

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/175788 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 233/58 (2006.01) C08B 3/22 (2006.01)  
C08B 3/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011993

(22) 国際出願日: 2022年3月16日(16.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 国立大学法人金沢大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KANAZAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 Ishikawa (JP). 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 和田 直樹 (WADA, Naoki); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 高橋 憲司 (TAKAHASHI, Kenji); 〒9201192 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 大久保 優斗 (OKUBO, Yuto); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 渡邊 進 (WATANABE, Susumu); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 渡邊 仁志 (WATANABE, Hitoshi); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 G - c h e m i c a l (G-CHEMICAL INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING IONIC LIQUID

(54) 発明の名称: イオン液体の回収方法

(57) Abstract: Provided is a method for simply and efficiently recovering an ionic liquid from a liquid mixture including the ionic liquid and an organic acid. This method for recovering an ionic liquid from a liquid mixture including the ionic liquid and an organic acid is characterized in that the ionic liquid is water soluble, water and an organic solvent (excluding organic acids) are blended into the liquid mixture, and the organic acid is separated by extraction.

(57) 要約: イオン液体及び有機酸を含む混合液から、イオン液体を簡便且つ効率よく回収する方法を提供する。イオン液体及び有機酸を含む混合液からイオン液体を回収する方法であって、前記イオン液体が水溶性であり、前記混合液に水及び有機溶媒(ただし、有機酸を除く)を配合し、抽出により有機酸を分離することを特徴とするイオン液体の回収方法。



WO 2023/175788 A1

## 明 細 書

発明の名称：イオン液体の回収方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、イオン液体の抽出による回収方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、セルロースやリグノセルロース等の多糖類を含有するバイオマス（以下、「多糖類含有バイオマス」と称する場合がある）を溶解する溶媒としてイオン液体が提案されており、該イオン液体を利用して、均一系反応下で多糖類を誘導体化する技術が紹介されている。イオン液体は極めて揮発性が低く、揮発による汚染や引火等の危険がなく、且つセルロース等を溶解する力が強いため、多糖類を加工する際の溶媒として研究開発が進められている。

[0003] 例えば、特許文献1の実施例1には、バガス（サトウキビ残渣）120mgを、イオン液体である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート4gに溶解させ（イオン液体中のバガス濃度：3重量%）、80℃且つ攪拌条件下で一晩真空乾燥させた後、イソプロピルアセテート4mLを反応系に加え、得られた反応溶液をメタノールにより再沈殿し、ろ過により固体状の多糖類誘導体（酢酸セルロース）を得たことが記載されている。

[0004] ここで、イオン液体は非常に高価なものであることから、反応終了後に回収して再利用する方法が検討されてきた。例えば、特許文献2では、イオン交換膜を用いて、イオン液体を含む2種以上の溶質が溶解した混合溶液からイオン液体を分離・回収する方法が記載されている。また、特許文献3では、カチオン成分としてアルコキシアルキル基を有する4級アンモニウム骨格またはアルコキシアルキル基を有する含窒素複素五員環骨格を有し、アニオン成分としてアミノ基を有するイオン液体について、結晶化をした後に酢酸エチル等の溶剤で洗浄してイオン液体を分離・回収する方法が記載されている。また、特許文献4では、不純物を含有するイオン液体を、極性非プロト

ン性有機溶媒と無極性有機溶媒の混合溶媒に溶解した後、溶液の温度を下げてイオン液体を溶液中から結晶化させて分離・回収する方法が記載されている。また、特許文献5では、イオン液体をその溶融物から部分的に結晶化させ、残留する溶融物から結晶生成物を分離するイオン液体精製方法が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2016/068053号  
特許文献2：特開2015-96255号公報  
特許文献3：特開2012-144441号公報  
特許文献4：特開2010-184902号公報  
特許文献5：特開2008-523005号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1の様に、多糖類含有バイオマスから酢酸セルロースを製造する場合は、原料としての多糖類含有バイオマス及びエステル化剤、並びに溶剤としてのイオン液体の存在下で多糖類含有バイオマスのエステル化反応を行うこととなるが、反応の副産物としてエステル化剤由来の有機酸が生成する。したがって、上記エステル化反応後の反応溶液は、有機酸及びイオン液体を含む混合物となる。このような混合物は、その理由は明らかでは無いものの、有機酸とイオン液体との相互作用のためか、混合液からイオン液体を分離・回収することが困難であった。

- [0007] したがって、本開示の目的は、イオン液体及び有機酸を含む混合液から、イオン液体を簡便且つ効率よく回収する方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本開示に係る発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、イオン液体及び有機酸を含む混合液に対して水及び有機溶媒を配合して抽出す

ることにより、イオン液体を簡便且つ効率よく回収できることを見いだした。本開示に係る発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本開示では、イオン液体及び有機酸を含む混合液からイオン液体を回収する方法であって、

上記イオン液体が水溶性であり、

上記混合液に水及び有機溶媒（ただし、有機酸を除く）を配合し、抽出により有機酸を分離することを特徴とするイオン液体の回収方法を提供する。

[0010] 上記イオン液体は、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン又は第四級アンモニウムカチオンを含むことが好ましい。

[0011] 上記イオン液体は、アニオン成分としてカルボン酸アニオンを含むことが好ましい。

[0012] 上記有機酸は、カルボン酸であることが好ましい。

[0013] 上記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、エステル類、アリアル類、アルカン類、シクロアルカン類、又はこれらの混合物であることが好ましい。

[0014] 上記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、又はエステル類であることが好ましい。

### 発明の効果

[0015] 本開示のイオン液体の回収方法によれば、イオン液体及び有機酸を含む混合液から、イオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本開示のイオン液体の回収方法（以下、本開示の方法と称することがある）は、イオン液体及び有機酸を含む混合液からイオン液体を回収する方法であって、上記イオン液体が水溶性であり、上記混合液に水及び有機溶媒（ただし、有機酸を除く）を配合し、抽出により有機酸を分離することを特徴とする。

[0017] 上記混合液はイオン液体及び有機酸を含むものであれば特に限定されないが、特定の反応により得られた反応生成物を含む混合液（以下、「反応混合液」と称することがある）であってもよい。この様な反応混合液としては、

例えば、イオン液体を溶媒として、多糖類含有バイオマスエステル化剤によりエステル化反応する際に得られる混合液が挙げられる。上記反応混合液は、反応結果物としての多糖類含有バイオマスのエステル化物、上記エステル化剤に由来する有機酸、及び溶媒としてのイオン液体を含む混合液である。上記反応混合液は、さらに未反応の多糖類含有バイオマス及び／又はエステル化剤を含んでいてもよい。また、上記反応混合液は公知又は慣用の方法により、反応生成物や未反応の原料の一部又は全部を除去したものであってもよい。

[0018] 本開示の方法では、抽出の際に、上記混合液に水及び上記有機溶媒が配合されていることを特徴とする。水及び有機溶媒を含む上記混合液の調製方法は特に限定されず、例えば、水及び上記有機溶媒は、イオン液体及び有機酸を混合した後に配合（添加）してもよいし、イオン液体及び有機酸と一括混合して混合液としてもよい。上記混合液が反応混合液である場合は、その反応前の系中に水及び／又は上記有機溶媒を配合（添加）して種々の反応を行い、結果的に反応混合液に水及び／又は上記有機溶媒が配合されている態様であってもよいし、反応後の反応混合液に対して、水及び／又は上記有機溶媒を配合（添加）することで調製されるものであってもよい。

[0019] 上記混合液を抽出してイオン液体を回収する操作（抽出操作）は、水相及び油相（有機溶媒相）を互い接触させる装置で行うことができる。このような装置としては、例えば、ミキサーセトラ型抽出塔、多孔板型、充填塔型、バツフル塔型、振動多孔板型、攪拌混合型、脈動充填型、及び遠心抽出型の抽出装置が使用できる。

[0020] 上記混合液を抽出する際の温度は特に限定されないが、例えば、0～100℃であることが好ましく、より好ましくは1～90℃、さらに好ましくは3～80℃、特に好ましくは5～70℃である。

[0021] 上記混合液を抽出する際の圧力は特に限定されないが、例えば、10～2000hPaであることが好ましく、より好ましくは100～1500hPa、さらに好ましくは500～1200hPa（例えば、常圧）である。

[0022] 上記抽出操作により、上記混合液から上記イオン液体を分離することができる。一般に、上記抽出操作によって、イオン液体及び水を含む水相、有機酸及び有機溶媒を含む油相が得られる。上記イオン液体及び水を含む水相からは、水の蒸発等の公知又は慣用の精製方法により、上記イオン液体を分離することもできる。すなわち、本開示の方法によると、抽出という簡便な方法で高純度のイオン液体を得ることができる。

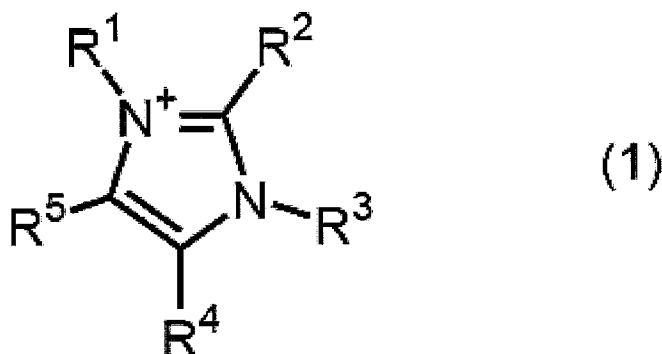
[0023] [イオン液体]

本開示のイオン液体は、水溶性のイオン液体であれば特に限定されず、酸性イオン液体、中性イオン液体、及び塩基性イオン液体のいずれであってもよい。なお、本明細書において、「イオン液体」とは、カチオン成分とアニオン成分から構成される塩であって、その液性は、アニオンの共役酸の酸解離定数（ $pK_a$ 、真空中における計算値）により特定でき、例えば、塩基性イオン液体は上記酸解離定数が2～19である。本開示のイオン液体は一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0024] 上記イオン液体は、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ペペリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、第四級ホスホニウムカチオン等を含んでいてもよい。

[0025] 上記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、下記式（1）で表されるカチオンが挙げられる。式（1）で表されるカチオンには、その互変異性体や、式（1）と共鳴関係にある構造式で表されるカチオンも含まれる。

[0026] [化1]



[0027] 式(1)中、 $R^1$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ は、同一又は異なって、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

[0028]  $R^1$ ~ $R^5$ における置換若しくは非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の1~20個(好ましくは1~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基の末端には、スルホ基が結合していてもよい。また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等の2~20個(好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルケニル基が挙げられる。また、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の2~20個(好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基が挙げられる。さらに、置換若しくは非置換のフェニル基としては、水酸基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルケニル基、メチルスルホニルオキシ基、置換若しくは非置換の低級アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のフェノキシ基及び置換若しくは非置換のピリジル基から選択される1~2個の基で置換されてもよいフェニル基が挙げられる。

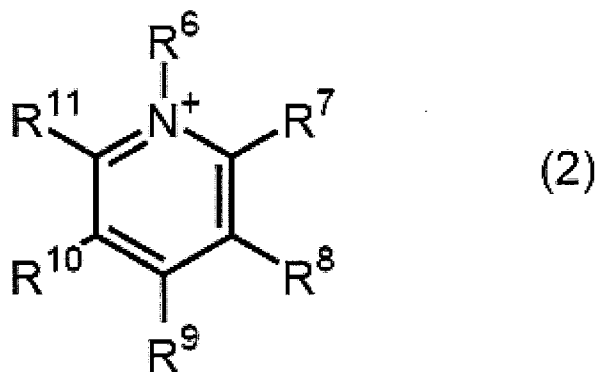
[0029]  $R^1$ 及び $R^3$ は、アルキル基、アルケニル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であることが好ましく、より好ましくは1~6個の炭素原子を有する

直鎖状のアルキル基である。また、 $R^1$ 及び $R^3$ の一方が1～4個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であり、他方が2～6個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であって、これらのアルキル基の炭素原子数が異なることが特に好ましい。 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であることが好ましく、より好ましくは水素原子、又はアルキル基である。

[0030] 上記イミダゾリウムカチオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム等のイミダゾリウムが挙げられ、その中でも1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが特に好ましい。

[0031] 上記ピリジニウムカチオンとしては、例えば、下記式(2)で表されるカチオンが挙げられる。式(2)で表されるカチオンには、その互変異性体や、式(2)と共鳴関係にある構造式で表されるカチオンも含まれる。

[0032] [化2]



[0033] 式(2)中、 $R^6$ は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、



又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^7 \sim R^{11}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

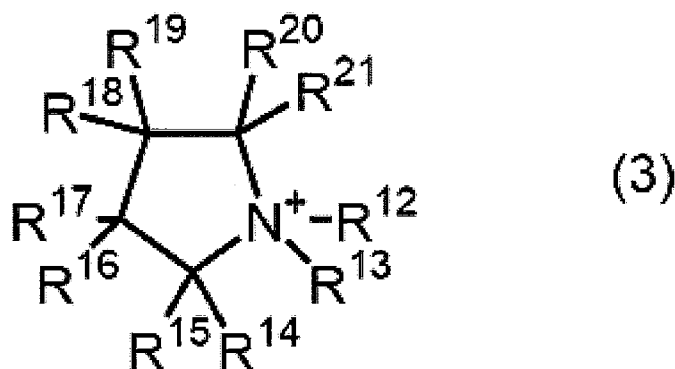
[0034]  $R^6 \sim R^{11}$ におけるアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、及び置換又は非置換のフェニル基としては、式(1)で表されるカチオンの $R^1 \sim R^5$ として説明したものと同様のものが例示される。

[0035]  $R^6$ は、アルキル基であることが好ましく、1～6個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。 $R^6 \sim R^{11}$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0036] 上記ピリジニウムカチオンとしては、1-エチルピリジニウム、1-ブチルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-ブチル-3-メチルピリジニウム、1-ヘキシル-4-メチルピリジニウム、1-ヘキシル-3-メチルピリジニウム、1-オクチル-4-メチルピリジニウム、1-オクチル-3-メチルピリジニウム、1-ブチル-3,4-ジメチルピリジニウム、1-ブチル-3,5-ジメチルピリジニウム等が挙げられ、その中でも1-オクチル-4-メチルピリジニウムが特に好ましい。

[0037] 上記ピロリジニウムカチオンとしては、例えば、下記式(3)で表されるカチオンが挙げられる。式(3)で表されるカチオンには、その互変異性体も含まれる。

[0038] [化3]



[0039] 式(3)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^{14}$ ～ $R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

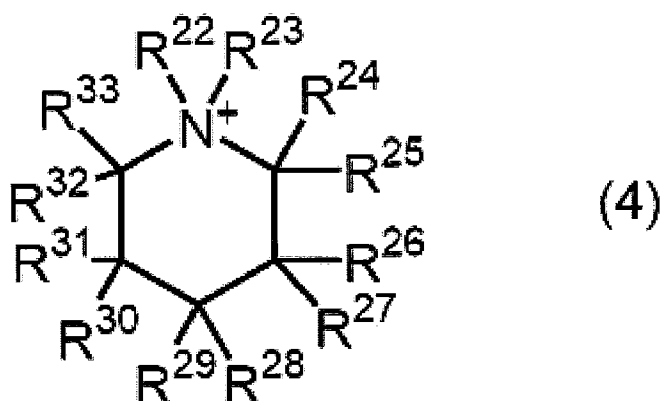
[0040]  $R^{12}$ ～ $R^{21}$ におけるアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、及び置換又は非置換のフェニル基としては、式(1)で表されるカチオンの $R^1$ ～ $R^5$ として説明したものと同様のものが例示される。

[0041]  $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、アルキル基であることが好ましく、1～6個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。 $R^{14}$ ～ $R^{21}$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0042] 上記ピロリジニウムカチオンとしては、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオンが特に好ましい。

[0043] 上記ペリジニウムカチオンとしては、下記式(4)で表されるカチオンが挙げられる。式(4)で表されるカチオンには、その互変異性体も含まれる。

[0044] [化4]



[0045] 式(4)中、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^{24}$ ～ $R^{33}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ア

ルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

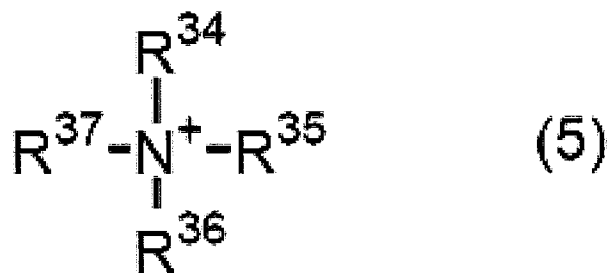
[0046] R<sup>22</sup>～R<sup>33</sup>におけるアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、及び置換又は非置換のフェニル基としては、式（1）で表されるカチオンのR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>として説明したものと同様のものが例示される。

[0047] R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は、アルキル基であることが好ましく、1～6個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。R<sup>24</sup>～R<sup>33</sup>は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0048] 上記ピペリジニウムカチオンとしては、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムカチオンが好ましい。

[0049] 上記第四級アンモニウムカチオンとしては、例えば、下記式（5）で表されるアンモニウムカチオンが挙げられる。式（5）で表されるカチオンには、その互変異性体も含まれる。

[0050] [化5]



[0051] 式（5）中、R<sup>34</sup>～R<sup>37</sup>は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

[0052] R<sup>34</sup>～R<sup>37</sup>におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の1～20個（好ましくは1～10個、より好ましくは2～6個、さらに好ましくは2～4個）の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペ

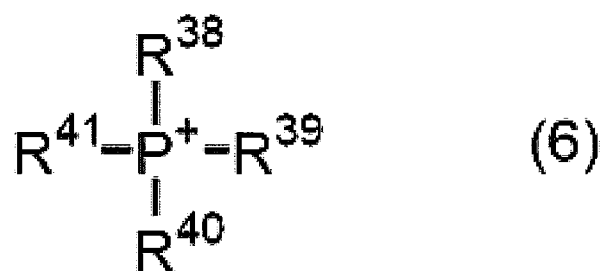
ンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等の2~20個（好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個）の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルケニル基が挙げられる。また、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の2~20個（好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個）の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基が挙げられる。さらに、置換若しくは非置換のフェニル基としては、水酸基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルケニル基、メチルスルホニルオキシ基、置換若しくは非置換の低級アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のフェノキシ基及び置換若しくは非置換のピリジル基から選択される1~2個の基で置換されてもよいフェニル基が挙げられる。

[0053] R<sup>34</sup>~R<sup>37</sup>は、アルキル基であることが好ましく、1~6個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0054] 上記アンモニウムカチオンとしては、例えば、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウムカチオン、トリオクチルメチルアンモニウムカチオンが挙げられる。

[0055] 上記第四級ホスホニウムカチオンとしては、例えば、下記式(6)で表されるホスホニウムカチオンが挙げられる。式(6)で表されるカチオンには、その互変異性体も含まれる。

[0056] [化6]



[0057] 式(6)中、 $R^{38} \sim R^{41}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

[0058]  $R^{38} \sim R^{41}$ におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の1~20個(好ましくは1~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等の2~20個(好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルケニル基が挙げられる。また、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の2~20個(好ましくは2~10個、より好ましくは2~6個、さらに好ましくは2~4個)の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基が挙げられる。さらに、置換若しくは非置換のフェニル基としては、水酸基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、低級アルケニル基、メチルスルホニルオキシ基、置換若しくは非置換の低級アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のフェノキシ基及び置換若しくは非置換のピリジル基から選択される1~2個の基で置換されてもよいフェニル基が挙げられる。

[0059] 本開示のイオン液体は、アニオン成分として、ハロゲンアニオン、擬ハロゲンアニオン、カルボン酸アニオン、リン酸系アニオン、アミノ酸アニオン、フェノラート、ピリミジンオラート、テトラフルオロホウ酸イオン( $BF_4^-$ )、サルフォメチルイオン( $CH_3SO_3^-$ )、メチルホスホネート、硫酸イオン、 $PF_6^-$ 等を含んでもよい。

[0060] 上記ハロゲンアニオンは特に限定されないが、例えば、フッ化物イオン(

F<sup>-</sup>）、塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）、ヨウ素イオン（I<sup>-</sup>）、臭化物イオン（Br<sup>-</sup>）等が挙げられる。

[0061] 上記擬ハロゲンアニオンは特に限定されないが、例えば、シアンアニオン、チオシアネートアニオン、シアネートアニオン、フルミネートアニオン、アジドアニオン等が挙げられる。

[0062] 上記カルボン酸アニオンは特に限定されないが、例えば、炭素数1～18のモノカルボン酸アニオン又はジカルボン酸アニオン等が挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、酪酸アニオン、吉草酸アニオン、フマル酸アニオン、シュウ酸アニオン、乳酸アニオン、ピルビン酸アニオン等が挙げられる。なお、イオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる点で、イオン液体のアニオン成分はカルボン酸アニオンを含むことが好ましい。

[0063] 上記リン酸系アニオンは特に限定されないが、例えば、リン酸アニオン、炭素数1～40のリン酸エステルアニオン等が挙げられる。上記リン酸エステルアニオンとしては、例えば、メチルリン酸モノエステルアニオン、オクチルリン酸モノエステルアニオン、オクチルリン酸ジエステルアニオン、ラウリルリン酸モノエステルアニオン、ラウリルリン酸ジエステルアニオン、ステアリルリン酸モノエステルアニオン、ステアリルリン酸ジエステルアニオン、エイコシルリン酸モノエステルアニオン、エイコシルリン酸ジエステルアニオン等が挙げられる。

[0064] 本開示のイオン液体は、上記カチオン成分と上記アニオン成分とを任意に組み合わせたものであり、例えば、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン又は第四級アンモニウムカチオンを含み、アニオン成分として、カルボン酸アニオンを含むイオン液体が好ましく、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート（EmimAc）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、及び1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアセテートであることがより好ましい。

[0065] [有機酸]

本開示の有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸（好ましくは $C_{1-10}$ カルボン酸、より好ましくは $C_{1-6}$ カルボン酸、特に好ましくは $C_{2-4}$ カルボン酸）が挙げられる。有機酸は1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0066] 上記混合液が多糖類含有バイオマスのエステル化反応により得られる反応混合液である場合、上記有機酸は上記エステル化反応に使用されるエステル化剤由来のものであってもよい。

[0067] 本開示の混合液に含まれるイオン液体と有機酸とのモル比（イオン液体：有機酸）は特に限定されないが、例えば、1：100～100：1であることが好ましく、より好ましくは10：90～90：10、さらに好ましくは20：80～80：20、特に好ましくは30：70～70：30である。混合液に含まれるイオン液体と有機酸の比が上記範囲内にあることにより、当該混合液からイオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる傾向がある。

[0068] [水]

本開示の水としては特に限定されず、例えば、工業用水、水道水、イオン交換水、精製水、蒸留水等を使用することができる。

[0069] 本開示の方法にて使用される、水の量は特に限定されないが、例えば、イオン液体1モルに対して、0.01～1000モルであることが好ましく、より好ましくは0.1～500モル、さらに好ましくは1～300モルである。混合液に含まれる水の量が上記範囲内にあることにより、水相に含まれるイオン液体の比率が高くなる結果、当該混合液からイオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる傾向がある。

[0070] [有機溶媒]

有機溶媒としては、上記有機酸を除くものであって、水と混合した際に油相（有機溶媒相）を形成するものであれば特に限定されないが、例えば、エーテル類、ケトン類、エステル類、アリアル類、アルカン類、シクロアルカン類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0071] 上記エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル *t e r t* -ブチルエーテル等のジアルキルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。上記ケトン類としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等が挙げられる。上記エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルが挙げられる。上記アリール類としては、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エチルベンゼン等が挙げられる。上記アルカン類としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等が挙げられる。上記シクロアルカン類としては、シクロヘキサンが挙げられる。

[0072] 上記有機溶媒としては、混合液からイオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる観点からは、エーテル類、ケトン類、及びエステル類が好ましく、エーテル類（特にジアルキルエーテル）及びエステル類がより好ましい。

[0073] 本開示の方法において、有機溶媒の量は特に限定されないが、混合液に含まれるイオン液体、有機酸、及び水の総量100重量部に対して、例えば、1~10000重量部であり、好ましくは10~6000重量部、より好ましくは20~5000重量部、さらに好ましくは30~4000重量部、特に好ましくは50~2000重量部である。混合液に配合される有機溶媒の量が上記範囲内にあることにより、油相に含まれる有機酸の比率が高くなる結果、混合液からイオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる傾向がある。

[0074] 上記混合液は、有機酸及びイオン液体を含むものであれば特に限定されない。例えば、上記混合液は、特定の反応における、原料、反応生成物、溶媒、及びその他の成分として、有機酸及びイオン液体を含む混合物であってもよい。例えば、多糖類及びエステル化剤をイオン液体の存在下でエステル化反応させることで、上記多糖類と上記エステル化剤との反応物である多糖類エステル化物が生成する。上記混合液は、上記エステル化反応により得られる組成物、又は当該組成物から多糖類エステル化物等の反応生成物や多糖類



及びエステル化剤等の未反応原料の一部又は全部を除去した混合液であってもよい。この場合、上記有機酸としては、特に上記原料としてのエステル化剤に由来する有機酸が挙げられる。上記溶媒としてはイオン液体が挙げられる。また、その他の成分として水や後述の溶媒を含んでいてもよい。

[0075] このため、上記混合物は、イオン液体及び有機酸に加え、多糖類、エステル化剤、これらの反応物である多糖類エステル化物、及び溶媒からなる群より選択される一種以上を含んでいてもよい。これらの各種成分は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0076] 上記多糖類は、多糖類を含むバイオマス（多糖類含有バイオマス）として含まれていてもよい。上記多糖類含有バイオマスとしては、多糖類を含有するものであれば、特に制限されない。例えば、バガス（サトウキビ残渣）：ケナフ；スギ、ユーカリ、アカマツ、ポプラ、ラワン、ヒノキ、マカンバ、シトカスプルス等の木材；カニやエビ等の甲殻類の殻；米、小麦、トウモロコシ、ソルガム等の穀類；ジャガイモ、サツマイモ、キャッサバ等の芋類；その他のセルロース系植物由来原料（パルプ廃液、稲藁、もみ殻、果実繊維、ギンナン等の果実核殻、空果房（エンプティ・フルーツ・バンチ））等を挙げることができる。また、これらのバイオマスを精製したパルプ等も使用できる。なお、上記多糖類含有バイオマスは、裁断、乾燥等、必要に応じて種々の前処理を施し、多糖（例えば、セルロース）を分離抽出する工程を経て、多糖の状態となってもよい。上記多糖類含有バイオマスは、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0077] 上記多糖類は、特に制限はなく、一般的な多糖類のいずれであってもよい。複数の多糖類を組み合わせ用いてもよい。上記多糖類としては、例えば、セルロース、ヘミセルロース、キシラン、マンナン、グルコマンナン、グルクロノキシラン、デンプン、アミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、デキストリン、ペクチン、キチン、キトサン、アガロース、カラギーナン、イソリケナン、ラミナラン、リケナン、グルカン、イヌリン、レバン、フルクタン、ガラクタン、アラビナン、ペントザン、アルギン酸、ペクチン酸

、プロツベリン酸、コロミン酸、ポルフィラン、フコイダン、アスコフィラン、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリンドガム、タラガム、アラビアガム等を挙げるができる。

[0078] 上記エステル化剤としては、特に限定されず、目的とするエステル化物の種類に対応する化合物を適宜選択して用いることができる。なかでも、上記エステル化剤としては、鎖状エステル化合物、環状エステル化合物、不飽和アルデヒド、飽和アルデヒド、酸ハロゲン化物、酸無水物、およびアリルアルコールからなる群より選択された1以上であることが好ましい。上記エステル化剤は、それぞれ一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0079] 上記鎖状エステル化合物としては、酢酸メチル等のカルボン酸アルキルエステル、酢酸イソプロペニルや酢酸ビニル等のカルボン酸アルケニルエステル等の化合物を挙げるができる。

[0080] 上記環状エステル化合物としては、例えば $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -エチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、3, 3, 5-トリメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等ラクトン類およびグリコリド、ラクチドといったラクチド類であるが、これらに限定されない。

[0081] 上記不飽和アルデヒドとしては、例えば、2-ブテナール、2-ヘキセナール、2-デセナール、2-ウンデセナール、2-ジエナール、2, 4-ヘプタジエナール、2, 4-デカジエナール、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0082] 上記飽和アルデヒドとしては、例えば、プロパナール、ヘキサナール、オクタナール、ノナナール等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0083] 上記酸ハロゲン化物としては、例えば、カルボン酸フッ化物、カルボン酸塩化物、カルボン酸臭化物、カルボン酸ヨウ化物が挙げられる。カルボン酸ハロゲン化物の具体例としては、フッ化アセチル、塩化アセチル、臭化アセ

チル、ヨウ化アセチル、フッ化プロピオニル、塩化プロピオニル、臭化プロピオニル、ヨウ化プロピオニル、フッ化ブチリル、塩化ブチリル、臭化ブチリル、ヨウ化ブチリル、フッ化ベンゾイル、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、ヨウ化ベンゾイル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0084] 上記酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸、無水カプロン酸、無水エナント酸、無水カプリル酸、無水ペラルゴン酸、無水カプリン酸、無水ラウリン酸、無水ミリスチン酸、無水パルミチン酸、無水ステアリン酸、無水オレイン酸、無水リノール酸、無水リノレン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] 上記アリルアルコールとしては、例えば、メタリルアルコール、アクリルアルコール、2-ヒドロキシメチル-1-ブテン、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0086] 上記溶媒は、上記イオン液体との相溶性、上記多糖類や多糖類エステル化物との親和性、上記多糖類含有バイオマスと上記イオン液体の混合物の粘度等を考慮して適宜選択することができる。また上記溶媒は、上記イオン液体と反応しないもの、該イオン液体と混合した状態で原料となる上記多糖類含有バイオマス、および製造する多糖類エステル化物に対する溶解性が高いものが好ましい。上記溶媒は、一種のみを用いてもよいし、二種以上を用いてもよい。

[0087] 上記溶媒としては、上記有機溶媒として例示した溶媒を用いることができる。上記エステル化反応において、溶媒として上記有機溶媒を使用した場合、得られた反応混合物に改めて有機溶媒を配合（添加）することなく抽出操作を実施することができるため、煩雑な操作を行わないで済むという観点から好ましい。

[0088] 上記溶媒は、種々の溶媒のなかから適宜選択することができる。具体的には、アセトニトリル等のニトリル；テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサソラン等の環状エーテル；ジメチルホルムアミド、ジメ

チルアセトアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド；ピリジン等の環状窒素化合物等を挙げることができる。この中でも、多糖類バイオマスのエステル化物の溶解性の観点からは、スルホキシド、アミドが好ましく、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0089] 上記の各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内において、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることはなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

## 実施例

[0090] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0091] 実施例で用いたNMRの仕様は次のとおりである。

製品名：JNM-ECZ600R

製造元：日本電子株式会社

[0092] [実施例1]

0.73gのEmimOAc及び0.27gの酢酸を混合し、さらに0.79gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：10である。さらに、混合液の10倍重量の酢酸エチルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相および酢酸エチル相からそれぞれ1mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比（酢酸エチル中の酢酸濃度／水中の酢酸濃度）=0.115

EmimOAcの分配比（酢酸エチル中のEmimOAc濃度／水中のEmimOAc濃度）=0.00132

[0093] [実施例2]

0.73gのEmimOAc及び0.26gの酢酸を混合し、さらに1.

5.7 gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：20である。さらに、混合液の10倍重量の酢酸エチルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相および酢酸エチル相からそれぞれ1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比=0.318

EmimOAcの分配比=0.00117

[0094] [実施例3]

0.73 gのEmimOAc及び0.27 gの酢酸を混合し、さらに2.39 gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：30である。さらに、混合液の10倍重量の酢酸エチルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相および酢酸エチル相からそれぞれ1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比=0.369

EmimOAcの分配比=0.00096

[0095] [実施例4]

0.73 gのEmimOAc及び0.27 gの酢酸を混合し、さらに7.86 gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：100である。さらに、混合液の10倍重量の酢酸エチルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相および酢酸エチル相からそれぞれ1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比=0.427

EmimOAcの分配比（酢酸エチル中のEmimOAc濃度）は検出できなかった。

[0096] [実施例5]

0.73 gのEmimOAc及び0.27 gの酢酸を混合し、さらに2.

40 gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：30である。さらに、混合液の10倍重量のジエチルエーテルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相およびジエチルエーテル相からそれぞれ1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比=0.561

EmimOAcの分配比=0.00335

[0097] [実施例6]

0.73 gのEmimOAc及び0.27 gの酢酸を混合し、さらに2.40 gの水を加えて、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸：水（モル比）は1：1：30である。さらに、混合液の10倍重量のジイソプロピルエーテルを加え攪拌した。室温下、1時間静置後に水相およびジイソプロピルエーテル相からそれぞれ1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、以下のような結果が得られた。

酢酸の分配比=0.172

EmimOAcの分配比=0.00883

[0098] [比較例1]

0.75 gのEmimOAc及び0.27 gの酢酸を混合して、混合液を調製した。混合液中のEmimOAc：酢酸（モル比）は1：1である。さらに、混合液の10倍重量の酢酸エチルを加え攪拌したところ、酢酸エチル相（上相）と酢酸相（下相）の2相に分離した。室温下、1時間静置後に1 mlサンプリングし、NMRにより成分重量を定量した結果、酢酸エチル相にはEmimOAcの46.3 wt%、酢酸の51.6 wt%が含まれていることがわかった。また、酢酸相にはEmimOAcの53.7 wt%が含まれていることがわかった。

[0099] 以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションを以下に付記しておく。

[1] イオン液体及び有機酸を含む混合液からイオン液体を回収する方法で

あって、

上記イオン液体が水溶性であり、

上記混合液に水及び有機溶媒（ただし、有機酸を除く）を配合し、抽出により有機酸を分離することを特徴とするイオン液体の回収方法。

[2] 上記有機酸は、カルボン酸、 $C_{1-10}$ カルボン酸、 $C_{1-6}$ カルボン酸、又は $C_{2-4}$ カルボン酸である、[1]に記載のイオン液体の回収方法。

[3] 上記有機酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、又はトリフルオロ酢酸である、[1]又は[2]に記載のイオン液体の回収方法。

[4] 上記混合液に含まれるイオン液体と有機酸とのモル比（イオン液体：有機酸）は、 $1 : 100 \sim 100 : 1$ 、 $10 : 90 \sim 90 : 10$ 、 $20 : 80 \sim 80 : 20$ 、又は $30 : 70 \sim 70 : 30$ である、[1]～[3]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[5] 上記水の量は、イオン液体1モルに対して、 $0.01 \sim 1000$ モル、 $0.1 \sim 500$ モル、 $1 \sim 300$ モルである、[1]～[4]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[6] 上記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、エステル類、アリアル類、アルカン類、シクロアルカン類、又はこれらの混合物である、[1]～[5]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[7] 上記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、又はエステル類である、[1]～[6]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[8] 上記有機溶媒は、エーテル類（特にジアルキルエーテル）又はエステル類である、[1]～[7]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[9] 上記エーテル類は、ジアルキルエーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、若しくはメチルtert-ブチルエーテル）、又はジオキサンであり、上記ケトン類は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、又はアセトフェノンであり、上記エステル類は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、又は酢酸イソプロピルであり、上記

アリアル類は、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エチルベンゼンであり、上記アルカン類は、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンであり、上記シクロアルカン類は、シクロヘキサンである、[1]～[8]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[10] 上記有機溶媒の量は、混合液に含まれるイオン液体、有機酸、及び水の総量100重量部に対して、1～10000重量部、10～6000重量部、20～5000重量部、30～4000重量部、又は50～2000重量部である、[1]～[9]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[11] 上記イオン液体は、カチオン成分とアニオン成分から構成される塩である、[1]～[10]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[12] 上記イオン液体は、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ペペリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、及び第四級ホスホニウムカチオンからなる群より選択された少なくとも1つを含む、[1]～[11]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[13] 上記イオン液体は、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン又は第四級アンモニウムカチオンを含む、[1]～[12]のいずれか一項に記載のイオン液体の回収方法。

[14] 上記イミダゾリウムカチオンは、上記式(1) (式中、 $R^1$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ は、同一又は異なって、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[15] 上記ピリジニウムカチオンは、上記式(2) (式中、 $R^6$ は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフ



エニル基であり、 $R^7 \sim R^{11}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[16] 上記ピロリジニウムカチオンは、上記式(3)(式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^{14} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[17] 上記ピペリジニウムカチオンは、上記式(4)(式中、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、 $R^{24} \sim R^{33}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[18] 上記第四級アンモニウムカチオンは、上記式(5)(式中、 $R^{34} \sim R^{37}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるアンモニウムカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[19] 上記第四級ホスホニウムカチオンは、上記式(6)(式中、 $R^{38} \sim R^{41}$ は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。)で表されるホスホニウムカチオンである、[12]に記載のイオン液体の回収方法。

[20] 上記イオン液体は、アニオン成分として、ハロゲンアニオン、擬ハロゲンアニオン、カルボン酸アニオン、リン酸系アニオン、アミノ酸アニオン、フェノラート、ピリミジンオラート、テトラフルオロホウ酸イオン( $BF_4^-$ )、サルフォメチルイオン( $CH_3SO_3^-$ )、メチルホスホネート、硫酸イ

オン、及び $\text{PF}_6^-$ からなる群より選択された少なくとも1つを含む、[1]～[19]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[21] 上記イオン液体は、アニオン成分としてカルボン酸アニオンを含む、[1]～[20]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

[22] 上記混合液は、多糖類及びエステル化剤をイオン液体の存在下でエステル化反応させることにより得られるものである、[1]～[21]のいずれか一つに記載のイオン液体の回収方法。

### 産業上の利用可能性

[0100] 本開示のイオン液体の回収方法によれば、イオン液体及び有機酸を含む混合液から、イオン液体を簡便且つ効率よく回収することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1]       イオン液体及び有機酸を含む混合液からイオン液体を回収する方法であって、
- 前記イオン液体が水溶性であり、
- 前記混合液に水及び有機溶媒（ただし、有機酸を除く）を配合し、抽出により有機酸を分離することを特徴とするイオン液体の回収方法。
- 。
- [請求項2]       前記イオン液体は、カチオン成分として、イミダゾリウムカチオン又は第四級アンモニウムカチオンを含む、請求項1に記載のイオン液体の回収方法。
- [請求項3]       前記イオン液体は、アニオン成分としてカルボン酸アニオンを含む、請求項1又は2に記載のイオン液体の回収方法。
- [請求項4]       前記有機酸はカルボン酸である、請求項1～3のいずれか一項に記載のイオン液体の回収方法。
- [請求項5]       前記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、エステル類、アリアル類、アルカン類、シクロアルカン類、又はこれらの混合物である、請求項1～4のいずれか一項に記載のイオン液体の回収方法。
- [請求項6]       前記有機溶媒は、エーテル類、ケトン類、又はエステル類である、請求項1～5のいずれか一項に記載のイオン液体の回収方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011993

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07D 233/58</i> (2006.01)i; <i>C08B 3/06</i> (2006.01)i; <i>C08B 3/22</i> (2006.01)i FI: C07D233/58; C08B3/06; C08B3/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D233/58; C08B3/06; C08B3/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0041159 A1 (BASF SE) 14 February 2013 (2013-02-14) claims, paragraphs [0095], [0109], examples	1-6
A	JP 2011-530643 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 22 December 2011 (2011-12-22) example 29	1-6
A	SHI, J. et al. J. Chem. Eng. Data. 2013, vol. 58, pp. 197-202 abstract	1-6
A	JOGUNOLA, O. et al. Carbohydrate Polymers. 2016, vol. 135, pp. 341-348 abstract	1-6
<input 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 May 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/011993</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2013/0041159 A1	14 February 2013	(Family: none)	
JP 2011-530643 A	22 December 2011	US 2010/0029927 A1 example 29	
		US 2008/0194808 A1	
		US 2012/0101269 A1	
		US 2017/0204201 A1	
		US 2011/0213138 A1	
		US 2012/0123112 A1	
		US 2013/0190485 A1	
		US 2016/0108137 A1	
		US 2012/0095207 A1	
		US 2012/0142910 A1	
		US 2008/0194807 A1	
		US 2008/0194834 A1	
		WO 2010/019244 A1	
		WO 2010/019245 A1	
		WO 2008/100566 A1	
		WO 2008/100569 A1	
		WO 2008/100577 A1	
		EP 3239179 A1	
		KR 10-2011-0043757 A	
		CN 102124031 A	
		CN 102977216 A	
		CN 103923352 A	
		KR 10-2009-0109106 A	
		KR 10-2009-0109107 A	
		KR 10-2009-0109556 A	
		CN 101657428 A	
		CN 101657470 A	
		CN 101668779 A	
		CN 102603643 A	
		CN 102675207 A	
		CN 103467606 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 233/58(2006.01)i; C08B 3/06(2006.01)i; C08B 3/22(2006.01)i FI: C07D233/58; C08B3/06; C08B3/22		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D233/58; C08B3/06; C08B3/22 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2013/0041159 A1 (BASF SE) 14.02.2013 (2013 - 02 - 14) claims, [0095][0109], EXAMPLE	1-6
A	JP 2011-530643 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 22.12.2011 (2011 - 12 - 22) 例 29	1-6
A	SHI, J. et al., J. Chem. Eng. Data, 2013, Vol.58, pp.197-202 Abstract	1-6
A	JOGUNOLA, O. et al., Carbohydrate Polymers, 2016, Vol.135, pp.341-348 Abstract	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	16.05.2022	国際調査報告の発送日 07.06.2022
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  松澤 優子 4P 3036  電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011993

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2013/0041159 A1	14.02.2013	(ファミリーなし)	
JP 2011-530643 A	22.12.2011	US 2010/0029927 A1	
		Example29	
		US 2008/0194808 A1	
		US 2012/0101269 A1	
		US 2017/0204201 A1	
		US 2011/0213138 A1	
		US 2012/0123112 A1	
		US 2013/0190485 A1	
		US 2016/0108137 A1	
		US 2012/0095207 A1	
		US 2012/0142910 A1	
		US 2008/0194807 A1	
		US 2008/0194834 A1	
		WO 2010/019244 A1	
		WO 2010/019245 A1	
		WO 2008/100566 A1	
		WO 2008/100569 A1	
		WO 2008/100577 A1	
		EP 3239179 A1	
		KR 10-2011-0043757 A	
		CN 102124031 A	
		CN 102977216 A	
		CN 103923352 A	
		KR 10-2009-0109106 A	
		KR 10-2009-0109107 A	
		KR 10-2009-0109556 A	
		CN 101657428 A	
		CN 101657470 A	
		CN 101668779 A	
		CN 102603643 A	
		CN 102675207 A	
		CN 103467606 A	