任意の方法を、沈殿ゾーン152内で採用できる。一態様において、沈殿剤を沈殿ゾーン152内に導入でき、これにより、セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させることができる。一態様において、沈殿剤は、セルロースエステルの非溶媒であることができる。沈殿剤として採用できる好適な非溶媒の例としては、これらに限定するものではないが、C₁~C₈アルコール、水、またはこれらの混合物が挙げられる。一態様において、沈殿ゾーン152内に導入する沈殿剤はメタノールを含むことができる。

10

【0137】

沈殿ゾーン152内に導入される沈殿剤の量は、セルロースエステルの少なくとも一部を沈殿させるのに十分な任意の量であることができる。一態様において、沈殿ゾーン152内に導入される沈殿剤の量は、沈殿ゾーン152に入る媒体の総体積基準で少なくとも約20体積、少なくとも10体積、または少なくとも4体積であることができる。得られる沈殿媒体は、所望レベルの沈殿を実現させるのに好適な沈殿ゾーン内152の任意の滞留時間を有することができる。一態様において、沈殿媒体の沈殿ゾーン152内の滞留時間は、約1~約300分間の範囲、約10~約200分間の範囲、または20~100分間の範囲であることができる。加えて、沈殿の間の沈殿ゾーン152内の温度は、所望レベルの沈殿を実現するのに好適な任意の温度であることができる。一態様において、沈殿の間の沈殿ゾーン152内の温度は、約0~約120の範囲、約20~約100の範囲、または25~50の範囲であることができる。沈殿ゾーン152内で沈殿するセルロースエステルの量は、沈殿ゾーン152内のセルロースエステルの総量基準で、少なくとも50質量パーセント、少なくとも75質量パーセント、または少なくとも95質量パーセントであることができる。

20

【0138】

沈殿ゾーン152内での沈殿後、セルロースエステルスラリーをライン184経由で取出しができる、これは最終セルロースエステルを含む。ライン184内のセルロースエステルスラリーの固形分量は、約50質量パーセント未満、約25質量パーセント未満、または1質量パーセント未満であることができる。

30

【0139】

ライン184内のセルロースエステルスラリーの少なくとも一部を分離ゾーン153内に導入できる。分離ゾーン153内で、セルロースエステルスラリーの液体量の一部を、固体部分から分離できる。スラリーから液体の少なくとも一部を分離するための、当該分野で公知の任意の固/液分離法を、分離ゾーン153内で用いることができる。本発明で用いるために好適な、好適な固/液分離法の例としては、これらに限定するものではないが、遠心分離、ろ過等が挙げられる。一態様において、セルロースエステルスラリーの液体部分の少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントを分離ゾーン153内で除去できる。

40

【0140】

更に、分離ゾーン153は、固液分離のために好適な任意の温度または圧力を有することができる。一態様において、分離の間の分離ゾーン153内の温度は、約0~約120の範囲、約20~約100の範囲、または25~50の範囲であることができる。

【0141】

分離ゾーン153内での分離後、セルロースエステル湿潤ケーキを、分離ゾーン153からライン187経由で取出すことができる。ライン187内のセルロースエステル湿潤

50

ケーキの総固体分量は、少なくとも1質量パーセント、少なくとも50質量パーセント、または少なくとも75質量パーセントであることができる。加えて、ライン187内のセルロースエステル湿潤ケーキは、セルロースエステルを少なくとも70質量パーセント、少なくとも80質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントの量で含むことができる。加えて、以下でより詳細に議論するように、分離ゾーン153から分離された液体の少なくとも一部をライン186経由で取出すことができる。

【0142】

分離ゾーン153から取出した時点で、セルロースエステル湿潤ケーキからのセルロースエステル固体の少なくとも一部を、洗浄ゾーン154内で洗浄できる。湿潤ケーキを洗浄するためには適切な当該分野で公知の任意の方法を洗浄ゾーン154内で採用できる。本発明において用いるために適切な洗浄技術の例としては、これらに限定するものではないが、多段階向流洗浄が挙げられる。一態様において、セルロースエステルの非溶媒である洗浄液体を洗浄ゾーン154内にライン188経由で導入してセルロースエステル固体の少なくとも一部を洗浄できる。このような洗浄液体としては、これらに限定するものではないが、C₁～C₈アルコール、水、またはこれらの混合物が挙げられる。一態様において、洗浄液体はメタノールを含むことができる。加えて、以下でより詳細に記載するように、洗浄液体の少なくとも一部を洗浄ゾーン154内にライン194経由で導入できる。

10

【0143】

一態様において、洗浄ゾーン153内のセルロースエステル固体の洗浄は、任意の不所望の副生成物、および/または色体の少なくとも一部を、セルロースエステル固体および/またはイオン液体から除去するような様式で実施できる。一態様において、非溶媒洗浄液体は、漂白剤を、洗浄流体の総質量基準で約0.001～約50質量パーセントの範囲、または0.01～5質量パーセントの範囲で含有できる。本発明において使用するためには適切な漂白剤の例としては、これらに限定するものではないが、クロライト、例えば亜塩素酸ナトリウム(NaClO₂)；ヒポハライト、例えばNaOCl、NaOB_r等；パーオキサイド、例えば過酸化水素等；過酸、例えば過酢酸等；金属、例えばFe, Mn, Cu, Cr等；亜硫酸ナトリウム類、例えば亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)、ナトリウムメタビサルファイト(Na₂S₂O₅)、ナトリウムビサルファイト(NaHSO₃)等；パーボレート、例えば過ホウ酸ナトリウム(NaBO₃·nH₂O、式中、n=1または4)；二酸化塩素(C1O₂)；酸素；およびオゾンが挙げられる。一態様において、本発明において採用される漂白剤としては過酸化水素、NaOCl、亜塩素酸ナトリウムおよび/または亜硫酸ナトリウムを挙げることができる。洗浄ゾーン153内の洗浄は、副生成物および/または色体の総量の少なくとも50パーセント、少なくとも70パーセントまたは少なくとも90パーセントを除去するのに十分であることができる。

20

【0144】

洗浄ゾーン154内の洗浄の後、洗浄されたセルロースエステル生成物はライン189経由で取出すことができる。ライン189内の洗浄されたセルロースエステル生成物は湿潤ケーキ形状であることができ、そして固体分を少なくとも1質量パーセント、少なくとも50質量パーセント、または少なくとも75質量パーセントの量で含むことができる。加えて、ライン189内の洗浄されたセルロースエステル生成物は、セルロースエステルを、少なくとも1質量パーセント、少なくとも50質量パーセント、または少なくとも75質量パーセントの量で含むことができる。

30

【0145】

洗浄されたセルロースエステル生成物は、乾燥ゾーン155内で任意に乾燥できる。乾燥ゾーン155は、洗浄されたセルロースエステル生成物の液体量の少なくとも一部を除去するための当該分野で公知の任意の乾燥方法を採用できる。乾燥ゾーン155において使用するためには適切な乾燥設備の例としては、これらに限定するものではないが、回転乾燥機、スクリュー型乾燥機、パドル乾燥機および/またはジャケット付乾燥機が挙げられる。一態様において、乾燥ゾーン155での乾燥は、5質量パーセント未満、3質量パーセント未満、または1質量パーセント未満の液体を含む乾燥されたセルロースエステル

40

50

生成物を生成するのに十分であることができる。

【0146】

乾燥ゾーン155内での乾燥後、最終セルロースエステル生成物をライン190経由で取出すことができる。ライン190内の最終セルロースエステル生成物は、図1を参照して上記したようなライン90内の最終セルロースエステル生成物と実質的に同じであることができる。

【0147】

図2を更に参照し、上記のように、分離ゾーン153内で生じた、分離された液体の少なくとも一部は、ライン186経由で再循環流として取出すことができる。ライン186内の再循環流は、改変イオン液体、1種以上のカルボン酸、残留改良剤、残留触媒、残留アシル化試薬、残留ランダム化剤、および/または残留沈殿剤を含むことができる。本明細書で用いる用語「改変イオン液体(altered ionic liquid)」は、予めセルロースエステル化ステップを経たイオン液体を意味し、イオン液体の少なくとも一部がアシル基の供与体および/または受容体として作用したものである。本明細書で用いる用語「改良イオン液体(modified ionic liquid)」は、上流プロセスステップにおいて予め別の化合物と接触したイオン液体を意味する。従って、改変イオン液体は改良イオン液体の部分集合であって、該上流プロセスステップがセルロースエステル化であるものである。

10

【0148】

一態様において、ライン186内の再循環流は、改変イオン液体、1種以上のカルボン酸、1種以上のアルコールおよび/または水を含むことができる。一態様において、ライン186内の再循環流は、改変イオン液体を、ライン186内の再循環流の総質量基準で約10～約99.9質量パーセントの範囲、約50～約99質量パーセントの範囲、または90～98質量パーセントの範囲の量で含むことができる。一態様において、改変イオン液体は、少なくとも2種の異なるアニオン：第1アニオンおよび第2アニオンを有するイオン液体を含むことができる。上記のように、初期イオン液体に由来する改変イオン液体中の第1アニオンの少なくとも一部は、溶解ゾーン120内にライン164経由で導入される。加えて、上記のように、アシル化試薬に由来する改変イオン液体中の第2アニオンの少なくとも一部は、エステル化ゾーン140内に導入される。一態様において、改変イオン液体は、第1アニオンおよび第2アニオンを、約100:1～約1:100の範囲、約1:10～約10:1の範囲、または1:2～約2:1の範囲の比で含むことができる。加えて、改変イオン液体は、複数のカチオン、例えば図1のライン68内の初期イオン液体を参照して上記したものと含むことができる。

20

【0149】

ライン186内の再循環流は、カルボン酸の総量を、ライン186内の再循環流中のイオン液体の総質量基準で約5～約60質量パーセントの範囲、約10～約40質量パーセントの範囲、または15～30質量パーセントの範囲の量で含むことができる。ライン186内の再循環流が含む好適なカルボン酸の例としては、これらに限定するものではないが、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸、置換安息香酸、フタル酸、およびイソフタル酸が挙げられる。一態様において、ライン186内の再循環流中のカルボン酸の少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントは、酢酸、プロピオン酸および/または酪酸である。

30

【0150】

更に、ライン186内の再循環流は、アルコールの総濃度を、再循環流の総体積基準で少なくとも20体積、少なくとも10体積、または少なくとも4体積の量で含むことができる。ライン186内の再循環流が含むことができる好適なアルコールの例としては、これらに限定するものではないが、C₁～C₈の直鎖または分岐鎖のアルコールが挙げられる。一態様において、ライン186内の分離されたイオン液体中のアルコールの少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントはメタノールで構成される。更に、ライン186内の再循環流は、水を、再循環流の

40

50

総体積基準で少なくとも 20 体積、少なくとも 10 体積、または少なくとも 4 体積の量で含むことができる。

【0151】

図 2 に示すように、ライン 186 内の再循環流の少なくとも一部を、イオン液体回収 / 処理ゾーン 160 内に導入できる。イオン液体回収 / 処理ゾーン 160 を操作して、ライン 186 からの再循環流の少なくとも一部を隔離および / または改質できる。一態様において、再循環流の少なくとも一部は、少なくとも 1 つのフラッシュ蒸発および / または蒸留プロセスを受けて、再循環流中の揮発性成分の少なくとも一部を除去できる。再循環流中の揮発性成分の少なくとも 40 質量パーセント、少なくとも 75 質量パーセント、または少なくとも 95 質量パーセントは、フラッシュ蒸発を経て除去できる。再循環流から除去される揮発性成分は、1 種以上のアルコールを含むことができる。一態様において、揮発性成分はメタノールを含むことができる。蒸発後、得られる揮発性が欠失した再循環流は、アルコールの総量、約 0.1 ~ 約 60 質量パーセントの範囲、約 5 ~ 約 55 質量パーセントの範囲、または 15 ~ 50 質量パーセントの範囲を含むことができる。

10

【0152】

一態様において、カルボン酸の少なくとも一部を再循環流から除去できる。これは、まずカルボン酸の少なくとも一部をカルボキシレートエステルに変換することにより達成できる。この態様において、再循環流の少なくとも一部を加圧反応器内に入れることができ、ここで、カルボン酸を再循環流中に存在するアルコールと反応させることによってカルボン酸の少なくとも一部をメチルエステルに変換するのに十分な温度、圧力および時間で、再循環流を処理できる。エステル化の間、加圧反応器の温度は、100 ~ 180 の範囲、または 130 ~ 160 の範囲であることができる。加えて、エステル化の間の加圧反応器内の圧力は、約 10 ~ 約 1,000 ポンド毎平方インチゲージ (「psig」)、または 100 ~ 300 psig の範囲であることができる。再循環流の加圧反応器内の滞留時間は、約 10 ~ 約 1,000 分の範囲、または 120 ~ 600 分の範囲であることができる。上記のエステル化の前に、アルコールおよびカルボン酸は、再循環流中に、モル比、約 1 : 1 ~ 約 30 : 1 の範囲、約 3 : 1 ~ 約 20 : 1 の範囲、または 5 : 1 ~ 10 : 1 の範囲 (アルコール - 対 - カルボン酸) で存在できる。一態様において、カルボン酸の少なくとも 5 モルパーセント、少なくとも 20 モルパーセント、または少なくとも 50 モルパーセントを、上記のエステル化の間にエステル化できる。

20

【0153】

上記のように、カルボン酸の少なくとも一部は、酢酸、プロピオン酸、および / または酪酸であることができる。加えて、上記のように、再循環流中に存在するアルコールはメタノールであることができる。従って、上記のエステル化プロセスを操作して、メチルアセテート、メチルプロピオネート、および / またはメチルブチレートを生成できる。エステル化に続いて、得られるカルボキシレートエステルの少なくとも 10 質量パーセント、少なくとも 50 質量パーセント、または少なくとも 95 質量パーセントを、再循環流から、当該分野で公知の任意の方法によって除去できる。図 2 に示すように、上記のエステル化によって生成するカルボキシレートエステルの少なくとも一部をエステル化ゾーン 140 にライン 196 経由で送ることができる。エステル化ゾーン 140 内に導入されるカルボキシレートエステルは、上記のように、非混和性共溶媒として採用できる。別の態様において、カルボキシレートエステルの少なくとも一部は、CO挿入によって無水物に変換できる。

30

【0154】

本発明の別の態様において、再循環流中に存在する改変イオン液体の少なくとも一部は、改質を受けることができる。改変イオン液体の改質は、任意に、再循環流中のカルボン酸のエステル化と同時に実施できる。代替として、改変イオン液体の改質は、再循環流中のカルボン酸のエステル化に続いて実施できる。改変イオン液体の改質は、少なくとも 1 つのアニオン交換プロセスを含むことができる。

40

【0155】

50

一態様において、改変イオン液体の改質は、アニオン交換を経るアニオン均質化を含むことができ、これは改変イオン液体のアニオンの実質的に全てを同じ種類のアニオンに変換するようとする。この態様において、改変イオン液体の少なくとも一部を少なくとも1種のアルキルホルメートと接触させることができる。本発明において使用するために好適なアルキルホルメートとしては、これらに限定するものではないが、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、イソプロピルホルメート、ブチルホルメート、イソブチルホルメート、tert-ブチルホルメート、ヘキシリルホルメート、オクチルホルメート等が挙げられる。一態様において、アルキルホルメートは、メチルホルメートを含むことができる。加えて、改変イオン液体の改質は、1種以上のアルコールの存在下で実施できる。本発明のこの態様において使用するために好適なアルコールとしては、これらに限定するものではないが、アルキルまたはアリールアルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、フェノール等が挙げられる。一態様において、改質の間に存在するアルコールはメタノールを含むことができる。

10

【0156】

改変イオン液体の改質の間の温度は、約100～約200の範囲、または130～約170の範囲であることができる。加えて、改変イオン液体の改質の間の圧力は、少なくとも700kPa、または少なくとも1,025kPaであることができる。更に、改変イオン液体の改質の反応時間は、約10分～約24時間の範囲、または3～18時間の範囲であることができる。

20

【0157】

上記のように、改変イオン液体の改質は、アニオン均質化を含むことができる。一態様において、得られる改質イオン液体は、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント、または少なくとも99パーセントの均一アニオン量を有することができる。加えて、改質イオン液体は、アルキルアミンホルメートを含むことができる。一態様において、アルキルアミンホルメートのアミンは、イミダゾリウムであることができる。改質イオン液体として使用するために好適なアルキルアミンホルメートの例としては、これらに限定するものではないが、1-メチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、1-ヘキシリル-3-メチルイミダゾリウムホルメート、および/または1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムホルメートが挙げられる。

30

【0158】

改質に次いで、改質イオン液体の揮発性成分の少なくとも一部を任意に、揮発性成分の除去のための当該分野で公知の任意の方法を経て除去できる。改質イオン液体から除去される揮発性成分としては、例えば、カルボキシレートエステル、例えば上記のカルボン酸エステル化プロセスを経て形成されるものを挙げることができる。その後、改質イオン液体の少なくとも一部は、少なくとも1つのアニオン交換プロセスを受け、改質イオン液体のアニオンの少なくとも一部を置換することによってカルボキシル化イオン液体を形成できる。一態様において、改質イオン液体を少なくとも1種のカルボキシレートアニオン供与体と接触させて少なくとも部分的にアニオン交換を実現させる。本態様において使用するために好適なカルボキシレートアニオン供与体としては、これらに限定するものではないが、1種以上のカルボン酸、無水物、またはアルキルカルボキシレートが挙げられる。加えて、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₂₀の直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアリールカルボン酸、無水物またはメチルエステルを含むことができる。更に、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₁₂の直鎖アルキルカルボン酸、無水物またはメチルエステルであることができる。更に、カルボキシレートアニオン供与体は、1種以上のC₂～C₄直鎖アルキルカルボン酸、無水物、またはメチルエステルであることができる。得られるカルボキシル化イオン液体は、図1のライン64内のカルボキシル化イオン液体を参照して上記したカルボキシル化イオン液体と実質的に同じ

40

50

であることができる。

【0159】

改質イオン液体を1種以上のカルボキシレートアニオン供与体と接触させる際、接触は、アルコールまたは水を更に含む接触混合物中で実施できる。一態様において、アルコールまたは水は、接触混合物中に、アルキルアミンホルメート当たり0.01~20モル当量、またはアルキルアミンホルメート当たり1~10モル当量の範囲で存在できる。一態様において、メタノールは、接触混合物中に、アルキルアミンホルメート当たり1~10モル当量の範囲で存在できる。

【0160】

図2を更に参照し、一態様において、イオン液体回収/処理ゾーン160内で生成するカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部は、少なくとも1種のアルコール、少なくとも1種の残留カルボン酸、および/または水を更に含む処理イオン液体混合物中にあることができる。1種以上のアルコール、および/または残留カルボン酸は、ライン186内の再循環流を参照して上記したのと実質的に同じであることができる。処理イオン液体混合物は、少なくとも1つの液/液分離プロセスに供して1種以上のアルコールの少なくとも一部を除去することができる。このような分離プロセスは、当該分野で公知の任意の液/液分離プロセス、例えば、フラッシュ蒸発、および/または蒸留等を含むことができる。加えて、処理イオン液体混合物は、少なくとも1つの液/液分離プロセスに供して水の少なくとも一部を除去できる。このような分離プロセスは、当該分野で公知の任意の液/液分離プロセス、例えば、フラッシュ蒸発、および/または蒸留等を含むことができる。

10

20

30

【0161】

一態様において、アルコールおよび/または水の少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも85質量パーセントを処理イオン液体混合物から除去することによって、再循環カルボキシル化イオン液体を生成できる。処理イオン液体混合物から分離されるアルコールの少なくとも一部を任意にイオン液体回収/処理ゾーン160からライン194経由で除去できる。ライン194内の1種以上のアルコールは、その後、任意に、図2に示す種々の他の点に送ることができる。一態様において、処理イオン液体混合物から除去されるアルコールの少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントを、図2に示すプロセスにおける種々の他の点に送ることができる。1つの任意の態様において、ライン194内のアルコールの少なくとも一部を、ランダム化剤として採用するためにランダム化ゾーン151に送ることができる。別の任意の態様において、ライン194内のアルコールの少なくとも一部を、沈殿剤として採用するために沈殿ゾーン152に送ることができる。更に別の任意の態様において、ライン194内のアルコールの少なくとも一部を、洗浄液体として採用するために洗浄ゾーン154に送ることができる。

30

【0162】

一態様において、処理イオン液体混合物から分離される水の少なくとも一部を、任意に、イオン液体回収/処理ゾーン160からライン192経由で除去できる。任意に、イオン液体回収/処理ゾーン160から除去される水の少なくとも一部を、改良剤として採用するために改良ゾーン110に送ることができる。処理イオン液体混合物から分離される水の少なくとも約5質量パーセント、少なくとも約20質量パーセント、または少なくとも50質量パーセントを、任意に、改良ゾーン110に送ることができる。加えて、ライン192内の水の少なくとも一部を任意に排水処理プロセスに送ることができる。

40

【0163】

アルコール、および/または水の除去後、上記の再循環されたカルボキシル化イオン液体は、残留カルボン酸を、再循環されたカルボキシル化イオン液体の全質量基準で、約0.01~約25質量パーセントの範囲、約0.05~約15質量パーセント、または0.1~5質量パーセントの範囲の量で含むことができる。加えて、再循環されたカルボキシル化イオン液体は、硫黄を、200ppmw未満、100ppmw未満、50ppmw未満、または10ppmw未満の量で含むことができる。更に、再循環されたカルボキシル

50

化イオン液体は、ハロゲン化物を、200 ppmw未満、100 ppmw未満、50 ppmw未満、または10 ppmw未満の量で含むことができる。更に、カルボキシル化イオン液体は、遷移金属を、200 ppmw未満、100 ppmw未満、50 ppmw未満、または10 ppmw未満の量で含むことができる。

【0164】

一態様において、イオン液体回収／処理ゾーン160内で生成する再循環されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも一部は、任意に溶解ゾーン120に送ることができる。イオン液体回収／処理ゾーン160内で生成する再循環されたカルボキシル化イオン液体の少なくとも50質量パーセント、少なくとも70質量パーセント、または少なくとも90質量パーセントを溶解ゾーン120に送ることができる。

10

【0165】

溶解ゾーン120内で、再循環されたカルボキシル化イオン液体は、個別に、または溶解ゾーン120内にライン164経由で入るカルボキシル化イオン液体と組合せて、のいずれかで採用でき、これにより上記のセルロース溶解性イオン液体を形成できる。一態様において、再循環されたカルボキシル化イオン液体は、溶解ゾーン120内のセルロース溶解性イオン液体の約10～約99.99質量パーセントの範囲、約50～約99質量パーセントの範囲、または約90～約98質量パーセントの範囲を構成できる。

【0166】

イオン液体、セルロースエステルおよびセルロース誘導体の製造におけるこれらの使用、セルロースエステルおよびセルロース誘導体を製造する方法においてイオン液体とともに共溶媒を使用すること、ならびにセルロースエステルの処理に関する更なる情報は、米国特許出願、発明の名称 "Cellulose Esters and Their Production In Carboxylated Ionic Liquids" (2008年2月13日出願、および整理番号12/030387を有する)；米国特許出願、発明の名称 "Cellulose Esters and Their Production in Halogenated Ionic Liquids" (2008年8月11日出願、および整理番号12/189415を有する)、およびその一部継続出願、発明の名称 "Regionselectively Substituted Cellulose Esters Produced In A Halogenated Ionic Liquid Process and Products Produced Therefrom" (2009年9月12日出願)；米国特許出願 "Production of Ionic Liquids" (2008年2月13日出願、整理番号12/030,425を有する)；および米国特許出願、発明の名称 "Reformation of Ionic Liquids" (2008年2月13日出願、整理番号12/030,424を有する)；米国特許出願、発明の名称 "Treatment of Cellulose Esters" (2008年8月11日出願、整理番号12/189,421を有する)；米国特許出願、発明の名称 "Production of Cellulose Esters In the Presence of A Cosolvent" (2008年8月11日出願、整理番号12/189,753)；米国出願、発明の名称 "Cellulose Solutions Comprising Tetraalkylammonium Alkylphosphates and Products Produced Therefrom" (2009年9月12日出願)；米国出願、発明の名称 "Regionselectively Substituted Cellulose Esters Produced In A Tetraalkylammonium Alkylphosphate Ionic Liquid Process and Products Produced Therefrom" (2009年9月12日出願)；および米国出願、発明の名称 "Regionselectively Substituted Cellulose Esters and Their Production in Ionic Liquids" (2008年8月13日出願、整理番号61/088,423)；および米国出願、発明の名称

20

30

40

40

50

"Tetraalkylammonium Alkylphosphates" (2009年4月15日出願、整理番号61/169, 560)；に記載されており、これらの全ては本明細書の記載と矛盾しない範囲で参照により本明細書に組入れる。

【0167】

本発明は、その態様の以下の例によって更に説明できるが、これらの例は例示の目的のみで包含され、特記がない限り発明の範囲の限定を意図しないことが理解されよう。

【0168】

例

例において用いた物質

以下の例で採用した商業グレードのイオン液体は、BASFによって製造されFlukaを経て得られた。これらのイオン液体は、例において説明するように、入手したまま、および精製後の両者で用いた。実験のアルキルイミダゾリウムカルボキシレートはまた、例において説明するように得た。セルロースはAldrichから得られた。Aldrichセルロースの重合度(DP 約335)は、銅エチレンジアミン(Cu(en))を溶媒として用いてキャピラリー粘度測定により評価した。イオン液体中の溶解前に、セルロースを典型的には14~18時間、50で5mmHgにて乾燥させた(セルロースが溶解前に水で改良された場合を除く)。

【0169】

本発明のセルロースエステルにおけるC₆、C₃およびC₂での相対置換度(RDS)は、カーボン¹³NMRで、"Cellulose Derivatives", ACS Symposium Series 688, 1998, T. J. Heinze and W. G. Glasser, Editors(本明細書の記載と矛盾しない範囲で参照により本明細書に組入れる)に記載される一般的な方法に従って評価した。簡単に、カーボン¹³NMRデータは、100MHzで運転するJEOL NMRスペクトロメータまたは125MHzで運転するBruker NMRスペクトロメータを用いて得た。サンプル濃度は、100mg/mLのDMSO-d₆であった。5mgのCr(OAc)₃(100mgのサンプル当たり)を緩和剤として添加した。スペクトルを80にてパルス遅延1秒を用いて収集した。通常、15,000スキャンを各実験において収集した。ヒドロキシルのエステルへの変換は、ヒドロキシルを伴うカーボンの低磁場シフトおよびカルボニル官能基に対するカーボンガンマの高磁場シフトをもたらす。よって、C₂およびC₆の環炭素のRDSは、置換および非置換のC₁炭素およびC₆炭素の直接積分によって評価した。C₃でのRDSは、C₆およびC₂のRDSの合計を総DSから減算することによって評価した。カルボニルRDSは、Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059(本明細書の記載と矛盾しない範囲で参照により本明細書に組入れる)に記載される一般的な配置を用いたカルボニル炭素の積算によって評価した。複数のアシル基を含有するセルロース混合エステルの場合、セルロースエステルを、完全に置換されたセルロース混合p-ニトロベンゾエートエステルにまず変換した。p-ニトロベンゾエートエステルの位置は、セルロース混合エステル中のヒドロキシルの位置を示す。

【0170】

色測定は、ASTM D1925の以下の一般的な手順に従って形成した。色測定用のサンプルは、1.7gのセルロースエステルを41.1gのn-メチルピロリドン(NMP)中に溶解させることによって準備した。Hunter Lab Color Quest XE測色計(透過モードで操作する20mm路長セルを有する)を測定用に用いた。測色計は、標準的なコンピュータ(EasyMatch QC Software(Hunter Lab)が動作するもの)にインターフェース接続した。値(L*;白色から黒色、a*;+赤から-緑、b*;+黄から-青)を、NMP(セルロースエステルなし)およびセルロースエステル/NMP溶液について得た。溶媒とサンプル溶液との間の色差(E*)を次いで算出した(E*=[(a*)²+(b*)²+(L*)²]^{0.5}(式中、はサンプル溶液についての値から溶媒についての値を減じたものである))。値E*がゼロに近くほど色が良好である。

10

20

30

40

50

【0171】

粘度測定は、AR 2000 レオメータ (TA Instruments LTD) (TA Instruments Advantage Software が動作するコンピュータとインターフェース接続) を用いて行った。レオメータ用の 25 mm アルミニウムステージをプラスチックカバー (窒素パージによって、測定中にサンプルが水分を取り込まないことを確実にした) 内に入れた。イオン液体 - セルロース溶液を、例で開示する一般的な方法によって準備した。

【0172】

フィルムの溶媒キャストを、以下の一般的な手順に従って実施した：セルロースエステル固体および 10 wt % 可塑剤を、CH₂Cl₂ / メタノール (またはエタノール) の 90 / 10 wt % 溶媒混合物に添加して、最終濃度 5 ~ 30 wt % (セルロースエステル + 可塑剤基準) を与えた。混合物をシールし、ローラ上に置き、そして 24 時間混合して均一溶液を得た。混合後、溶液はガラス板上にドクターブレードを用いてキャストして、所望厚みを有するフィルムを得た。キャストは、相対湿度を 50 % に制御したドラフト中で行った。キャスト後、フィルムおよびガラスを 1 時間カバーパン下 (溶媒蒸発の程度を最小化するため) で乾燥させた。この初期乾燥の後、フィルムをガラスから剥離し、強制換気オープン中で 10 分間 100 °C にてアニールした。100 °C でのアニール後、フィルムをより高温 (120 °C) で更に 10 分間アニールした。

10

【0173】

フィルム光学レタデーション測定は、J. A. Woollam M-2000V Spectroscopic Ellipsometer を用いて 370 ~ 1000 nm のスペクトル範囲で行った。RetMeas (Retardation Measurement) プログラム (J. A. Woollam Co., Inc. より) を用いて光学フィルムの面内 (R_e) および面外 (R_{th}) のレタデーションを得た。値を 589 nm または 633 nm でフィルム厚み 60 μm にて報告する。

20

【0174】

例 1 - セルロースエステルの製造 (比較)

三つ口の 100 mL 丸底フラスコ (5 つのポートを与える 2 つのダブルネックアダプターを取付けたもの) に、機械攪拌、iC10 ダイヤモンドチップ IR プローブ (Mettler-Tolledo AutoChem, Inc., Columbia, MD, USA) 、および N₂ / 減圧入口を付けた。該フラスコに、61 g の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。[BIM] C1 を添加する前に、イオン液体を 90 °C で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した；[BIM] C1 は保存中液体のままであった。急速に攪拌しながら、3.21 g の予め乾燥させた微結晶セルロース (DP 約 335) の添加を小分割量で (3 分間の添加) 開始した。減圧適用前にスラリーを 5 分間攪拌した。約 3 時間 25 分後、殆どのセルロースは、数個の小片およびプローブに付着した 1 つの大片を除いて溶解した。5.5 時間後、油浴温度を 105 °C に上げて残りのセルロースの溶解を加速した。溶液を 105 °C で 1.5 時間維持 (47 分加熱) した後で、溶液を室温まで冷やし (セルロース添加の開始から 6 時間 25 分) 、そして 1 晚雰囲気温度に置いた。

30

【0175】

1 晚置いた後、セルロース / [BIM] C1 溶液は明澄で、IR スペクトルは全てのセルロースが溶解したことを示した。溶液を 80 °C まで加熱した後で、10.11 g (5 eq) の Ac₂O を滴下 (26 分の添加) した。6 ~ 10 g アリコートの反応混合物を取出して 100 mL の MeOH 中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を 2X で 100 mL 分量の MeOH で洗浄し、次いで 2X で 100 mL の、8 % の 35 wt % H₂O₂ を含有する MeOH で洗浄した後で、60 °C 、5 mmHg で乾燥させた。1 つ目のサンプルは白色、2 つ目のサンプルは褐色、そして 3 つ目のサンプルは茶色であった。反応過程の間、溶液は徐々に濃色になった。Ac₂O 添加の開始から約 2 時間 45 分後、反応混合物の粘度が突然増大し、次いで反

40

50

応混合物が完全にゲル化した。油浴を低くして接触溶液を室温まで冷やした。

【0176】

図3は、例1についての吸収 対 時間のプロットであり、溶解過程の間のセルロースの溶解 (1046 cm^{-1}) および残留水の混合物からの除去 (1635 cm^{-1}) を示す。セルロース傾向線における急な山形は、プローブに付着し、搅拌動作により除去される大きなセルロースゲル粒子に起因する。セルロース粒子の表面が、分散が得られる前に部分的に溶解し、クランプおよび大きなゲル粒子を招来することによってクランプが生じる。傾向線における、6時間近傍の下落は、温度の80から105への上昇によりもたらされる。この図は、セルロースを80に予熱したイオン液体に添加する際、セルロースを完全に溶解させるために約6時間が必要であることを示す。

10

【0177】

図4は、例1についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化 ($1756, 1741, 1233 \text{ cm}^{-1}$)、 Ac_2O の消費 (1822 cm^{-1})、および酢酸の共生成 (1706 cm^{-1}) を示す。図4中に示すDS値は、NMRスペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。示すように、始めの1時間の間に約75%のアセチル化が生じた（その後に反応速度は遅化した）。 Ac_2O の添加の開始から約2時間45分で ($DS = 2.45$)、溶液粘度が突然増大した後、接触混合物がゲル化した。この点で、何らの更なる反応も生じず、残りの接触溶液を上記のように加工した。ゲル化の時点でなお多量の過剰 Ac_2O が存在したこと留意すべきである。更に、接触時間の過程の間、溶液は徐々により濃色になり、そして最終生成物の色は濃茶色であった。NMP中に溶解した最終サンプルの色測定は、 L^* 値82.74、 a^* 値2.23、 b^* 値56.94、および E^* 値59.55を与えた。各試料のDSを評価することに加え、各試料の分子量を、GPCによって評価した（下記表1）。一般的に、 M_w は、約55,000であり、そして多分散性は、3~4の範囲であった。出発セルロースのDPに基づき、この分析は、セルロースポリマーの分子量が、接触時間の間、本質的に損なわれずに維持されたことを示す。

20

【0178】

例2 - セルロースの水による改良

三つ口の100mL丸底フラスコ（5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの）に、機械搅拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、および N_2 /減圧入口を付けた。該フラスコに、64.3gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。 $[\text{BMIm}] \text{Cl}$ を添加する前に、ILを90で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した； $[\text{BMIm}] \text{Cl}$ は保存中液体のままであった。急速に搅拌しながら、イオン液体に、3.4g (5wt%) の微結晶セルロース (DP 約335) を環境温度で添加してセルロースを分散させた。セルロースの添加から約12分後、予熱した80の油浴をフラスコまで上げた。80の油浴中約17分後、視覚的には、全てのセルロースは溶解したと思われた。80の油浴中約22分後、減圧の適用を開始した。水の完全な除去を確保するため、減圧の適用から50分後、油浴の設定を105まで上昇させ、そして溶液を2時間25分搅拌した後で、油浴を室温まで冷やした。

30

【0179】

明澄な琥珀色のセルロース溶液の温度を80に調整した後で、6.42gの Ac_2O (3eq)を滴下 (5分の添加) 添加した。6~10gアリコートの接触混合物を取出して100mLのMeOH中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて接触混合物をサンプリングした。各アリコートからの固体を1Xで100mLのMeOHで洗浄し、次いで2Xで、8wt%の35% H_2O_2 を含有するMeOHで洗浄した。次いで試料を60、5mmHgで1晩乾燥させた。接触時間の過程で、溶液の色はより濃色になり、最終的には濃茶色になった。 Ac_2O 添加の開始から約2時間10分後、溶液粘度が顕著に増大し；10分後、溶液は完全にゲル化し、そして搅拌軸を上り始めた。実験を中止してMeOHをフラスコに添加し、残りの生成物を沈殿させた。

40

【0180】

50

各アリコートからの沈殿および洗浄液体を組合せ、そして減圧下 68 で、減圧が 24 mmHg に落ちるまで濃縮し、54.2 g の回収 [B M I m] C 1 を与えた。¹H N M R による分析によって、この技術によって測定した場合、イオン液体が 4.8 w t % 酢酸を含有したことが明らかになった。

【 0 1 8 1 】

図 5 は、例 2 についての吸収 対 時間のプロットであり、溶解過程の間のセルロースの溶解 (1046 cm⁻¹) および残留水の混合物からの除去 (1635 cm⁻¹) を示す。分かるように、セルロースの溶解は極めて急速であった（例 1 の 360 分に対して 17 分）。これは、セルロースのイオン液体への室温での添加、良好な分散を得るためにの攪拌（より高い表面積）、そして溶解を達成するための加熱に起因した。通常、[B M I m] C 1 は固体であり、約 70 で溶融する。しかし、水またはカルボン酸を [B M I m] C 1 と混合させる場合、[B M I m] C 1 は室温で液体のままとなり、よってセルロースを雰囲気温度で導入できる。図 5 における水の損失から分かるように、[B M I m] C 1 は顕著量の水を含有していた。この例は、水のイオン液体への添加、次いでセルロースの添加、および良好な分散を得るためにの良好な混合がセルロースの急速溶解を与えることを示す。

10

【 0 1 8 2 】

図 6 は、例 2 についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化 (1756, 1741, 1233 cm⁻¹)、Ac₂O の消費 (1822 cm⁻¹)、および酢酸の共生成 (1706 cm⁻¹) を示す。図 6 中に示す DS 値は、N M R スペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。例 1 に対して、反応速度はより遅かった（例 1, DS = 2.44 165 分にて；例 2, DS = 2.01 166 分にて、下記表 1 参照）。例 1 で観察されたように、溶液粘度が突然増大し、続いて接触混合物がゲル化したが、例 2 では、ゲル化はより低い DS で生じた。より遅い反応速度およびより低温でのゲル化の両者は、より少ない Ac₂O の使用への寄与であることができる。しかし、なお多量の過剰 Ac₂O がゲル化の時点で存在したこと留意すべきである。例 1 でのように、接触時間の過程の間、溶液は徐々により濃色になり、そして最終生成物の色は濃茶色であった。N M P 中に溶解した最終サンプルの色測定は、L* 値 67.30、a* 値 17.53、b* 値 73.35、および E* 値 82.22 を与えた。各試料の DS を評価することに加え、各試料の分子量を、G P C によって評価した（下記表 1）。一般的に、M_w は、約 55,000 であり、そして多分散性は、3 ~ 6 の範囲であった。出発セルロースの D P に基づき、この分析は、セルロースポリマーの分子量が、接触時間の間、本質的に損なわれずに維持されたことを示す。

20

【 0 1 8 3 】

例 3 - M S A 第 2 成分、水による改良なし

セルロース (3.58 g, 5 w t %) を、68 g の [B M I m] C 1 中に、例 2 と同様の様式で溶解させた。セルロース溶液（接触温度 = 80 ）に対し、433 mg の M S A と 6.76 g の Ac₂O (3 eq) との混合物を滴下 (8 分) 添加した。6 ~ 10 g アリコートの反応混合物を取出して 100 mL の MeOH 中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を 2 X で 100 mL 分量の MeOH で洗浄し、次いで 60 、5 mmHg で乾燥させた。固体試料は雪白色であった。約 2 時間後、全ての Ac₂O は I R によって消費されたと思われた。実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

30

【 0 1 8 4 】

各アリコートからの沈殿および洗浄液体を組合せ、そして減圧下 68 で、減圧が 24 mmHg に落ちるまで濃縮し、64 g の回収 [B M I m] C 1 を与えた。例 2 とは異なり、¹H N M R による分析によって、この技術によって測定した場合、イオン液体は明らかに酢酸を含有しないことが明らかになった。この結果は、M S A が、残留酢酸のイオン液体からの除去に、おそらく残留酢酸のメチルアセテートへの変換によって役立つことを示す。

40

【 0 1 8 5 】

50

図7は、例3についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化(1756, 1741, 1233 cm⁻¹)、Ac₂Oの消費(1822 cm⁻¹)、および酢酸の共生成(1706 cm⁻¹)を示す。図7中に示すDS値は、NMRスペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。図7から明らかであることは、反応の速度が例2および3と比べて大幅に速いことである。例えば、例5について、55分が、例1-1におけるDS1.82への到達のために必要であった(下記表1)一方、10分が、例3-1におけるDS1.81への到達のために必要であるのみであった。同様に、166分が、例2-4におけるDS2.01への到達のために必要であった(下記表1)一方、20分が、例3-2におけるDS2.18への到達のために必要であるのみであった。加えて、図7は、実験の過程の間に何らのゲル化も生じなかつことを示す。実際、実験から、溶液粘度において何らの増大もなく、溶液色は初期溶液色から本質的に変化せず、そして接触混合物から単離された生成物は全て雪白色であった。NMP中に溶解した最終サンプルの色測定は、L*値97.65、a*値-2.24、b*値11.07、およびE*値11.54を与えた。これらの値の、例1および2で得られるもの(それぞれE*=59.55および82.22)との比較は、第2成分(例えばMSA)を接触混合物中に含むことが、溶液および生成物の色を顕著に改善することを示した。この効果は、例1および2におけるサンプルが脱色され、そしてこの例におけるサンプルが脱色されなかつたという事実に鑑みて特に現れる。例3-6において議論するように、脱色は、イオン液体中に溶解したセルロースから製造されたセルロースエステルの生成物の色を顕著に改善できる。最後に、下記表1において、例3の試料についてのMw(約40,000)は、例1および2についてのものより小さいこと、および多分散性(Mw/Mn)は、例1および2のもの(3~6)よりも低くそして狭い(2~3)ことに留意すべきである。例1および2と比べた場合、例3は、第2成分(例えばMSA)の接触混合物中の包含が、反応速度を加速し、溶液および生成物の色を顕著に改善し、接触混合物のゲル化を防止し、高DS値の実現を可能にする一方でアシル化試薬の使用を低減し、そしてセルロースエステル分子量の低下の促進を助けることを示す。

【0186】

【表1】

表1

水改良なしで製造されたセルロースアセテートの特性

例	時間(分)	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

10

20

30

40

50

【0187】

例4 - 水による改良、MSA第2成分

三つ口の100mL丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取り付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、58.07gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。[BIM]C1を添加する前に、ILを90で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した。フラスコを油浴中に配置して80まで加熱した。

【0188】

3.06g(5wt%)の微結晶セルロース(DP約335)に、3.06gの水を添加した。スラリーを手動で混合し、約30分間置いた後で、スラリーを小分割量で[BIM]C1に添加(5分の添加)した。これは濁った溶液を与え、ここでセルロースは驚くべきことに良く分散していた。スラリーを27分間攪拌した後で、減圧を適用した。視覚的に、減圧下28分後に、全てのセルロースが溶解し、これはIRによって確認された。IRによれば、全てのセルロースが溶解した時点で、なお約3wt%の水が[BIM]C1中に存在していた。系を減圧下で80に維持して残りの水を除去した。試料を室温まで冷やし、次ステップまで置いておいた。

【0189】

セルロース溶液を80まで加熱した後で、5.78gのAc₂O(3eq)と368mgのMSAとの混合物を滴下(8分)添加した。6~10gアリコートの反応混合物を取出して100mLのMeOH中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を2Xで100mL分量のMeOHで洗浄し、次いで60、5mmHgで乾燥させた。単離された試料は雪白色であった。溶液色は、実験全体を通じて優れており、何らの粘度増大の兆候もなかった。約2時間25分後、赤外スペクトル分光は、全てのAc₂Oが消費されたことを示した。実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

【0190】

図8は、例4についての吸収 対 時間のプロットであり、溶解過程の間のセルロースの溶解(1046 cm^{-1})および残留水の混合物からの除去(1635 cm^{-1})を示す。分かるように、水湿潤(活性化)セルロースの溶解は極めて急速(28分)であった(顕著量の水の存在に関わらず)。これは、従来技術を考慮すると驚くべきものである。水湿潤セルロースのイオン液体への添加により、殆どクランプなくセルロースの良好な分散を得ることが可能になる。水を除去するための減圧の適用時に、セルロースは、クランプして大きな粒子を形成することなく急速に溶解する。

【0191】

図9は、例4についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化(1756 , 1741 , 1233 cm^{-1})、 Ac_2O の消費(1822 cm^{-1})、および酢酸の共生成(1706 cm^{-1})を示す。図9中に示すDS値は、NMRスペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。例3に対して、セルロースアセテートを生成するための反応速度は同様であった。しかし、セルロースアセテート試料の分子量(約33,000)(下記表2)は、例3において観察されたよりも著しく低く、そして例1および2(上記表1)で観察されたよりも大幅に低かった。加えて、例4の試料の多分散は全て2未満であり、例1, 2および3の試料で観察されたよりも小さかった。

10

【0192】

この例は、水湿潤セルロースが、イオン液体中の良好なセルロース分散および急速なセルロース溶解を招来することを示す。セルロースアセテートの形成のための反応速度は急速である。驚くべきことに、水湿潤セルロースは、乾燥セルロースに対してより低い分子量のセルロースアセテート(低い多分散性のもの)を招来する。水湿潤セルロースから形成されたセルロースアセテートは、乾燥セルロースを用いる場合に対してより良好なアセトン溶解性を有する。

20

【0193】

例5 - 水による改良、MSA第2成分

三つ口の 100 mL 丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、および N_2 減圧入口を付けた。該フラスコに、 67.33 g の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。 $[\text{BMIm}] \text{C1}$ を添加する前に、 IL を 90 で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した。フラスコを油浴中に配置して 80 まで加熱した。 7.48 g (10 wt\%)の微結晶セルロース(DP 約335)に、 7.08 g の水を添加した。セルローススラリーを手動で混合し、約60分間置いた後で、スラリーを小分割量で $[\text{BMIm}] \text{C1}$ に添加(8分の添加)した。これは濁った溶液を与える、ここでセルロースは驚くべきことに良く分散していた。スラリーを10分間攪拌した後で、減圧を適用した。セルロース溶液を1晩攪拌し続けた。

30

【0194】

赤外スペクトル分光は、本質的に全てのセルロースが、減圧適用後50分以内に溶解したことを示した。約3.5時間が、水を除去するために必要であった。セルロース溶液に、 14.13 g の Ac_2O (3eq)と 884 mg (0.2eq)のMSAとの混合物を滴下(11分)添加した。 $6\sim10\text{ g}$ アリコートの反応混合物を取出して 100 mL のMeOH中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を 2 X で 100 mL 分量のMeOHで洗浄し、次いで 60 、 5 mHg で乾燥させた。単離された試料は雪白色であった。溶液色は、実験全体を通じて優れており、何らの粘度増大の兆候もなかった。約2時間10分後、IRにより、全ての Ac_2O が消費されたと思われた。実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

40

【0195】

図10は、例5についての吸収 対 時間のプロットであり、溶解過程の間のセルロースの溶解(1046 cm^{-1})および残留水の混合物からの除去(1635 cm^{-1})を示す

50

。分かるように、水湿潤（活性化）セルロースの溶解は極めて急速（50分）であった（顕著量の水の存在および例4に対してのセルロース濃度の増大に関わらず）。

【0196】

図11は、例5についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化（1756, 1741, 1233 cm⁻¹）、Ac₂Oの消費（1822 cm⁻¹）、および酢酸の共生成（1706 cm⁻¹）を示す。図11中に示すDS値は、NMRスペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。セルロース濃度の増大にも関わらず、例3および4に対し、セルロースアセテートを生成するための反応速度は同様であった。セルロースアセテート試料の分子量（約22,000）（下記表2）は、例4において観察されたよりも著しく低く、そして例1, 2および3（上記表1）で観察されたよりも大幅に低かった。例4について観察されたように、例5の試料の多分散は全て2未満であり、例1, 2および3の試料で観察されたよりも小さかった。

10

【0197】

この例は、セルロース濃度が10wt%に増大している場合にも、水湿潤セルロースが、イオン液体中の良好なセルロース分散および急速なセルロース溶解を招来することを示す。セルロースアセテートの形成のための反応速度は急速である。驚くべきことに、水湿潤セルロースは、この濃度で、乾燥セルロースに対して、更により低い分子量のセルロースアセテート（低い多分散性のもの）を招来する。水湿潤セルロースから形成されたセルロースアセテートは、乾燥セルロースを用いる場合に対してより良好なアセトン溶解性を有する。

20

【0198】

例6 - 水による改良、MSA第2成分

三つ口の100mL丸底フラスコ（5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取り付けたもの）に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、51.82gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。[BIM]C1を添加する前に、ILを90で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した。フラスコを油浴中に配置して80まで加熱した。9.15g（15wt%）の微結晶セルロース（DP 約335）に、53.6gの水を添加した。手動混合後、セルロースを水中に50分間置いた後で、18.9gの湿潤セルロースケーキを与えるろ過を行なった。次いで、水湿潤セルロースを小分割量で[BIM]C1に添加（5分の添加）した。2分以内に、セルロースはイオン液体中で微分散した。セルロースを[BIM]C1に添加してから10分後、フラスコを減圧下に置いた。約1時間後、視認できるセルロース粒子は存在しなかった；溶液粘度は極めて高く、溶液は攪拌棒を上り始めた。溶液を1晩80で減圧下にて攪拌し続けた。

30

【0199】

赤外スペクトル分光は、セルロース溶解のために約1時間が必要であり、水を初期値まで揮散させるのに2時間が必要であったことを示した。17.28gのAc₂O（3eq）と1.087g（0.2eq）のMSAとの混合物を滴下（8分）添加する前に、セルロース溶液を100まで加熱した。6~10gアリコートの反応混合物を取出して100mLのMeOH中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を1Xで100mLのMeOHで洗浄し、次いで2Xで、8wt%の35%H₂O₂を含有するMeOHで洗浄した。次いで、固体試料を60、5mmHgで乾燥させた。約65分後、IRにより、全てのAc₂Oが消費されたと思われた。実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

40

【0200】

図12は、例6についての吸収 対 時間のプロットであり、溶解過程の間の予浸漬水湿潤セルロースの溶解（1046 cm⁻¹）および残留水の混合物からの除去（1635 cm⁻¹）を示す。分かるように、水湿潤（活性化）セルロースの溶解は極めて急速（60分）であった（顕著量の水の存在および15wt%セルロースの使用に関わらず）。更によ

50

り驚くべきことは、この高いセルロース濃度での水の急速な除去（約2時間）である。

【0201】

図13は、例6についての吸収 対 時間のプロットであり、実験中の、セルロースのアセチル化（1756, 1741, 1233 cm⁻¹）、Ac₂Oの消費（1822 cm⁻¹）、および酢酸の共生成（1706 cm⁻¹）を示す。図13中に示すDS値は、NMRスペクトル分光法によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出した試料に対応する。セルロース濃度の増大（15wt%）にも関わらず、無水酢酸は容易にセルロース溶液中に100で混合できた。より高い反応温度は、反応速度の増大を招來した。繰り返すが、セルロースアセテート試料の分子量（約22,000）（下記表2）は、例1, 2および3（上記表1）（使用前にセルロースを乾燥させたもの）において観察されたよりも著しく低く；例6の試料の多分散も2未満である。

10

【0202】

この例は、セルロース濃度が15wt%に増大している場合にも、水湿潤セルロースが、イオン液体中の良好なセルロース分散および急速なセルロース溶解を招來することを示す。この例はまた、より高温（100）が、セルロースアセテートの形成のための反応速度を増大させることを示す。驚くべきことに、水湿潤セルロースは、この濃度で、乾燥セルロースに対して、更により低い分子量のセルロースアセテート（低い多分散性のもの）を招來する。水湿潤セルロースから形成されたセルロースアセテートは、乾燥セルロースを用いる場合に対してより良好なアセトン溶解性を有する。

20

【0203】

【表2】

表2

セルロースアセテートの特性に対する水改良の効果

例	時間(分)	DS	M _w	M _w /M _n
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

30

40

50

【0204】

例7 - 混和性共溶媒

三つ口の100mL丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、58.79gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。[BIM]C1を添加する前に、ILを90で溶融させ、次いで、デシケーター内で保存した。フラスコを油浴中に配置して80まで加熱した。80に達した後、IRスペクトルの収集を始めた後で、1.82g(3wt%)の冰酢酸を添加した。混合物を12分間攪拌した後で、10.38g(15wt%)のセルロース(DP 335)を水湿潤セルロースケーキとして添加した(10.29gの水、セルロースを50分間過剰水中に浸漬することにより準備、9分添加)。混合物を約9分間攪拌してセルロースを分散させた後で、減圧を適用した。約65分後、赤外スペクトル分光は、全てのセルロースが溶解したことを示した(図14)。攪拌を更に70分間続けた後で、1.82gの冰酢酸(全6wt%)を添加した。溶液粘度を低減するために、酢酸を添加してから8分後に攪拌を止め、そして油浴温度を100まで上げた。100に達した(45分間)後、攪拌を再開した。赤外スペクトル分光は、攪拌再開時点で、酢酸がセルロース溶液と良好に混合されていたことを示した。最終溶液は明澄であり、何らのセルロース粒子も観察されなかった。10日間置いた後、セルロース溶液はなお明澄であり、そして手動で室温にて攪拌できた(これは、[BIM]C1中15wt%セルロース溶液で、酢酸不存在下ではできない)

10

20

【0205】

この例は、顕著量の、セルロースアシル化と親和性の混和性共溶媒(例えばカルボン酸)が、セルロース-イオン液体試料と混合できる一方、セルロース溶解性をなお維持することを示す。共溶媒は、溶液粘度を低減させるという追加の利点を有する。

【0206】

例8 - ランダム化

三つ口の250mL丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、149.7gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。フラスコを油浴中に配置して80まで加熱した。微結晶セルロース(12.14g、7.5wt% DP 約335)を、68.9gの水に添加した。手動混合後、セルロースを水中に45分間60で置いた後で、24.33gの湿潤セルロースケーキを与えるろ過を行なった。次いで、水湿潤セルロースを小分割量で[BIM]C1に添加(5分の添加)した。セルロースを[BIM]C1に添加してから約15分後、減圧を約120mmHgで開始して約1.4mmHgまで徐々に低くすることによってフラスコを減圧下に置いた。約85分後、何らの視認できるセルロース粒子も存在しなかった; IRスペクトル分光は、全てのセルロースが溶解したことを示した。溶液を1晩80にて減圧下で攪拌し続けた。

30

【0207】

80に加熱したセルロース溶液に、22.93gのAc₂O(3eq)と1.427g(0.2eq)のMSAとの混合物を滴下(15分)添加した。6~10gアリコートの反応混合物を取出して100mLのMeOH中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を3Xで100mL分量のMeOHで洗浄し、次いで60、5mmHgで乾燥させた。Ac₂O添加の開始から192分でアリコートを取出した後、1.21gのMeOHを接触混合物に添加した。接触混合物を更に120分間攪拌した後で、1.95gの水を添加した。次いで、接触混合物を1晩80で(14時間40分)攪拌し、この時点で実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

40

【0208】

接触混合物から取出した、単離された試料についての接触時間、DSおよび分子量を以

50

下で表3に纏める。

【0209】

【表3】

表3

セルロースアセテートに対するランダム化の効果

例	時間(分)	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添加後	2.73	20478	2.00
8-10	H ₂ O添加後	2.59	21005	1.89

10

20

【0210】

接触時間の増大とともに、DSは増大し(水が添加されるまで)、そしてMwは低下した。接触時間の開始から57分後に、セルロースアセテート試料のDSは2.56、およびMwは21,736であった。MeOH/水を添加する前に、DSは2.73、およびMwは20,452であった。水接触時間の後、単離されたセルロースアセテートのDSは2.59、およびMwは21,005であり、DSが低下したがMwは変わらなかったことを示した。

【0211】

図15は、直接アセチル化によって製造されたセルロースアセテート(DS=2.56)およびランダム化後(DS=2.59)のプロトンNMRスペクトルを示す。無水グルコースモノマーに付いている環プロトンとアセチル置換基に付いているアセチルプロトンとの両者が示されている。図15は、これらの2種のセルロースアセテートが殆ど本質的に同じDSを有するとしても、これらは大幅に異なるモノマー量を有することを示す。

30

【0212】

例9 - MSA第2成分、最少量のアシル化試薬

三つ口の100mL丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、60.47gの1-アリル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。フラスコを油浴中に配置して80まで加熱した。微結晶セルロース(9.15g、7wt%、DP約335)を、27.3gの水に添加した。手動混合後、セルロースを水中に50分間60で置いた後で、9.44gの湿潤セルロースケーキを与えるろ過を行なった。次いで、水湿潤セルロースを小分割量で[AMIm]C1に添加(5分の添加)した。セルロースを[AMIm]C1に添加してから約15分後、減圧を約120mmHgで開始して徐々に低くすることによってフラスコを減圧下に置いた。約40分後、何らの視認できるセルロース粒子も存在しなかった; IRスペクトル分光は、全てのセルロースが溶解したことを示した。溶液を1晩80にて減圧下で攪拌し続けた。

40

【0213】

80に加熱したセルロース溶液に、8.58gのAc₂O(3eq)と537mg(

50

0.2 eq) の MSA との混合物を滴下 (5 分) 添加した。6 ~ 10 g アリコートの反応混合物を取出して 100 mL の MeOH 中に沈殿させることによって、反応時間全体を通じて反応をサンプリングした。各アリコートからの固体を 3 X で 100 mL 分量の MeOH で洗浄し、次いで 60 °C, 5 mmHg で乾燥させた。IR によって、全ての Ac₂O が消費されたと思われた後、実験を中止して残りの試料を上記のように加工した。

【0214】

接触混合物から取出した、単離された試料についての接触時間、DS および分子量を以下で表 4 に纏める。

【0215】

【表 4】

10

表 4

[AMIm]Cl 中で製造されたセルロースアセテートの接触時間
および特性

例	時間(分)	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

20

【0216】

反応開始から 5 分後、第 1 のセルロースアセテート試料の DS は 1.74、および Mw は 36,192 であった。接触時間の増大とともに、DS は増大し、そして Mw は低下した。109 分後に、DS は 2.82、および Mw は 30,808 であった。この例は、例 11 (5 eq の Ac₂O、6.5 時間の接触時間) の従来方法と比べて、例 9 の方法が、より高い DS およびセルロースアセテート分子量の顕著な低減を与えることを示す。例えば、従来方法の例 11 では、DS 2.42 および Mw 50,839 のセルロースアセテートを与えるために 6.5 時間が必要である一方、例 9 では、DS 2.48 および Mw 31,811 のセルロースアセテートは 15 分間で得られた。

30

【0217】

例 10 - 従来のセルロースエステル製造 (比較)

29.17 g の [BIM]Cl 中に溶解したセルロースの溶液 (5 wt %) を油浴で 80 °C まで加熱した。溶液を、攪拌しながら 2 時間、減圧下 (約 7 mmHg) で保持した。セルロース溶液に 4.6 g (5 eq) の Ac₂O を添加した (5 分添加)。反応過程の間、溶液色は徐々により濃色 (茶色) になった。2.5 時間後、溶液はゲル化したため、接触溶液を室温まで冷やした。溶液を水に添加することによって生成物を単離し、次いでホモジナイズして分散ゲル / 粉末を得た。混合物をろ過して水で広範囲に洗浄した。固体を減圧下で 50 °C にて乾燥させた後、2.04 g のピンク色粉末を得た。これはアセトンに不溶であった。¹H NMR による分析は、試料の DS が 2.52、および Mw が 73,261 であることを示した。

40

【0218】

例 11 - 従来のセルロースエステル製造 (比較)

三つ口の 100 mL 丸底フラスコに、機械攪拌および N₂ / 減圧入口を付け、33.8

50

g の 1 - アリル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。急速に攪拌しながら、1.78 g の乾燥セルロース粉末 (D P 約 335) を添加した。フラスコを減圧下 (2 mmHg) に置き、そして混合物を室温で攪拌してセルロースを確実に良く分散させた。15 分後、セルロースは良く分散し、溶液粘度は上昇した。フラスコを油浴中に置いて 80 まで加熱した。40 分後、全てのセルロースが溶解した。溶液を 80 で 6.5 時間維持した後で、溶液を室温まで冷やし、そして 1 晩置いた。

【0219】

粘稠な溶液を 80 まで加熱した後で、5.6 g (5 eq) の Ac₂O を滴下 (15 分) 添加した。5 時間後、混合物を 300 mL の MeOH 中に注ぐことによって生成物を単離した。MeOH / 固体スラリーを約 30 分間攪拌した後で、ろ過して液体を除去した。次いで溶液を 2 つの 200 mL 分量の MeOH 中に取り上げ、そしてスラリーを約 30 分間攪拌した後で、ろ過して液体を除去した。固体を 1 晚 55 (6 mmHg) で乾燥させ、これは濁ったアセトン溶液を与える 2.27 g の粉末を与えた。¹H NMR および GPC による分析は、試料の DS が 2.42、および Mw が 50, 839 であることを示した。

10

【0220】

例 12 - MSA 第 2 成分、長鎖脂肪族セルロースエステル

[BIM] C1 中に溶解したセルロースの溶液 (5 wt %) を油浴で 80 まで加熱した。溶液を、攪拌しながら 4 時間、減圧下 (約 2.5 mmHg) で保持した。セルロース溶液に、10.88 g (5 eq) の無水ノナン酸および 141 mg の MSA の混合物を添加した (25 分添加)。18.5 時間後、溶液を室温まで冷やした後で、これを、80 : 20 MeOH : H₂O の溶液中に注いだ。ろ過後、85 : 15 MeOH : H₂O、次いで 95 : 5 MeOH : H₂O で固体を広範囲に洗浄した。試料を減圧下で乾燥させ、これは、イソドデカン中に可溶な 3.7 g の白色粉末を与えた。¹H NMR による分析は、生成物が DS 2.49 のセルロースノナノエートであることを示した。

20

【0221】

この例の方法によって高置換度のセルロースノナノエートを得ることは、DS が約 1.5 を超える長鎖脂肪族セルロースエステルはイオン液体中では製造できないという従来技術を考慮すれば驚くべきことである。

30

【0222】

例 13 - MSA 第 2 成分、C₃ および C₄ 脂肪族セルロースエステル

[BIM] C1 中に溶解したセルロースの溶液 (5 wt %) を油浴で 80 まで加熱した。溶液を、攪拌しながら 1 晚、減圧下 (約 6 mmHg) で保持した。セルロース溶液に、7.91 g (5 eq) の無水酪酸と 190 mg の MSA との混合物を添加した (25 分添加)。2.6 時間後、溶液を室温まで冷やした後で、これを水中に注いだ。固体を広範囲に水で洗浄した後で、減圧下で乾燥させ、アセトン中および 90 : 10 CHCl₃ : MeOH 中に可溶の 2.62 g の白色粉末を与えた。¹H NMR による分析は、生成物が DS 2.59 のセルロースブチレートであることを示した。

【0223】

この例は、高い置換度の C₃ および C₄ 脂肪族セルロースエステルが、この例の方法によって製造できることを示す。

40

【0224】

例 14 - セルロース溶液のホモジナイズ

1 L 平底ケトルに、193.6 g の固体 [BIM] C1 を添加した。三つ口の頂部をケトル上に配置して、ケトルに N₂ / 減圧入口および機械攪拌を付けた。次いでケトルを 80 の油浴中に配置し、攪拌しながら [BIM] C1 を 6 mmHg 減圧下で溶融させた。[BIM] C1 が完全に溶融した後、10.2 g の予め乾燥させたセルロース (D P 約 335) を添加して、混合物を Heidolph Silent Crusher でホモジナイズした。約 3 分間のホモジナイズ後、本質的に全てのセルロースが溶解した。溶液を減圧下 (6 mmHg) で更に 1.5 時間攪拌し、この時点で全てのセルロースが

50

溶解した。

【0225】

この例は、強力な混合を用いてセルロースを分散（増大した表面積）させることができ、これが急速なセルロース溶解を招来することを示す。

【0226】

例15 - アセトン溶解性

セルロースアセテートのアセトン中での溶解性を以下のように評価した：アセトン（Burdick & Jackson 高純度グレード）を、使用前に、4 A モレキュラーシーブス（Aldrich から購入し、オープン内で 125 で貯蔵した）を用いて乾燥させた。全てのセルロースアセテートを、使用前に減圧オープン（Eurotherm 91

10 e）内で 60 、 5 mmHg で少なくとも 12 時間乾燥させた。各セルロースアセテートを 2 つのドラムバイアル（100 mg ± 1 mg）中に量り入れ、そして次いで、 1 mL ± 5 μl の乾燥アセトンをバイアルに添加した（バイアルは VWR から得た）。次いで、バイアルを超音波浴（VWR, モデル 75 HT）中に置いて、室温で 30 ~ 120 分間超音波処理し、次いで、回収およびボルテックス（VWR minivortexer）を室温で速度設定 10 にて行なった。セルロースアセテートが溶解していると思われたが溶解速度が遅いと思われた場合には、バイアルをローラー上に置き、 1 晩霧囲気温度で混合（毎分約 15 回転）した。混合時間に次いで、各セルロースアセテートの溶解性を以下のように評定した：

【0227】

【表5】

評定	説明
1	可溶、視認できる粒子を有さず透明
2	部分的に可溶、濁っている
3	部分的に可溶、極めて濁っている、視認できる粒子
4	ゲル
5	膨潤した固体
6	不溶

10

20

30

40

【0228】

評定 1 のセルロースアセテートは、アセトン溶解性または関係する溶媒（例えば、フタル酸ジエチル）中での溶解性が決定的因素である全ての用途（例えば、アセテート繊維の溶媒紡糸または可塑化セルロースアセテートの溶融加工）において極めて有用である。評定 2 または 3 のセルロースアセテートは、不溶粒子を除去するための追加のろ過、および / またはこれらが実用性を有する前の共溶媒の使用を必要とする。評定 4 ~ 6 のセルロースアセテートは、これらの用途において実用性を有さない。よって、評定 1 のセルロースアセテートが高度に所望される。

【0229】

例 3 - 6 , 8 , 9 において製造されるセルロースアセテートのアセトン中での溶解性を、例 1 , 2 におけるセルロースアセテートおよび従来方法によって製造されるセルロースアセテート（例 15 - 1 ~ 15 - 6 ）の溶解性と比較（下記表 5 ）する。従来方法によって製造されるセルロースアセテートは、セルロースのアセチル化によって製造され、セルローストリニアセテートを形成し、H₂SO₄触媒での DS 低減、ランダムコポリマーであるセルロースアセテートをもたらすことが公知のプロセスが続く。水の不存在下（乾燥アセトン）、これらのセルロースアセテートのアセトン溶解性は、狭い範囲（約 2 . 48 ~ 約 2 . 52 ）に限られることが公知である。

【0230】

50

【表6】

表5

セルロースアセテートのアセトン中での溶解性

例	DS	溶解性	例	DS	溶解性
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			

【0231】

表5の注意深い試験によって、第2成分の存在下で、イオン液体中に溶解したセルロースのアセチル化によって製造されるDS約2.42～約2.15のセルロースアセテート(例3-6, 8, 9)が全てアセトン溶解性評定1を有することが明らかである。すなわち、これらの試料の全てが、透明なアセトン溶液(この中に何ら視認できる粒子が存在しない)をもたらす。これに対し、第2成分の存在下で、イオン液体中に溶解したセルロースのアセチル化によって製造されるセルロースアセテート(例1および2)は、DSに関わらずアセトン溶解性評定4～5を有する。例えば、例1-2(第2成分なし)はDS2.25を有し、そしてこのセルロースアセテートはアセトン中でゲルを形成する一方、例8-3および9-2(第2成分を含む)はDS2.24を有し、これらのセルロースアセテートは透明なアセトン溶液をもたらす。従来方法によって製造されるセルロースアセテートについて公知であることと一致し、試験されたセルロースアセテートのうち1つの

10

20

30

40

50

み（15-1、DS=2.48）がアセトン溶解性評定1を有する。例15-3（DS=2.16）はアセトン溶解性評定3を有し、アセトン溶解性評定1を有する例4-3および8-2（DS=2.15）に反している。

【0232】

この例は、第2成分の存在下、イオン液体中に溶解したセルロースのアセチル化によって製造されるセルロースアセテートがDS約2.4～約2.1を有し、透明なアセトン溶液をもたらすことを示す。第2成分の不存在下では、セルロースアセテートはいずれも透明なアセトン溶液をもたらさない。更に、第2成分の存在下、イオン液体中に溶解したセルロースのアセチル化によって製造されるセルロースアセテートを使用する場合に透明なアセトン溶液をもたらすDS範囲は、従来方法によって製造されるセルロースアセテートに対して、より広くかつ低い。理論に拘束されることを望まないが、証拠が、これらの溶解性の差異がコポリマー組成の差異を反映することを示す。

10

【0233】

例16-[BIM]アセテートの精製

1Lの三つ口丸底フラスコに、360mLの水、1.30gの酢酸、および5.68gのBa(OH)₂・H₂Oを添加した。混合物を80まで加熱し、半透明の溶液を与えた。この溶液に、300gの工業[BIM]OAcを滴下（1時間添加）添加した（XRFによる評価で0.156wt%の硫黄を含有）。溶液を更に1時間80で保持した後で、溶液を室温まで冷やした。反応の間に形成された固体を遠心分離により除去した後で、溶液を減圧下（60～65、20～80mmHg）で淡黄色液体に濃縮した。液体を2つの300mL分量のEtOAcで抽出した。液体をまず60、20～50mmHgで、次いで90、4mmHgで濃縮して、297.8gの淡黄色油を得た。プロトンNMRにより、[BIM]OAcの形成が確認され、これはXRFによれば0.026wt%の硫黄を含んでいた。

20

【0234】

例17-[BIM]プロピオネートの製造

1Lの三つ口丸底フラスコに、400mLの水、62.7gの酢酸、および267gのBa(OH)₂・H₂Oを添加した。混合物を74まで加熱し、半透明の溶液を与えた。この溶液に、100gの工業[BIM]HSO₄を滴下（1.75時間添加）添加した。溶液を更に74～76で30分間保持した後で、溶液を室温まで冷やし、1晩（約14時間）置いた。反応の間に形成された固体をろ過により除去した後で、溶液を減圧下で、濃縮中に形成された固体を含有する油に濃縮した。固体を遠心分離で除去して琥珀色液体を得た。更なる生成物が、固体をEtOH中でスラリー化して遠心分離することにより得られた。液体をまず60、20～50mmHgで、次いで90、4mmHgで濃縮して、65.8gの琥珀色油を得た。プロトンNMRにより、[BIM]OPrの形成が確認され、これはXRFによれば0.011wt%の硫黄を含んでいた。

30

【0235】

例18-[BIM]ホルメートの製造

300mLのオートクレーブに、25gの1-ブチルイミダゾール、45.4g（3.75eq）のメチルホルメート、および21mLのMeOH（2.58eq）を添加した。オートクレーブを1035kPaに加圧した後で、溶液を150まで加熱した。接触溶液を150で18時間維持した。溶液を室温まで冷やした後で、揮発性成分を減圧下で除去した。粗反応混合物のプロトンNMRにより、1-ブチルイミダゾールの89%が[BIM]ホルメートに変換されたことが明らかになった。精製[BIM]ホルメートは、1-ブチルイミダゾールを粗生成物から蒸留によって除去することにより得た。

40

【0236】

例19-メチルアセテートを用いた[BIM]ホルメートの[BIM]アセテートへの変換

300mLのオートクレーブに、25gの[BIM]ホルメート、50.3g（5.0eq）のメチルアセテート、および50mLのMeOH（9eq）を添加した。オート

50

クレープを 1035 kPa に加圧した後で、溶液を 170 まで加熱した。接触溶液を 170 で 15.3 時間維持した。溶液を室温まで冷やした後で、揮発性成分を減圧下で除去した。反応混合物のプロトンNMRにより、[BIM]ホルメートの 57% が[BIM]アセテートに変換されたことが明らかになった。

【0237】

例 20 - 無水酢酸を用いた[BIM]ホルメートの[BIM]アセテートへの変換
25 mL の一つ口の丸底フラスコに、11.1 g の[BIM]ホルメートを添加した。無水酢酸 (6.15 g) を[BIM]ホルメートに滴下添加した。添加の間、ガスの発生を記録し、更に溶液を加温 (47) した。次いでフラスコを予熱された 50 の水浴中に 45 分間置いた後で、減圧 (4 mmHg) を適用して 80 まで加熱して揮発性成分を除去した。¹H NMR による、得られる液体の分析は、出発物質の[BIM]アセテートへの 100% 変換を示した。

10

【0238】

例 21 - 酢酸を用いた[BIM]ホルメートの[BIM]アセテートへの変換
300 mL のオートクレープに、25 g の[BIM]ホルメート、87.4 g (6.3 eq) の酢酸、および 23.1 g のMeOH (5.3 eq) を添加した。オートクレープを 1035 kPa に加圧した後で、溶液を 150 まで加熱した。接触溶液を 150 で 14 時間維持した。溶液を室温まで冷やした後で、揮発性成分を減圧下で除去した。反応混合物のプロトンNMRにより、[BIM]ホルメートの 41% が[BIM]アセテートに変換されたことが明らかになった。

20

【0239】

例 22 - メチルホルメートを用いた[BIM]アセテートの[BIM]ホルメートへの変換

1 L のオートクレープに、100.7 g の[BIM]アセテート、152.5 g (5 eq) のメチルホルメート、および 200 mL のMeOH (9.7 eq) を添加した。オートクレープを 1035 kPa に加圧した後で、溶液を 140 まで加熱した。接触溶液を 140 で 18 時間維持した。溶液を室温まで冷やした後で、揮発性成分を減圧下で除去した。反応混合物のプロトンNMRにより、[BIM]アセテートの 100% が[BIM]ホルメートに変換されたことが明らかになった。

30

【0240】

例 23 - 高硫黄および低硫黄の[BIM]OAc の比較

23A :

100 mL の三つ口丸底フラスコに、32.75 g の工業高硫黄 [BIM]OAc (0.156 wt% 硫黄) および 1.72 g のセルロース粉末を添加した。この混合物を雰囲気温度で簡単にホモジナイズした後、フラスコを予熱した 80 油浴中に置いた。混合物を 80 、2 mmHg で 1.75 時間攪拌し、セルロースを完全に溶解させるためには約 15 分が必要であった。わら色溶液を室温まで冷やし、減圧下で 1 晩 (約 14 時間) 置いた。

【0241】

機械攪拌された溶液に、メタンスルホン酸 (MSA, 210 mg) および無水酢酸 (5.42 g, 5 eq / AGU) の溶液を滴下 (23 分) 添加した。添加の終点で、接触混合物の温度は 35 であり、そして溶液は濃琥珀色であった。添加開始から 1.5 時間後、5.5 g の接触混合物を取出して、生成物を MeOH 中の沈殿により単離した。次いで、接触混合物を 50 まで加熱し (25 分の昇温時間) 、そして 1.5 時間攪拌した後で、6.5 g の溶液を取出して MeOH 中に注いだ。残りの接触溶液を 80 まで加熱し (25 分の昇温) 、そして 2.5 時間攪拌した後、MeOH 中に注いだ。MeOH 中の沈殿により得られた全ての固体をろ過によって単離し、MeOH で広範囲に洗浄し、そして 1 晚 50 、5 mmHg で乾燥させた。

40

【0242】

23B :

50

23A と同一の反応を、37.02 g の低硫黄 [BIM]OAc (0.025 wt % 硫黄, 例 1 参照)、1.95 g のセルロース、6.14 g の無水酢酸、および 222 mg の MSA を用いて並列で実施した。

【0243】

単離した生成物のグラムおよび各生成物の分析を下記表 6 に纏める。

【0244】

【表 7】

表 6

10

[BIM]OAc 中で製造された CA の収量および特性

エントリー	収量 (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

20

【0245】

上記表 6 から分かるように、低硫黄 [BIM]OAc を溶媒として用いて形成された CA と比べて、高硫黄 [BIM]OAc を溶媒として用いて形成された CA の DS はより高く、そして分子量はより低い。上昇した温度およびより長い接触時間にも関わらず、DS は、いずれの [BIM]OAc を溶媒として用いたかに関わらず、1.5 時間の室温での接触時間の後に観察されたものよりも顕著には増大しなかった。この例の他の注目すべき特徴は、溶液および生成物の色であった。高硫黄 [BIM]OAc 溶媒を含む接触溶液は全温度で黒色であった一方、低硫黄 [BIM]OAc 溶媒を含む接触溶液は、無水物の添加前のこれらの溶液で典型的であるわら色を保持した。高硫黄 [BIM]OAc 溶媒から得られた CA 固体は茶色から黒色の外観であった一方、低硫黄 [BIM]OAc 溶媒から得られた CA 固体は白色であり、適切な溶媒中の溶解時には無色溶液を与えた。

30

【0246】

この例は、高硫黄 [BIM]OAc 中の不純物（例えば硫黄またはハロゲン化物）が、[BIM]OAc 中に溶解したセルロースのエステル化における触媒として作用し得ることを示す。しかし、同じ不純物は、CA が実用的な値を有さないような様式で、生成物の分子量および品質に対して負に影響する。セルロースが、これらの不純物を全くまたは殆ど含有しない [BIM]OAc 中に溶解している場合には、高品質 CA を得ることができる。適切な触媒の導入により、所望の DS を有する高品質 CA を予測可能な様式で得ることができる。

40

【0247】

例 24 - 高塩化物 [EMIm]OAc 中でのセルロースのアセチル化

セルロース (1.19 g) を 22.65 g の工業 [EMIm]OAc (これは、XRF によれば、0.463 wt % の塩化物を含有していた) 中に溶解させ、80 への加熱前に混合物をホモジナイズしなかったことを除いて、例 8 で説明した一般的な手順に従った。

【0248】

機械攪拌された、80 に予熱されたわら色の溶液に、MSA (141 mg) および無

50

水酢酸 (3.76 g, 5 eq / AGU) の溶液を滴下 (10分) 添加した。添加の終点までに、接触混合物は濃茶黒色になった。接触溶液を2.5時間攪拌した後で、H₂O中に注いだ。得られた固体をろ過によって単離し、H₂Oで広範囲に洗浄し、そして1晩50、5mmHgで乾燥させた。これにより、1.57 g の茶黒色CA粉末が得られた。分析により、CAのDSが2.21、およびMwが42,206であったことが明らかになった。

【0249】

この例は、高レベルのハロゲン化物を含有する[EMIm]OAcが、セルロースのエスチル化のための好適な溶媒ではないことを示す。

【0250】

例25-[BMIm]Clおよび[BMIm]OAc中のセルロースのアセチル化
25A:

予め乾燥させたセルロース (13.2 g) および固体 [BMIm]Cl (250.9 g, mp = 70) をガラス瓶中で組合せた。ガラス瓶を予熱した80の減圧オープン内に置き、そして80まで3時間かけて加熱した。試料を減圧下に80で約14時間置いた後、瓶を取出した。試料を直ちにホモジナイズし、セルロースの明澄な溶液を与えた。

【0251】

100mLの三つ口丸底フラスコに、上記で調製した33.6 g のセルロース溶液を添加した。フラスコを予熱した80の油浴中に置き、そして減圧 (7~8mmHg) を適用した。次いで、溶液を21時間、80および減圧下で攪拌した。次いで、セルロース溶液を38まで冷やし；温度は、溶液粘度に起因してこれ以上は低くできなかった。無水酢酸 (5.3 g, 5 eq / AGU) を7分間かけて滴下添加した。次いで、接触混合物を32~35で2時間攪拌した後、少量の溶液を取出してMeOH中に注ぎ、セルロースアセテートの沈殿を得た。次いで、残りの接触混合物を50まで加熱して、その温度で1.6時間保持した後で、少量の溶液を取出してMeOH中に注ぎ、セルロースアセテートを沈殿させた。次いで、残りの接触混合物を80まで加熱して、その温度で1.5時間保持した後で、溶液を冷やし、そして60mLのMeOHを添加してセルロースアセテートを沈殿させた。全3試料を広範囲にMeOHで洗浄し、次いで50で、5mmHgで1晩乾燥させた。

【0252】

25B:

100mLの三つ口丸底フラスコに、上記で調製した31.3 g のセルロース溶液を添加した。先の反応と同じ一般的な手順を用い、38に冷やす前にZn(OAc)₂ (0.05 eq / AGU) をセルロース溶液に添加したことを除いて従った。

【0253】

25C:

100mLの三つ口丸底フラスコに、27.41 g の低硫黄 [BMIm]OAc液 (例16参照) および1.44 g のセルロースを添加した。フラスコを予熱した80油浴中に置き、混合物を1晩 (約14時間) 2mmHg減圧下で攪拌した。

【0254】

溶液を室温 (25.1) まで冷やした後、Ac₂O (5 eq / AGU) をセルロース溶液に滴下 (25分添加) 添加した。接触混合物を1.8時間室温で攪拌した後で、小分割量の溶液を取出してMeOH中に注ぎ、セルロースアセテートを沈殿させた。残りの接触混合物を50まで加熱してその温度で1.5時間保持した後で、小分割量の溶液を取出してMeOH中に注ぎ、セルロースアセテートを沈殿させた。残りの接触混合物を80まで加熱してその温度で2.5時間維持した後で冷やし、MeOH中に注いだ。全3試料を広範囲にMeOHで洗浄し、次いで50で、5mmHgで1晩乾燥させた。

【0255】

25D:

10

20

30

40

50

100mLの三つ口丸底フラスコに、25.55gの低硫黄[BMI_m]OAc液(例16参照)および1.35gのセルロースを添加した。フラスコを予熱した80℃油浴中に置き、混合物を1晩(約14時間)2mmHg減圧下で攪拌した。先の反応と同じ一般的な手順を用い、室温に冷やす前にZn(OAc)₂(0.05eq/AGU)をセルロース溶液に添加したことを除いて従った。

【0256】

これらの4つの比較反応(25A~25D)によって単離されたセルロースアセテートの分析を下記表7に纏める。

【0257】

【表8】

10

表7

[BMI_m]Cl中または[BMI_m]OAc中で製造されたCAの物理特性

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

20

30

【0258】

この比較例は、多くの重要な点を示す。[BMI_m]Clの場合、セルロースアセテートのDSは、各接触時間-温度で0.57から2.27に増大する。DSが、各接触時間-温度で、触媒として作用するZn(OAc)₂に起因してより高いことを除いて、同じ傾向が[BMI_m]Cl+Zn(OAc)₂で観察される。[BMI_m]OAcの場合、Zn(OAc)₂を伴いまたは伴わず、DSは、室温で増大した接触時間-温度で得られたものからは顕著には変化せず；総DSは、Zn(OAc)₂の作用によって顕著に増大する。この予期しない観察は、[BMI_m]OAc中に溶解したセルロースのアセチル化が、[BMI_m]Cl中に溶解したセルロースのアセチル化において観察されたものに対して、より低温で大幅により速いことを示す。Znのような遷移金属が、イオン液体中に溶解したセルロースのアシル化を触媒または促進することにおいて極めて有効であることも留意すべきである。最後に、[BMI_m]OAc中に溶解したセルロースのアセチル化によって得られるセルロースアセテートの分子量が、セルロースが[BMI_m]Cl中に溶解している場合に対して顕著により大きいことにも留意すべきである。

40

【0259】

例26 - 混合セルロースエステルの製造

以下の一般的な手順を用いてセルロース混合エステルを製造した。100mLの三つ口丸底フラスコに、所望量の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカルボキシレートを添加した。室温で攪拌しながら、5wt%セルロースをゆっくりイオン液体に添加した。セ

50

セルロースをイオン液体中に分散させた後、フラスコを減圧下(2~5 mmHg)に置き、そして接触混合物を80まで加熱した。次いで、接触溶液を約2時間攪拌した後で、0.1eq/AGUのZn(OAc)₂を添加した。接触溶液を約30分間攪拌した後で、溶液を室温まで冷やし、そして1晩(約14時間)置いた。

【0260】

接触溶液をN₂下に置いた後で、5eq/AGUの所望の無水カルボン酸を滴下添加した。添加を完了させた時点で、フラスコを、予熱した40の油浴中に置いた。接触混合物を5時間攪拌した後で、溶液を冷やしてMeOH中に注いだ。得られた固体をろ過によって単離し、広範囲にMeOHで洗浄し、そして減圧中(50、5mmHg)で乾燥させた。生成物を¹H NMRによって特性化した。結果を下記表8に纏める。

10

【0261】

【表9】

表8

異なるアルキルイミダゾリウムカルボキシレート中で製造されたセルロースエステル

エントリー	イオン液体	無水物	DS _{トータル}	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

20

【0262】

表8において、比較の目的で、個別の置換基のDSを3.0に規格化したことに留意のこと。この例が示すように、セルロースがアルキルイミダゾリウムカルボキシレート中に溶解して、イオン液体のアニオンと異なる無水カルボン酸と接触された場合、生成物はセルロース混合エステルである。すなわち、セルロース置換基は、添加された無水物およびアルキルイミダゾリウムカルボキシレートに由来する。結果として、アルキルイミダゾリウムカルボキシレートは、アシル供与体として作用している。

30

【0263】

例27 - カルボン酸の除去

in situ赤外プローブを備えた4容器Multi-mix高压反応器の各容器に、予め乾燥させた[Bmim]OAc、イオン液体基準で1モル当量の酢酸、酢酸基準で異なるモル量のMeOH、および任意に触媒(2mol 1%)を添加した。各容器内の圧力を、5barまで3分間かけて増大させた後で、接触温度を140まで25分間かけて上げた。次いで、接触混合物を140で10~15時間保持し、そして各容器内の反応を赤外スペクトル分光法によって監視した。容器を25まで30分間かけて冷やした。次いで、各容器の内容物を、減圧下で濃縮して、全ての揮発性成分を除去した後で、各試料をプロトンNMRによって分析した。図16は、赤外スペクトル分光法によって評価した場合の酢酸wt%対時間のプロットを示し；酢酸の最終濃度を¹H NMRによって確認した。図16は、全ての場合で、反応が9~10時間以内に完了したことを示す。反応の速度および範囲に影響する最も顕著な要素は、MeOHのモル当量の数であった。[Bmim]OAc中に残っている酢酸wt%は、7.4wt%~2.2wt%の範囲であった。

40

【0264】

典型的な蒸留技術で、過剰のカルボン酸濃度を、カルボキシル化イオン液体基準で1モル当量未満で得るのは極めて困難である。[Bmim]OAc中の酢酸の場合、これは酢酸約23wt%に対応する。この例は、酢酸のメチルアセテート(これは大幅により容易に除去される)への変換によって、残留酢酸の量を23wt%未満まで良好に低減できる

50

ことを示す。除去される酢酸の量は、初期に存在する酢酸の量、MeOHの濃度、接触時間および接触温度に左右される。この例において示すように、全ての残留カルボン酸を除去することは必要でなく；多くの場合、残留カルボン酸を有することが望ましい。

【0265】

例28-イオン液体中のセルロースの溶解性

異なる量の酢酸を含有する1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートの試料を、2オンス瓶中で、80±5、約3mmHgにて1晩（約14時間）乾燥させた。例28-1～28-5は、例27の方法によって製造した。例28-6～28-8は、公知量の酢酸をストレートの[BMI]OAc（表）に添加することによって製造した。セルロース（5wt%，DP 335）を各[BMI]OAc試料に添加し、各試料を簡単にホモジナイズした。各試料をマイクロ波反応容器に移し、次いでこれを気密蓋でキャップし、次いで48セルのマイクロ波ローター内に置いた。ローターを、Anton Paar Synthos 3000マイクロ波中に置いて、セルロース-[BMI]OAc混合物を100まで3分ランプを用いて加熱し、10分間保持した後で120まで3分ランプを用いて加熱し、そして5分間保持した。各容器の検査により、各例におけるセルロースが[BMI]OAc中に溶解したことが示された。

10

【0266】

【表10】

表9

20

[BMI]OAc中のセルロースの溶解性

30

例	wt%HOAc	IL (g)	可溶
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

【0267】

この例は、イオン液体中の過剰の残留カルボン酸を例27の方法により低減でき、次いで、セルロースエステルを製造するために溶液が使用できるように、再循環されたイオン液体を、セルロースを溶解させるために使用できることを示す。この例はまた、セルロースが、約15wt%以下のカルボン酸を含有するイオン液体中に溶解できることを示す。

40

【0268】

例29-イオン液体の再循環

500mLの平底ケトルに、299.7gの[BMI]OAcを添加した。四つ口の頂部をケトル上に置き、そしてケトルにN₂/減圧入口、React IR 4000ダイヤモンドチップIRプローブ、熱電対、および機械攪拌を付けた。ケトル内容物を減圧下（約4.5mmHg）に置き、そして80まで油浴を用いて加熱した。[BMI]OAcからの水の除去に赤外スペクトル分光を続けた（図17）。約16時間後、油浴を取り外してケトル内容物を室温まで冷やした。

【0269】

イオン液体に、3.77gのZn(OAc)₂を添加した。混合物を約75分間攪拌し

50

て $Zn(OAc)_2$ を溶解させた後で、ゆっくり、33.3 g (10 wt %) の予め乾燥させたセルロース (DP 約 335) を 26 分間かけて添加した。混合物を室温で約 4 時間攪拌し、この時点で何らの粒子または纖維も半透明溶液中で視認できなかった；赤外スペクトルは全てのセルロースが溶解したことを示した（図 18）。溶液を 80 まで加熱した。温度が 60 に達する時点までに、半透明溶液は完全に明澄になった。80 に達した後、溶液を室温まで冷やした。

【0270】

セルロース - [BIM]OAc 溶液に、104.9 g の Ac_2O (5 eq) を 70 分間かけて滴下添加した。 Ac_2O 添加の間、接触温度は、初期値の 21.4 から最大値の 44.7 まで上がった。赤外スペクトル分光は、 Ac_2O が、添加されたのと近い速さで消費されたことを示した（図 19）。全ての Ac_2O が添加された時点で、接触温度は直ちに下がり始め、接触混合物は流体液からフレーク状のゲルになった。攪拌を更に 3.5 時間続けたが、赤外スペクトル分光では何らの変化も観察されなかった。

10

【0271】

次いでゲルを 800 mL の MeOH に攪拌しながら添加し、白色粉末の沈殿を生じさせた。ろ過による分離後、次いで固体を 3 回約 800 mL 分量の MeOH で、次いで 1 回、11 wt % の 35 wt % H_2O_2 を含有する約 900 mL の MeOH で洗浄した。次いで固体を 40 、 3 mmHg で乾燥させ、60.4 g の白色固体を得た。プロトン NMR および GPC による分析により、固体がセルローストリニアセテート (DS = 3.0) (Mw 58, 725 を有するもの) であることが明らかになった。セルローストリニアセテート (13.6 wt %) は、90/10 CH_2Cl_2 / MeOH 中で完全に可溶であり、これから明澄なフィルムをキャストできる。このようなフィルムは、液晶ディスプレイの組立ておよび写真用フィルムベースにおいて有用である。

20

【0272】

セルローストリニアセテート単離による沈殿および洗浄液体を、減圧下 50 で、減圧が約 3 mmHg に下がるまで濃縮し、376.6 g の液体を得た。プロトン NMR は、該液体が、約 17 wt % の過剰酢酸を含有する [BIM]OAc であったことを示した。1.8 L のオートクレーブに、376.8 g の回収 [BIM]OAc および 483.8 g の MeOH を添加した。オートクレーブ内の圧力を N_2 で 100 psi に調整した後で、容器の内容物を 140 まで加熱し、そして 9 時間保持した。室温まで冷やした後、揮発性成分を減圧下で除去し、299.8 g の液体を与えた。プロトン NMR は、液体が、2.6 wt % の過剰な酢酸を含有する [BIM]OAc であることを示した。初期 [BIM]OAc の質量を水の量について補正する場合、再循環 [BIM]OAc の量は、100% 回収に対応する。

30

【0273】

この例は、セルローストリニアセテートを、イオン液体中に溶解したセルロースから迅速に製造できることを示す。この例はまた、過剰のカルボン酸をイオン液体から除去でき、そして再循環されたイオン液体を高収率で回収できることを示す。次いで、再循環されたイオン液体が、セルロースを溶解させるために使用できることによって、溶液をセルロースエステルの製造のために再度使用できる。

40

【0274】

例 30 - カルボキシル化イオン液体を形成するためのアニオン交換

小さいマグネチック攪拌棒を収容するバイアルに、4.2 g の [BIM] ホルメートを添加した。iC10 ダイヤモンドチップ IR プローブをバイアル内に挿入することにより、反応を in situ で赤外スペクトル分光法により監視できた。[BIM] ホルメートに、0.5 eq の Ac_2O を 1 分量で添加した。図 20 および 21 が示すように、[BIM] ホルメートの 50 % が直ちに [BIM]OAc に変換された。追加のスペクトルを収集して系を安定化した後で、別の 0.5 eq の Ac_2O を 1 分量で添加した。赤外スペクトル分光は、残りの [BIM] ホルメートが直ちに [BIM]OAc に変換されたことを示した。

50

【0275】

この例は、 Ac_2O の添加で $[\text{BMIm}]$ ホルメートが急速に $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ に変換されることを示す。反応速度があまりに急速であるため、ガス放出がなくなるまで $[\text{BMIm}]$ ホルメートを Ac_2O で滴定できる。

【0276】

例31 - アニオン交換の間のMeOHの効果

小さいマグネチック攪拌棒を収容するバイアルに、3.15 gの $[\text{BMIm}]$ ホルメートを添加した。iC10ダイヤモンドチップIRプローブをバイアル内に挿入することにより、反応をin situで赤外スペクトル分光法により監視できた。 $[\text{BMIm}]$ ホルメートに、2eqのMeOHを添加した。系が温度的に安定した後、1eqの Ac_2O を $[\text{BMIm}]$ ホルメートに1分量で添加した。図22および23が示すように、赤外スペクトル分光は、 $[\text{BMIm}]$ ホルメートが直ちに $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ に変換されたことを示した。

10

【0277】

この例は、 $[\text{BMIm}]$ ホルメートと Ac_2O とが $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ を形成する反応が、 Ac_2O とMeOHとが MeOAc を形成する反応よりも大幅に速いことを示す。よって、 $[\text{BMIm}]$ ホルメートを $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ に変換する前にMeOHを $[\text{BMIm}]$ ホルメートから除去する必要はない。

【0278】

例32 - 水改良およびMSAの効果

三つ口の250 mL丸底フラスコ(5つのポートを与える2つのダブルネックアダプターを取付けたもの)に、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を付けた。該フラスコに、62.37 gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートを添加した。

20

【0279】

5.06 g(7.5 wt%)のセルロース(DP 約335)に、20.68 gの水を添加した。手動混合後、セルロースを水中に65分間60°で置いた後で、10.78 gの湿潤セルロースケーキを与えるろ過を行なった。次いで、水湿潤セルロースを小分割量で $[\text{BMIm}] \text{OAc}$ に添加(5分の添加)した。5分以内に、セルロースはイオン液体中で良く分散した(数個の小さいクランプが見られた)。混合物を7分間攪拌した後で、予熱した80°の油浴をフラスコに上げた。次いで、混合物を28分間攪拌した後で(視覚的に、ほぼ全てのセルロースが溶解した)、フラスコの内容物を減圧下にブリード弁の補助にてゆっくり置いた(図24)。1.5時間後、減圧は1.9 mmHgであった。次いで、明澄な混合物を減圧下で1晩80°にて攪拌した。

30

【0280】

明澄な溶液を室温まで冷やした後で(セルロースの添加の点から15時間45分で)、12.11 g(3.8 eq)の Ac_2O と600 mgのMSAとの混合物を滴下添加(28分添加)した。 Ac_2O の添加の間に達した最大温度は46°であった。 Ac_2O 添加の完了から8分後、予熱した50°の油浴をフラスコに上げた。混合物を16分間攪拌した後で、1.46 gの水をゆっくり溶液に添加した(2分添加)。次いで、溶液を17分間攪拌した後で、追加の0.47 gの水を添加した。次いで溶液を5時間9分攪拌した後で、溶液を室温まで冷やした。6~10 gアリコートの反応混合物を取出して100 mLのMeOH中に沈殿させることによって、接触時間全体を通じて反応をサンプリングした(図25)。各アリコートからの固体を1回、100 mL分量のMeOHで洗浄し、次いで2回、8 wt%の35 wt% H_2O_2 を含有する100 mLのMeOHで洗浄した。次いで、試料を60°、5 mmHgで1晩乾燥させた。

40

【0281】

この例は、本明細書で採用する方法の多くの利点を示す。図24から分かるように、水湿潤セルロースは、顕著量の水がなおイオン液体中に残っている場合にも、カルボキシル化イオン液体中で容易に溶解できる。図25で示すように、カルボキシル化イオン液体中

50

でのこのセルロースのアシル化における反応の速度は極めて急速であり；顕著な濃度の Ac_2O が何ら観察されることは、 Ac_2O が、その添加と同じくらい速く消費されることを示す。反応の急速な速度は、他のイオン液体中で観察されるものに対して、大幅に異なるモノマー分布を招来できる。例えば、[B M I m]OAc 中に溶解した（上のスペクトル）および[B M I m]Cl 中に溶解した（下のスペクトル）セルロースから得られるセルロースアセテート（DS = 2.56）の無水グルコース環に付いているプロトンのプロトン共鳴を比較する。上のスペクトルにおける主要な共鳴の中心は、5.04、5.62、4.59、4.29、4.04、3.73、および 3.69 の近傍であり、トリ置換モノマーに対応する。下のスペクトルにおいて、存在するこれらの共鳴は、他の種類のモノマー共鳴に対して大幅により小さい。この発見は、反応の急速な速度が、異なるレベルのブロックセグメントを有する非ランダムセルロースエステルコポリマーを製造するための手段を与える点で顕著である。ブロックセグメントの範囲およびサイズは、混合、セルロースの前水処理または水処理なし、触媒の濃度および種類、接触温度等の因子に左右されることになる。図 24 に示すように、水を添加する前に 3 つの試料を採取した。これらの 3 試料の DS の範囲は 2.48 ~ 2.56 であり、アセトン中 10 wt % で、これらは可溶で若干濁った溶液を与えた（溶解性評定 2）。これに対し、水添加後に採取した 2 試料（DS 約 2.52）は、アセトン中で不溶であった（溶解性評定 6）。図 27 は、水添加の前後で [B M I m]OAc 中に溶解したセルロースから得られたセルロースアセテートについての環プロトン共鳴を比較する。上のスペクトルは水添加後のセルロースアセテート（DS = 2.53）に対応し、そして下のスペクトルは水添加前のセルロースアセテート（DS = 2.56）に対応する。これらの 2 つのスペクトルの間の差異は、コポリマー中の異なるモノマー組成と一致する。

10

20

30

40

【0282】

例 33 - セルローストリアセテートの製造

三つ口の 100 mL 丸底フラスコに、機械攪拌、および N_2 / 減圧入口を付け、34.63 g の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートを添加した。急速に攪拌しながら、6.11 g (15 wt %) の乾燥セルロース粉末（DP 約 335）を添加した。フラスコを 90° の油浴中に置き、そして混合物を 10 分間攪拌した後で、減圧 (2 mm Hg) を適用した。50 分後、油浴温度を 100° に上げた。2 時間 25 分後、油浴を止めて、溶液を減圧下で 1 晩置いておいた。

【0283】

セルロース溶液に、731 mg の MSA と 19.24 g (5 eq) の Ac_2O との混合物を滴下添加した。初期に、溶液をゆっくり攪拌することにより、溶液は、攪拌軸の周りに隆起しなかった。 Ac_2O を添加するに従い、溶液粘度が低下した；約 5 mL の添加後、溶液は容易に攪拌され、攪拌速度は増大した。添加の間、溶液粘度は増大せず、何らの局所的なゲルも、最後の数滴の Ac_2O が添加されるまで (40 分の添加) 観察されなかった。この時点で全接触混合物が突然ゲル化した。添加の終点までに、接触温度は 24.1 から 47.5 に上がった。添加の間、溶液の色の変化は殆どなかった。反応がゲル化した後、11.54 g の反応混合物をスパチュラで取出し、MeOH 中での沈殿によって固体が得られた（試料 1）。次いで、残りの反応混合物を収容するフラスコを、予熱した 50° の油浴中に置いた。50° で 20 分後、ゲル軟化の何らの兆候もなかった。よって、ゲルを室温まで冷却して 50 mL の MeOH をフラスコに添加した。次いで、フラスコの内容物を 400 mL の MeOH 中に投入し、これは白色沈殿物を与えた（試料 2）。初期スラリーを約 1 時間攪拌することによって両画分を加工した後で、固体をろ過によって単離した。固体を 300 mL の MeOH 中に取上げることによってこれらを洗浄し、そしてスラリーを約 1 時間攪拌した後で、固体をろ過によって単離した。固体を 2 回、300 mL の 12/1 MeOH / 35% H_2O_2 中に取上げ、そしてスラリーを約 1 時間攪拌した後で、固体をろ過によって単離した。次いで固体を 1 晩、50° 、約 20 mm Hg で乾燥させた。

【0284】

50

試料 1 および 2 の組合せの収量は、10.2 g の白色固体であった。¹H NMRによる分析は、試料 1 および 2 が同一であり、そしてこれらが DS 3.0 のセルローストリニアセテートであったことを示した。GPCにより、両試料は、Mw 約 54,000 を有する。

【0285】

この例は、[EMIm]OAc 中に溶解したセルロースからセルローストリニアセテートを迅速に製造できることを示す。セルローストリニアセテートは、液晶ディスプレイおよび写真用フィルムベースにおいて有用なフィルムを製造するために使用できる。

【0286】

例 34 - 非混和性共溶媒 (IL 粘度の効果)

三つ口の 50 mL 丸底フラスコに、機械攪拌、および N₂ / 減圧入口を付け、20.0 10 g の 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテートを添加した。急速に攪拌しながら、1.05 g の乾燥セルロース粉末 (DP 約 335) を添加した。フラスコを減圧下 (2 mmHg) に置き、そして 90 に予熱した油浴中に置いた。1 時間 45 分後、油浴温度を 100 に上げ、そして更に 55 分間攪拌 (2 時間 40 分の総接触時間) した後で、減圧下で溶液を雰囲気温度まで冷やした。

【0287】

セルロース溶液に 20 mL のメチルアセテートを添加して、2 相反応混合物を得た。急速に攪拌しながら、131 mg の MSA と 4.63 g の Ac₂O との混合物を滴下添加 (10 分) した。接触温度は 23.3 から 35.4 に上昇し、そして、添加の終了時に、接触混合物は単相であり、単相の粘度は、元のセルロース - [EMIm]OAc 溶液のものよりも大幅に小さかった。添加開始から 25 分後、フラスコを予熱した 50 の油浴中に置いた。接触混合物を 2 時間 50 で攪拌した後で、接触混合物を雰囲気温度まで 50 分かけて冷却した。生成物を、350 mL の MeOH 中で沈殿させ、スラリーを約 1 時間攪拌した後で、固体をろ過により単離した。固体を 300 mL の MeOH 中に取上げることによってこれらを洗浄し、そしてスラリーを約 1 時間攪拌した後で、固体をろ過によって単離した。固体を 2 回、300 mL の 12/1 MeOH / 35% H₂O₂ 中に取上げ、そしてスラリーを約 1 時間攪拌した後で、固体をろ過によって単離した。次いで固体を 1 晩、50 、約 20 mmHg で乾燥させ、1.68 g の白色固体を得た。¹H NMR による分析により、固体が DS 2.67 のセルローストリニアセテートであったことが明らかになった。GPC による分析は、セルローストリニアセテートの Mw が 51,428 あり、Mw / Mn が 4.08 であったことを示した。

【0288】

この例は、イオン液体中のセルロース溶液が、非混和性またはやや溶けにくい共溶媒と、セルロースを沈殿させることなく接触できることを示す。アシル化試薬との接触時に、セルロースはエステル化され、その時点のセルロースエステル - イオン液体溶液の、前には非混和性であった共溶媒による溶解性が変化することによって、接触混合物が単相になる。得られる単相は、初期セルロース - イオン液体溶液よりも大幅に小さい溶液粘度を有する。この発見は、高度に粘稠なセルロース溶液を用いてセルロースエステルを形成できる一方、溶液を混合および加工する能力をなお維持する点で顕著である。発見はまた、高度に粘稠なセルロース - イオン液体溶液をより低い接触温度で加工するための手段を与える。セルロースエステル生成物は、新たな単相から従来の手段で単離できる。セルロースエステル生成物は、望ましい置換度、分子量、および溶媒 (例えばアセトン) 中での溶解性を有し、そして可塑剤 (例えばフタル酸ジエチル等) で可塑化された場合には容易に溶融加工できる。

【0289】

例 35 - 非混和性共溶媒 (二相性から単相)

28.84 g の、[BmIm]Cl 中の 5 wt % セルロース溶液を収容する三つ口の 100 mL 丸底フラスコに、機械攪拌、および N₂ / 減圧入口を付けた。フラスコを予熱した 80 の油浴中に置き、フラスコ内容物を減圧下 (約 7 mmHg) に 2 時間置いた。溶液に、4 A モレキュラーシーブスで予め乾燥させた 25 mL のメチルエチルケトンを添加

10

20

30

40

50

して、2つの良好に分かれた相を得た。二相混合物に4.54 g の AC_2O を激しく攪拌しながら添加した。約75分後、接触混合物は均一と思われた。2.5時間後、接触混合物を室温まで冷やした。少量の水およびメチルエチルケトンを均一混合物に添加した場合にも相分離は生じなかつた。接触混合物を200 mL の MeOH に添加し、続いてろ過して固体を分離することにより、生成物を単離した。固体を2回、 MeOH で洗浄し、そして3回水で洗浄した後で、これらを50、約5 mmHg で乾燥させた。 $^1\text{H NMR}$ およびGPCによる分析によって、生成物は $\text{DS} 2.11$ および $\text{Mw} 50,157$ のセルロースアセテートであることが明らかになった。

【0290】

この例は、イオン液体（例えば [BIM]Cl）中のセルロース溶液が、非混和性またはやや溶けにくい共溶媒（例えばメチルエチルケトン）と、セルロースを沈殿させることなく接触できることを示す。アシル化試薬との接触時に、セルロースはエステル化され、その時点のセルロースエステル-イオン液体溶液の、前には非混和性であった共溶媒による溶解性が変化することによって、接触混合物が単相になり、これからセルロースエステルをアルコールで沈殿させることにより単離できた。

10

【0291】

例36-イオン液体中に溶解しているセルロースから製造したセルロースエステルについての色測定

イオン液体中に溶解したセルロースのエステル化中の色測定は多くの因子に左右される。これらの因子としては、セルロースを溶解させるのに用いるイオン液体の種類、イオン液体中に含有される不純物、セルロースの種類、2成分の存在または不存在（例3と比較）、セルロース溶解の接触時間および接触温度、エステル化の接触時間および接触温度、等が挙げられる。これらの因子および色形成に含まれる機構を理解することは、色形成を防止する最も良い手段である。最良の実施に従う場合でも、着色した生成物はなおしばしば得られる。よって、色を除去または最小化するための手段は極めて重要である。この点で、我々は、セルロースエステルをイオン液体中に溶解させる一方で、またはセルロースエステルをイオン液体から分離した後に、セルロースエステルを脱色剤と接触させることによって色を最低限にできることを見出した。

20

【0292】

セルロースエステルを、イオン液体中に溶解させつつ脱色するための一般的な方法の例：[BIM]Cl中に溶解したセルロースの7.5 wt%溶液に、2.9 eqの Ac_2O および0.1 eqのMSAを添加した。65分後、in situ IRは、反応が完了したことを示した。溶液に、脱色剤を添加した（この場合、0.75 wt%の、 KMnO_4 の2.25 wt%溶液（ MeOH 中に溶解））。混合物を2時間攪拌したあと、セルロースエステルを水中への沈殿により単離し、水で洗浄し、そして乾燥させた。脱色剤の濃度および脱色接触時間は特定のプロセスに左右される。

30

【0293】

イオン液体からの分離後にセルロースエステルを脱色するための一般的な方法の例：反応完了後、セルロースエステルを、非溶媒（例えば水またはアルコール）中で沈殿させることによってイオン液体から単離する。液体をセルロースエステルから分離し、そして、任意に、セルロースエステルは、固体生成物を脱色剤（例えば、35 wt%水性 H_2O_2 ）と更に接触させる前に洗浄できる。このプロセスの具体的な例は、例33および34に見出すことができる。脱色剤の濃度、脱色サイクルの数、および脱色接触時間は、特定のプロセスに左右される。

40

【0294】

脱色の前後のセルロースエステル溶液についての L^* 、 a^* 、 b^* および E^* の値を表10に示す。エントリー1～3をエントリー4～6（脱色無し）と比較し、イオン液体のアニオンがカルボキシレートである場合にはアニオンがハライドである場合と比べてセルロースエステル化中に発生する色がより顕著であることが明らかである。アニオンがハライドであった場合、脱色の不存在下では、 L^* および E^* はそれぞれ 93.6～97.7 および

50

19.1~11.5であった(エントリー1~3)。セルロースエステルをイオン液体から分離した後にH₂O₂で脱色することは、a*を増大させb*を低下させて、より低いE*値で反映される色の改善をもたらした(エントリー7および8)。セルロースエステルを、イオン液体中に溶解させつつ脱色することは、色の類似の改善をもたらした(エントリー9)。この場合、L*およびa*が増大し、一方b*は低下し、E*値4.85がもたらされた。アニオンがカルボキシレートであった場合、脱色の不存在下では、L*およびE*はそれぞれ46.6~74.5および108.6~89.9であった(エントリー4~6)。セルロースエステルをイオン液体から分離した後にH₂O₂で脱色することは、色の劇的な改善をもたらした。L*は増大し、一方a*およびb*は低下し、E*値0.9~11.2がもたらされた(エントリー10~16)。

10

【0295】

【表11】

表10. 脱色前後のセルロースエステル溶液のL*、a*、b*、およびE*の値

エントリー	L*	a*	b*	E*	IL-BC	CE	脱色
1	97.65	-2.24	11.07	11.54	[BMIm]Cl-MSA	CA	なし
2	94.28	-1.85	17.83	18.83	[BMIm]Cl-MSA	CA	なし
3	93.56	-1.74	17.84	19.06	[BMIm]Cl-MSA	CA	なし
4	46.56	41.45	77.89	103.19	[BMIm]OAc-MSA	CA	なし
5	50.35	35.44	89.8	108.59	[BMIm]OAc	CA	なし
6	74.52	12.66	85.28	89.91	[BMIm]OAc	CAP	なし
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	[BMIm]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	[BMIm]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

20

30

【0296】

この例は、セルロースエステルをイオン液体中に溶解させる一方で、またはセルロースエステルをイオン液体から分離した後に、セルロースエステルを脱色剤と接触させることができることが、色の極めて顕著な改善をもたらすことができることを示す。

40

【0297】

例37 - 混和性共溶媒を含有するイオン液体中に溶解したセルロースの溶液の粘度異なるレベルの酢酸を含有する[BMI m]Cl中に溶解したセルロースの溶液を、以下の手順に従って調製した：三つ口の50mL丸底フラスコ(機械攪拌を備え、そしてN₂/減圧入口を有する)に[BMI m]Clを添加した。フラスコ内容物を80℃に加熱し、そして減圧下に置いた(0.8mmHg)。1.7時間後、5wt%酢酸を[BMI m]Clに添加した後、溶液を室温まで冷却した。セルロース(5wt%)を溶液に添加した後、混合物を80℃に加熱した。均一な溶液が得られるまで混合物を攪拌した(約80分間)。溶液を次いで室温まで冷却した。

【0298】

図28は、酢酸を含有しない、5wt%酢酸を含有する、および10wt%酢酸を含有

50

する、セルロース溶液の粘度を、25、50、75、100で比較する。セルロース-[B M I m]C1-5wt%酢酸溶液の粘度は、セルロース-[B M I m]C1のものよりも、全ての温度で顕著に低い。例えば、25および0.2rad/secにて、セルロース-[B M I m]C1-5wt%酢酸溶液の粘度は466ポイズであるのに対し、セルロース-[B M I m]C1溶液については44,660ポイズである。セルロース-[B M I m]C1-10wt%酢酸溶液の粘度を、セルロース-[B M I m]C1-5wt%酢酸およびセルロース-[B M I m]C1溶液と25で比較し、セルロース-[B M I m]C1-10wt%酢酸溶液の粘度は、セルロース-[B M I m]C1溶液のものより低いが、セルロース-[B M I m]C1-5wt%酢酸溶液のものより高い。25および0.2rad/secにて、セルロース-[B M I m]C1-10wt%酢酸、セルロース-[B M I m]C1-5wt%酢酸、およびセルロース-[B M I m]C1溶液の粘度は、それぞれ22,470、466、および44,660ポイズである。温度の増大とともに、セルロース-[B M I m]C1-10wt%酢酸とセルロース-[B M I m]C1溶液との間の粘度の差はなくなり、そして観察された粘度は剪断速度に依存する。

10

【0299】

この例は、セルロース-イオン液体溶液の粘度を、混和性共溶媒（例えばカルボン酸）を溶液に添加することによって劇的に変えることができるることを示す。粘度は、混和性共溶媒の増大とともに低下し、最小値に到達した後、更に共溶媒を添加するに従って再び増大する。

20

【0300】

例38-非混和性共溶媒を含有するイオン液体中に溶解したセルロースの溶液の粘度
非混和性共溶媒（これは初期セルロース-イオン液体溶液とともに2つの層を形成する）の、溶液粘度に対する影響を評価するために、粘度測定を行う前にセルロースをセルロースエステルに変換することが必要である。

【0301】

三つ口の100mL丸底フラスコ（機械攪拌を備え、そしてN₂/減圧入口を有する）に、33.18gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを添加した。急速に攪拌しながら、1.75gの乾燥セルロース（5wt%）を添加した。フラスコを減圧下におき（2mmHg）、そして80に予熱したオイルバス中に入れた。30分後、オイルバス中で、全てのセルロースが溶解した。オイルバスおよび攪拌を止め、そして溶液を減圧下に1晩置いた。

30

【0302】

セルロース溶液中に30mLのメチルエチルケトンを添加して、2相の反応混合物を得た。急速に攪拌し、104mgのMSAおよび5.51gのAc₂Oの混合物を滴下添加した（3分間）。添加終了時、反応混合物は2相であった。添加開始から約70分間攪拌した後、反応混合物は1相であった：相の粘度は、元のセルロース溶液のものよりも大幅に低かった。攪拌を更に150分間継続した後、10.9gの溶液を粘度測定用に取出した。残りの溶液を次いで室温まで冷却し、そして生成物を沈殿により350mLのMeOH中で単離した。スラリーを約1時間攪拌した後、固体をろ過により単離した。固体を4回、250mLのMeOHで洗浄した。固体を次いで1晩50、5mmHgで乾燥させ、これは1.66gの白色固体を与えた。分析により、固体が予測したセルロースアセテートであったことが分かった。第2の反応を、共溶媒を省略した以外は同じ様式で行った。繰り返すが、セルロースアセテートの沈殿直前にサンプルを粘度測定用に取出した。

40

【0303】

図29は、接触混合物の溶液粘度（共溶媒有りまたは無し）を25で比較する。共溶媒を含むことは溶液の粘度を劇的に低減する。例えば、25および1rad/secで、メチルエチルケトンを含むことが粘度が24.6ポイズである溶液をもたらしたのに対し、メチルエチルケトンを有さない溶液について6392ポイズをもたらした。

【0304】

例39-混和性共溶媒の反応速度および総DSに対する影響

50

三つ口の100mL丸底フラスコは、ダブルネックアダプタ（4つのポートを与える）、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ（機械攪拌用）、およびN₂/減圧入口を備えていた。フラスコに、50.15gの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムプロピオネート（[BIM]OPr）を添加した。急速に攪拌しながら、セルロース（4.07g, 7.5wt%）を[BIM]OPrに室温で添加した。減圧をブリード弁の補助とともに適用した。0.6mmHgに到達した後、予熱した80のオイルバスをフラスコへ上げた。オイルバスを上げてから8分後に明澄な溶液が得られた。攪拌を更に2.8時間継続した後、溶液を室温まで冷却してN₂下で12時間置いた。

【0305】

セルロース溶液に、室温で、無水プロピオン酸（12.09g, 3.7eq）とMSA（482mg, 0.2eq）との混合物を滴下添加した（20分間）。反応の過程中、アリコートを取り出し、そして生成物を200mLのMeOH中での沈殿およびろ過により単離した。反応は添加終了から20分後に完了した。実験を終わらせ、そして残りの反応混合物をアリコートとして加工した。各サンプルからの固形分を200mL分量のMeOHで3回洗浄し、次いで8wt%の35wt%H₂O₂を含有する250mLのMeOHで1回洗浄した。白色固体を次いで60、5mmHgで乾燥させた。

【0306】

第2の実験と同じ手順に従って実施した。唯一の相違点は[BIM]OPrが11.9wt%のプロピオン酸を混和性共溶媒として含有していたことである。

【0307】

図30は、1212cm⁻¹（プロピオネートエステルおよびプロピオン酸）でのバンドについての吸収 対 接触時間、のプロットを示す。図30に示すDSは、各実験において得られるサンプルのDS値に対応する。[BIM]OPr（プロピオン酸なし）中に溶解したセルロースの反応に対し、[BIM]OPr + 11.9wt%プロピオン酸中に溶解したセルロースの反応速度はより遅く、そして各サンプルのDSは、他の実験における対応するサンプルよりも高い。よって、この例は、溶液粘度に影響することに加え、共溶媒が反応速度および得られる総DSに対しても劇的な影響を有することを示す。

【0308】

例40 - 無水物の制御された添加による、イオン液体中に溶解したセルロースの位置選択性的なエステル化

シリーズ1：三つ口100mL丸底フラスコ（[BIM]Cl中に溶解したセルロースの溶液4.9g（7.5wt%）を含んでいた）は、機械攪拌、iC10ダイヤモンドチップIRプローブ、およびN₂/減圧入口を備えていた。フラスコ内容物を80に加熱した後、5.9gのPr₂O（1.5eq）および0.29gのMSA（0.1eq）の混合物をセルロース溶液に添加した（4分間添加）。無水物の消費ならびにセルロースエステルおよびカルボン酸の生成は、in situで赤外スペクトルを用いて追跡した。Pr₂O添加の開始から40分後、4.66gのAc₂O（1.5eq）を接触混合物に添加した（2分間添加）。接触混合物は、更に2時間80で攪拌した後、1gのn-ブロパノールを添加して残りの無水物をクエンチした。接触時間の過程の間に終了時に、6~10gアリコートの接触混合物を取出すことによって接触混合物をサンプリングし、そして水性メタノール中で沈殿させることによってセルロースエステルを得た。各アリコートからの固形分を4Xで水性メタノールで洗浄し、次いで60、5mmHgで乾燥させた。

【0309】

図31は、シリーズ1についての吸収 対 時間のプロットであり、そして実験中のセルロースのエステル化（1756, 1233, 1212cm⁻¹）、無水物の消費（1815cm⁻¹）、およびカルボン酸の共生成（1706cm⁻¹）を示す。図31に示すDS値は、プロトンNMRスペクトル分析によって評価し、そして接触時間の過程の間に取出したサンプルに対応する。アセチルメチル（1.9ppm近傍に集中）およびプロピオニルメチル（1.0ppm近傍に集中）共鳴における変化（図32）は、アシル置換基の非ラ

10

20

30

40

50

ンダム分布を明白に示した。この知見は、従来のプロセスによって調製したセルロースエステルが典型的にはアシル置換基のランダム分布を有することから、驚くべきものである。すなわち、無水グルコースモノマーの C_6 、 C_3 および C_2 における相対置換度はほぼ 1 : 1 : 1 比である。

【0310】

シリーズ2：シリーズ1の一般的な手順に従い、[B M I m] C1中に溶解したセルロースを、まず、1.5 eqの Ac_2O と 0.1 eqの MSA との混合物を添加することによってエステル化した。 Ac_2O の添加から 20 分後、1.5 eqの Pr_2O を接触混合物に添加した。接触混合物を更に 7 時間 80 で攪拌した。シリーズ1のように、接触時間の過程の間および終了時に、6~10 g アリコートの接触混合物を取出すことによって接触混合物をサンプリングし、そしてセルロースエステルは水性メタノール中の沈殿によって得た。プロトン NMR は、繰り返すが、シリーズ1で得られるものとは異なる、アシル置換基の非ランダム分布を示した。

10

【0311】

シリーズ3：シリーズ1の一般的な手順に従い、[B M I m] C1中に溶解したセルロースを、1.5 eqの Ac_2O 、1.5 eqの Pr_2O 、および 0.1 eqの MSA の混合物を添加することによってエステル化した。接触時間は 2 時間 5 分であった。シリーズ1 および 2 のように、接触時間の過程の間および終了時に、6~10 g アリコートの接触混合物を取出すことによって接触混合物をサンプリングし、そして水性メタノール中で沈殿させることによってセルロースエステルを得た。プロトン NMR は、繰り返すが、シリーズ1 および 2 で得られるものとは異なる、アシル置換基の非ランダム分布を示した。

20

【0312】

異なる順序の無水物添加によって得られる RDS における相違を測定するために、各サンプルシリーズからの選択されるアリコート（各 400 mg）をピリジン中に溶解させ、そして p -ニトロベンゾイルクロリド（1 g）と 70 で約 23 時間接触させた後、沈殿させ、そして EtOH で洗浄した。このプロセスは、セルロースアセテートプロピオネートエステルを完全に置換されたセルロースアセテートプロピオネート p -ニトロベンゾエートエステルに変換した。これらのサンプルを、次いでカーボン 13 NMR によって分析し、そして RDS は、カルボニル共鳴の積分により評価できた。 p -ニトロベンゾエートエステルの位置は、セルロースアセテートプロピオネートにおけるヒドロキシルの位置を示す。図 33 は、同様の DS を有する各シリーズによるサンプルの ^{13}C NMR スペクトルにおけるカルボニル領域を比較し；各サンプルについての RDS を図に示す。

30

【0313】

各シリーズについての RDS の試験は、各々の場合において、反応性の順序は $C_6 > C_3 > C_2$ であることを示す。例えば、シリーズ1（プロピオネートをまず添加したもの）について、RDS $C_6 = 1.00$ 、RDS $C_3 = 0.89$ 、および RDS $C_2 = 0.73$ であった。アセテート 対 プロピオネートの選択性の点で、RDS_{Pr} は C_6 にて 0.78 であり、そして RDS_{Ac} は C_6 にて 0.26 であった。RDS をアセテート 対 プロピオネートにて C_3 および C_2 について比較し、アセテートがプロピオネートよりも多く C_3 (0.50 対 0.39) および C_2 (0.47 対 0.26) にて存在することが明白である。すなわち、アシル置換基の配置は、位置選択性的に、6-プロピオニル-2,3-ジアセチルセルロースに富むセルロースアセテートプロピオネートをもたらす。シリーズ1において、プロピオネートカルボニル C_6 / C_2 および C_6 / C_3 比は大きかった（それぞれ、2.0 および 3.0）（プロピオネートカルボニル C_6 / C_3 * D S (2.8) および C_6 / C_2 * D S (4.2) の値と同様）。シリーズ2（ Ac_2O をまず添加したもの）の場合、RDS $C_6 = 1.00$ 、RDS $C_3 = 0.93$ 、RDS $C_2 = 0.86$ である。アセテート 対 プロピオネートの選択性の点で、RDS_{Pr} は C_6 にて 0.25 であり、そして RDS_{Ac} は C_6 にて 0.75 であり、シリーズ2で観測されたものとは逆であった。シリーズ2において、アセテートカルボニル C_6 / C_2 および C_6 / C_3 の比は大きかった（それぞれ 1.5 および 2.0）（アセテートカルボニル C_6 / C_3 * D S (2.3) および

40

50

$C_6 / C_2^* DS$ (3.1) の値と同様)。シリーズ3の場合、 Ac_2O および Pr_2O を混合物として添加した。位置選択性はなお観測された: $RDS_{C_6} = 1.00$, $RDS_{C_3} = 0.68$, $RDS_{C_2} = 0.50$ 。アセテート対プロピオネートの選択性の点で、 RDS_{Pr} は C_6 にて0.56であり、そして RDS_{Ac} は C_6 にて0.44であった。 C_3 にて、プロピオネートおよびアセテートについての RDS はおおよそ等量であった。 C_2 にて、 RDS_{Pr} は0.20であり、そして RDS_{Ac} は0.30であった。シリーズ3において、プロピオネートカルボニル C_6 / C_2 および $C_6 / C_2^* DS$ (1.7) および $C_6 / C_2^* DS$ (3.1) の値と同様)。

【0314】

10

セルロースエステルにおける置換基の位置選択性の配置は、古典的なランダムコポリマー(ブロックコポリマーに対して)に類似する様式で異なる物理特性を有するポリマーをもたらす。例として、図34は、シリーズ1~3において調製したポリマーについてのDS対ガラス転移温度(T_g)のプロットを示す。与えられたDSにて、シリーズ1の T_g は、シリーズ2に対して5 低温側にシフトする。同様に、シリーズ2についての T_g は、シリーズ3に対して5 低温側にシフトする。すなわち、 T_g は、10 という大きさで一定DSにて、アシル置換基の位置を制御することによってシフトできる。図35は、同じシリーズ1~3についての DS_{Pr} 対 T_g プロットを示す。シリーズ2および3についてのラインの勾配は同様であり、そしてシリーズ1の約2倍である。これは、プロピオネート置換基が主に C_6 に位置する場合、 DS_{Pr} の小さい変化が T_g の大きい変化をもたらすことを意味する。これは、これらの新しいセルロースエステル組成物が、驚くべきことに、多くの用途におけるその使用に影響する、従来のセルロースエステルとは異なりそして新規な物理特性を有するポリマーをもたらすことを示す。

20

【0315】

例41- 少量(DS 0.2)の第2のアシル基を含有するセルロースエステルを用いた、フィルムのキャストおよびフィルム光学測定

本質的に6,3-および6,2-で位置選択性に置換されたセルロースエステル(高 $C_6 RDS$ 、例41.1~41.3)を、例1~3における本発明の方法に従って調製した。市販(比較例41.6および41.7)のセルロースエステル(Eastman Chemical Companyから入手可能)を、第US2009/0096962号および第US2009/0050842号に記載される一般的な手順によって製造した。比較例41.4および41.5は、第US2005/0192434号に記載されるように調製した。例41.4および41.5におけるセルロースエステルは、本質的には、2,3-で位置選択性に置換されており、そして本発明の例とは、これらが低いRDSを C_6 にて有する一方、本発明のセルロースエステルが高いRDSを C_6 にて有する点で異なる。環RDSを各サンプルについて評価した後、フィルムをキャストし、そしてフィルム光学特性を評価した。結果を表11に纏める。

30

【0316】

【表12】

表11. 本発明の方法によって調製した少量 (DS≤0.2) の第2のアシル基を含有するセルロースエステル 対 比較 (C) のセルロースエステル、の補償フィルムについての置換度、相対置換度、および面外レタデーション (nm)

例	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	[EMIm]OPr	2.81	2.77	0.04	1.00	0.86	0.95	36.1
41.3	[EMIm]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

【0317】

例41.1および41.2は、例41.1がセルロースアセテートで例41.2がセルロースプロピオネートであったことを除いて、本質的に同一である。表11に示すように、セルロースプロピオネートは、セルロースアセテートのR_{th} (-56 nm)よりも高いR_{th} (+36 nm)を有していた。低DSの6,3-、6,2-セルロースプロピオネート(例41.3、DS=1.68、C₆/C₃=2.0、C₆/C₂=2.1、DS*C₆/C₃=3.4、DS*C₆/C₂=3.5)についての種々のR_{th}の値を、2つの2,3-セルロースプロピオネート(例41.4、DS=1.99、C₆/C₃=0.45、C₆/C₂=0.43、DS*C₆/C₃=0.9、DS*C₆/C₂=0.9、および例41.5、DS=1.53、C₆/C₃=0.38、C₆/C₂=0.36、DS*C₆/C₃=0.6、DS*C₆/C₂=0.6)と比較し、6,3-、6,2-セルロースプロピオネートが大幅により負のR_{th}値 (-343 nm 対 -80 および -119 nm)を与えた(セルロースエステルは同様のDS値を有するが)ことが明白であった。同様に、例41.3についてのR_{th}値の、例41.7(DS=1.93、C₆/C₃=0.79、C₆/C₂=0.85、DS*C₆/C₃=1.5、DS*C₆/C₂=1.6)についてのR_{th}に対する比較から、位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートが大幅により低いR_{th}値 (-343 nm 対 -210 nm)を有していたことが明らかであった。高DSの位置選択的に置換されたセルロースプロピオネート(例41.2、DS=2.81、C₆/C₃=1.16、C₆/C₂=1.05、DS*C₆/C₃=3.3、DS*C₆/C₂=3.0)についてのR_{th}値の、高DSの従来のセルロースプロピオネート(例41.6、DS=2.73、C₆/C₃=0.85、C₆/C₂=0.92、DS*C₆/C₃=2.3、DS*C₆/C₂=2.3)についてのR_{th}値に対する比較により、位置選択的に置換されたセルロースプロピオネートが、従来のセルロースプロピオネートのR_{th} (-29 nm)よりも大幅に高いR_{th} (+36 nm)を有することが明らかであった。

【0318】

この例は、本発明の幾つかの重要な側面を示した。実施した例41.1および41.2の比較として、プロピオネート置換基は、等価のDSおよび置換パターンにて、アセテート置換基よりも、R_{th}を増大させた。予測したように、総ヒドロキシルDSは、R_{th}値に対して、置換パターンに関わらず顕著な影響を有していた。しかし、本発明の位置選択的に置換されたセルロースエステルは、他の置換パターンと比べて大幅に広範囲のR_{th}を与えた。より低いDS範囲にて、R_{th}は、位置選択的に置換されたセルロースエステルについて、従来のセルロースエステルよりも大幅により大きく負であった。より高いDS範囲にて、R_{th}は、より小さく負であり、そして位置選択的に置換されたセルロースエステル

について、他のセルロースエステルと比べて更に正であった。

【0319】

例42-第2のアシル基(DS 0.2)を含有するセルロースエステルのフィルムのキャストおよびフィルム光学測定

位置選択的に置換されたセルロースアセテートプロピオネート(例42.1~42.6)は、例1~6における本発明の方法に従って調製した(高C₆RDS)。比較例42.7のセルロースエステルは、第U.S.2009/0096962号および第U.S.2009/0050842号に記載される一般的な手順によって調製したセルロースアセテートプロピオネートであり、そしてEastman Chemical Companyより入手可能である。環およびカルボニルのRDSは、各サンプルについて、フィルムをキャストする前に評価し、そしてフィルム光学特性を評価した。表12は、環RDS対R_{th}を与え、表13は、カルボニルRDS対R_{th}を与え、そして表14は、C₆/C₃およびC₆/C₂のプロピオネートおよびアセテートの比、更にC₆/C₃*DSおよびC₆/C₂*DSを与える。

10

【0320】

【表13】

表12. [BMIm]Cl中に溶解したセルロースから本発明の方法によって調製した第2のアシル基(DS≥0.2)を含有するセルロースエステル 対 比較(C)のセルロースエステル、の補償フィルムについての置換度、相対置換度、および面外レタデーション(nm)

20

例	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

30

【0321】

【表14】

表13. 本発明の方法によって[BMI]Cl中に溶解したセルロースから調製したセルロースプロピオネート 対 比較(C)のセルロースエステル、の補償フィルムについての置換度、カルボニル炭素相対置換度、および面外レタデーション(nm)

例	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

10

【0322】

【表15】

20

表14. プロピオネートおよびアセテートについての C₆/C₃ および C₆/C₂ の比、更に C₆/C₃*DS および C₆/C₂*DS の結果、ならびに、本発明の方法によって[BMI]Cl中に溶解したセルロースから調製したセルロースアセテートプロピオネート 対 比較(C)のセルロースエステル、の補償フィルムについての対応する R_{th} 値(nm)

例	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

30

【0323】

40

例 42.1 ~ 42.6 と例 42.7 との比較(表12)で、位置選択的に置換されたセルロースアセテートプロピオネートが、DS_{OH}に関わらず、従来のセルロースアセテートプロピオネートで与えられるよりも小さく負の R_{th} 値を与えたことが明白である。例として、例 42.3 は、例 42.7 と比べて若干低い DS を有していたが、例 42.3 の R_{th} 値 (R_{th} = -137 nm) は、例 42.7 (R_{th} = -162 nm) よりもなにより小さく負であった。総 DS の更なる低減(増大する DS_{OH}、例 42.1、42.2 および 42.6)に際しても、位置選択的に置換されたセルロースアセテートプロピオネートの R_{th} 値はなにより小さく負であった。

【0324】

50

表12 が示すように、例 42.1 ~ 42.6 は、高い環 RDS C₆/C₃ および C₆/

C_2 の比を有していたが、同様の総DS値にて R_{th} のばらつきが存在していた。例として、例42.6および42.2は、同様のDS値を有していたが、顕著に異なる R_{th} 値を有していた(-157nm対-54nm)。これらの2種の例についてのカルボニルRDS C_6/C_3 および C_6/C_2 の比の試験時に、例42.2($R_{th} = -54\text{ nm}$)は例42.6よりも大幅に高い C_6/C_3 および C_6/C_2 のPr RDSを有していたことが明白であった。同様に、例42.4は、例42.5(2.77)よりも低いDS(2.61)を有していたが、更に、例42.4についての R_{th} 値(-17nm)は、例42.5(-34nm)よりも低く負であった。繰り返すが、これらの2種の例についてのカルボニルRDS C_6/C_3 および C_6/C_2 の比の試験は、例42.4が例42.5よりも大幅に高い C_6/C_3 および C_6/C_2 のPr RDSを有していたことを明らかにした。すなわち、 C_6 にて高い C_6/C_3 および C_6/C_2 のPr RDS比を有するプロピオネートを有することは、 R_{th} に対して顕著な影響を有していた。

【0325】

例41(単一のアシル置換)において、プロピオネート置換基が、等価のDSおよび置換パターンにて R_{th} をアセテート置換基よりも増大させ、そして総ヒドロキシルDSが R_{th} 値に対して顕著な影響を有していたことを示した。位置選択的に置換されたセルロースエステルは、他の置換パターンよりも大幅に広範囲の R_{th} を与えた。本例は、第2のアシル基が R_{th} 値を有することができるという影響を示した。すなわち、本発明の位置選択的に置換されたセルロースエステルについて、アセチル置換基およびプロピオニル置換基の組合せは、従来のセルロースエステルよりも狭くそしてより小さく負の R_{th} 値をもたらした。より高いプロピオネートDSおよび高い C_6/C_3 および C_6/C_2 のPr RDS比(等価の総DSにて)は、更なる R_{th} の変化を与えた。

10

20

【図1】

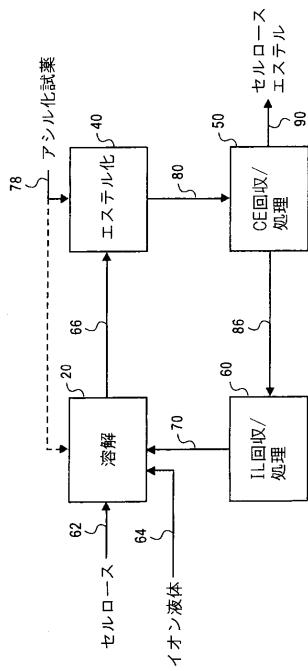


FIG. 1

【図2】

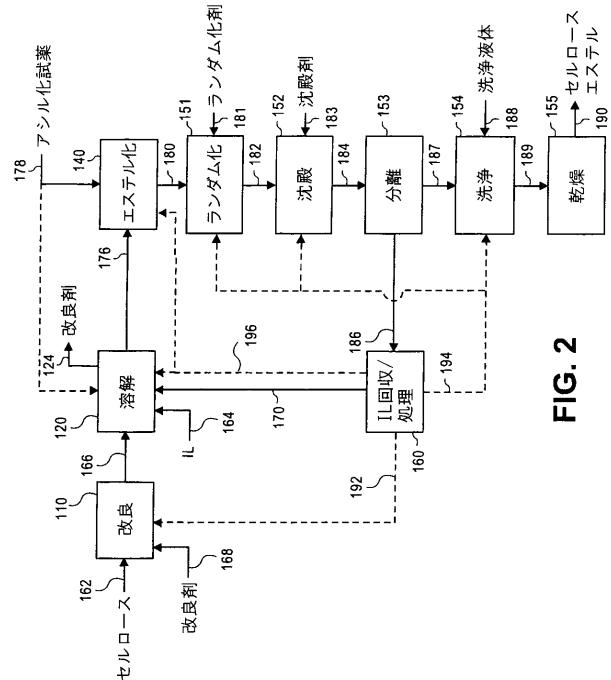


FIG. 2

【図3】

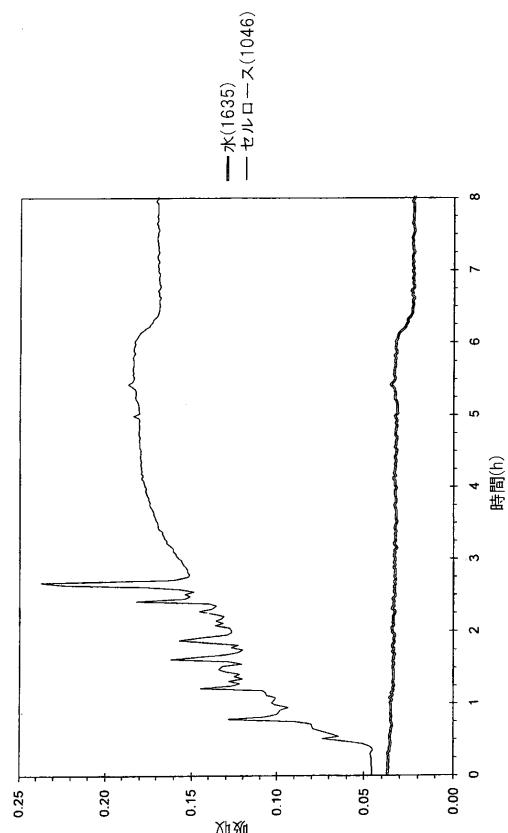


FIG. 3

【図4】

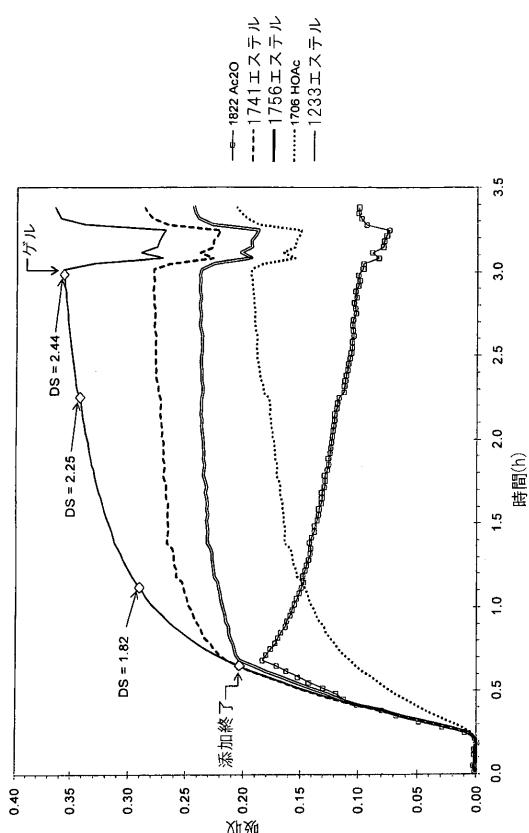


FIG. 4

【図5】

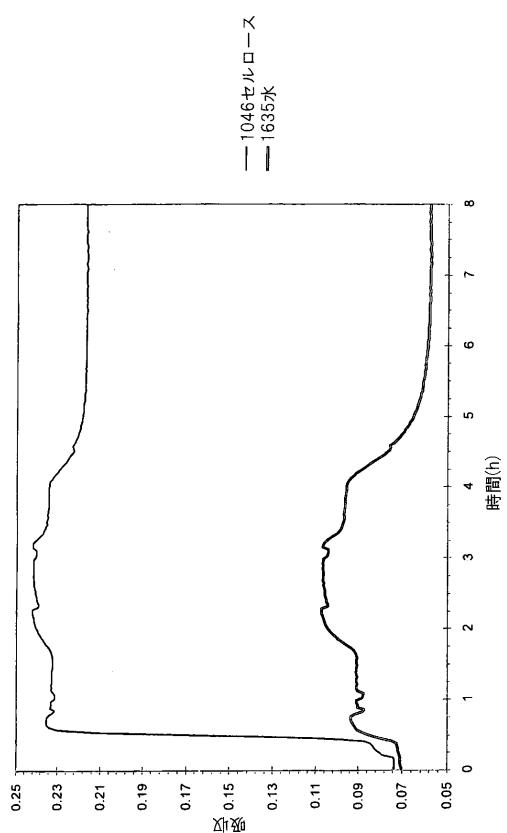


FIG. 5

【図6】

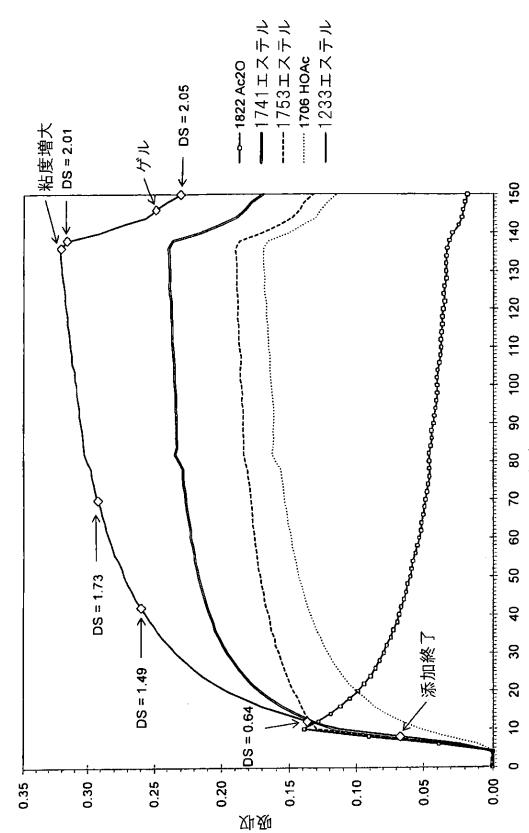
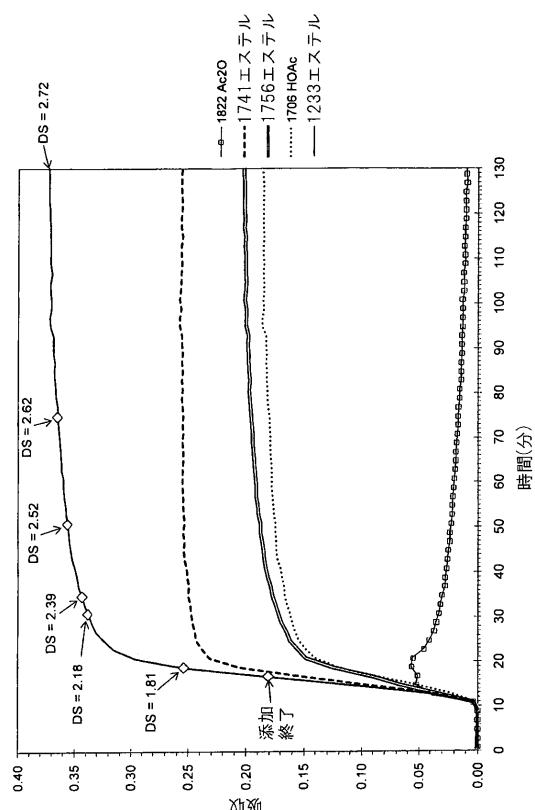


FIG. 6

【図7】



【図8】

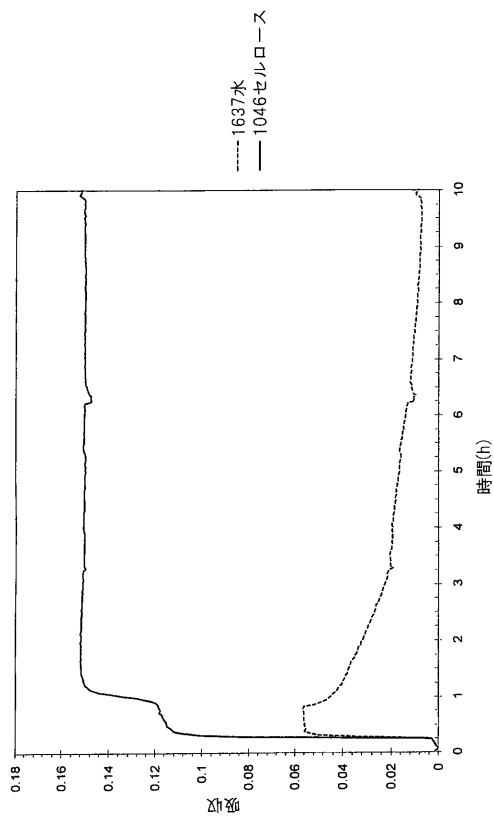


FIG. 8

【図9】

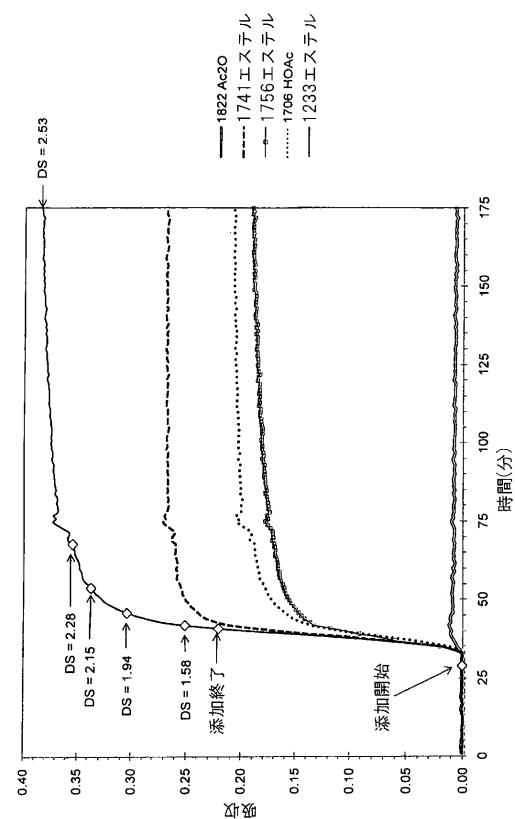


FIG. 9

【図10】

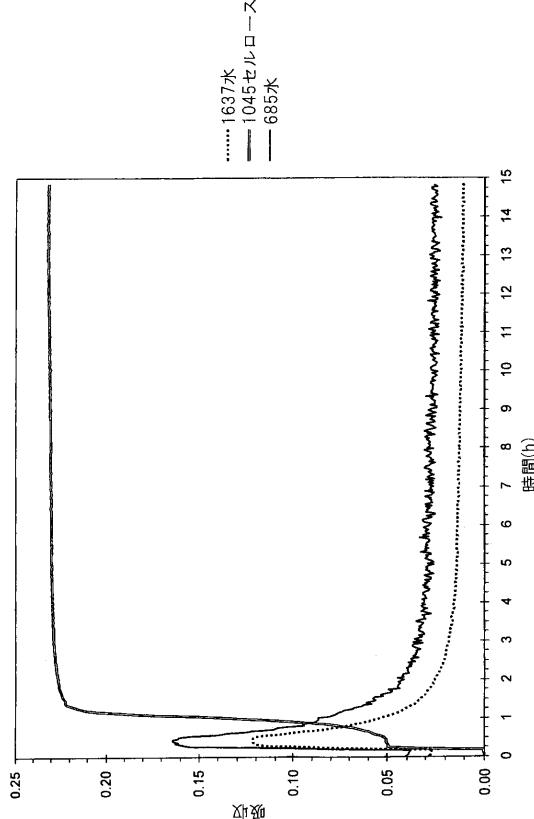


FIG. 10

【図 1 1】

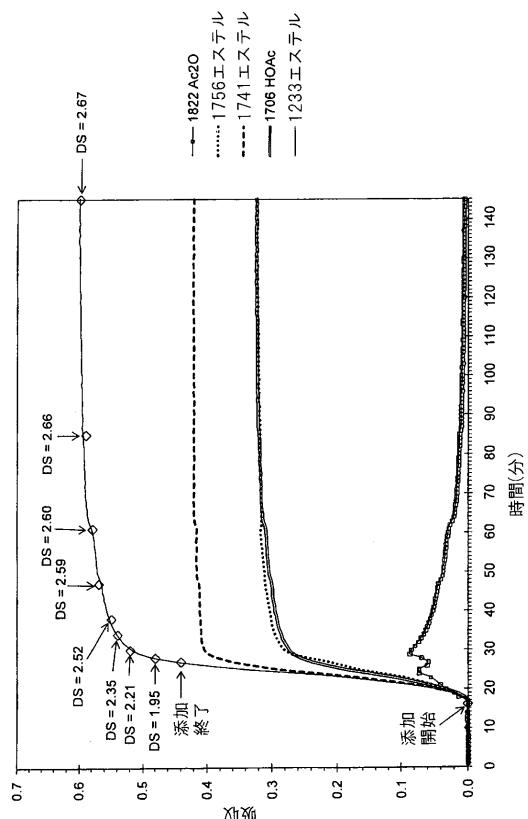


FIG. 11

【図 1 2】

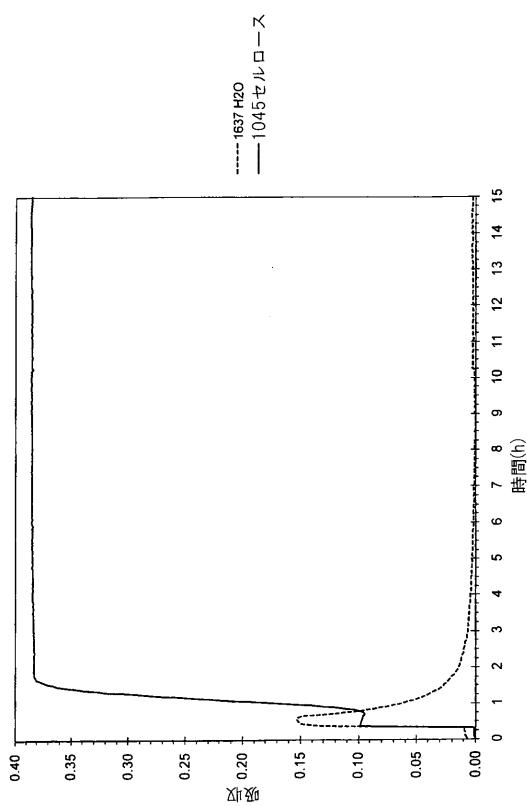


FIG. 12

【図 1 3】

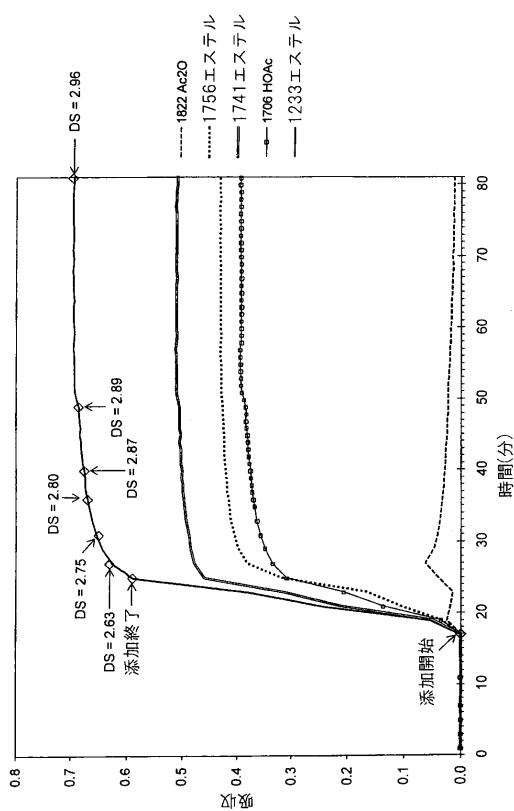


FIG. 13

【図 1 4】

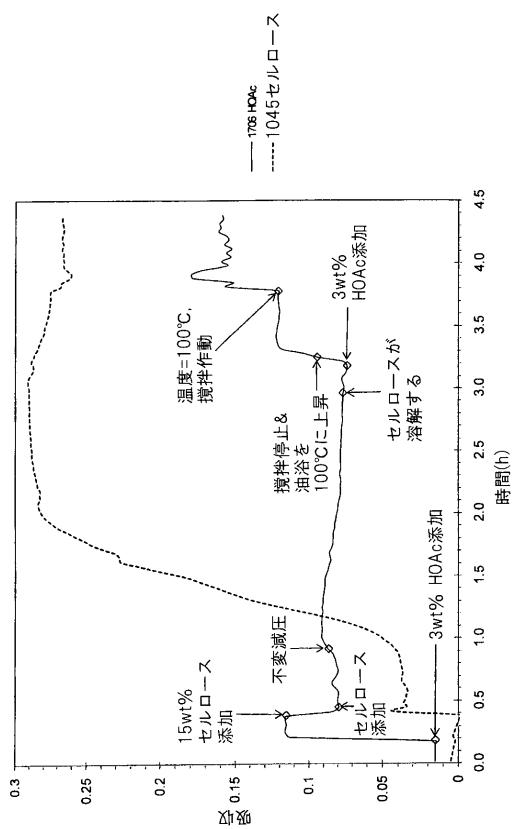


FIG. 14

【図 15】

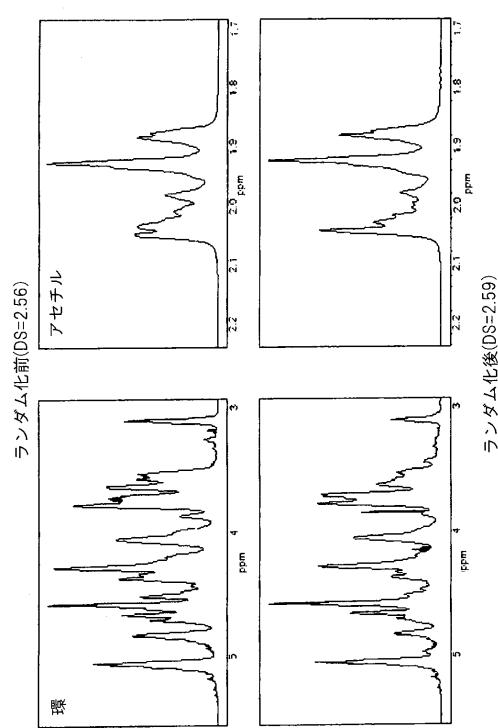


FIG. 15

【図 16】

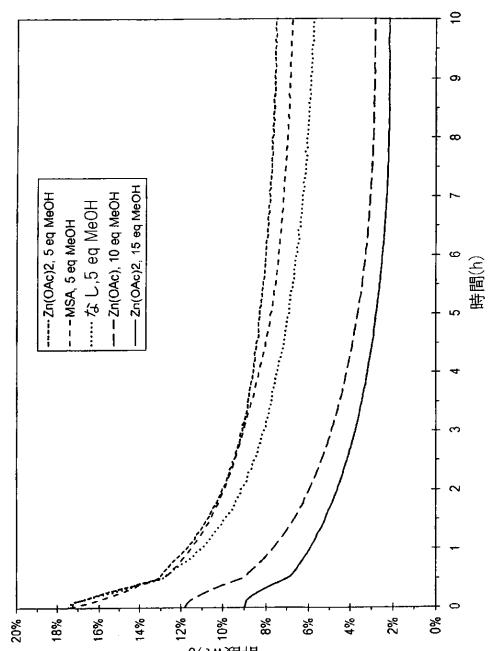


FIG. 16

【図 17】

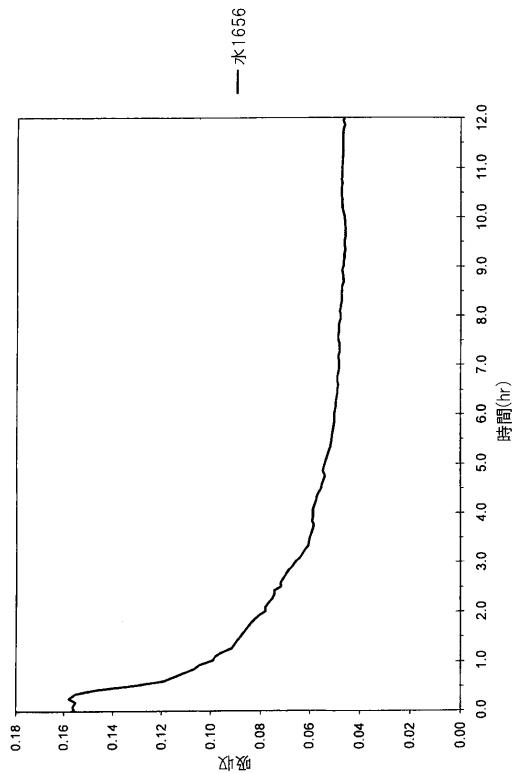


FIG. 17

【図 18】

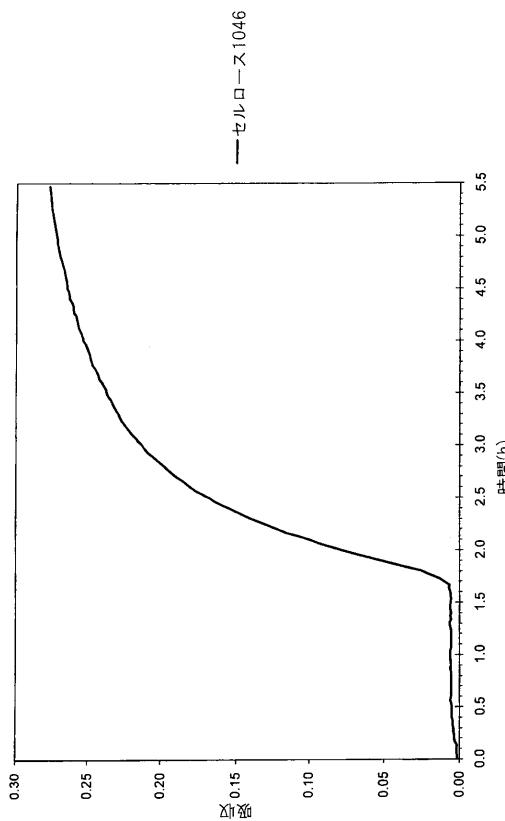


FIG. 18

【図 19】

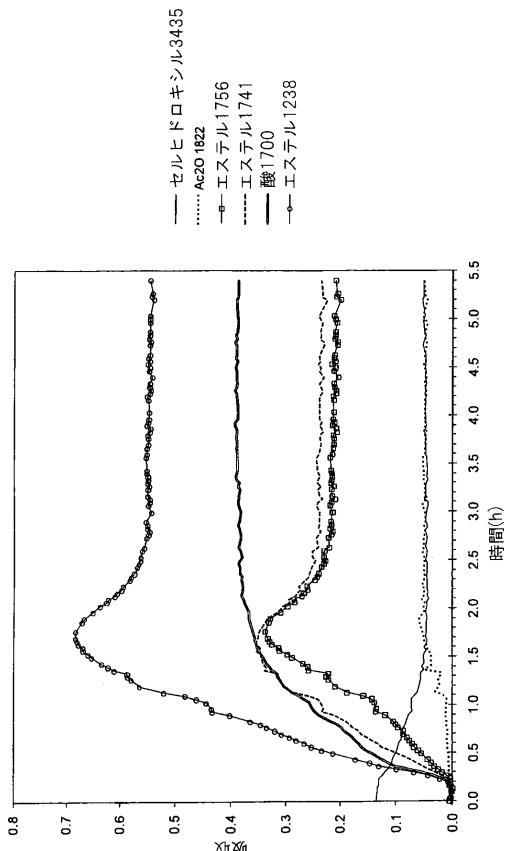


FIG. 19

【図 20】

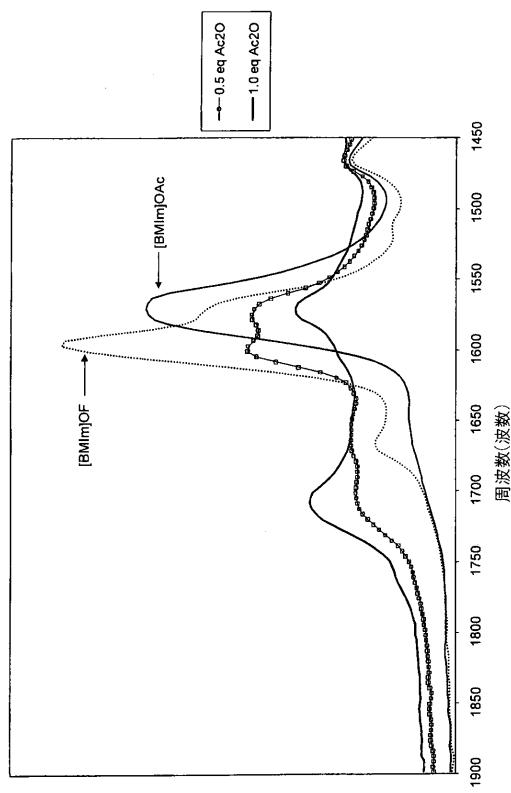


FIG. 20

【図 21】

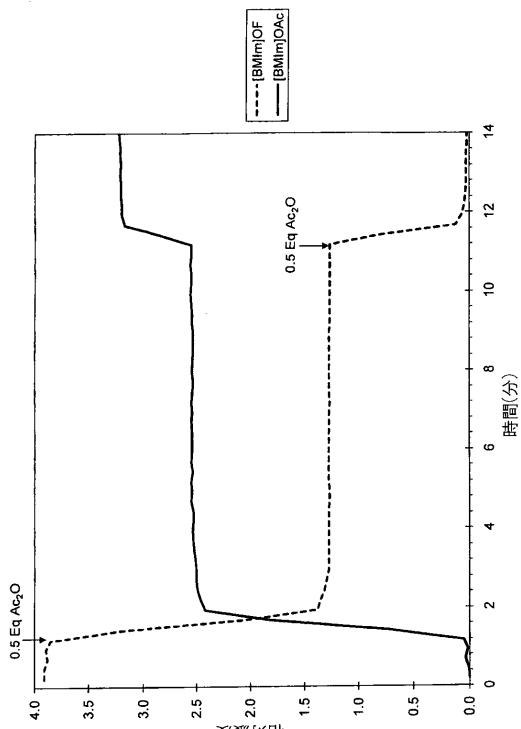


FIG. 21

【図 22】

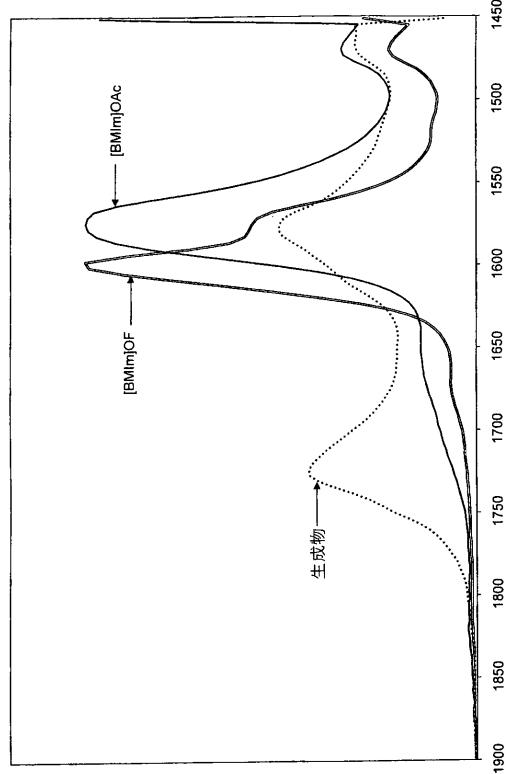


FIG. 22

【図 2 3】

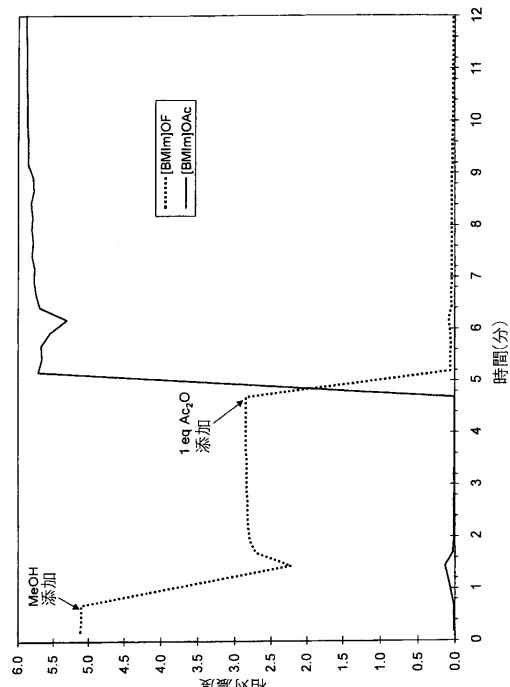


FIG. 23

【図 2 4】

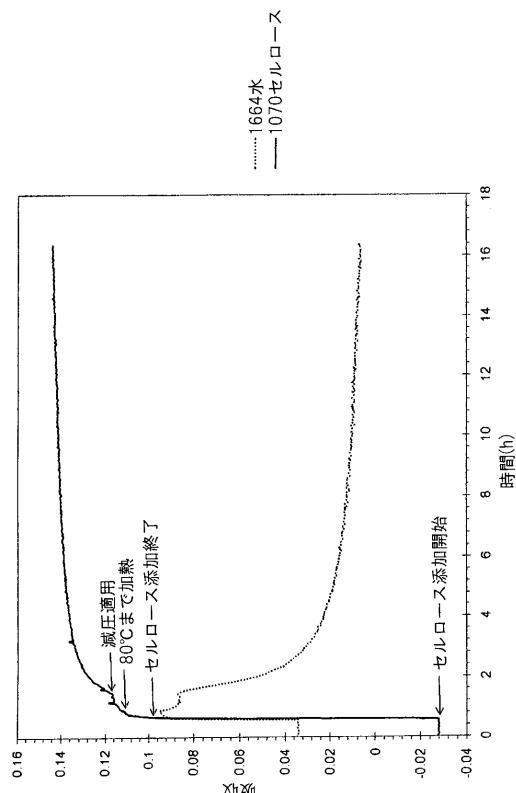


FIG. 24

【図 2 5】

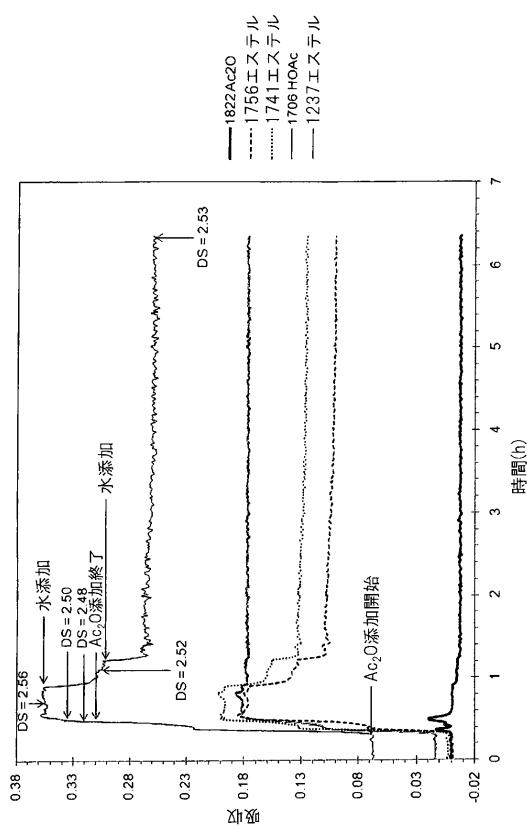


FIG. 25

【図 2 6】

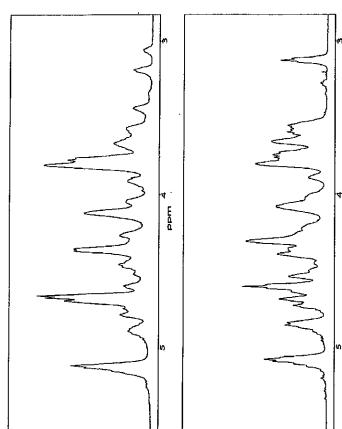


FIG. 26

【図 27】

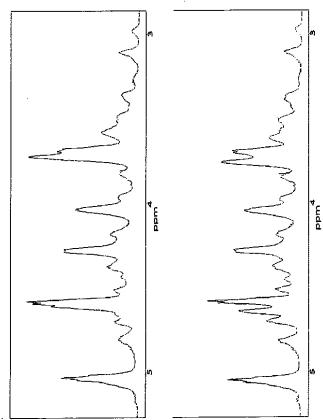


FIG. 27

【図 28】

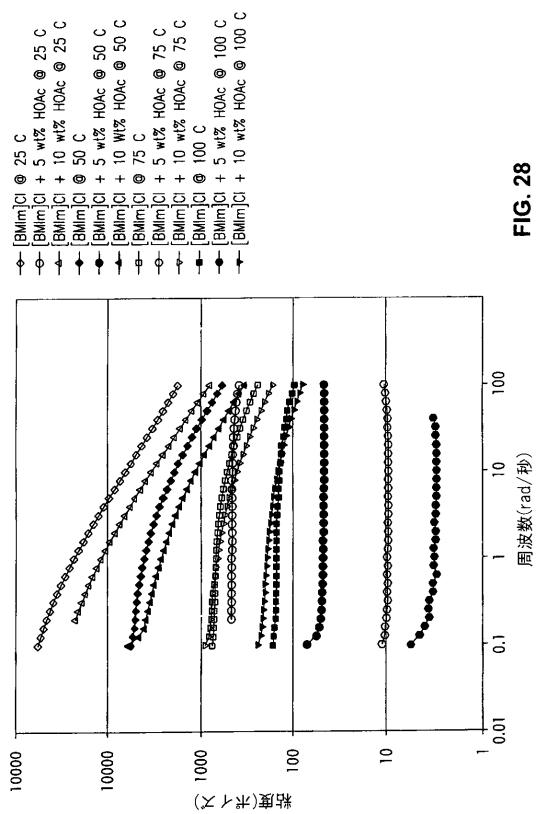


FIG. 28

【図 29】

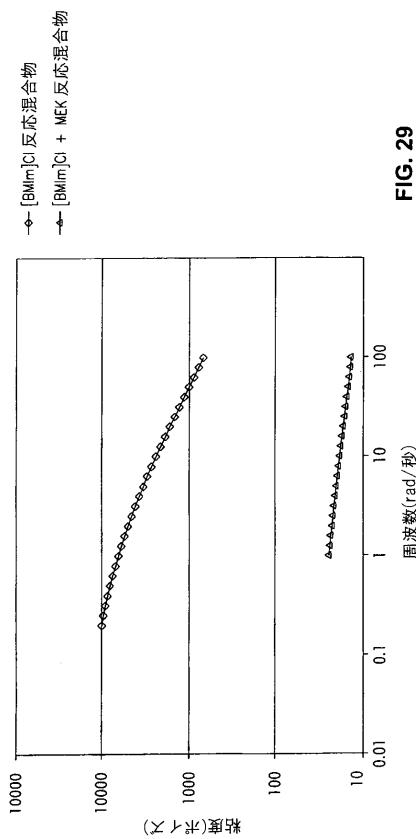


FIG. 29

【図 30】

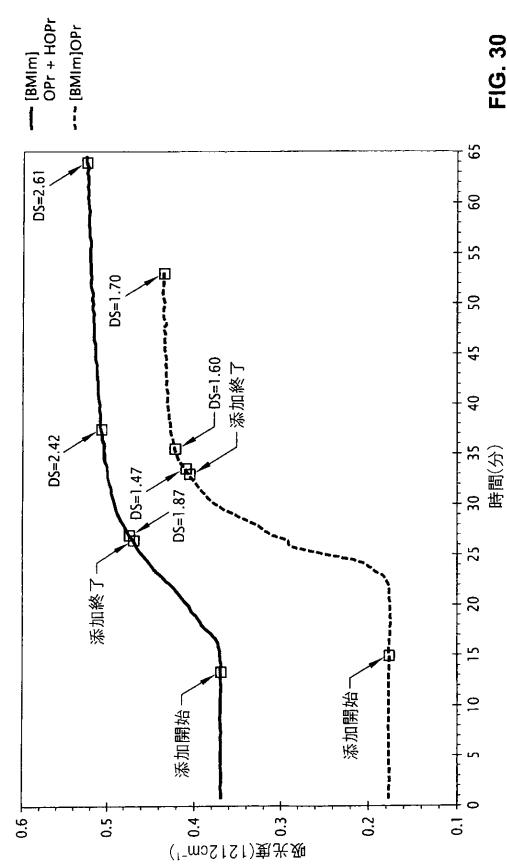


FIG. 30

【図 3 1】

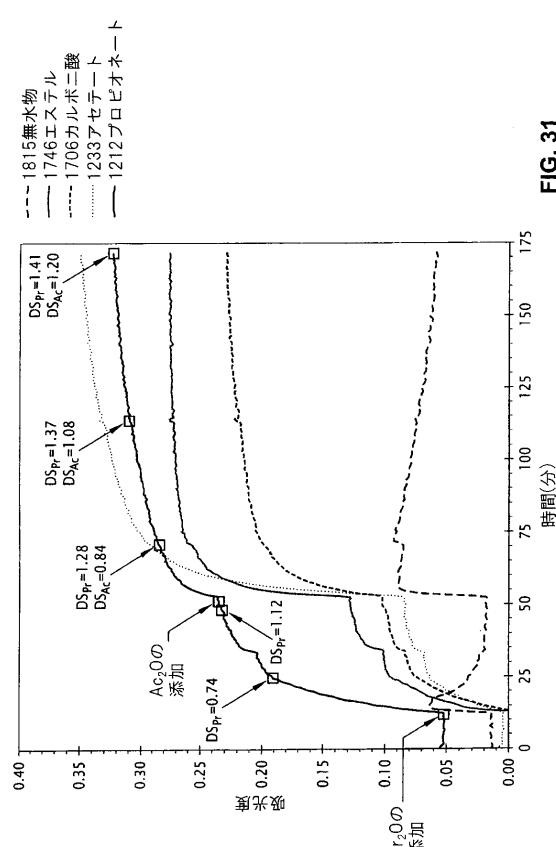


FIG. 31

【図 3 2 a】

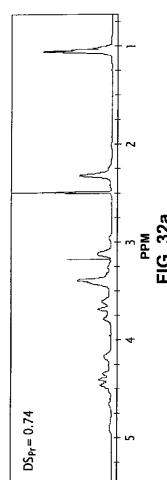


FIG. 32a

【図 3 2 b】

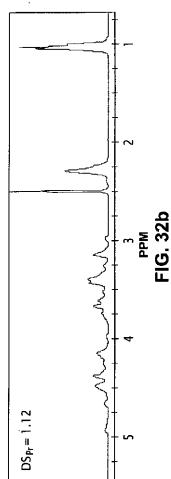


FIG. 32b

【図 3 2 c】

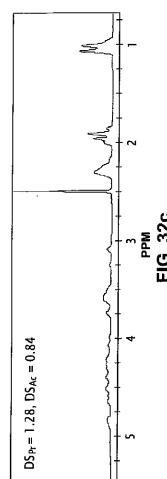
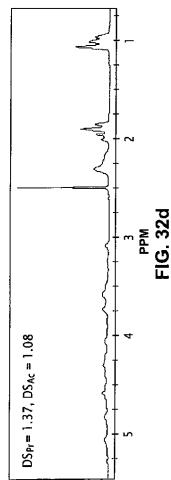
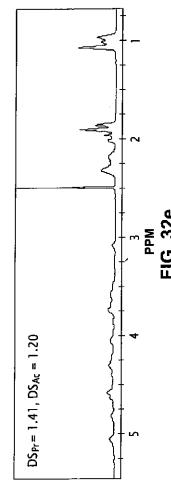


FIG. 32c

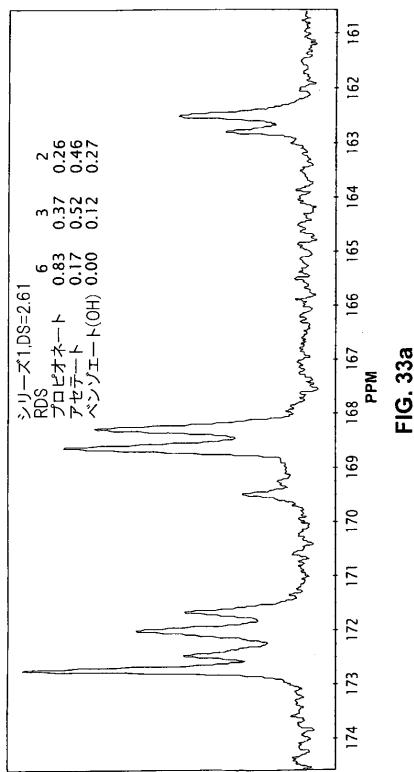
【図 3 2 d】



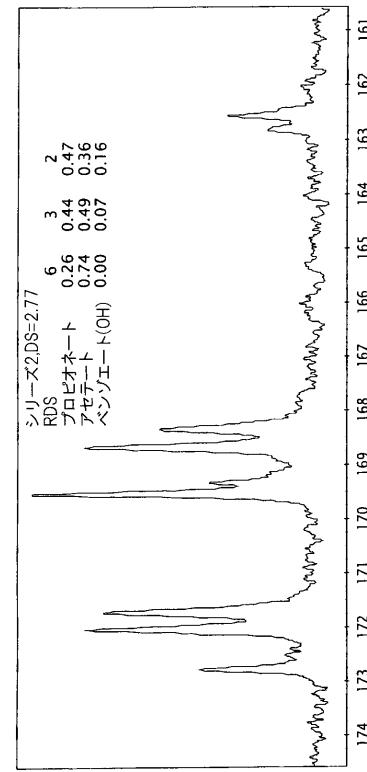
【図 3 2 e】



【図 3 3 a】



【図 3 3 b】



【図 3 3 c】

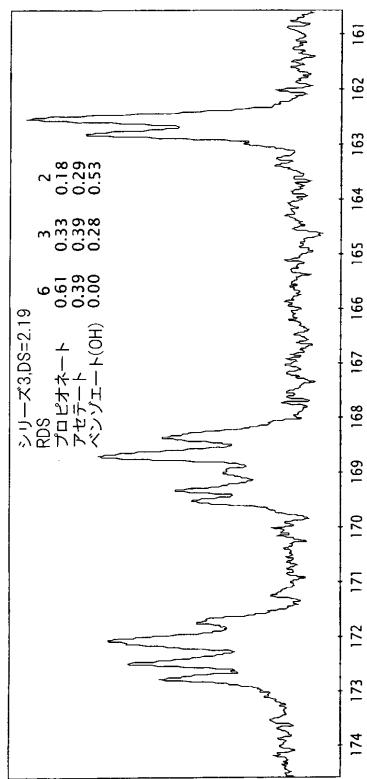


FIG. 33c

【図 3 4】

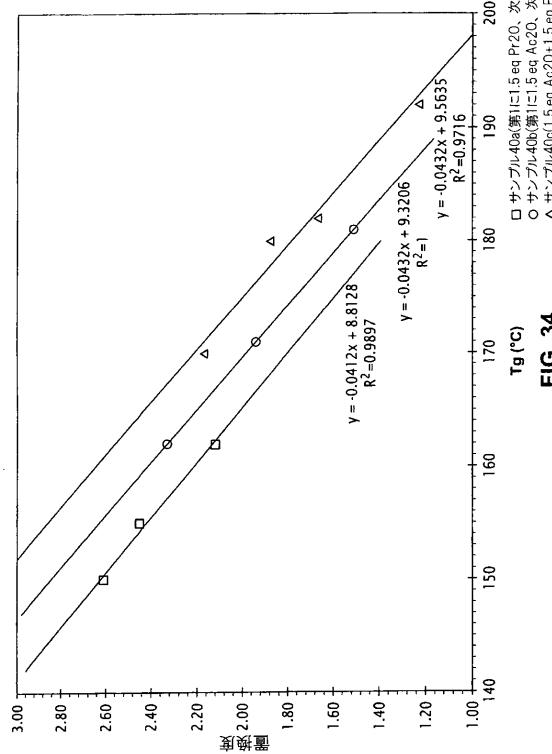


FIG. 34

【図 3 5】

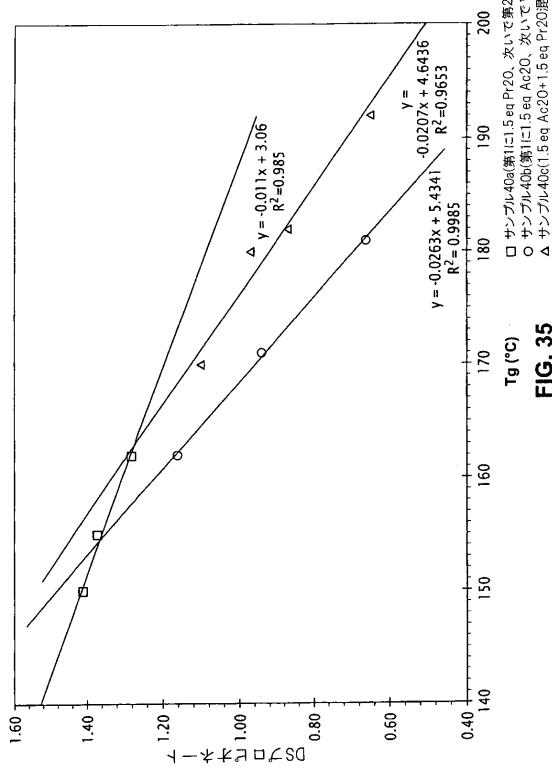


FIG. 35

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT													
International application No PCT/US2009/004637													
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08B3/06 C08B1/00 C08B3/16 C08B3/28 C08J5/18													
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) C08B C08J G02F G02B													
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched													
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 2007/144282 A (BASF AG [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; D ANDOLA GIOV) 21 December 2007 (2007-12-21) claims 11,19; examples 1,5 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 2008/000666 A (BASF AG [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; D ANDOLA GIOV) 3 January 2008 (2008-01-03) page 44, lines 4,19,20; example 2 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20 -/-</td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2007/144282 A (BASF AG [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; D ANDOLA GIOV) 21 December 2007 (2007-12-21) claims 11,19; examples 1,5 -----	1-20	X	WO 2008/000666 A (BASF AG [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; D ANDOLA GIOV) 3 January 2008 (2008-01-03) page 44, lines 4,19,20; example 2 -----	1-20 -/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.											
X	WO 2007/144282 A (BASF AG [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; D ANDOLA GIOV) 21 December 2007 (2007-12-21) claims 11,19; examples 1,5 -----	1-20											
X	WO 2008/000666 A (BASF AG [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; D ANDOLA GIOV) 3 January 2008 (2008-01-03) page 44, lines 4,19,20; example 2 -----	1-20 -/-											
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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													
Date of the actual completion of the international search 22 September 2009		Date of mailing of the international search report 20/11/2009											
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lanz, Sandra											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/004637

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CAO ET AL: "Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl)" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 69, no. 4, 23 May 2007 (2007-05-23), pages 665-672, XP022093489 ISSN: 0144-8617 figure 4 page 669, right-hand column, paragraph 1	4-20
X	WO 2006/013869 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]; OTOSHI MASAAKI [JP]; HASHIMOTO KIYOKAZU []) 9 February 2006 (2006-02-09) examples 1.10,2.15	13-20
X	JP 2005 089689 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 7 April 2005 (2005-04-07) paragraph [0067]; table 1	13-20
X	EP 1 911 792 A (FUJIFILM CORP [JP]) 16 April 2008 (2008-04-16) tables 1,2	13-20
X	JP 2006 232959 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 7 September 2006 (2006-09-07) table 1	13-20
X	WO 2007/111339 A (FUJIFILM CORP [JP]; SASADA YASUYUKI [JP]) 4 October 2007 (2007-10-04) table 1	13-20
E	WO 2009/102305 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 20 August 2009 (2009-08-20) the whole document	1-20
E	WO 2009/102307 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 20 August 2009 (2009-08-20) the whole document	1-20
E	WO 2009/102306 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 20 August 2009 (2009-08-20) the whole document	1-20
P, X	WO 2008/100566 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 21 August 2008 (2008-08-21) the whole document	1-20
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/004637

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>CAO Y ET AL: "Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Vol. 147, no. 1, 1 April 2009 (2009-04-01), pages 13-21, XP025924856 ISSN: 1385-8947 [retrieved on 2008-11-18] the whole document -----</p> <p>WO 2008/143765 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 27 November 2008 (2008-11-27) the whole document -----</p> <p>WO 2009/029220 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 5 March 2009 (2009-03-05) the whole document -----</p> <p>WAGENKNECHT W: "REGIOSELECTIVE CELLULOSE DERIVATE DURCH MODIFIZIERUNG TECHNISCHER CELLULOSEACETATE. ÖREGIOSELECTIVE SUBSTITUTED CELLULOSE DERIVATIVES BY MODIFICATION OF COMMERCIAL CELLULOSE ACETATES" IPW INTERNATIONAL PAPER WORLD, DPW VERLAGSGESELLSCHAFT MBH, HEUSENSTAMM, DE, vol. 50, no. 12, 1 December 1996 (1996-12-01), pages 712-720, XP000637315 ISSN: 0031-1340 table 1 -----</p>	1-20
P, X		13-20
P, X		13-20
A		1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/004637

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2007144282 A	21-12-2007	AU 2007260114 A1		21-12-2007
		CA 2654107 A1		21-12-2007
		CN 101490089 A		22-07-2009
		DE 102006028165 A1		20-12-2007
		EP 2035458 A1		18-03-2009
		KR 20090023694 A		05-03-2009
WO 2008000666 A	03-01-2008	EP 2038307 A1		25-03-2009
		US 2009182138 A1		16-07-2009
WO 2006013869 A	09-02-2006	CN 101019050 A		15-08-2007
		EP 1782109 A1		09-05-2007
		KR 20070048181 A		08-05-2007
		US 2009176037 A1		09-07-2009
JP 2005089689 A	07-04-2005	JP 4186063 B2		26-11-2008
EP 1911792 A	16-04-2008	WO 2006126592 A1		30-11-2006
		KR 20080012318 A		11-02-2008
		US 2009023911 A1		22-01-2009
JP 2006232959 A	07-09-2006	NONE		
WO 2007111339 A	04-10-2007	CN 101405632 A		08-04-2009
		KR 20080114808 A		31-12-2008
		US 2009053429 A1		26-02-2009
WO 2009102305 A	20-08-2009	US 2009203899 A1		13-08-2009
WO 2009102307 A	20-08-2009	US 2009203900 A1		13-08-2009
WO 2009102306 A	20-08-2009	US 2009203898 A1		13-08-2009
WO 2008100566 A	21-08-2008	US 2008194808 A1		14-08-2008
		US 2008194834 A1		14-08-2008
		US 2008194807 A1		14-08-2008
		WO 2008100569 A1		21-08-2008
		WO 2008100577 A1		21-08-2008
WO 2008143765 A	27-11-2008	US 2009096962 A1		16-04-2009
WO 2009029220 A	05-03-2009	US 2009050842 A1		26-02-2009
		US 2009054638 A1		26-02-2009
		WO 2009029217 A1		05-03-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,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,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100142387

弁理士 斎藤 都子

(72)発明者 ヘンブル, ロバート トマス

アメリカ合衆国, テネシー 37601-1072, ジョンソン シティー, グレーズ ロード
4201

(72)発明者 ブキャナン, ノーマ リンゼイ

アメリカ合衆国, テネシー 37618, ブラ夫 シティー, プレザント グローブ ロード 1
711

(72)発明者 ブキャナン, チャールズ マイケル

アメリカ合衆国, テネシー 37618, ブラ夫 シティー, プレザント グローブ ロード 1
711

(72)発明者 ランバート, ジュアネル リトル

アメリカ合衆国, テネシー 37615, グレイ, ピカデリー レーン 214

(72)発明者 ドネルソン, マイケル ユージーン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, カントリー ドライブ 5027

(72)発明者 ゴルブノバ, マリナ グリゴリーブナ

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, マナー ドライブ 513

(72)発明者 クオ, タウミン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ラマー コート 1400

(72)発明者 ワン, ピン

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, グリーンバイン ブレイス 1005

F ターム(参考) 4C090 AA05 AA08 BA25 BA26 BD36 CA06 CA28 CA38 CA50 DA32