

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : **2 948 668**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **09 03811**

51 Int Cl⁸ : **C 08 B 1/00** (2006.01), **C 08 J 3/00**, **C 10 L 1/00**

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.07.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.02.11 Bulletin 11/05.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : *IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.*

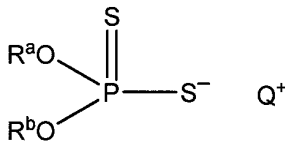
72 Inventeur(s) : DELFORT BRUNO, MORVAN DIDIER, VALLEE CHRISTOPHE, OLIVIER-BOURBIGOU HELENE, PELLIER EMMANUEL et PELLIER EMMA-NUEL.

73 Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial.

74 Mandataire(s) : IFP.

54 NOUVEAUX LIQUIDES IONIQUES A BASE D'ANIONS DITHIOPHOSPHATE ET LEURS PREPARATIONS.

57 L'invention décrit un liquide ionique associant un cation organique Q⁺ à un anion dithiophosphate, répondant à la formule suivante:



dans lesquelles R^a et R^b, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

FR 2 948 668 - A1



Domaine de l'invention

L'invention porte sur une nouvelle famille de liquides ioniques comprenant un anion de type dithiophosphate.

5

Étude de l'art antérieur

Les liquides ioniques, de formule générale Q^+A^- , sont des sels liquides à des températures inférieures ou égales à 100°C qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières. Ils se caractérisent notamment par de faibles ou inexistantes tensions de vapeur et par de grandes plages de stabilité thermique où ils restent liquides. Ces propriétés en font des solvants alternatifs plus respectueux de l'environnement que les solvants organiques volatiles conventionnels, ils permettent notamment d'éviter toute perte de matière pendant l'évaporation et ainsi de réduire l'émission de composés organiques volatils.

10

15

Les liquides ioniques sont composés d'ions et ne contiennent pas de molécules neutres, ce qui permet d'obtenir des milieux hautement polaires. Ces propriétés ont fait des liquides ioniques des composés de plus en plus utilisés comme solvants et catalyseurs pour les réactions organiques, catalytiques ou enzymatiques, comme solvants pour les séparations liquide-liquide, les extractions ou encore pour la synthèse de nouveaux matériaux (voir par exemple H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A, Chem.* 2002, 182, 419 "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions"; P. Wasserscheidt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 3772 "Ionic liquid- Novel solutions for transition-metal catalysis" ; P. Wasserscheidt *Ionic Liquids in Synthesis*, 2002, Wiley-VCH; R. Sheldon *Chem. Comm.* 2001, 2399 "Catalytic reactions in ionic liquids" ; M. J. Earle, K. R. Seddon *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1391 "Ionic liquids, green solvent for the future"; T. Welton *Chem. Rev.* 1999, 92, 2071 "Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis" R. Hagiwara, Y. Ito *J. Fluorine Chem.* 2000, 105, 221-227 "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions").

20

25

30

Les liquides ioniques peuvent également être utilisés comme solvant de biopolymères, comme la cellulose ou la biomasse lignocellulosique, comme décrit dans le brevet US-6,824,599. La demande de brevet WO 2007/138256 décrit

35

l'hydrolyse de la cellulose dans un liquide ionique. On peut citer également la demande de brevet WO 2008/090155 qui décrit le prétraitement d'un matériau cellulosique au moyen d'un liquide ionique, suivi d'une hydrolyse enzymatique du matériau cellulosique prétraité.

5

L'engouement pour cette nouvelle classe de solvants résulte de leurs propriétés physico-chimiques qu'il est possible de moduler en changeant la nature de l'anion et du cation. Ainsi, la polarité, l'hydrophobicité ou la lipophilicité, la viscosité peuvent être contrôlées par les choix judicieux des constituants du liquide ionique.

10

De part toutes ces raisons évoquées il est donc nécessaire de développer des nouvelles familles de liquides ioniques afin d'adapter les propriétés de ces liquides ioniques à chaque application. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente invention.

15

Résumé de l'invention

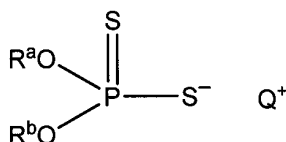
La présente invention porte sur de nouveaux liquides ioniques à base d'anions dithiophosphate et de cations organiques. Leurs procédés de préparation, ainsi que leur utilisation pour la solubilisation et/ou le traitement des polymères sont également décrits.

20

Description détaillée de l'invention.

L'invention décrit un liquide ionique associant un cation organique Q^+ à un anion dithiophosphate, répondant à la formule suivante :

30



dans lesquelles R^a et R^b , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

5 Les radicaux R^a et R^b peuvent être par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

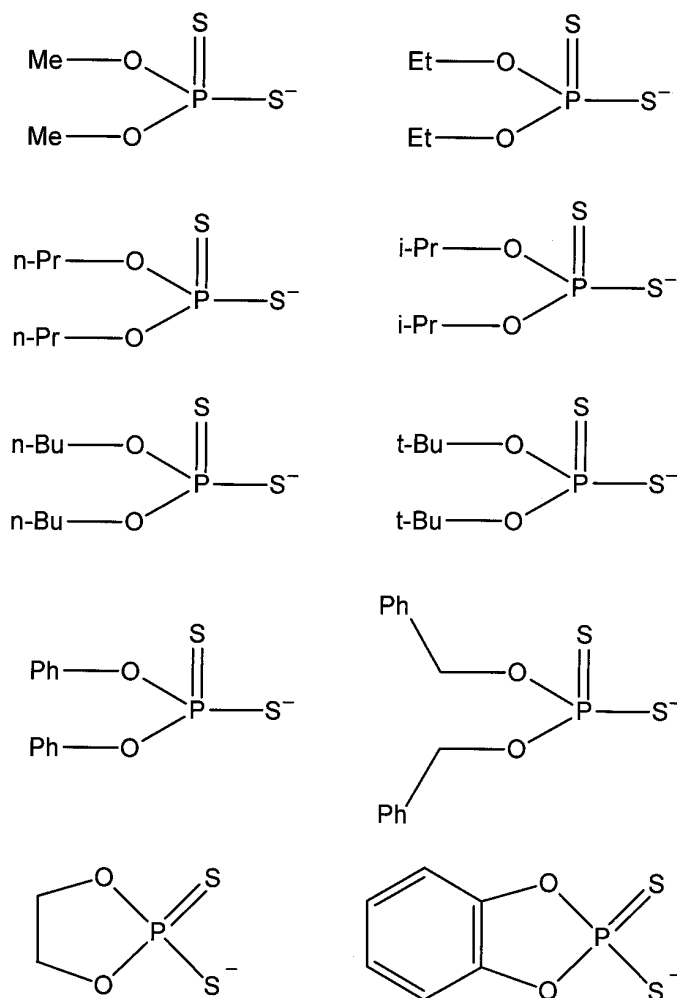
10 Dans les radicaux hydrocarbyles R^a et R^b , tout ou partie des hydrogènes peuvent être remplacés par des hétéroatomes. Les hydrogènes peuvent par exemple être remplacés par des atomes appartenant au groupe des halogènes, plus particulièrement par des atomes de fluor ou de chlore.

15 R^a et R^b peuvent également représenter des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

20 Les radicaux R^a et R^b peuvent également être liés et représentent alors un unique groupement alkylidène ou phénylidène.

Les anions selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les structures suivantes:

25



- 5 Les cations organiques Q^+ sont de préférence choisis parmi le groupe des ammonium quaternaire, guanidinium et/ou sulfonium.

Dans les formules ci-après, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non-saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués.

10

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 peuvent également représenter des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R , R'

15

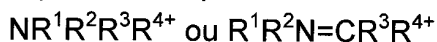
et R", identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

5 Les cations sulfonium et guanidinium répondent de préférence à l'une des formules générales :



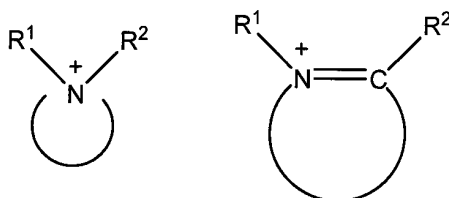
dans lesquelles R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

10 Les cations Q⁺ ammonium répondent de préférence à l'une des formules générales



dans lesquelles R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

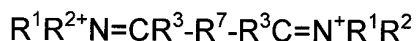
15 Les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote, de formules générales :



20

dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence de 5 à 6 atomes, et R¹ et R², identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

25 Le cation ammonium quaternaire peut en outre répondre à l'une des formules générales :



dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment, et R⁷ représente un radical alkylène ou phénylène.

30 Parmi les groupements R¹, R², R³ et R⁴, on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle primaire, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, phényle ou benzyle; R⁷ pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

De manière préférée, le cation Q^+ est choisi dans le groupe formé par le *N*-butylpyridinium, le *N*-éthylpyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le vinyl-3-allyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le cation (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le cation (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le diéthylpyrazolium, le *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium, le *N*-butyl-*N*-méthylmorpholinium le triméthylphénylammonium, le 2-hydroxyéthyl triméthylammonium (choline).

10

À titre d'exemple de liquide ionique selon la présente invention, on peut citer le diéthylidithiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylidithiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylidithiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylidithiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylidithiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylidithiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylidithiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylidithiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le choline diéthylidithiophosphate, le choline diphényldithiophosphate, le choline dibenzylidithiophosphate.

15

20

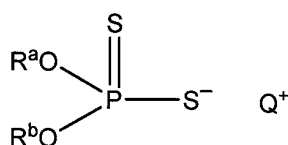
25

La présente invention porte également sur des liquides ioniques composés d'un mélange de cations et/ou d'anions tels que définis précédemment.

Ces liquides ioniques peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

La présente invention porte également sur des procédés de préparation de liquides ioniques associant un cation organique Q^+ à un anion dithiophosphate, répondant à la formule suivante :

30



dans lesquelles

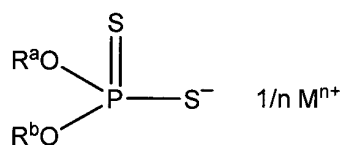
- .- R^a et R^b , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- tout ou partie des hydrogènes des radicaux R^a et R^b pouvant être remplacés par des hétéroatomes, tels que des halogènes,
- les radicaux R^a et R^b portant éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{NRR}'$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}'$, $-\text{PRR}'$, $-\text{P}(\text{O})\text{RR}'$, $-\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')$ dans lesquelles R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone

15

Selon un premier mode de préparation, le liquide ionique selon la présente invention est préparé par une réaction de métathèse d'ions entre :

- un sel de formule générale Q^+A^- , avec Q^+ un cation tel que défini précédemment et A^- un anion, organique ou inorganique, et
- un sel de dithiophosphate de formule générale:

20



dans laquelle R^a et R^b sont définis comme précédemment et M^{n+} est un cation alcalin ou alcalino-terreux et $n = 1$ ou 2 .

25

De façon préférée, l'anion A^- est choisi parmi les anions chlorure, bromure, iodure, nitrate, formate ou acétate. De façon très préférée l'anion est choisi parmi les anions chlorure ou bromure.

30

De façon préférée, le cation M^{n+} est choisi parmi les cations lithium, sodium, potassium, magnésium ou calcium. De façon très préférée, le cation M^{n+} est le cation sodium.

En général, le sel de dithiophosphate et le sel de formule générale Q^+A^- sont présents en quantité stoechiométrique dans la réaction. Cependant dans de nombreux cas, il est préférable d'utiliser un excès molaire du sel de dithiophosphate par rapport à la quantité de cation introduite, par exemple dans la plage de 1.00 à 2 équivalents. Le manipulateur expérimenté pourra apprécier la nécessité ou non de faire varier les conditions de réaction et de quantité de matière introduite pour améliorer le rendement en liquide ionique.

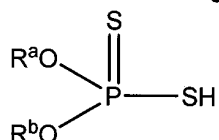
10 Selon un autre mode de préparation, le liquide ionique selon la présente invention est synthétisé par la réaction entre :

- un sel de formule générale Q^+A^- , avec Q^+ un cation tel que défini précédemment et A^- un anion, organique ou inorganique, et
- un acide de formule générale:



dans laquelle R^a et R^b sont définis comme précédemment.

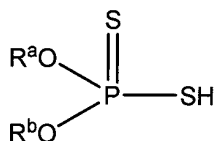
20 Selon ce mode de préparation, l'acide de formule générale:



pourra être préparé *in situ* à partir de pentasulfure de phosphore et des alcools $R^a\text{OH}$ et $R^b\text{OH}$, avec R^a et R^b définis comme précédemment.

25 De façon préférée, l'anion A^- sera choisi parmi les anions alkylcarbonate, de façon préférée méthylcarbonate, acétate, formate, hydroxyde.

En général, l'acide de formule générale:



et le sel de formule générale Q^+A^- sont présents en quantité stoechiométrique dans la réaction. Cependant dans de nombreux cas, il est préférable d'utiliser un excès molaire d'acide par rapport à la quantité de cation introduite, par exemple dans la plage de 1.00 à 2 équivalents. Le manipulateur expérimenté pourra apprécier la
5 nécessité ou non de faire varier les conditions de réaction et de quantité de matière introduite pour améliorer le rendement en liquide ionique.

La synthèse des liquides ioniques décrits dans cette invention peut être réalisée dans une plage de température comprise entre $-78\text{ }^\circ\text{C}$ et $150\text{ }^\circ\text{C}$, de façon préférée
10 entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Elle peut être effectuée à l'air ou sous une atmosphère de gaz inerte (azote, argon). De façon, préférée, la synthèse est réalisée sous une atmosphère de gaz inerte.

15 La synthèse des liquides ioniques décrits dans cette invention peut être réalisée en l'absence de solvant ou dans un solvant organique. Les solvants organiques pour la synthèse des liquides ioniques décrits dans cette invention peuvent être choisis parmi les hydrocarbures (pentane, hexane, heptane, cyclohexane), les solvants
20 aromatiques (benzène, toluène, xylène), les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane), les solvants oxygénés (diéthyléther, THF, méthyl-THF, dioxane, diméthoxyéthane), les solvants azotés (acétonitrile, DMF, NMP, pyridine).

Les liquides ioniques synthétisés selon l'invention peuvent être séparés du milieu réactionnel et/ou purifiés selon les méthodes classiques de la chimie organique. De
25 préférence, les liquides ioniques synthétisés selon l'invention seront séparés du milieu réactionnel par évaporation, par filtration, ou par une combinaison de ces méthodes.

La présente invention porte également sur l'utilisation des liquides ioniques
30 précédemment décrits comme solvants ou catalyseurs.

Les liquides ioniques selon la présente invention peuvent être utilisés dans des applications variées, par exemple comme solvant de réaction en chimie organique ou

pour les réactions enzymatiques, comme matrice pour des techniques analytiques telles que la spectrométrie de masse MALDI (matrix assisted laser désorption ionisation), comme solvant pour des procédés d'extraction, comme vecteur en chromatographie, comme lubrifiant ou comme fluide hydraulique. Les liquides ioniques peuvent également être utilisés dans le domaine de la catalyse, des piles à combustible, de l'électrochimie, de la solubilisation et de la transformation des biomatériaux.

De façon préférée, les liquides ioniques selon la présente invention sont utilisés pour la solubilisation et/ou le traitement des polymères, de façon préférée des biopolymères tel que la biomasse lignocellulosique, la cellulose et d'une façon plus générale les matériaux riches en cellulose.

Plus particulièrement, les liquides ioniques décrits dans la présente invention peuvent servir à solubiliser et à convertir la cellulose en de nombreux produits chimiques. La solubilisation permet notamment la fonctionnalisation de la cellulose comme l'estérification ou l'éthérisation qui conduisent à une grande variété de matériaux. Ainsi, les esters de cellulose trouvent de nombreuses applications dans l'industrie du papier, pour la préparation de fibres et de textiles ou encore comme polymères ou films.

La solubilisation de la cellulose dans les liquides ioniques selon la présente invention permet la fonctionnalisation, par exemple, par des groupements acétyles, tosyloxy ou trityloxy.

Les liquides ioniques revendiqués peuvent également être utilisés comme prétraitement de la biomasse lignocellulosique et ainsi améliorer l'étape associée d'hydrolyse enzymatique dans le schéma général de production de bioéthanol.

Les liquides ioniques selon la présente invention peuvent également servir dans la production de bioproduits et biocarburants issus de matériaux riches en cellulose, tel que le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), le sorbitol, le méthyl-HMF, l'acide lévulinique ou encore les esters et éthers d'HMF.

Enfin, l'utilisation des liquides ioniques selon l'invention dans le traitement de la biomasse lignocellulosique peut permettre la séparation et la valorisation de la

lignine présente dans ces matériaux en produits à valeurs ajoutées (résines, colles, bioplastiques, polyester...) et comme source de biocarburant (après pyrolyse).

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

5

Exemples

Exemple 1: Synthèse de l'allyl-3-méthyl-1-imidazolium diéthylthiophosphate (AMI-DEPS2):

10

Sous argon, dans une solution de 3 g (19 mmol) d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium chlorure dans 5 ml de dichlorométhane anhydre, on ajoute 4,05 g (19 mmol) de diéthylthiophosphate d'ammonium. La suspension est agitée 2 heures à température ambiante. 5 ml d'éther diéthylique sont ensuite ajoutés et la solution est filtrée sur canule sous argon (papier Whatman n°5). Le filtrat est ensuite évaporé sous vide. On obtient 5,5 g d'un liquide marron-orangé : le rendement est de 95 %.

15

^1H RMN (300 MHz, DMSO): δ 9,15 (s, 1H, N-CH-N), 7,74 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7,71 (s, 1H, N-CH-CH-N), 6,04 (dt, 1H, CH₂-CH-CH₂), 5,32 (m, 2H, CH-CH₂), 4,85 (m, 2H, CH₂-CH), 3,87 (s, 3H, N-CH₃), 3,74 (qt, 2H, CH₂-CH₃), 1,09 (t, 3H, CH₂-CH₃). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (300 MHz, DMSO): δ 113,1.

20

Exemple 2: Synthèse de l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium diéthylthiophosphate (EMI-DEPS2):

25

Sous argon, dans une solution de 15 g (92,5 mmol) d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium méthylcarbonate dans 25 ml d'éthanol anhydre on ajoute par addition lente 15,8 ml (92,5 mmol) de diéthylthiophosphate. La solution est agitée 2 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide. On obtient 28,5 g d'un liquide marron-foncé : le rendement est de 98 %.

30

^1H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 10,17 (s, 1H, N-CH-N), 7,39 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7,38 (s, 1H, N-CH-CH-N), 4,39 (q, 2H, CH₂-CH₃), 4,04 (s, 3H, N-CH₃), 3,74 (qt, 2H, O-CH₂-CH₃), 1,54 (t, 3H, CH₂-CH₃) 1,09 (t, 3H, O-CH₂-CH₃). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 112,1.

35

Exemple 3: Solubilisation de la cellulose:

19 g de liquide ionique AMI-DEPS2 et 1 g de cellulose Avicel PH 101 (Sigma-Aldrich) sont placés dans un ballon de 170 ml et sont agités mécaniquement par des pâles à 70°C pendant 1h. La cellulose est complètement soluble dans ces conditions.

Exemple 4: Prétraitement et hydrolyse enzymatique:

19 g de liquide ionique AMI-DEPS2 et 1 g de cellulose Avicel PH 101 (sigma-aldrich) sont placés dans un ballon de 170 ml et sont agités mécaniquement par des pâles à 70°C pendant 1h dans un agitateur Tornado[®] muni d'un carrousel 6 positions (Radleys).

Après ce prétraitement, le chauffage est coupé et 80 ml d'eau distillée sont ensuite rapidement ajoutés au mélange: la cellulose précipite. La suspension contenant le liquide ionique, l'eau et la cellulose est placée dans un tube à centrifugation et agitée à 9500 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant (ou eau de lavage) contenant le liquide ionique est ensuite éliminé. L'opération est répétée trois fois par addition d'eau distillée sur la partie solide encore présente dans le tube à centrifugation.

La cellulose dite amorphe récupérée est ensuite utilisée en hydrolyse enzymatique. Le solide récupéré après les lavages à la centrifugeuse est placé dans des flacons Schott de 100 ml. On ajoute 5 ml de tampon acétate, 10 ml d'une solution 1% poids de NaN_3 dans de l'eau puis on complète jusqu'à 100 g avec de l'eau distillée. Cette solution est ensuite laissée une nuit à 50°C pour "activation" sous une agitation de 550 tr/min dans un bain marie à sec STEM. On ajoute ensuite à la solution des quantités connues d'enzyme:

-Cellulases XL508, 10FPU par gramme de matière sèche

- β -glucosidases NOVOZYM 188, 25 CBU par gramme de matière sèche

Les solutions sont ensuite agitées à 400 tr/min à 50°C, toujours dans les bains marie à sec, et des prélèvements sont effectués au bout de 1 h, 4 h, 7 h et 24 h. Ces prélèvements sont placés dans des tubes à centrifuger et rapidement placés 10 minutes dans une huile à 103°C pour neutraliser l'activité enzymatique. Les tubes à centrifuger sont stockés dans un réfrigérateur à 4°C en attendant la mesure en glucose. Ils sont ensuite dilués par 5 avec de l'eau distillée avant d'être dosés à l'aide

de l'appareillage analyseur Analox GL6, appelé glucostat, qui mesure par dosage enzymatique la concentration en glucose dans des solutions aqueuses.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

5 Exemple 5: Comparatif hydrolyse enzymatique:

La cellulose Avicel PH 101 (Sigma-Aldrich) est placée dans des flacons Schott de 100 ml. 5 ml de tampon acétate et 10 ml d'une solution 1% poids de NaN_3 dans de l'eau sont ajoutés puis la solution est complétée jusqu'à 100 g avec de l'eau distillée.

10 Cette solution est ensuite laissée une nuit à 50°C pour "activation" sous une agitation de 550 tr/min dans un bain marie à sec STEM. On ajoute ensuite à la solution des quantités connues d'enzyme:

-Cellulases XL508, 10FPU par gramme de matière sèche

- β -glucosidases NOVOZYM 188, 25 CBU par gramme de matière sèche

15 Les solutions sont ensuite agitées à 400 tr/min à 50°C, toujours dans les bains marie à sec, et des prélèvements sont effectués au bout de 1 h, 4 h, 7 h et 24 h. Ces prélèvements sont placés dans des tubes à centrifuger et rapidement placés 10 minutes dans une huile à 103°C pour neutraliser l'activité enzymatique. Les tubes à centrifuger sont stockés dans un réfrigérateur à 4°C en attendant la mesure en

20 glucose. Ils sont ensuite dilués par 5 avec de l'eau distillée avant d'être dosés à l'aide de l'appareillage glucostat qui mesure la concentration en glucose dans des solutions aqueuses.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

25

	Concentration en glucose dans la solution (mg/dl)			
	1h	4h	7h	24h
Prétraitement AMI-DEPS2 (selon exemple 3)	140,8	344,8	465	777,8
Cellulose native (selon exemple 4)	112,8	248,0	334,0	608,0

Tableau 1: Concentration en glucose obtenu après hydrolyse enzymatique

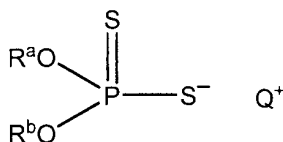
Il s'agit de la concentration en glucose mesurée par dosage glucostat (concentration en glucose en mg/dl) après 1, 4, 7 et 24h d'hydrolyse enzymatique pour la cellulose

avicel native (non-traitée) et pour la cellulose prétraitée par l'allyl-3-méthyl-1-imidazolium diéthylthiophosphate (AMI-DEPS2)

5 La concentration en glucose obtenue est nettement supérieure avec le prétraitement au liquide ionique, ainsi après 24h d'hydrolyse 608 mg/dl de glucose théorique est formé dans le cas de la cellulose non-traitée en comparaison avec la concentration de 777,8 mg/dl associée au prétraitement à l'AMI-DEPS2.

REVENDEICATIONS

1. Liquide ionique associant un cation organique Q^+ à un anion dithiophosphate,
 5 répondant à l'une des formules suivantes :

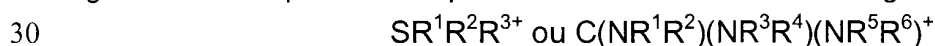


10 dans lesquelles

- R^{a} et R^{b} , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- 15 - tout ou partie des hydrogènes des radicaux R^{a} et R^{b} pouvant être remplacés par des hétéroatomes, tels que des halogènes,
- les radicaux R^{a} et R^{b} portant éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{NRR}'$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}''$, $-\text{PRR}'$, $-\text{P}(\text{O})\text{RR}'$, $-\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

2. Liquide ionique selon la revendication 1 dans lequel les cations organiques Q^+
 25 sont choisis parmi le groupe des ammonium quaternaire, guanidinium et/ou sulfonium.

3. Liquide ionique selon la revendication 2 dans lequel les cations sulfonium et guanidinium répondent de préférence à l'une des formules générales :

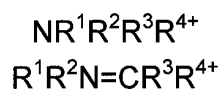


- dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non-saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, portant éventuellement une ou plusieurs
 35 fonctions choisies parmi les fonctions -

CO₂R, -C(O)R, -OR, -C(O)NRR', -C(O)N(R)NR'R'', -NRR', -SR, -S(O)R, -S(O)₂R, -SO₃R, -CN, -N(R)P(O)R'R', -PRR', -P(O)RR', -P(OR)(OR'), -P(O)(OR)(OR') dans lesquelles R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

5 R¹, R², R³ et R⁴ étant préférentiellement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle primaire, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, phényle ou benzyle.

10 4. Liquide ionique selon la revendication 2 dans lequel les cations ammonium répondent à l'une des formules générales

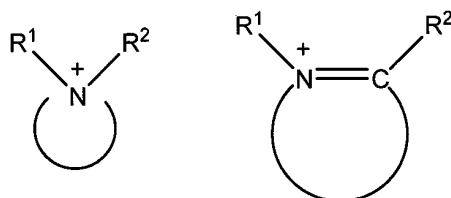


dans lesquelles R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, sont définis comme dans la revendication 3.

15

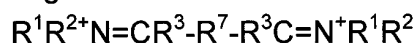
5. Liquide ionique selon la revendication 2 dans lequel les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires sont dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :

20



25 dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence de 5 à 6 atomes, et R¹ et R², identiques ou différents, sont définis comme dans la revendication 3.

6. Liquide ionique selon la revendication 2 dans lequel le cation ammonium quaternaire répond la formule générale :



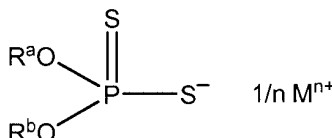
30 dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme dans la revendication 3, et R⁷ représente un radical alkylène, de préférence méthylène, éthylène, propylène ou un radical phénylène.

4. Liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe constitué par le diéthylthiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylthiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylthiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diéthylthiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le diphényldithiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylthiophosphate d'allyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylthiophosphate de vinyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylthiophosphate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le dibenzylthiophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le choline diéthylthiophosphate, le choline diphényldithiophosphate, le choline dibenzylthiophosphate.

5. Liquide ionique la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est composé d'un mélange de cations et/ou d'anions tels que définis dans les revendications 1 à 6.

6. Procédé de préparation d'un liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on réalise une réaction de métathèse d'ions entre :

- un sel de formule générale Q^+A^- , avec Q^+ un cation tel que défini précédemment et A^- un anion, organique ou inorganique, et
- un sel de dithiophosphate de formule générale:



25 dans lesquelles

- R^a et R^b , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- tout ou partie des hydrogènes des radicaux R^a et R^b pouvant être remplacés par des hétéroatomes, tels que des halogènes,
- les radicaux R^a et R^b portant éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{NRR}'$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{R}''$, $-\text{PRR}'$, $-\text{P}(\text{O})\text{RR}'$, $-\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')$, -

$P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

et M^{n+} est un cation alcalin ou alcalino-terreux et $n= 1$ ou 2 .

5

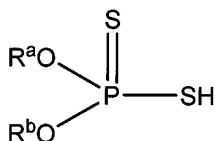
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'anion A^- est choisi parmi les anions chlorure, bromure, iodure, nitrate, formate ou acétate.

10 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel le cation M^{n+} est choisi parmi les cations lithium, sodium, potassium, magnésium ou calcium.

12. Procédé de préparation d'un liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on met en oeuvre une réaction entre :

15 - un sel de formule générale Q^+A^- , avec Q^+ un cation tel que défini précédemment et A^- un anion, organique ou inorganique, et

- un acide de formule générale:



dans laquelle R^a et R^b sont définis comme précédemment,

20 ledit acide étant éventuellement préparé in situ à partir de pentasulfure de phosphore et des alcools $R^a\text{OH}$ et $R^b\text{OH}$.

25 13. Procédé de préparation d'un liquide ionique selon la revendication 12 dans lequel l'anion A^- est choisi alkylcarbonate, acétate, formate, hydroxyde.

25

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisé en ce qu'il est réalisé dans une plage de température comprise entre $-78\text{ }^\circ\text{C}$ et $150\text{ }^\circ\text{C}$, de façon préférée entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$, à l'air ou sous atmosphère de gaz inerte, en l'absence de solvant ou dans un solvant organique.

30

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le solvant est choisi parmi les hydrocarbures tel que le pentane, l'hexane, l'heptane ou le cyclohexane, les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, ou le xylène), les solvants chlorés tels que le chloroforme ou le dichlorométhane, les solvants oxygénés tels que le

diéthyléther, le THF, le méthyl-THF, le dioxane, le diméthoxyéthane, les solvants azotés tels que l'acétonitrile, le DMF, le NMP ou la pyridine.

5 16. Utilisation du liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 8 ou préparé selon l'une des revendications 9 à 15 comme solvant ou catalyseur.

17. Utilisation selon la revendication 16 dans le traitement et/ou la solubilisation de biomasse lignocellulosique.

10 18. Utilisation selon la revendication 16 dans la production de bioproduits et biocarburants issus de matériaux riches en cellulose, tel que le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), le sorbitol, le méthyl-HMF, l'acide lévulinique ou encore les esters et éthers d'HMF.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
nationalétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 726972
FR 0903811

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MEL'NIKOV N.N., KHASKIN B. A., TUTURINA N. N., PERSHIN G. N., MILOVANOV S. N.: "0,0-dialkyldithiophosphates of quaternary phosphonium and their bacteriostatic and bactericidal activity" PHARMACEUTICAL CHEMISTRY JOURNAL, vol. 2, no. 5, 1968, pages 239-242, XP002563860 * page 239 * * page 240; tableau 1 * -----	1	C08B1/00 C08J3/00 C10L1/00
X	MC CLEVERTY J A ET AL: "Aspects of the Inorganic Chemistry of Rubber Vulcanisation. Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphate and -dithiophosphate Complexes of Zinc: Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Studies and Structures of [NMe4][Zn{S2P(OC6H4Me-p)2}3] and [NMe4][Zn(s2PPh2)3]" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCHEWORTH, GB, 1 janvier 1983 (1983-01-01), pages 627-634, XP009128038 ISSN: 1472-7773 * page 628; tableau 1 * * page 631 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07F C12P
X	CHAUHAN H. P. S., SRIVASTAVA G., MEHROTRA R. C.: "Synthesis and characterization of tetraphenylphosphonium and -arsonium dialkyl dithiophosphates" SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC AND METAL-ORGANIC CHEMISTRY, vol. 12, no. 5, 1982, pages 593-600, XP009128072 * page 596; tableau 1; composés 1-4 * ----- -/--	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 janvier 2010		Jeanjean, Fabien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
nationalétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 726972
FR 0903811

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DD 105 242 A1 ((TEIC-I) TEICHMANN H) 12 avril 1974 (1974-04-12) * page 11; exemple 4 * * page 13; exemple 7 * * page 14; exemple 10 * * page 15; exemple 12 * * page 16; exemple 15 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	HILGETAG G., LEHMANN G., MARTINI A., SCRAMM G., TEICHMANN H.: "Über alkylierende Esterspaltungen einiger Dialkyl-aryl-und Alkyl-diaryl-thiophosphate" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, vol. 8, no. 3-4, 1959, pages 207-223, XP002563862 * pages 211-212 - alinéa 1-2 * -----	1	
A,D	US 6 824 599 B2 (SWATLOSKI RICHARD PATRICK [US] ET AL) 30 novembre 2004 (2004-11-30) * colonne 2, ligne 45-55 * -----	1-18	
A,D	WO 2007/138256 A2 (BP P L C [GB]; FANSELOW MARKUS [GB]; HOLBREY JOHN [GB]; SEDDON KENNETH) 6 décembre 2007 (2007-12-06) * pages 3, 5 * -----	1-18	
X,D	WO 2008/090155 A1 (BASF SE [DE]; BALENSIEFER TIM [DE]; BRODERSEN JULIA [DE]; D ANDOLA GIO) 31 juillet 2008 (2008-07-31) * page 59; revendication 2 * -----	1-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 janvier 2010		Jeanjean, Fabien	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0903811 FA 726972**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-01-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DD 105242	A1	12-04-1974	AUCUN	
US 6824599	B2	30-11-2004	US 2003157351 A1	21-08-2003
WO 2007138256	A2	06-12-2007	CN 101495658 A	29-07-2009
			EP 1860201 A1	28-11-2007
			EP 2032723 A2	11-03-2009
			US 2009198046 A1	06-08-2009
WO 2008090155	A1	31-07-2008	AU 2008208869 A1	31-07-2008
			CA 2674941 A1	31-07-2008
			CN 101617055 A	30-12-2009
			CN 101589153 A	25-11-2009
			EP 2111459 A1	28-10-2009