

明 細 書

発明の名称：

オニウム塩、オニウム塩組成物、当該オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物及びその製造方法並びに多糖類の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、オニウム塩、オニウム塩組成物、当該オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物及びその製造方法並びに多糖類の回収方法に関する。

背景技術

[0002] 多糖類はグリコシド結合によって単糖分子が多数重合した物質である。その中でも β -グルコース分子から構成される多糖類のセルロースは地球上に最も多く存在するバイオマス資源であり、環境配慮型素材として、溶解や成型に関する研究が広く行われている。また、N-アセチルグルコサミン、グルコサミンを主要な構成糖とする多糖類であるキチン、キトサンは甲殻類の殻から得られ、生体適合性や生分解性に優れた材料として様々な技術分野において利用されている。しかしながらこれらの多糖類は分子鎖間又は分子鎖内の強固な水素結合をもつため、一般的な溶剤では溶解させることが難しい。

[0003] セルロースを溶解させる溶媒としてオニウム塩が提案されており、特許文献1には、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド等、非特許文献1には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート等が記載されている。

[0004] 室温付近でセルロース等の各種多糖類を溶解させることを目的として、特許文献2には1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルリン酸塩等が記載されている。また、特許文献3にはセルロースを溶解させるオニウム塩としてN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム 3-(2-メトキシエトキシ)プロパン酸塩等が記載されている。

[0005] キチンを溶解させる溶媒としても同様にオニウム塩が提案されており、非特許文献2には、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート等が記

載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2005-506401号公報

特許文献2：特開2010-132558号公報

特許文献3：再表2014/087646号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：グリーン ケミストリー (Green Chemistry) , 2009年, 11巻, p. 417-424.

非特許文献2：ポリマー (Polymer) , 2008年, 49巻, p. 2321-2327.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 先行技術により様々なオニウム塩が提案されてきたが、ほとんどのオニウム塩は25℃付近でのセルロース溶解度が5%以下と低い。このため、これらのオニウム塩をセルロース溶解用溶媒として使用するには加温する必要があった。また、キチンにおいてはオニウム塩を100℃程度まで加温しなければ十分な溶解性が得られない。本発明は10-50℃、特に室温(25℃)付近の温度での多糖類溶解性が高いオニウム塩を提供することを課題とする。さらに本発明は、多糖類を回収するのに適した組成物として、前記オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を提供すること、及び前記オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を用いて多糖類を効率的に回収する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、10-50℃、特に室温(25℃)付近の温度で多糖類を十分に溶解させる溶媒として使用し得る物質について鋭意検討し、本発明を完成するに至った。

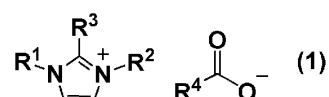
[0010] 即ち本発明は、以下の〔１〕～〔２０〕を提供するものである。

〔１〕

下記式（１）で表されるオニウム塩。

式（１）：

[化１]



〔式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基、又は下記式（１ａ）で表される基を示す。



（ R^a はヘテロ原子を１～４個含んでも良い炭素数１～１２の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。 R^4 は炭化水素基を示す。但し、 R^1 と R^2 がメトキシエチル基であり、かつ、 R^3 が水素原子である場合、 R^4 は炭素数２以上の炭化水素基を示す。]

〔２〕

式（１）における R^3 が水素原子又はメチル基である〔１〕に記載のオニウム塩。

〔３〕

式（１）における R^1 及び R^2 が同一又は異なって、式（２）で表される〔１〕又は〔２〕に記載のオニウム塩。

式（２）：



〔式中、 R^5 は炭素数２～５の二価の炭化水素基を示し、 R^6 はヘテロ原子を１～４個含んでも良い、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。 R^5 と R^6 の炭素数の合計は３～１２である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄

原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。X は酸素原子又は硫黄原子を示す。)

[4]

式(2)におけるR⁵がプロパン-1, 3-ジイル基、R⁶がヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～9の炭化水素基、Xが酸素原子である〔3〕に記載のオニウム塩。

[5]

式(1)における R^1 、 R^2 が同一である[1]～[4]のいずれか1項に記載のオニウム塩。

[6]

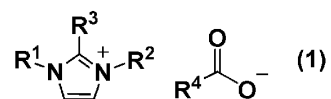
式（１）における R^4 がメチル基、 $CH_2=CH-$ 又は $CH_2=C(CH_3)-$ である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のオニウム塩。

[7]

下記式（１）で表されるオニウム塩を２種以上含むオニウム塩組成物。

式 (1) :

[化2]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の炭水素基、又は下記式(1a)で表される基を示す。

$$-O-R^a \quad (1a)$$

(R^aはヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。) R³は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

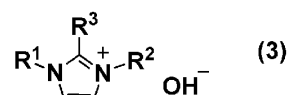
ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。R⁴は炭化水素基を示す。]

[8]

下記式 (3) で表されるオニウムヒドロキシド塩。

式 (3) :

[化3]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の炭化水素基、又は下記式(1a)で表される基を示す。



(R^a はヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。) R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

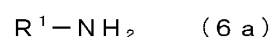
ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。但し、 R^1 と R^2 がメトキシエチル基であり、かつ、 R^3 が水素原子である場合を除く。]

[9]

グリオキサール、式(6a)で表されるアミン化合物、式(6b)で表されるアミン化合物、式(7)で表されるアルデヒド化合物、及び式(4)で表されるカルボン酸を反応させることを含む、式(1)で表されるオニウム塩を製造する方法。

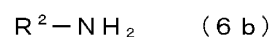
式(6a) :

[化4]



式(6b) :

[化5]



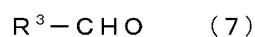
[式(6a)、(6b)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の炭化水素基、又は下記式(1a)で表される基を示す。



(R^a はヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。)]

式(7) :

[化6]

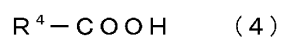


(式中、 R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4) :

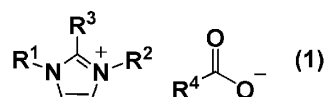
[化7]



(R^4 は炭化水素基を示す。)

式(1) :

[化8]



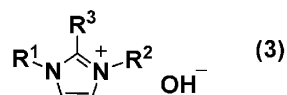
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、前記に定義される通りである。)

[10]

式(3)で表される化合物を式(4)で表される化合物を用いてイオン交換することを含む、式(1)で表される化合物を製造する方法。

式(3) :

[化9]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数

2～12の炭化水素基、又は下記式（1a）で表される基を示す。



（ R^a はヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。]

式（4）：

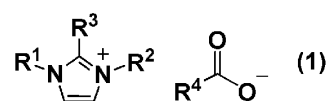
[化10]



（ R^4 は炭化水素基を示す。）

式（1）：

[化11]



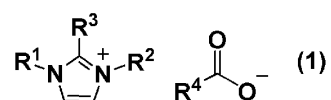
（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、前記に定義される通りである。）

[11]

少なくとも1種の高糖類と、下記式（1）で表されるオニウム塩、又は[7]に記載のオニウム塩組成物とを含んでなり、前記高糖類がオニウム塩中に溶解している高糖類含有液状組成物。

式（1）：

[化12]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の炭化水素基、又は下記式（1a）で表される基を示す。



(R^3 はヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。) R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。 R^4 は炭化水素基を示す。但し、 R^1 が(2-メトキシエトキシ)メチルであり、 R^2 が2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルであり、かつ、 R^3 が水素原子である場合、 R^4 は炭素数2以上の炭化水素基を示す。]

[12]

[11]に記載の多糖類含有液状組成物が少なくとも1種の有機溶媒をさらに含み、多糖類がオニウム塩又はオニウム塩組成物と有機溶媒を含む媒体中に溶解している多糖類含有液状組成物。

[13]

[12]に記載の有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒である多糖類含有液状組成物。

[14]

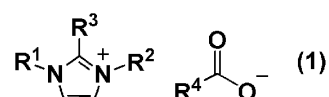
[11]に記載の多糖類がセルロースである多糖類含有液状組成物。

[15]

下記式(1)で表されるオニウム塩、又は[7]に記載のオニウム塩組成物を用いて多糖類を溶解することを含む、[11]～[14]のいずれか1項に記載の多糖類含有液状組成物の製造方法。

式(1)：

[化13]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数

2 ～ 12 の炭化水素基、又は下記式（1 a）で表される基を示す。



（ R^a はヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。 R^4 は炭化水素基を示す。]

[16]

多糖類を溶解する温度が50℃以下である、[15]に記載の多糖類含有液状組成物の製造方法。

[17]

[15]又は[16]に記載の多糖類がセルロースである多糖類含有液状組成物の製造方法。

[18]

[11]～[14]のいずれか1項に記載の多糖類含有液状組成物を少なくとも1種の貧溶媒と接触させることを含む、多糖類の回収方法。

[19]

[18]に記載の貧溶媒が水、メタノール、エタノール、アセトン及びそれらの混合溶媒からなる群から選ばれる、多糖類の回収方法。

[20]

[18]又は[19]に記載の多糖類がセルロースである多糖類の回収方法。

発明の効果

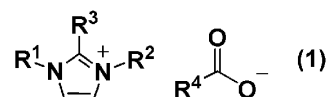
[0011] 本発明によれば、10～50℃、特に室温（25℃）付近の温度における多糖類の溶解性が、非常に高いオニウム塩を提供できる。また、多糖類を回収するのに適した組成物として、前記オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を提供できる。さらに、前記オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を用いて、多糖類を効率的に回収する方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を具体的に説明する。本発明は、下記式（１）で示されるオニウム塩（以下、オニウム塩（１）という。）に係るものである。

[0013] 式（１）：

[化14]



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基、又は下記式（１a）で表される基を示す。



（ R^a はヘテロ原子を１～４個含んでも良い炭素数１～１２の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。 R^4 は炭化水素基を示す。）

[0014] 式（１）中、 R^1 及び R^2 において「ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでもよい。ヘテロ原子の数として好ましくは１～３であり、より好ましくは１～２である。炭化水素基の炭素数として好ましくは３～１０であり、より好ましくは４～７である。

[0015] 式（１）中、 R^1 及び R^2 において「ヘテロ原子」としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0016] 式（１）中、 R^1 及び R^2 において、「ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基」は、ヘテロ原子を含まない炭素数２～１２の炭化水素基が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}<$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}<$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}[-\text{C}(=\text{O})-]$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $>$

$\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}<、>\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-、-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-、-\text{S}(=\text{O})-、-\text{S}(=\text{O})_2-、-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-、-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-、>\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}<、>\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-、-\text{HN}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-、-\text{C}(=\text{N}-)-、-\text{C}(=\text{NH})-$ 等の構造により中断又は置換されたものであり、これらの構造による中断又は置換の数や組み合わせは、 R^1 、 R^2 中のヘテロ原子が1～5個となる範囲であれば特に限定されない。

- [0017] 好ましくは $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものであり、より好ましくは $-\text{O}-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものである。
- [0018] 本発明において、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されている構造としては、エーテル構造、チオエーテル構造といった構造以外にも、たとえば、エポキシ基やチオエポキシ基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基等のエポキシ構造もしくはチオエポキシ構造を形成していても良い。この場合において、 R^1 又は R^2 がエポキシ基やチオエポキシ基等となっても良い。
- [0019] R^1 及び R^2 において、 $-\text{O}-$ 又は $/$ 及び $-\text{S}-$ の構造を2個以上含む場合、 $-\text{O}-$ 又は $/$ 及び $-\text{S}-$ の構造間の炭素数は2以上であることが望ましい。
- [0020] R^1 と R^2 のそれぞれが結合しているイミダゾール環上の窒素原子と R^1 又は R^2 中の、最もイミダゾール環上の窒素原子に近いヘテロ原子との間の炭素数は2以上であることがより望ましい。
- [0021] 式(1)中、 R^1 及び R^2 において「ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられるが、特に制限されない。
- [0022] 式(1)中、 R^1 及び R^2 において「ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～1

2の炭化水素基」としては、たとえば、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルキニル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルケニル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数6～12の分岐を有していても良いアリール基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数7～12の分岐を有していても良いアラルキル基などが挙げられる。好ましくは、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

「ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基」として好ましくはヘテロ原子を1～3個含む炭素数3～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を1～2個含む炭素数3～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含む炭素数4～7の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。

「ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基」として好ましくはヘテロ原子を1～3個含む炭素数3～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を1～2個含む炭素数3～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含む炭素数4～7の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。

「ヘテロ原子を1～5個含む炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基」として好ましくはヘテロ原子を1～3個含む炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。別の様態として好まし

くは、ヘテロ原子を1～2個含む炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含む炭素数4～7の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

[0023] 式(1)中、 R^1 及び R^2 においてヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基としては、具体的には、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられるが、特に制限されない。ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基が $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-C(=O)-N<$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-N<$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-N[-C(=O)-]-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $>N-C(=O)-N<$ 、 $>N-C(=O)-NH-$ 、 $-HN-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)_2-O-$ 、 $>N-C(=S)-N<$ 、 $>N-C(=S)-NH-$ 、 $-HN-C(=S)-NH-$ 、 $-C(=N)-$ 、 $-C(=NH)-$ 等の構造により中断、又は置換されると、「ヘテロ原子を1～5個含む炭素数2～12の炭化水素基」になる。

[0024] 式(1a)中、 R^a は、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基を示す。「ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～12の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでもよい。

R^a において、炭化水素基はヘテロ原子を含んでいなくとも、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い。 R^a がヘテロ原子を含まない場合、炭化水素基の炭

素数は1～12であり、好ましくは1～6、より好ましくは1～3である。

R^aがヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数として好ましくは1～2個である。R^aがヘテロ原子を含む場合、炭化水素基の炭素数は2～12であり、好ましくは2～6である。

[0025] 式(1a)中、R^aがヘテロ原子を1～4個含む炭素数2～12の炭化水素基である場合の「ヘテロ原子」としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0026] 式(1a)中、R^aにおいて、「ヘテロ原子を1～4個含む炭素数2～12の炭化水素基」は、ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基が、
 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-C(=O)-N<$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-N<$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-N[-C(=O)-]-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $>N-C(=O)-N<$ 、 $>N-C(=O)-NH-$ 、 $-HN-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $>N-C(=S)-N<$ 、 $>N-C(=S)-NH-$ 、 $-HN-C(=S)-NH-$ 、 $-C(=N-)-$ 、 $-C(=NH)-$ 等の構造により中断又は置換されたものであり、これらの構造による中断又は置換の数や組み合わせは、R^a中のヘテロ原子が1～4個となる範囲であれば特に限定されない。

[0027] 好ましくは $-O-$ 又は $-S-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものであり、より好ましくは $-O-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものである。

[0028] 本発明において、 $-O-$ 又は $-S-$ の構造により炭化水素基が中断、又は置換されている構造としては、エーテル構造、チオエーテル構造といった構造以外にも、たとえば、エポキシ基やチオエポキシ基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基等のエポキシ構造もしくはチオエポキシ構造を形成していても良い。この場合において、R^aがエポキシ基やチオエポキシ基等となっても良い。

[0029] 式(1a)中、R^aにおいて、-O-又は/及び-S-の構造を2個以上含む場合、-O-又/及びは-S-の構造間の炭素数は2以上であることが望ましい。R^aが結合している酸素原子と、当該酸素原子に最も近いR^a中のヘテロ原子間の炭素数は2以上であることがより望ましい。

[0030] 式(1a)中、R^aにおいて「ヘテロ原子を含まない炭素数1~12の炭化水素基」、及び「ヘテロ原子を含まない炭素数2~12の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。「ヘテロ原子を含まない炭素数1~10の炭化水素基」、及び「ヘテロ原子を含まない炭素数2~12の炭化水素基」の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられるが、特に制限されない。

[0031] 式(1a)中、R^aにおいて「ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数1~12の炭化水素基」としては、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数1~12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数2~12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数2~12の直鎖又は分岐を有するアルキニル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数3~12の分岐を有していても良いシクロアルキル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数3~12の分岐を有していても良いシクロアルケニル基、ヘテロ原子を1~5個含む炭素数6~12の分岐を有していても良いアリール基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数7~12の分岐を有していても良いアラルキル基等が挙げられる。好ましくはヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数1~12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数2~12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数3~12の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

「ヘテロ原子を1~4個含んでいても良い炭素数1~12の直鎖又は分岐を有するアルキル基」として好ましくはヘテロ原子を1~4個含んでいても良

い炭素数 1～6 の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 2～12 の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 1～6 の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数 1～12 の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくは炭素数 1～6 の直鎖又は分岐を有するアルキル基、さらに好ましくは炭素数 1～3 の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。

「ヘテロ原子を 1～4 個含んでも良い炭素数 2～12 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基」として好ましくはヘテロ原子を 1～4 個含んでも良い炭素数 2～6 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 2～12 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくはヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 2～6 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数 2～12 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくは炭素数 2～6 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、さらに好ましくは炭素数 2～3 の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。

「ヘテロ原子を 1～4 個含んでも良い炭素数 3～12 の分岐を有していても良いシクロアルキル基」として好ましくは、ヘテロ原子を 1～4 個含んでも良い炭素数 3～6 の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 3～12 の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を 1～2 個含んでも良い炭素数 3～6 の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数 3～12 の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくは炭素数 3～6 の分岐を有していても良いシクロアルキル基、さらに好ましくは炭素数 3 の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

[0032] 式 (1) 中、R^aがヘテロ原子を含まない炭素数 1～12 の炭化水素基であ

る場合、「炭素数1～12の炭化水素基」とは、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ビニル基、エチニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられるが、特に制限されない。

[0033] 式(1)中、R^aにおいて、ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられるが、特に制限されない。ヘテロ原子を含まない炭素数2～12の炭化水素基が-O-、-N<、-NH-、-S-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、=N-、-C(=O)-N<、-C(=O)-NH-、-O-C(=O)-O-、-O-C(=O)-N<、-O-C(=O)-NH-、-C(=O)-N[-C(=O)-]-、-C(=O)-NH-C(=O)-、>N-C(=O)-N<、>N-C(=O)-NH-、-HN-C(=O)-NH-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂-O-、>N-C(=S)-N<、>N-C(=S)-NH-、-HN-C(=S)-NH-、-C(=N-)-、-C(=NH)-等の構造により中断、又は置換されると、「ヘテロ原子を1～4個含む炭素数2～12の炭化水素基」になる。

[0034] 式(1)に示される R^1 及び R^2 の構造として具体的には、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(ベンジルオキシ)エチル、2-(p-メトキシベンジルオキシ)エチル、2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル、2-(2-ベンジルオキシエトキシ)エチル、2-(ジメチルアミノ)エチル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、3-プロポキシプロピル、3-アリルオキシプロピル、3-イソプロポキシプロピル、3-(1-メチルプロポキシ)プロピル、3-(2-メチルプロポキシ)プロピル、3-(1,1-ジメチルエトキシ)プロピル、3-ブトキシプロピル、3-ペンチルオキシプロピル、3-ネオペンチルオキシプロピル、3-ヘキシルオキシプロピル、3-シクロヘキシルオキシプロピル、3-ヘプチルオキシプロピル、3-オクチルオキシプロピル、3-ノニルオキシプロピル、3-(2-エチルヘキサノール-1-イル)オキシプロピル、3-(2,4,6-トリメチルフェノキシ)プロピル、3-(2-メトキシエトキシ)プロピル、3-(ジメチルアミノ)プロピル、4-メトキシブチル、4-エトキシブチル、4-プロポキシブチル、4-イソプロポキシブチル、4-アリルオキシブチル、4-ブトキシブチル、4-(1-メチルプロポキシ)ブチル、4-(2-メチルプロポキシ)ブチル、4-(1,1-ジメチルエトキシ)ブチル、4-ペンチルオキシブチル、4-ネオペンチルオキシブチル、4-ヘキシルオキシブチル、4-シクロヘキシルオキシブチル、4-ヘプチルオキシブチル、4-オクチルオキシブチル、4-(2-エチルヘキサノール-1-イル)オキシブチル、5-メトキシペンチル、5-エトキシペンチル、5-プロポキシペンチル、5-イソプロポキシペンチル、5-アリルオキシペンチル、5-ブトキシペンチル、5-(1-メチルプロポキシ)ペンチル、5-(2-メチルプロポキシ)ペンチル、5-(1,1-ジメチルエトキシ)ペンチル、5-ペンチルオキシペンチル、5-ネオペンチルオキシペンチル、5-ヘキシルオキシペンチル、5-シクロヘキシルオキシペンチル、5-ヘプチルオキシペンチル、6-メトキシヘキシル、6-エトキシヘキシル、

6-プロポキシヘキシル、6-イソプロポキシヘキシル、6-アリルオキシヘキシル、6-ブトキシヘキシル、6-(1-メチルプロポキシ)ヘキシル、6-(2-メチルプロポキシ)ヘキシル、6-(1, 1-ジメチルエトキシ)ヘキシル、6-ペンチルオキシヘキシル、6-ネオペンチルオキシヘキシル、6-ヘキシルオキシヘキシル、6-シクロヘキシルオキシヘキシル、(2-メトキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、(2-エトキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、(2-プロポキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、(2-イソプロポキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、(2-ブトキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、[2-(1-メチルプロポキシ)シクロヘキサノ-1-イル]メチル、[2-(2-メチルプロポキシ)シクロヘキサノ-1-イル]メチル、[2-(1, 1-ジメチルエトキシ)シクロヘキサノ-1-イル]メチル、(2-ペンチルオキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、(2-ネオペンチルオキシシクロヘキサノ-1-イル)メチル、2-メチルチオエチル、3-メチルチオプロピル、1-(メトキシメチル)プロピル、(オキシラノ-2-イル)メチル、(フラン-2-イル)メチル、2-[(フラン-2-イル)メチルチオ]エチル、2-(メチルスルホニル)エチル、(チオフエン-2-イル)メチル、p-メトキシフェニル、p-エトキシフェニル、3, 4-メチレンジオキシフェニル、3, 4-メチレンジオキシベンジル、(7-オキサビシクロ[2, 2, 1]ヘプタノ-2-イル)メチル等が挙げられ、好ましくは2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、3-イソプロポキシプロピル、3-ブトキシプロピル、3-(2-メトキシエトキシ)プロピル、3-メチルチオプロピル、3-(ジメチルアミノ)プロピルであり、より好ましくは2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、3-(2-メトキシエトキシ)プロピルであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] 式(1)において、 R^1 と R^2 は同一であることが好ましい。

[0036] 式(1)中、 R^3 は、水素原子又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。「ヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基」は直鎖であっても

よく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。また、 R^3 において、炭化水素基はヘテロ原子を含んでいなくとも、ヘテロ原子を含んでいても良い。

[0037] 式(1)中、 R^3 がヘテロ原子を含まない炭化水素基の場合、炭素数として好ましくは1～12であり、より好ましくは1～8、さらに好ましくは1～3である。 R^3 がヘテロ原子を含む炭化水素基である場合、炭素数として好ましくは2～12であり、より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4である。

[0038] 式(1)中、 R^3 がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子の数として好ましくは1～5個であり、より好ましくは1～2個である。炭化水素基の炭素数は2以上となり、好ましくは2～12であり、より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4である。

[0039] 式(1)中、 R^3 がヘテロ原子を含む炭化水素基である場合、「ヘテロ原子」としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0040] R^3 がヘテロ原子を含む炭化水素基である場合の「ヘテロ原子」としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。また、ヘテロ原子の数として好ましくは1～5個であり、より好ましくは1～2個である。

[0041] 式(1)中、 R^3 において、「ヘテロ原子を含む炭化水素基」は、ヘテロ原子を含まない炭化水素基が、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-C(=O)-N<$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-N<$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-N[-C(=O)-]$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $>N-C(=O)-N<$ 、 $>N-C(=O)-NH-$ 、 $-HN-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)_2-O-$ 、 $>N-C(=S)-N<$ 、 $>N-C(=S)-NH-$ 、 $-HN-C(=S)-NH-$ 、 $-C(=N-)-$ 、 $-C(=NH)-$ 等の構造により中断又は置換されたものであり、これらの構造による中断又は置換の数や組み合わせは、特に限定されないが、 R^3 中のヘ

テロ原子が1～5個が好ましく、1～2個となるものがより好ましい。

[0042] 好ましくは－O－又は－S－の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものであり、より好ましくは－O－の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものである。

[0043] 本発明において、－O－又は－S－の構造により炭化水素基が中断、又は置換されている構造としては、エーテル構造、チオエーテル構造といった構造以外にも、たとえば、エポキシ基やチオエポキシ基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基等のエポキシ構造もしくはチオエポキシ構造を形成していても良い。この場合において、 R^3 がエポキシ基やチオエポキシ基等となっても良い。

[0044] R^3 において、－O－又は／及び－S－の構造を2個以上含む場合、－O－又は／及び－S－の構造間の炭素数は2以上であることが望ましい。

[0045] 式(1)中、 R^3 において「ヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基」としては、ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルキニル基、ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いシクロアルケニル基、ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いアリール基、ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いアラルキル基等が挙げられる。好ましくはヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

「ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルキル基」として好ましくは、ヘテロ原子を1～5個含んでも良い炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。別の様態として好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数1～8の直鎖

又は分岐を有するアルキル基、さらに好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数1～4の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。さらに別の様態として、好ましくは炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくは炭素数1～8の直鎖又は分岐を有するアルキル基、さらに好ましくは炭素数1～3の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。

「ヘテロ原子を含んでも良い直鎖又は分岐を有するアルケニル基」として好ましくは、ヘテロ原子を1～5個含んでも良い炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。別の様態として好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数2～8の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、さらに好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数2～4の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。さらに別の様態として、好ましくは炭素数2～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくは炭素数2～8の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、さらに好ましくは炭素数2～3の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。

「ヘテロ原子を含んでも良く分岐を有していても良いシクロアルキル基」として好ましくは、ヘテロ原子を1～5個含んでも良い炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。別の様態として好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数3～8の分岐を有していても良いシクロアルキル基、さらに好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数3～4の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。さらに別の様態として、好ましくは炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくは炭素数3～8の分岐を有していても良いシクロアルキル基、さらに好ましくは炭素数3のシクロアルキル基である。

[0046] 式(1)中、 R^3 において、「ヘテロ原子を含まない炭化水素基」としては

、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ビニル基、エチニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、スチリル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基である。

[0047] 式(1)中、 R^3 において「ヘテロ原子を含む炭化水素基」としては、好ましくは3-インドリル基、*p*-メトキシフェニル基、7-オキサビシクロ[2, 2, 1]ヘプタ-5-エン-2-イル基、1, 2-エポキシエチル基、1-メチル-2-メトキシビニル基、2-フリル基、2-ピリジル基、4-イミダゾリル基、ベンジルオキシメチル基であり、より好ましくは1-メチル-2-メトキシビニル基、2-フリル基であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0048] 式(1)中、 R^3 として、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0049] 式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ の一部又は全てが、それらが結合している窒素原子や炭素原子と一緒にあって相互に結合して環構造を形成してもよい。環構造とは、具体的には R^1 及び R^2 、 R^1 及び R^3 、又は R^2 及び R^3 が結合しヘテロ原子を2～10個含む炭素数2～24の炭化水素によって架橋されたことにより環状となった構造が挙げられるが、特に限定されない。

[0050] 式(1)において R^4 は炭化水素基を示し、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。好ましくは炭素数1～12

の炭化水素基、より好ましくは炭素数1～8の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数1～3の炭化水素基である。

[0051] 式(1)中、 R^4 の「炭化水素基」としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。好ましくは炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルキル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、炭素数1～12の直鎖又は分岐を有するアルキニル基、炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルキル基、炭素数3～12の分岐を有していても良いシクロアルケニル基、炭素数6～12の分岐を有していても良いアリール基、炭素数7～12の分岐を有していても良いアラルキル基であり、より好ましくは炭素数1～3の直鎖又は分岐を有するアルキル基、炭素数1～3の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。

[0052] 式(1)中、 R^4 の「炭化水素基」としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ビニル基、エチニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、1-プロピニル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、ペンタジエニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、スチリル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、2,6-ジメチル-1,5-ヘプタジエニル基等が挙げられるが、特に制限されない。

[0053] 式(1)において、 R^4-CO-O^- で表されるアニオンとしては、具体的には、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、アクリル酸イオン、プロパルギル酸イオン、酪酸イオン、イソ酪酸イオン、メタクリル酸イオン、クロトン酸イオン、テトラル酸イオン、シクロプロパンカルボン酸イオン、吉草酸イオン、イソ吉草酸イオン、ピバル酸イオン、アンゲリカ酸イオン、チグリン酸イ

オン、シクロブタンカルボン酸イオン、カプロン酸イオン、シクロペンタンカルボン酸イオン、エナント酸イオン、ソルビン酸イオン、シクロヘキサンカルボン酸イオン、安息香酸イオン、カプリル酸イオン、2-エチルヘキシルカルボン酸イオン、トルイル酸イオン、2-ノルボルナンカルボン酸イオン、ペラルゴン酸イオン、桂皮酸イオン、カプリン酸イオン、アダマンタンカルボン酸イオン、ゲラン酸イオン、ウンデシル酸イオン、ラウリン酸イオン、ナフタレンカルボン酸イオン、等が挙げられ、好ましくは酢酸イオン、プロピオン酸イオン、アクリル酸イオン、プロパルギル酸イオン、酪酸イオン、イソ酪酸イオン、メタクリル酸イオン、クロトン酸イオン、テトロール酸イオン、吉草酸イオン、イソ吉草酸イオン、ピバル酸イオンであり、特に好ましくは酢酸イオン、アクリル酸イオン又はメタクリル酸イオンであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0054] 式(2)において、 R^5 は炭素数2～5の二価の炭化水素基を示す。

「炭素数2～5の二価の炭化水素基」としては、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。例えば、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルケニレン基、炭素数2～5のアルキニレン基、炭素数3～5のシクロアルキレン基、炭素数3～5のシクロアルケニレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数2～3のアルキレン基、炭素数2～3のアルケニレン基であり、特に好ましくは、炭素数3のアルキレン基である。

[0055] 式(2)中、 R^5 として具体的にはエタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、シクロプロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、シクロブタン-1, 3-ジイル基、シクロブタン-1, 2-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 2-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロペンタン-1, 2-ジイル基

、2-メチルブタン-2, 4-ジイル基、2-メチルブタン-1, 3-ジイル基、2-メチルブタン-1, 4-ジイル基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイル基、2-プロペン-1, 3-ジイル基等が挙げられるが、特に制限されない。

[0056] 式(2)において、 R^6 はヘテロ原子を1~4個含んでも良い炭素数1~10の炭化水素基を示す。

[0057] R^6 において、「ヘテロ原子を1~4個含んでも良い、炭素数1~10の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでもよい。また、ヘテロ原子を含んでいなくとも、ヘテロ原子を1~4個含んでもよい。

[0058] 式(2)中、 R^6 がヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基の炭素数として好ましくは1~10であり、より好ましくは1~8、さらに好ましくは1~3である。 R^6 がヘテロ原子を含まない炭化水素基の場合、炭素数として好ましくは1~10であり、より好ましくは1~7、さらに好ましくは1~3である。 R^6 がヘテロ原子を含む炭化水素基である場合、炭素数として好ましくは2~10であり、より好ましくは2~7、さらに好ましくは2~4である。

[0059] 式(2)中、 R^6 がヘテロ原子を1~4個含む炭化水素基である場合、「ヘテロ原子」としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0060] 式(2)中、 R^6 において、「ヘテロ原子を1~4個含む炭素数2~10の炭化水素基」は、ヘテロ原子を含まない炭素数2~10の炭化水素基が、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $=N-$ 、 $-C(=O)-N<$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-N<$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-N[-C(=O)-]$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $>N-C(=O)-N<$ 、 $>N-C(=O)-NH-$ 、 $-HN-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $>N-C(=S)-N<$ 、 $>N-C(=S)-NH-$ 、 $-HN-C(=S)-NH-$ 、 $-C$

(=N-)、-C(=NH)-等の構造により中断又は置換されたものであり、これらの構造による中断又は置換の数や組み合わせは、R⁶中のヘテロ原子が1～4個となる範囲であれば特に限定されない。

[0061] 好ましくは-O-又は-S-の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものであり、より好ましくは-O-の構造により炭化水素基が中断、又は置換されているものである。

[0062] 本発明において、-O-又は-S-の構造により炭化水素基が中断、又は置換されている構造としては、エーテル構造、チオエーテル構造といった構造以外にも、たとえば、エポキシ基やチオエポキシ基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基等のエポキシ構造もしくはチオエポキシ構造を形成していても良い。この場合において、R⁶がエポキシ基やチオエポキシ基等となっても良い。

[0063] R⁶において、-O-又は/及び-S-の構造を2個以上含む場合、-O-又は/及び-S-の構造間の炭素数は2以上であることが望ましい。

[0064] 式(2)中、R⁶における「ヘテロ原子を含まない炭素数2～10の炭化水素基」は、直鎖であってもよく、分岐や環構造、二重結合、三重結合を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含まない炭化水素基の例としては、直鎖又は分岐を有するアルキル基、直鎖又は分岐を有するアルケニル基、直鎖又は分岐を有するアルキニル基、分岐を有していても良いシクロアルキル基、分岐を有していても良いシクロアルケニル基、分岐を有していても良いアリール基、分岐を有していても良いアラルキル基等が挙げられる。好ましくは直鎖又は分岐を有するアルキル基、直鎖又は分岐を有するアルケニル基、分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

「ヘテロ原子を1～4個含んでいても良い炭素数1～10の炭化水素基」としては、ヘテロ原子を1～4個含んでいても良い炭素数1～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1～4個含んでいても良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1～4個含んでいても良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルキニル基、ヘテロ原

子を1～4個含んでも良い炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルキル基、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルケニル基、ヘテロ原子を1～5個含む炭素数6～10の分岐を有していても良いアリール基、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数7～10の分岐を有していても良いアラルキル基等が挙げられる。好ましくはヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

「ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数1～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基」として好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を1個含んでも良い炭素数2～7の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1個含んでも良い炭素数2～4の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数1～7の直鎖又は分岐を有するアルキル基、より好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。

「ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基」として好ましくはヘテロ原子を1～2個含んでも良い炭素数2～10の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を1個含んでも良い炭素数2～7の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくはヘテロ原子を1個含んでも良い炭素数2～4の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数2～7の直鎖又は分岐を有するアルケニル基、より好ましくは炭素数2～4の直鎖又は分岐を有するアルケニル基である。

「ヘテロ原子を1～4個含んでも良い炭素数3～10の分岐を有してい

ても良いシクロアルキル基」として好ましくは、ヘテロ原子を1～2個含んでいても良い炭素数3～10の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。別の様態として好ましくは、ヘテロ原子を1個含んでいても良い炭素数3～7の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくはヘテロ原子を1個含んでいても良い炭素数3～7の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。さらに別の様態として好ましくは、炭素数3～7の分岐を有していても良いシクロアルキル基、より好ましくは炭素数3～4の分岐を有していても良いシクロアルキル基である。

[0065] 式(2)中、 R^6 がヘテロ原子を含まない炭素数1～10の炭化水素基である場合、「炭素数1～10の炭化水素基」とは、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、ゲラニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられるが、特に制限されない。

[0066] R^6 において、ヘテロ原子を含まない炭素数2～10の炭化水素基の「炭素数2～10の炭化水素基」としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ビニル基、エチニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、クロチル基、ブタジエニル基、ゲラニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-

ｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。ヘテロ原子を含まない炭素数2～10の炭化水素基が－O－、－N<、－NH－、－S－、－C(=O)－O－、－C(=O)－、＝N－、－C(=O)－N<、－C(=O)－NH－、－O－C(=O)－O－、－O－C(=O)－N<、－O－C(=O)－NH－、－C(=O)－N[－C(=O)－]－、－C(=O)－NH－C(=O)－、>N－C(=O)－N<、>N－C(=O)－NH－、－HN－C(=O)－NH－、－S(=O)－、－S(=O)₂－、－S(=O)₂－O－、>N－C(=S)－N<、>N－C(=S)－NH－、－HN－C(=S)－NH－、－C(=N－)－、－C(=NH)－等の構造により中断、又は置換されると、「ヘテロ原子を1～4個含む炭素数2～10の炭化水素基」になる。

[0067] 式(2)中、R⁶において、「ヘテロ原子を含まない炭素数2～10の炭化水素基」としては、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0068] 式(2)中、R⁶において、「ヘテロ原子を含む炭素数2～10の炭化水素基」としては、好ましくは2－メトキシエチル、2－(2－メトキシエトキシ)エチル、フルフリル、テニル、2－ピリジル、(オキシラン－2－イル)メチル、2－モルホリノエチル、2－(ジメチルアミノ)エチル、1, 2－エポキシプロピルであり、より好ましくは2－メトキシエチルであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0069] 式(2)中、R⁶において、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0070] 式(2)において、R⁵とR⁶の炭素数の合計は、3～12である。

[0071] 式(2)において、Xが酸素原子又は硫黄原子を示すということは、エーテル基(－O－)又はチオエーテル基(－S－)を介して、R⁵とR⁶が結合していることを示す。

[0072] 式(1)で表されるオニウム塩のイミダゾリウムカチオンとしては、具体

的には、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(2-エトキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(2-プロポキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(2-イソプロポキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(2-フェノキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(2-ベンジルオキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス[2-(p-メトキシベンジルオキシ)エチル]イミダゾリウム、1, 3-ビス[2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル]イミダゾリウム、1, 3-ビス[2-(2-ベンジルオキシエトキシ)エチル]イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-エトキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-プロポキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-イソプロポキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-アリルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ブトキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(1-メチルプロポキシ)プロピル]イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(2-メチルプロポキシ)プロピル]イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(1, 1-ジメチルエトキシ)プロピル]イミダゾリウム、1, 3-ビス[(オキソラン-2-イル)メチル]イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ペンチルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ネオペンチルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ヘキシルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-シクロヘキシルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ヘプチルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-オクチルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-ノニルオキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス{3-[(2-エチルヘキサ-1-イル) オキシ] プロピル} イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(2, 4, 6-トリメチルフェノキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス[2-(ジメチルアミノ) エチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(ジメチルアミノ) プロピル] イミダゾリウム、1

， 3-ビス（2-メチルチオエチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス {2-
[（フラン-2-イル）メチルチオ]エチル}イミダゾリウム、1， 3-ビス
[2-（フラン-2-イル）メチル]イミダゾリウム、1， 3-ビス [1-
（メトキシメチル）プロピル]イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-メト
キシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-エトキシブチル）イミダ
ゾリウム、1， 3-ビス（4-プロポキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-
ビス（4-イソプロポキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-
アリルオキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-ブトキシブチル
）イミダゾリウム、1， 3-ビス [4-（1-メチルプロポキシ）ブチル]
イミダゾリウム、1， 3-ビス [4-（2-メチルプロポキシ）ブチル]イ
ミダゾリウム、1， 3-ビス [4-（1， 1-ジメチルエトキシ）ブチル]
イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-ペンチルオキシブチル）イミダゾリウ
ム、1， 3-ビス（4-ネオペンチルオキシブチル）イミダゾリウム、1，
3-ビス（4-ヘキシルオキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-
シクロヘキシルオキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-ヘプ
チルオキシブチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（4-オクチルオキシブ
チル）イミダゾリウム、1， 3-ビス {4- [（2-エチルヘキサ-1-
イル）オキシ]ブチル}イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-メトキシペン
チル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-エトキシペンチル）イミダゾリ
ウム、1， 3-ビス（5-プロポキシペンチル）イミダゾリウム、1， 3-
ビス（5-イソプロポキシペンチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-
アリルオキシペンチル）イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-ブトキシペン
チル）イミダゾリウム、1， 3-ビス [5-（1-メチルプロポキシ）ペン
チル]イミダゾリウム、1， 3-ビス [5-（2-メチルプロポキシ）ペン
チル]イミダゾリウム、1， 3-ビス [5-（1， 1-ジメチルエトキシ）
ペンチル]イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-ペンチルオキシペンチル）
イミダゾリウム、1， 3-ビス（5-ネオペンチルオキシペンチル）イミダ
ゾリウム、1， 3-ビス（5-ヘキシルオキシペンチル）イミダゾリウム、

1, 3-ビス (5-シクロヘキシルオキシペンチル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (5-ヘプチルオキシペンチル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-メトキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-エトキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-プロポキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-イソプロポキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-アリルオキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-ブトキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス [6- (1-メチルプロポキシ) ヘキシル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [6- (2-メチルプロポキシ) ヘキシル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [6- (1, 1-ジメチルエトキシ) ヘキシル] イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-ペンチルオキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-ネオペンチルオキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-ヘキシルオキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (6-シクロヘキシルオキシヘキシル) イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-メトキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-エトキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-プロポキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-イソプロポキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-ブトキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス { [2- (1-メチルプロポキシ) シクロヘキサ-1-イル] メチル } イミダゾリウム、1, 3-ビス { [2- (2-メチルプロポキシ) シクロヘキサ-1-イル] メチル } イミダゾリウム、1, 3-ビス { [2- (1, 1-ジメチルエトキシ) シクロヘキサ-1-イル] メチル } イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-ペンチルオキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(2-ネオペンチルオキシシクロヘキサ-1-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-メチルチオプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス [2- (メチルスルホニル) エチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(チオフエン-2-イル

メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス (p-メトキシフェニル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (p-エトキシフェニル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3, 4-メチレンジオキシフェニル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3, 4-メチレンジオキシベンジル) イミダゾリウム、1, 3-ビス { (7-オキサビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) メチル} イミダゾリウム、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウム、1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) -2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ビス (2-メトキシエチル) -2-メチルイミダゾリウム等が挙げられ、好ましくは1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-エトキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-プロポキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-イソプロポキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-アリルオキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-ブトキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス [3- (1-メチルプロポキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [3- (2-メチルプロポキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [3- (1, 1-ジメチルエトキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [(オキサラン-2-イル) メチル] イミダゾリウム、1, 3-ビス [3- (2-メトキシエトキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-メチルチオプロピル) イミダゾリウム、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウム、1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) -2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ビス (2-メトキシエチル) -2-メチルイミダゾリウムであり、より好ましくは1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) イミダゾリウム、1, 3-ビス (3-エトキシプロピル) イミダゾリウム、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウム、1, 3-ビス [3- (2-メトキシエトキシ) プロピル] イミダゾリウム、1, 3-ビス (2-メトキシエチル) -2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) -2-メチルイミダゾリウムであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0073] 式(1)で表されるオニウム塩として好ましくは、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-エトキシプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス(3-メチルチオプロピル)イミダゾリウム、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ)プロピル]イミダゾリウム、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウム、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムからなる群より選択される1つのカチオンと、酢酸イオン、アクリル酸イオン、メタクリル酸イオンからなる群より選択される1つのアニオンとの組み合わせから構成されるオニウム塩である。

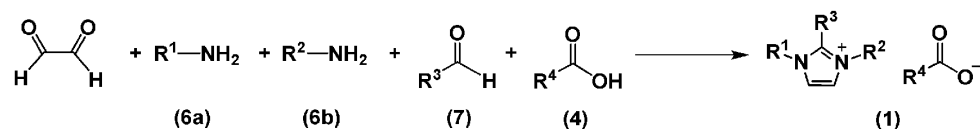
[0074] 式(1)で表されるオニウム塩として、より具体的には、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)イミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアクリレート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムメタクリレート、1, 3-ビス(3-エトキシプロピル)イミダゾリウムアセテート、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(3-メチルチオプロピル)イミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウムアクリレート、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウムメタクリレート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムアクリレート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムメタクリレート、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ)プロピル]イミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ)プロピル]イミダゾリウムアクリレート、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ)プロ

ピル] イミダゾリウムメタクリレート等が挙げられ、好ましくは 1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアセテート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアクリレート、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムメタクリレートであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0075] 本発明のオニウム塩(1)は、実施例に記載の方法に基づき、当業者であれば容易に製造することができる。オニウム塩(1)は、例えば、下記反応式1に示す製造方法(製造方法1)で得ることができる。

反応式1：

[0076] [化15]



(反応式1中、R¹、R²、R³及びR⁴は各々前記に定義される通りである。)

[0077] 製造方法1について説明する。グリオキサール、R¹-NH₂(式(6a))及び/又はR²-NH₂(式(6b))で表されるアミン化合物、R³-CHOで表されるアルデヒド化合物(式(7))、及びR⁴-COOH(式(4))で表されるカルボン酸を反応させる。

[0078] R¹-NH₂(式(6a))又はR²-NH₂(式(6b))で表されるアミン化合物としては、具体的には2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、2-プロポキシエチルアミン、2-イソプロポキシエチルアミン、2-アリルオキシエチルアミン、2-ブトキシエチルアミン、2-(1-メチルプロポキシ)エチルアミン、2-(2-メチルプロポキシ)エチルアミン、2-(1,1-ジメチルエトキシ)エチルアミン、2-ペンチルオキシエチルアミン、2-ネオペンチルオキシエチルアミン、2-ヘキシルオキシエチルアミン、2-フェノキシエチルアミン、2-ヘプチルオキシエチルアミン、2-オクチルオキシエチルアミン、2-ノニルオキシエチルアミン、2-デシルオキシエチルアミン、2-シクロペンチルオキシエチルアミン

、2-シクロヘキシルオキシエチルアミン、2-(2-エチルヘキサン-1-イル)オキシエチルアミン、2-(2,4,6-トリメチルフェノキシ)エチルアミン、2-(ベンジルオキシ)エチルアミン、2-(p-メトキシベンジルオキシ)エチルアミン、2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチルアミン、2-(2-ベンジルオキシエトキシ)エチルアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-アリルオキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-(1-メチルプロポキシ)プロピルアミン、3-(2-メチルプロポキシ)プロピルアミン、3-(1,1-ジメチルエトキシ)プロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-ペンチルオキシプロピルアミン、3-ネオペンチルオキシプロピルアミン、3-ヘキシルオキシプロピルアミン、3-シクロヘキシルオキシプロピルアミン、3-ヘプチルオキシプロピルアミン、3-オクチルオキシプロピルアミン、3-ノニルオキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキサン-1-イル)オキシプロピルアミン、3-(2,4,6-トリメチルフェノキシ)プロピルアミン、3-(2-メトキシエトキシ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、4-メトキシブチルアミン、4-エトキシブチルアミン、4-プロポキシブチルアミン、4-イソプロポキシブチルアミン、4-アリルオキシブチルアミン、4-ブトキシブチルアミン、4-(1-メチルプロポキシ)ブチルアミン、4-(2-メチルプロポキシ)ブチルアミン、4-(1,1-ジメチルエトキシ)ブチルアミン、4-ペンチルオキシブチルアミン、4-ネオペンチルオキシブチルアミン、4-ヘキシルオキシブチルアミン、4-シクロヘキシルオキシブチルアミン、4-ヘプチルオキシブチルアミン、4-オクチルオキシブチルアミン、4-(2-エチルヘキサン-1-イル)オキシブチルアミン、5-メトキシペンチルアミン、5-エトキシペンチルアミン、5-プロポキシペンチルアミン、5-イソプロポキシペンチルアミン、5-アリルオキシペンチルアミン、5-ブトキシペンチルアミン、5-(1-メチルプロポキシ)ペンチルアミン

、5-(2-メチルプロポキシ)ペンチルアミン、5-(1, 1-ジメチルエトキシ)ペンチルアミン、5-ペンチルオキシペンチルアミン、5-ネオペンチルオキシペンチルアミン、5-ヘキシルオキシペンチルアミン、5-シクロヘキシルオキシペンチルアミン、5-ヘプチルオキシペンチルアミン、6-メトキシヘキシルアミン、6-エトキシヘキシルアミン、6-プロポキシヘキシルアミン、6-イソプロポキシヘキシルアミン、6-アリルオキシヘキシルアミン、6-ブトキシヘキシルアミン、6-(1-メチルプロポキシ)ヘキシルアミン、6-(2-メチルプロポキシ)ヘキシルアミン、6-(1, 1-ジメチルエトキシ)ヘキシルアミン、6-ペンチルオキシヘキシルアミン、6-ネオペンチルオキシヘキシルアミン、6-ヘキシルオキシヘキシルアミン、6-シクロヘキシルオキシヘキシルアミン、2-メトキシシクロヘキシル-1-イルメチルアミン、(2-エトキシシクロヘキサ-1-イル)メチルアミン、(2-プロポキシシクロヘキサ-1-イル)メチルアミン、(2-イソプロポキシシクロヘキサ-1-イル)メチルアミン、(2-ブトキシシクロヘキシル-1-イル)メチルアミン、[2-(1-メチルプロポキシ)シクロヘキサ-1-イル]メチルアミン、[2-(2-メチルプロポキシ)シクロヘキサ-1-イル]メチルアミン、[2-(1, 1-ジメチルエトキシ)シクロヘキサ-1-イル]メチルアミン、(2-ペンチルオキシシクロヘキサ-1-イル)メチルアミン、(2-ネオペンチルオキシシクロヘキサ-1-イル)メチルアミン、2-メチルチオエチルアミン、3-メチルチオプロピルアミン、1-(メトキシメチル)プロピルアミン、(オキシラン-2-イル)メチルアミン、(フラン-2-イル)メチルアミン、2-[(フラン-2-イル)メチルチオ]エチルアミン、2-(メチルスルホニル)エチルアミン、(チオフェン-2-イル)メチルアミン、p-メトキシフェニルアミン、p-エトキシフェニルアミン、3, 4-メチレンジオキシアニリン、3, 4-メチレンジオキシベンジルアミン、(7-オキサビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル)メチルアミン等が挙げられ、好ましくは2-メトキシエチルアミン、3-メトキシブ

ロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-(2-メトキシエトキシ)プロピルアミン、3-メチルチオプロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンであり、より好ましくは2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-(2-メトキシエトキシ)プロピルアミンであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。 R^1-NH_2 又は R^2-NH_2 で表されるアミン化合物は、同一であっても、異なっても良い。

[0079] R^3-CHO で表されるアルデヒド化合物(式(7))としては、具体的にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、アクロレイン、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、ペリルアルデヒド、バニリン等が挙げられ、好ましくはホルムアルデヒド、アセトアルデヒドであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサンなどのホルムアルデヒドを反応系中で生成可能な環状オリゴマー又はポリマーを使用してもよい。

[0080] R^3-CHO で表されるアルデヒド化合物(式(7))は水溶液やメタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール溶液をそのまま使用しても良い。

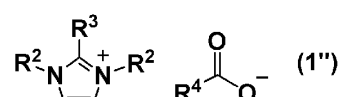
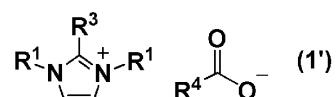
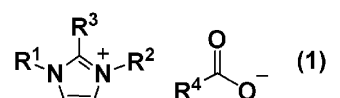
[0081] R^4-COOH (式(4))で表されるカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、プロパルギル酸、酪酸、イソ酪酸、メタクリル酸、クロトン酸、テトロール酸、シクロプロパンカルボン酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、アングリカ酸、チグリン酸、シクロブタンカルボン酸、カプロン酸、シクロペンタンカルボン酸、エナント酸、ソルビン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、カプリル酸、2-エチルヘキシルカルボン酸、トルイル酸、2-ノルボルナンカルボン酸、ペラルゴン酸、キュバンカルボン酸、桂皮酸、カプリン酸、3-ノルアダマンタンカルボン酸、ゲラン酸、ウンデシル酸、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-アダ

マンタンカルボン酸等が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、プロパルギル酸、酪酸イオン、イソ酪酸、メタクリル酸、クロトン酸、テトラル酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸であり、特に好ましくは酢酸、アクリル酸又はメタクリル酸であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0082] グリオキサールは水溶液やメタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール溶液をそのまま使用しても良い。

[0083] R^1-NH_2 (式(6a)) 及び R^2-NH_2 (式(6b)) で表されるアミン化合物の使用量としては、通常、グリオキサール1モルに対して、 R^1-NH_2 と R^2-NH_2 の合計量が0.1~10モルであり、好ましくは0.5~3モルである。 R^1 と R^2 が異なる場合、2種のアミン化合物(R^1-NH_2 と R^2-NH_2)の割合(モル比)は、特に限定するものではなく、 $R^1-NH_2 : R^2-NH_2 = 0 : 100 \sim 100 : 0$ の範囲である。 $R^1-NH_2 : R^2-NH_2 = 0 : 100$ 若しくは $100 : 0$ の場合、 $R^1 = R^2$ になる。 $R^1-NH_2 : R^2-NH_2 = 0 : 100$ 若しくは $100 : 0$ ではない場合、製造方法1により得られるオニウム塩(1)は下記式で表される化合物の混合物となる。下記式(1')、式(1'')で表される化合物のいずれも式(1)で表されるオニウム塩に包含され、当該混合物を後述するオニウム塩組成物として使用しても良い。また、必要に応じ、当該混合物を精製して所望の単一化合物としたうえでオニウム塩(1)として使用することもできる。

[0084] [化16]



- [0085] R^3-CHO で表されるアルデヒド化合物（式（7））は水溶液やメタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール溶液をそのまま使用しても良い。アルデヒド化合物の使用量としては、通常、グリオキサール1モルに対してアルデヒド化合物が0.1～10モルであり、好ましくは0.5～5モルである。
- [0086] R^4-COOH （式（4））で表されるカルボン酸の使用量としては、通常、グリオキサール1モルに対してカルボン酸が0.1～10モルであり、好ましくは0.5～2モルである。
- [0087] 製造方法1において、溶媒は使用してもしなくてもよい。溶媒を使用する場合、使用する溶媒は反応に影響を与えないものであれば特に制限されない。溶媒の具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等が挙げられ、好ましくはアルコール溶媒、水である。
- [0088] また、予め製造したオニウム塩（1）を製造方法1の反応溶媒として使用することもできる。溶媒は必要に応じて2種以上を混合して使用することもできる。溶媒の使用量はグリオキサール1質量部に対して、通常50質量部以下、好ましくは0.1～10質量部である。
- [0089] 製造方法1において、必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の反応に影響を与えない不活性ガス雰囲気下で反応させてもよい。
- [0090] 製造方法1を行う際、反応圧力は、通常大気圧下であるが、使用する原料や溶媒によっては反応系内を大気圧～1 MPaの圧力に加圧して反応させてもよい。
- [0091] 反応温度は、使用する原料、溶媒等によって最適な温度が異なるが、通常、 -10°C 以上であり、好ましくは 0°C ～ 100°C である。

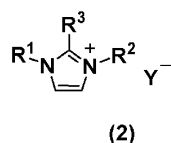
[0092] 製造方法 1 の反応終了後、オニウム塩 (1) は公知の精製方法により精製しても、精製しなくてもよい。精製方法としては濃縮、分液、再結晶、透析、吸着、ろ過等が挙げられるが特に制限されない。

[0093] 製造方法 1 で得られたオニウム塩 (1) の R^4-COO^- で表されるアニオンが所望とするアニオンでない場合、必要に応じて、さらにイオン交換反応を行い、所望のアニオンとしてもよい。この場合、たとえば後述する製造方法 3 の方法を好適に用いることができる。製造方法 3 の方法を用いる場合、製造方法 1 で得られたオニウム塩 (1) を製造方法 3 の式 (2) で表されるオニウム塩としてイオン交換を行うことで、所望のアニオンを有するオニウム塩 (1) を製造できる。

[0094] また、オニウム塩 (1) は、下記式 (2) で表されるオニウム塩 (以下、オニウム塩 (2) という。) の Y^- を所望の R^4-COO^- アニオンに交換 (イオン交換) して得ることもできる。

式 (2) :

[0095] [化17]



(R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じであり、 Y^- は任意のアニオンを示す。)

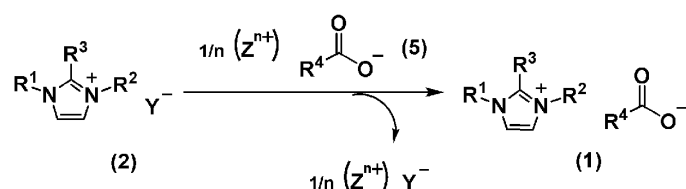
[0096] 式 (2) における Y^- としては塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンアニオン、ヒドロキシドアニオン、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、チオシアネートアニオン、ナイトレートアニオン、過塩素酸アニオン等が挙げられるが特に制限されない。 Y^- がカルボン酸アニオンである場合、式 (1) で表されるオニウム塩 (1) の R^4-COO^- アニオンとは同一のものではない。

[0097] イオン交換の方法としては、下記反応式 2 で表されるように、直接交換する方法 (製造方法 2) の他、式 (2) 中の Y^- がヒドロキシドアニオンではない場合、下記反応式 3 で表されるようにヒドロキシド塩 (3) を経由してイオ

ン交換する方法（製造方法３）が挙げられる。

反応式２：

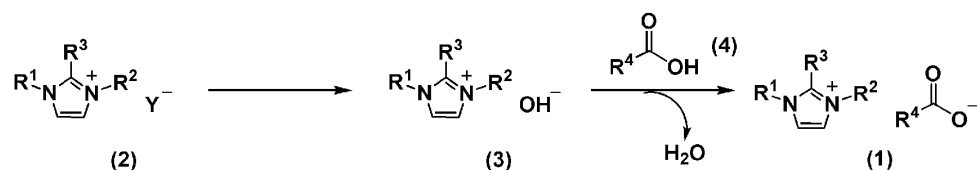
[0098] [化18]



（反応式２において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び、 Y^- は各々前記に定義される通りであり、 n は任意の自然数（好ましくは１～４の自然数、より好ましくは１、２又は３）、 Z^{n+} は任意のカチオンを示す。）

反応式３：

[0099] [化19]



（反応式３において R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び、 Y^- は各々前記に定義される通りである。ただし、反応式３において式（２）中の Y^- はヒドロキシドアニオン以外の任意のアニオンを示す）

[0100] 反応式２において、 Z^{n+} で示されるカチオンとしてはリチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等のアルカリ金属イオンやカルシウムカチオン等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムカチオン等が挙げられるが特に制限されない。

[0101] 製造方法３について説明する。

オニウム塩（１）は、式（２）で表されるオニウム塩（２）をイオン交換樹脂、酸化銀（１）、又はアルカリ金属水酸化物等を用いてイオン交換することにより式（３）で表されるオニウムヒドロキシド塩（以下、ヒドロキシド塩（３）という。）を製造する反応（以下、第１反応という。）と、得られたヒドロキシド塩（３）を式（４）で示されるカルボン酸と反応させてイ

オン交換することによりオニウム塩（１）を得る反応（以下、第２反応という。）を含む。

- [0102] 第１反応においてイオン交換樹脂を使用する場合（反応１－１）について説明する。反応１－１で用いられるイオン交換樹脂としては、例えば、水処理用又は触媒用として市販されている強塩基性イオン交換樹脂（ＯＨ型）が使用できる。当該イオン交換樹脂の使用量は、オニウム塩（２）１モルに対して通常２０モル当量以下、好ましくは１～１０モル当量である。
- [0103] オニウム塩（２）をイオン交換樹脂と接触させる方法としては、カラムに充填したイオン交換樹脂にオニウム塩（２）を通液する方法（反応１－１－１）と、オニウム塩（２）とイオン交換樹脂を混合する方法（反応１－１－２）が挙げられる。
- [0104] 反応１－１においてオニウム塩（２）は通常溶媒で希釈してからイオン交換樹脂と接触させる。溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、酢酸エチル、水等が挙げられる。
- [0105] 溶媒の使用量は特に制限はないが、反応１－１－１の場合、オニウム塩（２）１質量部に対して通常１～１００質量部、好ましくは２～２０質量部、より好ましくは３～１０質量部である。反応１－１－２の場合、オニウム塩（２）１質量部に対して通常１０質量部以下、好ましくは１～１０質量部である。
- [0106] 第１反応において酸化銀（１）を使用する場合（反応１－２）について説明する。反応１－２で用いられる酸化銀（１）の量は、オニウム塩（２）１モルに対して通常１０モル当量以下、好ましくは０．５～２モル当量である。
- [0107] 第１反応においてアルカリ金属水酸化物を使用する場合（反応１－３）について説明する。反応１－３で用いられるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。当該アルカリ金属水酸化物の使用量は、オニウム塩（２）１モルに対して通常３モル当

量以下である。

- [0108] 反応 1-2 及び 1-3 は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、酢酸エチル、水等が挙げられる。溶媒の使用量は特に制限はないが、オニウム塩 (2) 1 質量部に対して通常 10 質量部以下、好ましくは 1 ~ 10 質量部である。
- [0109] 第 1 反応の反応温度は、通常 10℃ 以上、好ましくは 10 ~ 60℃、特に好ましくは 10 ~ 30℃ である。
- [0110] 第 1 反応で得られる反応混合物は、そのまま第 2 反応に用いてもよく、反応液をろ過して不溶物を除去した後に第 2 反応に用いてもよい。
- [0111] 第 1 反応で得られるヒドロキシド塩 (3) としては、前述の式 (1) で表されるオニウム塩の R^4-COO^- アニオンを OH^- アニオンに代えた化合物 (式 (3) で表される化合物) が挙げられる。

具体的には、1, 3-ビス (2-メトキシエチル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-エトキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-プロポキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-イソプロポキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-アリルオキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-ブトキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス [3- (1-メチルプロポキシ) プロピル] イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス [3- (2-メチルプロポキシ) プロピル] イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス [3- (1, 1-ジメチルエトキシ) プロピル] イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス [(オキシラン-2-イル) メチル] イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス [3- (2-メトキシエトキシ) プロピル] イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス (3-メチルチオプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス

(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウムヒドロキシドなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ビス(2-メトキシエチル)イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス(3-エトキシプロピル)イミダゾリウムヒドロキシド、1-メトキシプロピル-3-メチルチオプロピルイミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス[3-(2-メトキシエトキシ)プロピル]イミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス(2-メトキシエチル)-2-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリウムヒドロキシドであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0112] 次に、第2反応について説明する。第2反応において、式(4)で示されるカルボン酸は製造方法1と同様のカルボン酸を使用できる。第2反応で用いられる、式(4)で示されるカルボン酸の量は、式(3)で示されるヒドロキシド塩(3)1モルに対して、通常0.8モル当量以上、好ましくは0.8~1.2モル当量であり、特に好ましくは0.9~1.1モル当量である。

[0113] 第2反応は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、水等が挙げられる。使用量は特に制限はないが、ヒドロキシド塩(3)1質量部に対して通常10質量部以下、好ましくは1~10質量部である。

[0114] 第2反応の反応温度は、通常10℃以上、好ましくは10~60℃、特に好ましくは10~30℃である。

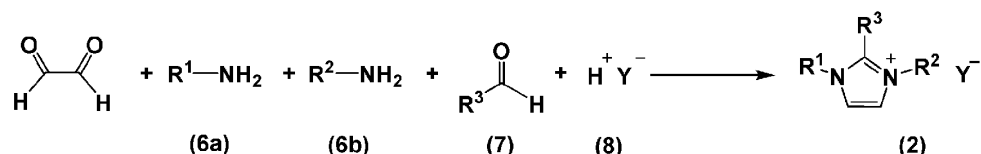
[0115] 第2反応終了後、例えば、得られた反応混合物を濃縮することにより、オニウム塩(1)を得ることができる。得られたオニウム塩(1)は、公知の精製方法により精製しても、精製しなくてもよい。精製方法としては濃縮、

分液、再結晶、透析、吸着、ろ過等が挙げられるが特に制限されない。

[0116] オニウム塩（２）は、例えば、下記反応式４に示す製造方法（製造方法４）で得ることができる。

反応式４：

[0117] [化20]



（反応式４中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び、 Y^- は各々前記に定義される通りである。）

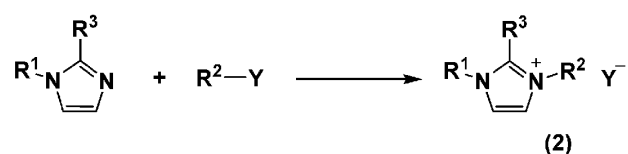
[0118] 製造方法４は、グリオキサール、 R^1-NH_2 （式（６a））及び／又は R^2-NH_2 （式（６b））で表されるアミン化合物、 R^3-CHO で表されるアルデヒド化合物（式（７））、及び H^+Y^- で表される酸（式（８））を反応させる。製造方法４は、製造方法１において R^4-COOH （式（４））で表されるカルボン酸に代えて H^+Y^- で表される酸（式（８））を使用する以外は製造方法１と同様に実施できる。すなわち、 R^1-NH_2 （式（６a））又は R^2-NH_2 （式（６b））で表されるアミン化合物、 R^3-CHO （式（７））で表されるアルデヒド化合物及び反応圧力、反応温度、反応終了後の後処理、精製方法などは、製造方法１と同様であり、また、製造方法１と同様に必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の反応に影響を与えない不活性ガス雰囲気下で反応させても良い。

[0119] H^+Y^- で表される酸（式（８））としては、例えば、塩化水素、臭素水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、チオシアン酸、硝酸、過塩素酸等が挙げられる。これらの酸は、水溶液や有機溶媒溶液のものであっても製造方法４において使用できる。

[0120] オニウム塩（２）において Y^- がハロゲンアニオンである場合、下記反応式５に示す製造方法（製造方法５）でも製造できる。

反応式５：

[0121] [化21]



(反応式 5 において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は前記と同じであり、 Y はハロゲン原子であり、 Y^- はハロゲンアニオンである。)

[0122] 反応式 5 において、 Y で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、 Y^- で表されるハロゲンアニオンとしてはクロライドアニオン、ブロマイドアニオン、アイオダイドアニオン等が挙げられるが特に制限されない。

[0123] 本発明の 1 つの実施形態におけるオニウム塩組成物とは、オニウム塩 (1) を 2 種以上含むものである。

[0124] 以下、式 (1) で表されるオニウム塩のカチオンを「イミダゾリウムカチオン (C^+)」、式 (1) で表されるオニウム塩のアニオンを「カルボキシレートアニオン (A^-)」という。オニウム塩組成物は、2 種以上のイミダゾリウムカチオン (C^+) と 2 種以上のカルボキシレートアニオン (A^-) を含むものであってもよく、2 種以上のイミダゾリウムカチオン (C^+) と 1 種のカルボキシレートアニオン (A^-) を含むものであってもよく、1 種のイミダゾリウムカチオン (C^+) と 2 種以上のカルボキシレートアニオン (A^-) を含むものであってもよい。

[0125] オニウム塩組成物は、たとえば、2 種以上のオニウム塩 (1) を混合して製造できる。2 種以上のオニウム塩 (1) を混合する方法としては、任意の温度で直接混合する他に、共溶媒の利用、透析やイオン交換樹脂による塩交換等が挙げられるが、特に限定されない。

[0126] また、例えば(i)、(ii)のような方法で 2 種以上のオニウム塩 (1) を製造することで、オニウム塩組成物とすることもできる。

(i) 製造方法 1 において、下記 (a)、(b)、(c) のいずれか、又は組み合わせて反応を行う。

(a) アミン化合物として R^1-NH_2 及び R^2-NH_2 (R^1 と R^2 は異なる) で表されるアミン化合物を使用する

(b) アルデヒド化合物として 2 種以上の R^3-CHO で表されるアルデヒド化合物を使用する

(c) カルボン酸として 2 種以上の R^4-COOH (4) で表されるカルボン酸を使用する

(i i) 製造方法 1 において予め製造したオニウム塩 (1) を反応溶媒として使用し、反応終了後に、反応溶媒として使用したオニウム塩 (1) を除去しない。この場合において、予め製造したオニウム塩 (1) と、当該予め製造したオニウム塩 (1) を溶媒として使用し製造方法 1 を経て得られたオニウム塩 (1) は同一のオニウム塩ではない。

[0127] 本発明における多糖類とは、グリコシド結合によって単糖分子が多数重合した物質である。構成する単糖分子としてはグルコース、フルクトース、グルコサミン、N-アセチルグルコサミン等が挙げられ、グルコース由来の多糖類にはグリコーゲン、でんぷん、セルロース、デキストリン、カードラン等、フルクトース由来の多糖類にはフルクタン等、グルコサミン由来の多糖類にはキチン、キトサン等がある。特に難溶性であるセルロース、カードラン、キチン、キトサン等が本発明に好適である。

[0128] セルロースとは、グルコースが $\beta-1, 4$ -グルコシド結合により重合した重合体及びその誘導体をいう。セルロースにおけるグルコースの重合度は、特に限定されないが、好ましくは 200 以上である。また、誘導体としては、カルボキシメチル化、アルデヒド化、エステル化等の誘導体が挙げられる。また、セルロースは、その部分分解物である、セロオリゴ糖、セロビオースを含んでもよい。さらに、セルロースは、配糖体である β グルコシド、リグニン及び／又はヘミセルロースとの複合体であるリグノセルロース、さらにペクチン等との複合体であってもよい。本発明のオニウム塩は、リグノセルロース、さらにペクチン等との複合体であっても 10℃～50℃でセルロースを溶解することができる。セルロースは、結晶性セルロースであ

ってもよいし、非結晶性セルロースであってもよいが、好ましくは結晶性セルロースである。さらに、セルロースは天然由来のものでも、人為的に合成したものでもよい。セルロースの由来も特に限定しない。植物由来のものでも、真菌由来のものでも、細菌由来のものであってもよい。

[0129] また、前記セルロースには、セルロースを含有する材料が含まれる。セルロースを含有する材料としては、具体的には、パルプ、綿や麻等の天然繊維品、レーヨン、キュプラ、アセテート等の再生繊維品、稲わら等の各種わら、バガス、木材チップ等の農産廃棄物、古紙、建築廃材等の各種廃棄物等を含むバイオマスが挙げられる。上記のパルプ、綿や麻等の天然繊維品、レーヨン、キュプラ、アセテート等の再生繊維品、稲わら等の各種わら、バガス、木材チップ等の農産廃棄物、古紙、建築廃材等の各種廃棄物等を含むバイオマスを本発明のオニウム塩に溶解する場合には、これらを裁断したものを使用することが溶解までの時間を短縮するために好ましい。

[0130] カードランとはグルコースが $\beta-1, 3$ -グルコシド結合により重合したほぼ純粋な直鎖の重合体である。カードランはアグロバクテリウム属菌によってブドウ糖から生成され、主にゲル化剤、安定化剤、増粘剤として食品添加物として使用されている。

[0131] キチンとはN-アセチル-D-グルコサミンが $\beta-1, 4$ -グリコシド結合により重合した重合体である。節足動物の外皮、特に甲殻類の甲殻、軟体動物、特に貝類の貝殻、並びに真菌（カビ）及び担子菌（キノコ）の細胞壁の構成成分であり、セルロースに次いで豊富な天然物である。天然物であるキチンはN-アセチルグルコサミンだけでなく、グルコサミンをも構成成分とする多糖であり、N-アセチルグルコサミンとグルコサミンの比はおよそ9：1といわれている。

[0132] キトサンとはキチンの脱アセチル化物であり、第一級アミノ基を有するカチオン性多糖である。

[0133] 本発明における多糖類含有液状組成物とは、多糖類と、オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物とを含んでなり、多糖類がオニウム塩（1）又はオニ

ウム塩組成物中に溶解してなるものである。多糖類と、オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物から成る液状組成物を多糖類含有液状組成物（a 1）という。

[0134] さらに、この多糖類含有液状組成物（a 1）は、有機溶媒を含んでいてもよく、有機溶媒を含む場合を多糖類含有液状組成物（a 2）という。有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－２－ピロリドン、アセトニトリル、ピリジン、メチルイミダゾール、３－メトキシ－２－プロパノール、ヘキサメチルリン酸トリアミド、テトラメチルウレア、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、γ－ブチロラクトン等が挙げられるが特に制限されず、２種類以上の有機溶媒を含んでいてもよい。多糖類含有液状組成物（a 2）は多糖類がオニウム塩（１）又はオニウム塩組成物、及び前記有機溶媒を含む媒体に溶解してなるものである。上記のような有機溶媒は、それ自身では多糖類をほとんど溶解しないが、オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物と混合して使用することにより、多糖類溶解度の向上、粘度低下による多糖類溶解速度の促進、多糖類回収プロセスにおける作業性の改善、回収される多糖類の物性制御等に寄与することができる。

[0135] 多糖類含有液状組成物（a 2）の媒体中のオニウム塩（１）又はオニウム塩組成物、及び有機溶媒の割合 $\{ (\text{オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物の質量}) / [(\text{オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物の質量}) + \text{有機溶媒質量}] \times 100 \}$ は、通常、0.5～99.5質量%、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%である。

[0136] 多糖類含有液状組成物（a 1）又は（a 2）はオニウム塩（１）以外の公知のオニウム塩を含んでいてもよい。オニウム塩（１）以外の公知のオニウム塩とは、具体的には１－エチル－３－メチルイミダゾリウムアセテート等が挙げられるが特に制限されない。

[0137] なお、多糖類含有液状組成物（a 1）又は（a 2）においてはその効果を発現させる限度において添加剤を使用することもできる。添加剤としては、

香料、染料、着色用顔料、撥水剤、撥油剤、酸化防止剤、加水分解抑制剤、難燃剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、導電性付与剤、応力緩和剤、離型剤、結晶化促進剤、潤滑剤、衝撃付与剤、摺動性改良剤、核剤、強化剤、補強剤、流動調整剤、増粘剤、抗菌剤、防カビ剤、防錆剤、沈降防止剤、タレ防止剤、消泡剤、カップリング剤、フィラー等が挙げられる。これらの添加剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0138] 多糖類含有液状組成物（a 1）が多糖類と、オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物だけでなく、公知のオニウム塩、添加剤を必要に応じて含む場合、多糖類含有液状組成物（a 3）という。

[0139] 多糖類含有液状組成物（a 2）が多糖類と、オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物及び有機溶媒だけでなく、公知のオニウム塩、添加剤を必要に応じて含む場合、多糖類含有液状組成物（a 4）という。

[0140] 多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）において、媒体中のオニウム塩（1）又はオニウム塩組成物の割合 $\{ (\text{オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物の質量}) / [(\text{オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物の質量}) + \text{有機溶媒の質量} + \text{公知のオニウム塩の質量} + \text{添加剤の質量}] \times 100 \}$ は、通常、0.5～99.5質量%、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%である。

[0141] 次に、本発明の多糖類溶解方法について説明する。まず、オニウム塩（1）又はオニウム塩組成物、及び必要に応じて有機溶媒や公知のオニウム塩、添加剤を含む媒体と多糖類を混合し溶解させて、多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）のいずれかを得る。

[0142] 多糖類を前記媒体に溶解させる際の温度は、前記媒体が液状を呈する温度範囲内であれば特に制限されず、特定の温度で液状が保持されれば構わない。好ましくは100℃以下であり、より好ましくは10℃以上50℃以下である。

[0143] 多糖類を前記媒体に溶解させる工程において、攪拌、振盪、超音波照射等の刺激を多糖類と前記媒体の混合物に加えることにより、多糖類の溶解を促

進することができる。

- [0144] 多糖類含有液状組成物 (a 1) ~ (a 4) 中の多糖類の含有率 [{多糖類質量 / (多糖類含有液状組成物 (a 1) ~ (a 4)) } × 100] は特に制限されず、通常、0.5 ~ 99.5 質量%、好ましくは 1 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%である。
- [0145] 多糖類含有液状組成物 (a 1) ~ (a 4) 中の多糖類がセルロースである場合、セルロース以外の媒体は、攪拌下において 25℃ でセルロースを好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 14 質量%以上、さらに好ましくは 18 質量%以上、特に好ましくは 20 質量%以上の溶解度で溶解させることができる。
- [0146] セルロースの溶解度は高い方が良いが、25℃ 攪拌下の溶解度は通常 50 質量%以下、45 質量%以下、あるいは 40 質量%以下である。上記溶解度の測定は、例えば微結晶セルロースであるアビセル (Avicel (登録商標) PH-101、Sigma-Aldrich Co., LLC 製) を使用して 24 時間の攪拌条件で測定することができる。
- [0147] 多糖類含有液状組成物 (a 1) ~ (a 4) 中の多糖類がカードランである場合、カードラン以外の媒体は、攪拌下において 50℃ でカードランを好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 14 質量%以上、さらに好ましくは 18 質量%以上、特に好ましくは 20 質量%以上の溶解度で溶解させることができる。
- [0148] 多糖類含有液状組成物 (a 1) ~ (a 4) 中の多糖類がキチンである場合、キチン以外の媒体は、攪拌下において 50℃ でキチンを好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 2 質量%以上、さらに好ましくは 3 質量%以上、特に好ましくは 5 質量%以上の溶解度で溶解させることができる。
- [0149] 多糖類を前記媒体に溶解させる工程において、多糖類、オニウム塩 (1)、さらに任意成分である公知のオニウム塩、有機溶媒、添加剤を混合する順番は特に制限されない。公知のオニウム塩、有機溶媒、又は添加剤は、多糖類をオニウム塩 (1) 又はオニウム塩組成物に溶解する前に混合しても良い

し、多糖類をオニウム塩（１）又はオニウム塩組成物に溶解している途中に混合しても良いし、溶解後に混合してもよい。

[0150] 本発明において、「多糖類の回収」とは、多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）のいずれかから、多糖類又は多糖類誘導体を産業に有用な形態の組成物として取り出すことをいう。例えば、多糖類の形態としては、たとえば、再生繊維、ナノファイバー、フィルム等として取り出すことができるが、特に制限されない。

[0151] さらに、多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）中で化学的、物理的な処理を施し、多糖類を修飾したり、多糖類鎖の切断をすることで、回収後の組成物に機能性を持たせることもできる。これらの処理は、多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）から多糖類を回収する前に行っても、回収の際にあわせて行っても良い。化学的、物理的な処理としては、例えば、酸化、還元、熱分解、加水分解、異性化、エステル化、アルコキシル化、アセチル化、脱アセチル化、イオン交換、共重合化、表面被覆、糖化、剪断、電圧の印加等が挙げられる。機能性を持たせた回収後の組成物としては、例えば、バイオマス燃料製造用のセルロース糖化处理組成物、有機・無機材料との複合化組成物等が挙げられるが、特に制限されない。

[0152] また、回収後の多糖類又は多糖類誘導体から、溶解に使用したオニウム塩（１）又はオニウム塩組成物が完全に取り除かれる必要はない。オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物が残存した状態で、回収後の組成物を使用しても良い。

[0153] 次に、本発明の多糖類回収方法について説明する。前述の方法により得られた多糖類含有液状組成物（a 1）～（a 4）のいずれかと貧溶媒を接触させることにより、混合溶液中に多糖類が析出する。析出した多糖類と、混合溶液をろ過等によって分離することで、多糖類を回収できる。多糖類を分離した後の混合溶液中には、オニウム塩（１）又はオニウム塩組成物、及び貧溶媒が含まれる。さらに公知のオニウム塩、有機溶媒、又は添加剤を使用した場合これらが含まれる（以下、多糖類を分離した後の混合溶液のことを、

「混合溶液」という)。

[0154] 前記多糖類回収時に用いられる貧溶媒としては、水、メタノール、エタノール、アセトン及びそれらの2種以上の混合溶媒等が挙げられるが、特に制限されない。貧溶媒の使用量は、多糖類含有液状組成物(a1)～(a4)のいずれかから多糖類が十分回収できる量であれば特に限定されず、当業者であれば適切な使用量を決定できる。

[0155] 前記多糖類含有液状組成物(a1)～(a4)と貧溶媒を接触させる方法は特に制限されないが、多糖類含有液状組成物(a1)～(a4)のいずれかに貧溶媒を滴下する方法、多糖類含有液状組成物(a1)～(a4)のいずれかを鋳型に充填、又はシート上に塗工して貧溶媒に浸漬する方法、多糖類含有液状組成物(a1)～(a4)のいずれかを貧溶媒中に吐出する方法等が挙げられる。

[0156] 前記混合溶液から、オニウム塩(1)又はオニウム塩組成物を回収して再使用してもよい。再使用する場合において、回収したオニウム塩(1)又はオニウム塩組成物中に多糖類由来の成分が含まれていてもよい。また、必要に応じて、回収したオニウム塩(1)又はオニウム塩組成物中の多糖類由来の成分を精製処理によって除去してもよい。分離した後の混合溶液から、オニウム塩(1)又はオニウム塩組成物を回収する方法としては、濃縮、分液、再結晶、透析、吸着、ろ過等が挙げられるが特に制限されない。

[0157] また、前記混合溶液中から、多糖類溶解に用いた有機溶媒や貧溶媒は、蒸留や濃縮、分液等により容易に回収、再利用することができる。

実施例

[0158] 次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

[0159] 表1中、溶解度とは、オニウム塩に対する溶解した多糖類の最大質量% [(オニウム塩に溶解した多糖類の最大質量/オニウム塩の質量)×100]を示す。

[0160] 表2中、オニウム塩濃度とはオニウム塩と有機溶媒を混合した媒体に対す

るオニウム塩の質量% [(オニウム塩の質量/オニウム塩と有機溶媒を混合した媒体の質量) × 100] を示す。

[0161] また、表2中、溶解度とは、オニウム塩と有機溶媒を混合した媒体又は有機溶媒に対する溶解した多糖類の質量% [(オニウム塩と有機溶媒を混合した媒体又は有機溶媒に溶解した多糖類の質量/オニウム塩と有機溶媒を混合した媒体又は有機溶媒の質量) × 100] を示す。

[0162] 実施例中、多糖類の溶解状態は、株式会社レイマー製のズーム型実体顕微鏡及び偏光観察用レンズフィルターを用いて評価した。多糖類含有液状組成物(a1)又は(a2)を当該装置で観察し、複屈折を示す未溶解多糖類がない状態を完全溶解状態と判定した。

[0163] [実施例1-1]

窒素置換した5L三つ口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液(東京化成工業株式会社製)260g(3.22mol)、酢酸(純正化学株式会社製)290g(4.83mol)、3-メトキシプロピルアミン(東京化成工業株式会社製)573g(6.43mol)、40wt%グリオキサール水溶液(東京化成工業株式会社製)461g(3.22mol)を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1,3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアセテート([MeOPr]₂Im)[AcO]811gを合成した。収率は93%であった。

[MeOPr]₂Im[AcO]の¹H NMRデータの結果を以下に示す。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) = 9.41 (s, 1H)、7.78 (d, 2H)、4.22 (t, 4H)、3.33 (t, 4H)、3.22 (s, 6H)、2.07-2.00 (m, 4H)、1.56 (s, 3H)

[0164] [実施例1-2]

窒素置換した100mL三つ口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液(東京化成工業株式会社製)4.11g(50.8mmol)、酢酸(純正化学株式会社製)4.55g(75.8mmol)、3-(2-メトキシ

エトキシ) プロピルアミン (Combi-Blocks製) 12.9 g (96.7 mmol)、40 wt % グリオキサール水溶液 (純正化学株式会社製) 7.24 g (50.5 mmol) を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1, 3-ビス [3-(2-メトキシエトキシ) プロピル] イミダゾリウムアセテート ($[(\text{MeOEtOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$) 13.9 g 合成した。収率は80%であった。

$[(\text{MeOEtOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$ の ^1H NMRデータの結果を以下に示す。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 9.42 (s, 1H)、7.80 (d, 2H)、4.23 (t, 4H)、3.49–3.47 (m, 4H)、3.44–3.40 (m, 8H)、3.25 (s, 6H)、2.08–2.01 (m, 4H)、1.52 (s, 3H)

[0165] [実施例1-3]

強塩基性イオン交換樹脂 (富士フイルム和光純薬製 DOWEX (登録商標) MONOSPHERE 550A (OH)) 40 g をイオン交換水と混合してカラム管に充填した。実施例1-1で得られた $[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$ 14.0 g をイオン交換水に溶かして0.6 Mの水溶液とした。この水溶液を、前記イオン交換樹脂を充填したカラムに通液し、続いてイオン交換水120 g を通液し、1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) イミダゾリウムヒドロキシド ($[(\text{MeOPr})_2\text{Im}]\text{OH}$) 水溶液204 g を得た。

得られた $[(\text{MeOPr})_2\text{Im}]\text{OH}$ 水溶液に、あらかじめ10 wt %水溶液に調製しておいたアクリル酸 (東京化成工業株式会社製) を35.3 g 入れ、攪拌した。攪拌後、得られた反応液を濃縮することで1, 3-ビス (3-メトキシプロピル) イミダゾリウムアクリレート ($[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{Ac r}]$) 14.3 g を得た。収率は98%であった。

$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{OH}]$ の ^1H NMRデータの結果を以下に示す。 ^1H NMR (D_2O) δ (ppm) = 7.5 (s, 2H)、4.28 (t, 4H)、3.47 (t, 4H)、3.31 (s, 6H)、2.13 (m, 4

H)

[(MeOPr)₂Im] [Ac r] の¹H NMRデータの結果を以下に示す。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) = 9.72 (s, 1H)、7.83 (d, 2H)、5.93 (dd, 1H)、5.62 (dd, 1H)、5.09 (dd, 1H)、4.25 (t, 4H)、3.33 (t, 4H)、3.21 (s, 6H)、2.08–2.01 (m, 4H)

[0166] [実施例1–4]

窒素置換した30mL三つ口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液（東京化成工業株式会社製）1.86g（23.0mmol）、酢酸（純正化学株式会社製）2.34g（38.9mmol）、2-メトキシエチルアミン（東京化成工業株式会社製）3.64g（48.5mmol）、40wt%グリオキサール水溶液（純正化学株式会社製）3.59g（24.9mmol）を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1, 3-ビス（2-メトキシエチル）イミダゾリウムアセテート（[(MeOEt)₂Im] [AcO]）5.03gを合成した。収率は89%であった。[(MeOEt)₂Im] [AcO] の¹H NMRデータの結果を以下に示す。
¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) = 9.44 (s, 1H)、7.78 (s, 2H)、4.39 (t, 4H)、3.70 (t, 4H)、3.27 (s, 6H)、1.53 (s, 3H)

[0167] [実施例2–1]

窒素置換した100mL三つ口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液（東京化成工業株式会社製）6.46g（79.8mmol）、酢酸（純正化学株式会社製）7.02g（117mmol）、3-エトキシプロピルアミン（東京化成工業株式会社製）16.5g（160mmol）、40wt%グリオキサール水溶液（純正化学株式会社製）11.8g（81.8mmol）を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1, 3-ビス（3-エトキシプロピル）イミダゾリウムアセテート（[(Et

OPr)₂Im][AcO]) 17.7 gを合成した。収率は74%であった。

[(EtOPr)₂Im][AcO]の¹H NMRデータの結果を以下に示す。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) = 9.97 (s, 1H)、7.86 (d, 2H)、4.25 (t, 4H)、3.39–3.34 (m, 8H)、2.06–2.00 (m, 4H)、1.56 (s, 3H)、1.07 (t, 6H)

[0168] [実施例2-2]

窒素置換した180mL三口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液（東京化成工業株式会社製）7.19 g (88.8 mmol)、酢酸（純正化学株式会社製）8.09 g (135 mmol)、3-メトキシプロピルアミン（東京化成工業株式会社製）8.19 g (91.9 mmol)、3-エトキシプロピルアミン（関東化学株式会社製）9.17 g (88.8 mmol)、40wt%グリオキサール水溶液（純正化学株式会社製）12.9 g (89.3 mmol)を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1-(3-エトキシプロピル)-3-(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムアセテート([(EtOPr)(MeOPr)Im][AcO])、[(MeOPr)₂Im][AcO]、[(EtOPr)₂Im][AcO]の混合物([(EtOPr/MeOPr)₂Im][AcO]) 21.7 gを合成した。収率は88%であった。

[(EtOPr/MeOPr)₂Im][AcO]の¹H NMRデータの結果を以下に示す。

¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) = 9.75 (s, 1H)、7.82 (d, 2H)、4.24 (t, 4H)、3.40–3.31 (m, 6H)、3.21 (s, 3H)、2.07–2.00 (m, 4H)、1.58 (s, 3H)、1.07 (t, 3H)

[0169] [実施例2-3]

窒素置換した180 mL三口反応器に37 wt %ホルムアルデヒド水溶液（東京化成工業株式会社製）5.63 g（69.6 mmol）、酢酸（純正化学株式会社製）6.17 g（103 mmol）、3-ブトキシプロピルアミン（東京化成工業株式会社製）17.9 g（136 mmol）、40 wt %グリオキサール水溶液（純正化学株式会社製）9.85 g（68.4 mmol）を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1, 3-ビス（3-ブトキシプロピル）イミダゾリウムアセテート（ $[(BuOPr)_2Im][AcO]$ ）17.1 gを合成した。収率は70%であった。

$[(BuOPr)_2Im][AcO]$ の 1H NMRデータの結果を以下に示す。

1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) = 9.53 (s, 1H)、7.80 (d, 2H)、4.23 (t, 4H)、3.37 (t, 4H)、3.33 (t, 4H)、2.07–2.00 (m, 4H)、1.56 (s, 3H)、1.48–1.41 (m, 4H)、1.33–1.24 (m, 4H)、0.87 (t, 6H)

[0170] [実施例2-4]

実施例1-3の10 wt %アクリル酸（東京化成工業株式会社製）水溶液35.3 gを10 wt %プロピオン酸（純正化学株式会社製）水溶液36.9 gに変えた以外は実施例1-4と同様に、1, 3-ビス（3-メトキシプロピル）イミダゾリウムプロピオネート（ $[(MeOPr)_2Im][PrO]$ ）13.0 gを得た。収率は87%であった。

1H NMR (CDCl $_3$) δ (ppm) = 11.91 (s, 1H)、7.10 (d, 2H)、4.43 (t, 4H)、3.39 (t, 4H)、3.29 (t, 6H)、2.26–2.20 (m, 2H)、2.19–2.12 (m, 4H)、1.15–1.10 (m, 3H)

[0171] [実施例2-5]

実施例1-3の10 wt %アクリル酸（東京化成工業株式会社製）水溶液

35.3gを10wt%メタクリル酸(東京化成工業株式会社製)水溶液42.4gに変えた以外は実施例1-4と同様にして、1,3-ビス(3-メトキシプロピル)イミダゾリウムメタクリレート($[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{MeAc r}]$)15.0gを得た。収率は97%であった。

$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{MeAc r}]$ の ^1H NMRデータの結果を以下に示す。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 9.72 (s, 1H)、7.83 (d, 2H)、5.43–5.42 (m, 1H)、4.85–4.83 (m, 1H)、4.25 (t, 4H)、3.33 (t, 4H)、3.22 (s, 6H)、2.08–2.01 (m, 4H)、1.73 (dd, 3H)

[0172] [実施例2-6]

窒素置換した100mL三口反応器に37wt%ホルムアルデヒド水溶液(東京化成工業株式会社製)6.70g(82.8mmol)、酢酸(純正化学株式会社製)7.64g(127mmol)、3-メチルチオプロピルアミン(東京化成工業株式会社製)17.3g(165mmol)、40wt%グリオキサル水溶液(純正化学株式会社製)12.3g(85.5mmol)を仕込んだ。得られた混合物を40℃に加熱し、3時間攪拌して1,3-ビス(3-メチルチオプロピル)イミダゾリウムアセテート($[(\text{MeSP r})_2\text{Im}][\text{Ac O}]$)19.3gを合成した。収率は77%であった。

$[(\text{MeSP r})_2\text{Im}][\text{Ac O}]$ の ^1H NMRデータの結果を以下に示す。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) = 9.93 (s, 1H)、7.87 (d, 2H)、4.27 (t, 4H)、2.46 (t, 4H)、2.09–2.04 (m, 4H)、2.04 (s, 6H)、1.59 (s, 3H)

[0173] [評価例1-1]

サンプル管に $[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{Ac O}]$ 1.00gを入れ、25℃に保持した。

25℃下で微結晶セルロース（Avicel（登録商標） PH-101、Sigma-Aldrich Co. LLC製）を0.01g刻みで添加して攪拌し、10分～24時間後に微結晶セルロースが完全溶解しなくなるまで当該操作を繰り返した。溶解度の結果を表1に示す。

[0174] [評価例1-2、1-3、2-1～2-3、及び比較例1-1]

評価例1-1のオニウム塩を表1に示したオニウム塩に代えた以外は評価例1-1と同様にして操作を行った。溶解度の結果を表1に示す。比較例1-1で使用了1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートは東京化成工業株式会社のものを使用した。

[0175] [表1]

	オニウム塩	溶解度(質量%)
評価例1-1	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	25
評価例1-2	$[(\text{MeOEtOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	20
評価例1-3	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{Acr}]$	19
評価例2-1	$[(\text{EtOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	10
評価例2-2	$[(\text{EtOPr}/\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	21
評価例2-3	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{PrO}]$	19
比較例1-1	1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート	3

[0176] 評価例1-1～1-3、2-1～2-3に示すオニウム塩は比較例1-1に示すオニウム塩と比較して25℃で優れたセルロース溶解度を示した。

[0177] [評価例1-4]

サンプル管に $[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$ 0.63gとジメチルスルホキシド（以下、DMSOと略記）0.44gを入れ、混合液とした。評

価例 1-1 のオニウム塩を前記混合液 1.0 g に代えた以外は評価例 1-1 と同様にして操作を行った。溶解度の結果を表 2 に示す。

[0178] [評価例 1-5、2-4～2-6]

評価例 1-4 のオニウム塩を表 2 に示したオニウム塩に代えた以外は評価例 1-4 と同様にして操作を行った。溶解度の結果を表 2 に示す。

[0179] [比較例 1-2]

評価例 1-4 の混合液を DMSO に代えた以外は評価例 1-4 と同様にして操作を行った。溶解度の結果を表 2 に示す。

[0180] [表2]

	混合液		オニウム塩濃度 (質量%)	溶解度 (質量%)
	オニウム塩	有機溶媒		
評価例 1-4	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	DMSO	59	22
評価例 1-5	$[(\text{MeOEt})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	DMSO	59	21
評価例 2-4	$[(\text{BuOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	DMSO	59	6
評価例 2-5	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{MeAcr}]$	DMSO	59	15
評価例 2-6	$[(\text{MeSPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	DMSO	59	16
比較例 1-2	なし	DMSO	0	1 以下

[0181] [評価例 2-7]

サンプル管に $[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$ 1.00 g を入れ、50℃に保持した。

50℃下でカードラン（富士フィルム和光純薬株式会社製）を 0.01 g 刻みで添加して攪拌し、10分～24時間後にカードランが完全溶解しなくなるまで当該操作を繰り返した。溶解度の結果を表 3 に示す。

[0182] [表3]

	オニウム塩	溶解度(質量%)
評価例 2-7	$[(\text{MeOPr})_2\text{Im}][\text{AcO}]$	29

[0183] 評価例 2-7 に示すオニウム塩は 50℃ で優れたカードラン溶解度を示した。

[0184] [評価例 2-8]

サンプル管に [(MeOPr)₂Im][AcO] 1.00g を入れ、50℃ に保持した。

50℃ 下でキチン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を 0.01g 刻みで添加して攪拌し、10分～24時間後にキチンが完全溶解しなくなるまで当該操作を繰り返した。溶解度の結果を表 4 に示す。

[0185] [比較例 2-1]

評価例 2-8 のオニウム塩を表 4 に示したオニウム塩に代えた以外は評価例 2-8 と同様にして操作を行った。溶解度の結果を表 4 に示す。

[0186] [表 4]

	オニウム塩	溶解度(質量%)
評価例 2-8	[(MeOPr) ₂ Im][AcO]	6
比較例 2-1	1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート	1以下

[0187] 評価例 2-8 に示すオニウム塩は比較例 2-1 に示すオニウム塩と比較して 50℃ で優れたキチン溶解度を示した。

[0188] [評価例 1-6]

サンプル管に [(MeOPr)₂Im][AcO] 2.00g、微結晶セルロース 0.20g を添加し、25℃ で攪拌してセルロース含有液状組成物を調製した。セルロース含有液状組成物をプラスチックシリンジに充填し、15～20℃ の環境下で水浴中に押し出し、洗浄、乾燥を行うことで、繊維状のセルロースが回収できることを確認した。

[0189] [評価例 2-9]

サンプル管に [(MeOPr)₂Im][AcO] 10.00g、微結晶セルロース 2.00g を添加し、25℃ で攪拌してセルロース含有液状組成物を調製した。セルロース含有液状組成物をガラス板に塗布し、60℃ に加熱

したホットプレート上でアプリケーターを用いて延伸した。延伸されたセルロース含有液状組成物をガラス板ごと 15～20℃の環境下で水浴中に導き、洗浄、乾燥を行うことでフィルム状のセルロースが回収できることを確認した。

産業上の利用可能性

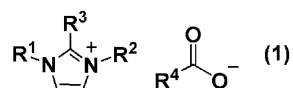
[0190] 本発明によれば、10～50℃、特に室温（25℃）付近の温度での多糖類溶解性が、非常に高いオニウム塩を提供することができる。また、多糖類を回収するのに適した組成物として、前記オニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を提供すること、及びそのようなオニウム塩と多糖類を含有する液状組成物を用いて、多糖類を効率的に回収する方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるオニウム塩。

式（１）：

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基、又は下記式（１a）で表される基を示す。



（ R^a はヘテロ原子を１～４個含んでも良い炭素数１～１２の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。 R^4 は炭化水素基を示す。但し、 R^1 と R^2 がメトキシエチル基であり、かつ、 R^3 が水素原子である場合、 R^4 は炭素数２以上の炭化水素基を示す。]

[請求項2] 式（１）における R^3 が水素原子又はメチル基である請求項１に記載のオニウム塩。

[請求項3] 式（１）における R^1 及び R^2 が同一又は異なって、式（２）で表される請求項１又は２に記載のオニウム塩。

式（２）：

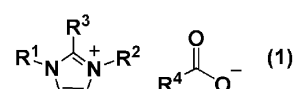


（式中、 R^5 は炭素数２～５の二価の炭化水素基を示し、 R^6 はヘテロ原子を１～４個含んでも良い、炭素数１～１０の炭化水素基を示す。 R^5 と R^6 の炭素数の合計は、炭素数３～１２である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。 X は酸素原子又は硫黄原子を示す。）

- [請求項4] 式(2)における R^5 がプロパン-1, 3-ジイル基、 R^6 がヘテロ原子を1~4個含んでも良い炭素数1~9の炭化水素基、Xが酸素原子である請求項3に記載のオニウム塩。
- [請求項5] 式(1)における R^1 、 R^2 が同一である請求項1に記載のオニウム塩。
- [請求項6] 式(1)における R^4 がメチル基、 $CH_2=CH-$ 又は $CH_2=C(CH_3)-$ である請求項1に記載のオニウム塩。
- [請求項7] 下記式(1)で表されるオニウム塩を2種以上含むオニウム塩組成物。

式(1) :

[化2]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1~5個含む炭素数2~12の炭化水素基、又は下記式(1a)で表される基を示す。



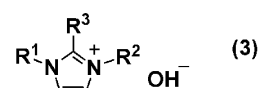
(R^a はヘテロ原子を1~4個含んでも良い炭素数1~12の炭化水素基を示す。) R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。 R^4 は炭化水素基を示す。]

- [請求項8] 下記式(3)で表されるオニウムヒドロキシド塩。

式(3) :

[化3]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1~5個含

む炭素数 2 ～ 12 の炭化水素基、又は下記式 (1 a) で表される基を示す。



(R^a はヘテロ原子を 1 ～ 4 個含んでも良い炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。) R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

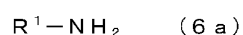
ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。]

[請求項9]

グリオキサール、式 (6 a) で表されるアミン化合物、式 (6 b) で表されるアミン化合物、式 (7) で表されるアルデヒド化合物、及び式 (4) で表されるカルボン酸を反応させることを含む、式 (1) で表されるオニウム塩を製造する方法。

式 (6 a) :

[化4]



式 (6 b) :

[化5]



[式 (6 a)、(6 b) 中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を 1 ～ 5 個含む炭素数 2 ～ 12 の炭化水素基、又は下記式 (1 a) で表される基を示す。



(R^a はヘテロ原子を 1 ～ 4 個含んでも良い炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。)]

式 (7) :

[化6]



(式中、 R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水

素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4) :

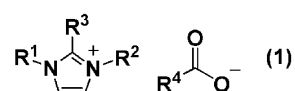
[化7]



(R^4 は炭化水素基を示す。)

式(1) :

[化8]



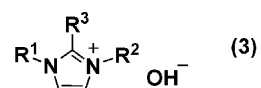
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、前記に定義される通りである。)

[請求項10]

式(3)で表される化合物を式(4)で表される化合物を用いてイオン交換することを含む、式(1)で表されるオニウム塩を製造する方法。

式(3) :

[化9]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を1~5個含む炭素数2~12の炭化水素基、又は下記式(1a)で表される基を示す。

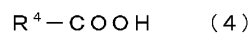


(R^a はヘテロ原子を1~4個含んでも良い炭素数1~12の炭化水素基を示す。) R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。]

式（４）

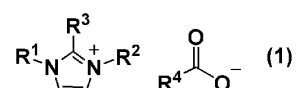
[化10]



（ R^4 は炭化水素基を示す。）

式（１）：

[化11]

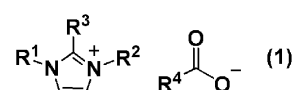


（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、前記に定義される通りである。）

[請求項11] 少なくとも１種の高糖類と、下記式（１）で表されるオニウム塩、又は請求項７に記載のオニウム塩組成物とを含んでなり、前記高糖類がオニウム塩中に溶解している高糖類含有液状組成物。

式（１）：

[化12]



〔式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、ヘテロ原子を１～５個含む炭素数２～１２の炭化水素基、又は下記式（１a）で表される基を示す。



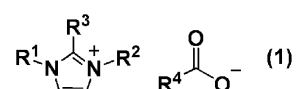
（ R^a はヘテロ原子を１～４個含んでいても良い炭素数１～１２の炭化水素基を示す。） R^3 は水素原子、又はヘテロ原子を含んでいても良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。 R^4 は炭化水素基を示す。但し、 R^1 が（２－メトキシエトキシ）メチルであり、 R^2 が２－〔２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ〕エチルであり、かつ、 R^3 が水素原子である場合、 R^4 は炭素数２以上の炭化水素基を示す。〕

- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の多糖類含有液状組成物が少なくとも 1 種の有機溶媒をさらに含み、多糖類がオニウム塩又はオニウム塩組成物と有機溶媒を含む媒体中に溶解している多糖類含有液状組成物。
- [請求項13] 請求項 1 2 に記載の有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒である多糖類含有液状組成物。
- [請求項14] 請求項 1 1 に記載の多糖類がセルロースである多糖類含有液状組成物。
- [請求項15] 下記式 (1) で表されるオニウム塩、又は請求項 7 に記載のオニウム塩組成物を用いて多糖類を溶解することを含む、請求項 1 1 に記載の多糖類含有液状組成物の製造方法。

式 (1) :

[化13]



[式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、ヘテロ原子を 1～5 個含む炭素数 2～12 の炭化水素基、又は下記式 (1 a) で表される基を示す。



(R^aはヘテロ原子を 1～4 個含んでも良い炭素数 1～12 の炭化水素基を示す。) R³は水素原子、又はヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を示す。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。R⁴は炭化水素基を示す。]

- [請求項16] 多糖類を溶解する温度が 50℃以下である、請求項 1 5 に記載の多糖類含有液状組成物の製造方法。
- [請求項17] 請求項 1 5 又は請求項 1 6 に記載の多糖類がセルロースである多糖類

含有液状組成物の製造方法。

- [請求項18] 請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の多糖類含有液状組成物を少なくとも 1 種の貧溶媒と接触させることを含む、多糖類の回収方法。
- [請求項19] 請求項 1 8 に記載の貧溶媒が水、メタノール、エタノール、アセトン及びそれらの混合溶媒からなる群から選ばれる、多糖類の回収方法。
- [請求項20] 請求項 1 8 に記載の多糖類がセルロースである多糖類の回収方法。