

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/009578 A1

(43) Date de la publication internationale
19 janvier 2017 (19.01.2017)

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/02 (2006.01) *C07C 67/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051806

(22) Date de dépôt international :
13 juillet 2016 (13.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556711 16 juillet 2015 (16.07.2015) FR

(71) Déposant : UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE [FR/FR];
Maison de l'Université, Esplanade Erasme, 21000 Dijon (FR).

(72) Inventeurs : ANDRIEU, Jacques; 23A rue Sambin,
21000 Dijon (FR). DEVILLERS, Charles; 15 rue Jou-
vence, 21000 Dijon (FR). DE ROBILLARD, Guillaume;
9 allée Trianon, 21800 Chevigny Saint Sauveur (FR).
FOURNIER, Antoine; 18 rue Aristide Bruant, 89100 Su-
bligny (FR).

(74) Mandataire : ICOSA; 83 avenue Denfert-Rochereau,
75014 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

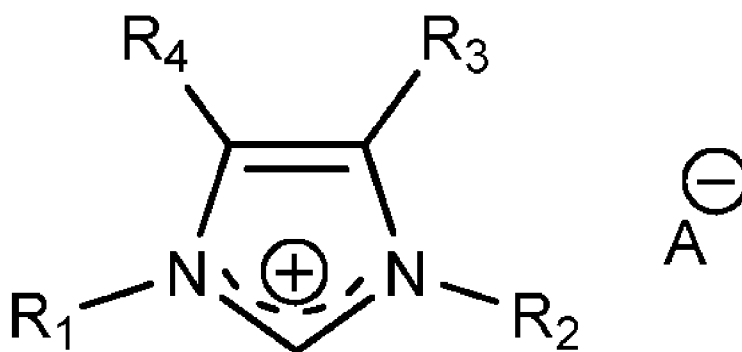
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING BIOSOURCED IONIC LIQUIDS FOR CATALYSIS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LIQUIDES IONIQUES BIOSOURCES POUR LA CATALYSE



(57) Abstract : The present invention relates to the field of ionic liquids. In particular, the present invention relates to recyclable ionic liquids and the method for producing same. In addition, the present invention relates to the use of a recyclable ionic liquid as an esterification reaction catalyst for the synthesis of flavours and/or cosmetic agents, in which the recyclable ionic liquid has the general formula (I): in which R₁, R₂, R₃, R₄ and A⁻ are as defined in the claims.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine des liquides ioniques. En particulier, la présente invention concerne des liquides ioniques recyclables et leur procédé de fabrication. D'autre part, la présente invention concerne l'utilisation d'un liquide ionique recyclable comme catalyseur de réaction d'estérification pour la synthèse d'arômes et/ou d'agents cosmétiques, dans laquelle le liquide ionique recyclable est de formule générale (I) : dans laquelle, R₁, R₂, R₃, R₄ et A⁻ sont tels que définis dans les revendications.

WO 2017/009578 A1

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LIQUIDES IONIQUES BIOSOURCES POUR LA CATALYSE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne le domaine des liquides ioniques. En particulier, l'invention a pour objet des liquides ioniques recyclables, leur procédé de fabrication et leur utilisation comme catalyseurs d'estérification pour la fabrication d'agents cosmétiques, d'arômes, de biocarburants, de pesticides ou de solvants faiblement volatils.

10 ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les esters sont des composés chimiques largement employés dans l'industrie ; notamment en cosmétique, parfumerie, agroalimentaire et bio-raffinerie. Ces produits sont obtenus par une réaction d'estérification consistant à mettre en contact une fonction alcool avec une fonction acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide.

- 15 Généralement, celui-ci est choisi parmi les acides minéraux (par exemple, l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide phosphorique (H_3PO_4) (WO 2014/149669)) ou les acides organiques (par exemple l'acide acétique ou l'acide méthacrylique (DE 10246869)).

- Cependant, l'utilisation de tels composés induit une corrosion des équipements et une contamination des produits esters finaux. En effet, ces acides minéraux ou organiques
20 sont difficilement éliminables du milieu en fin de réaction et les méthodes de synthèse conventionnelles nécessitant la plupart du temps une distillation à hautes températures et sous très basses pressions, restent inefficaces.

- De plus, ces synthèses chimiques sont majoritairement menées en solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques. Or, l'actuel essor de la chimie verte cherche à
25 minimiser l'impact environnemental de ces procédés de synthèse en réduisant le flux de ces déchets pour les procédés industriels considérés comme trop polluants.

Il existe donc un besoin pour développer des composés non-corrosifs pouvant être utilisés à la fois comme co-solvants et comme catalyseurs d'estérification. Il existe également un besoin pour développer des procédés d'estérification à la fois plus efficaces et plus respectueux des contraintes économiques et environnementales actuelles.

- 5 Une des alternatives aux solvants et/ou catalyseurs conventionnels est de substituer le solvant et/ou le catalyseur conventionnel par un liquide ionique.

Les liquides ioniques sont définis comme étant un sous-ensemble des sels fondus ayant une température de fusion inférieure à 100°C dans des conditions normales de pression.

- Le plus souvent, ils sont constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou
10 inorganique. En particulier, le cation organique est volumineux et dissymétrique de type aromatiques azotés (alkylpyrrolidiniums, alkylpyridiniums et alkylimidazolium). Quant à l'anion, il est souvent choisi parmi les halogènes (F⁻, Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou parmi les anions moléculaires inorganiques tels que le tétrafluoroborate [BF₄⁻], l'hexafluorophosphate [PF₆⁻], ou les anions fluorés et/ou sulfoniques comme [CF₃CO₂⁻], [CF₃SO₃⁻], [HSO₄⁻], par
15 exemple.

- Depuis la synthèse officielle du premier liquide ionique en 1914 par Walden (*Bull. Acad. Sci. Petersburg* 21, 1914, 405-422), ces composés ont suscité beaucoup d'intérêt à la fois en raison de leur sûreté d'emploi (non-inflammabilité, non-miscibilité avec la plupart des solvants organiques, bonne conductivité électrique) et de par les propriétés remarquables
20 qu'ils apportent en synthèse comme très bons solvants.

Tout d'abord, les liquides ioniques ayant comme cation un motif imidazolium ont été utilisés comme nouvelle classe de solvants non volatils, alternatifs aux solvants organiques conventionnels (Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 123).

- 25 Par exemple, Messadi, A. et al. ont reporté l'utilisation de liquides ioniques comme complexants de métaux lourds pour la dépollution d'effluents liquides (*Sep. Purif. Technol.* 2013, 107, 172). Les liquides ioniques employés comme solvants, ont également permis d'améliorer la séparation des catalyseurs métalliques conventionnels de produits

finaux, lors de la dimérisation d'oléfines dans des procédés continus biphasiques sans solvant (Olivier-Bourbigou, H. et al. *In Handbook of Green Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010).

Les liquides ioniques ont également été étudiés comme catalyseurs de réactions chimiques telles que l'estérification de dérivés de cellulose (EP 2 692 738, Kano et al.),
5 la préparation de biocarburant en présence d'enzymes (EP 2 189 535, De Diego et al.) ou encore comme catalyseur de durcissement de résine époxy (US 2012/0157572). Cependant, l'utilisation de ces catalyseurs n'a pas permis de résoudre pleinement les problèmes de contamination des produits finaux.

10 Par ailleurs, la préparation de ces liquides ioniques, utilisés comme catalyseurs, connaît de nombreuses contraintes de mise en œuvre.

En effet, en 1991, Arduengo a décrit une synthèse de liquides ioniques à motif imidazolium portant des anions halogénures (WO 91/14678), qui pourraient ensuite être remplacés par une métathèse d'anion.

15 Néanmoins, la réaction d'échange de cet anion par un autre dérivant d'un acide ayant un pKa supérieur à 4 peut s'avérer problématique pour des raisons thermodynamiques, engendrant des rendements très variables (*Green Chem.* 2005, 7, 39-42).

De plus, un tel procédé de transformation reste très énergivore (WO 00/16902 ; *J. Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 2014, 45, page 432 and *Green Chem.* 2013, 15, page 138) et
20 conduit à une réaction difficilement quantitative : la présence d'halogénures, même à faible teneur (1%), diminue drastiquement les performances de ces liquides ioniques (*Green Chem.* 2005, 7, 39-42, *J.A.C.S.* 2002, 124, 14247-14254) et/ou conduit à l'inhibition complète de leur activité de catalyseurs organométalliques.

La synthèse de liquides ioniques à motif imidazolium peut être réalisée en une étape, en
25 présence d'acide minéraux sans halogénures ; par exemple, (1) en présence d'acide acétique, (WO 2011/056924), ou (2) sous atmosphère inerte en présence d' HBF_4 , (JP 2008074740). Cependant, cette synthèse utilise dans tous les cas, des réactifs à la fois classés (i) « CMR » (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) comme le formaldéhyde,

et (ii) toxique par ingestion, corrosif et inflammable comme les amines. Les rendements obtenus par ces procédés sont variables selon la nature de l'acide et sont compris entre 50 à 70%.

Les procédés de synthèse classiques ne permettent pas de fournir des liquides ioniques ayant une pureté élevée. Les méthodes existantes à ce jour ne requièrent pas l'utilisation
5 de sels alcalins mais utilisent des réactifs très alkylants, tel que le diméthylsulfonate par exemple, conduisant la plupart du temps au dégagement de gaz toxiques et corrosifs (US 2007/0255064). Ceci limite donc fortement leur utilisation dans des domaines à forte valeur ajoutée tels que celui de la cosmétologie, de la parfumerie ou de l'agroalimentaire
10 (arômes).

Par ailleurs, les procédés de synthèse de liquides ioniques sous forme de sels d'imidazoliums conduisent le plus souvent à des produits fortement contaminés par les sous-produits de réaction (coloration brun/noir) et impliquent des étapes lourdes de purification (US 2010/0249432).

15 Il existe donc un besoin de développer des procédés de préparation de liquides ioniques plus purs et exempts d'halogénures permettant d'une part, d'accroître la sélectivité et les rendements des synthèses dans lesquelles ils sont employés ; et d'autre part, permettant d'utiliser des réactifs présentant une dangerosité amoindrie, plus favorable à l'application de la réglementation REACH (« Registration, Evaluation and Autorisation of
20 Chemicals »). En particulier, il existe un besoin de fournir des procédés de préparation de liquides ioniques qui permettent la production à grande échelle de ces composés dans des conditions de sécurité optimales pour l'opérateur tout en limitant le coût et la complexité des étapes de purification en fin de réaction. Il existe également un besoin de développer des procédés de synthèse de liquides ioniques plus respectueux de
25 l'environnement ; en particulier, permettant de facilement recycler les liquides ioniques après utilisation.

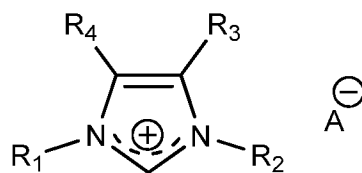
Un autre défi majeur est de pouvoir développer des catalyseurs renouvelables à partir des ressources issues de la biomasse. A ce jour, dans le cas des liquides ioniques, les cations les plus utilisés sont issus d'ammoniums naturels tels que la choline, l'éphédrine, la

nicotine, la bétaine ou les aminoalcools. Peu d'exemples de liquides ioniques bio-sourcés ayant un cation imidazolium ont été reportés dans la littérature (Villa et al., *Green Chemistry*, 2003, 5, 623-626 ; Kirchhecker et al., *Green Chemistry*, 2014, 16, 3705-3709 ; Esposito et al., *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 15097-15100).

- 5 La Demanderesse a mis en évidence un nouveau procédé de synthèse de liquides ioniques qui permet de répondre aux besoins de l'art antérieur. En premier lieu, tous les liquides ioniques de l'invention sont bio-sourcés et le procédé est mis en œuvre à partir d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium qui est lui-même obtenu à partir de réactifs non CMR et non toxique.
- 10 De plus, le Demanderesse a également mis en évidence que l'utilisation de ces composés comme catalyseurs d'estérification permet d'une part d'obtenir des rendements élevés (supérieurs à 99%) tout en évitant la dégradation du matériel de synthèse ; et d'autre part, permet de séparer plus facilement le catalyseur du milieu en fin de réaction et de le recycler.
- 15

RÉSUMÉ

L'invention concerne donc un procédé de préparation de liquides ioniques de formule (I) :



20

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle,

hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle ;

R₃ et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférablement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus
5 préférablement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H ;

A⁻ représente un anion choisi parmi les anions de sels alcalins ou les bases conjuguées d'un acide organique ou d'un acide minéral ayant un pKa inférieur à 14 ;

10 comprenant :

- (i-0) une étape de synthèse d'un hydrogénéoxalate d'alkylammonium ;
- (i) une étape de synthèse d'un hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium ; puis
- (ii) une étape d'échange d'anions.

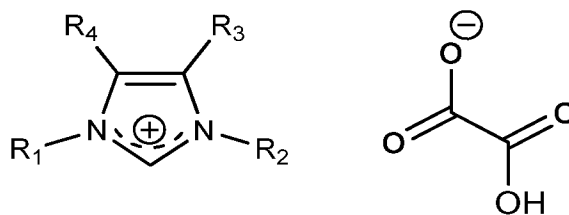
Selon un mode de réalisation, les réactifs de l'étape (i-0) comprennent de l'acide oxalique
15 et une amine.

Selon un mode de réalisation, l'amine est un acide aminé.

Selon un mode de réalisation, l'étape (i) comprend au moins une source d'ammonium, une source de formaldéhyde et un composé comprenant une fonction oxalye.

Selon un mode de réalisation, la source de formaldéhyde est choisie parmi les composés
20 organiques ayant au moins une fonction aldéhyde ou les composés organiques pouvant libérer dans les conditions de réaction un composé ayant au moins une fonction aldéhyde ; de préférence, le composé organique comprenant une fonction aldéhyde est formé *in situ* ; plus préférablement, le composé organique comprenant une fonction aldéhyde est l'urotropine.

25 Selon un mode de réalisation, l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium est choisi parmi le groupe des hydrogénéoxalate d'imidazolium de formule (IV) :



(IV)

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; **R₃** et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alkoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférablement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H.

Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un acide ayant un pKa inférieur à 2; de préférence, inférieur à 1,2 ; plus préférentiellement, avec un acide choisi parmi H₂SO₄, HBF₄, HPF₆ ou HNTf₂.

Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un sel alcalin.

Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un acide ayant un pKa supérieur à 1,2, dans une cellule électrochimique soumise à une intensité électrique.

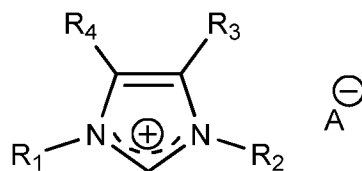
Selon un mode de réalisation, l'intensité électrique appliquée dans la cellule électrochimique est comprise dans une gamme allant de 40 mA à 900 mA, de préférence de 50 mA à 80 mA ; plus préférentiellement, l'intensité électrique est égale à environ 60 mA.

- 5 Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend un solvant choisi parmi les solvants polaires ; de préférence, l'acétonitrile.

Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique ne comprend pas d'électrolyte.

La présente invention concerne également un liquide ionique susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, de formule (I) :

10



(I)

dans laquelle,

- 15 **R₁** et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle ;

- 20 **R₃** et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférentiellement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H ;

A⁻ représente un anion choisi parmi les anions de sels alcalins ou les bases conjuguées d'un acide organique ou d'un acide minéral ayant un pKa inférieur à 14.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un liquide ionique comme catalyseur de réaction d'estérification dans laquelle le produit (ester) formé est un arôme
5 ou un agent cosmétique.

Selon un mode de réalisation, l'arôme formé est le lévulinate de butyle.

Selon un mode de réalisation, l'agent cosmétique formé est le myristate d'isopropyle.

10 DÉFINITIONS

Dans la présente invention, les termes ci-dessous sont définis de la manière suivante :

- « **Liquide ionique** » : concerne un sel constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique ayant une température de fusion inférieure à 100°C dans des conditions normales de pression. Dans la présente invention, le cation organique
15 est un imidazolium ou l'un de ses dérivés ;
- « **Recyclable** » : est relatif à un composé pouvant être réengagé dans plusieurs réactions chimiques successives tout en conservant une bonne efficacité ;
- « **Acide minéral** » : concerne un acide dérivant d'un minéral inorganique ;
- « **Base conjuguée d'un acide** » : concerne une espèce chimique obtenue par la
20 déprotonation de l'acide correspondant ; cette espèce forme avec l'acide correspondant un couple acide/base caractérisé par son pKa ;
- « **Alkyle** » : concerne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; préférentiellement, de 1 à 15 atomes de carbone ;
25 préférentiellement, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle ;

- « **Aryle** » : concerne un système mono- ou polycyclique de 5 à 20, de préférence de 6 à 12, atomes de carbone possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques (quand il y a deux noyaux, il est fait référence à un biaryle) parmi lesquels on peut citer le groupe phényle, le groupe biphényle, le groupe 1-naphtyle, le groupe 2-naphtyle, le groupe tétrahydronaphtyle, le groupe indanyle, et le groupe binaphtyle ;
5
- « **Alcène** » : concerne une chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins 2 atomes de carbone, caractérisée par la présence d'au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone ; de préférence, comportant de 2 à 20 atomes de carbone ; plus préférentiellement, de 2 à 15 atomes de carbone ;
10
- « **Alcyne** » : concerne un groupe hydrocarbyle insaturé monovalent, dans lequel l'insaturation provient de la présence d'une ou plusieurs liaisons carbone-carbone triple. Les groupes alcynyles en général, et de préférence, ont le même nombre d'atomes de carbone tel que décrit ci-dessus relativement aux groupes alkyles. Des exemples non-limitatifs de groupes alcynyles sont les groupes éthylyles, 2-propynyle, 2-butynyle, 3-butynyle, 2-pentynyle et ses isomères ;
15
- « **Acide aminé** » : concerne un composé organique portant à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine. Au sens de la présente invention, les acides aminés sont préférentiellement les 22 acides protéinogènes ; de préférence, les acides aminés sont choisis parmi l'alanine, arginine, asparagine, aspartate, cystéine, glutamate, glutamine, glycine, histidine, isoleucine, leucine, lysine, méthionine, phénylalanine, proline, pyrrolisine, sélénocystéine, sérine, thréonine, tryptophane, tyrosine, valine ;
20
- « **Aldéhyde** » : concerne un groupement -CHO ;
- 25 - « **Acide sulfurique** » : concerne un composé de formule H_2SO_4 ;
- « **Acide tétrafluoroborique** » : concerne un composé de formule BF_4 ;
- « **Acide hexafluorophosphorique** » : concerne un composé de formule HPF_6 ;
- « **Catalyseur** » : concerne un composé chimique capable d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique, de préférence, d'une réaction d'estérification ;

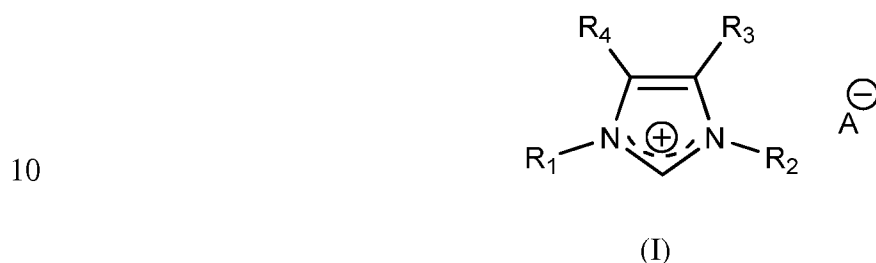
- « **Cycloalkyle** » : concerne un groupement alkyle cyclique ou polycyclique, optionnellement ramifié, substitué ou non substitué ; de préférence un groupement cyclopropyle, cyclopentyle ou cyclohexyle ;
- 5 - « **Cycloalcényle** » : concerne un groupement alcène cyclique ou polycyclique, optionnellement ramifié, substitué ou non substitué ; de préférence un groupement cyclopropényle, cyclopentényle ou cyclohexényle ;
- « **Hétéroatome** » : concerne un atome d'une molécule organique possédant au moins un doublet électronique qui diffère du carbone ou de l'hydrogène. Au sens de la présente invention, un hétéroatome est choisi parmi O, S ou N ;
- 10 - « **Hétéroalkyle** » : concerne un groupement alkyle tel que décrit ci-dessus, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S ou N ;
- « **Hétéroalcène** » : concerne un groupement alcène tel que décrit ci-dessus, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S ou N ;
- 15 - « **Hétérocycloalkyle** » : concerne un groupement cycloalkyle tel que décrit ci-dessus, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S ou N ;
- « **Hétéroaryle** » : concerne un groupement aryle tel que décrit ci-dessus, comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S ou N ;
- « **Hydrogénéoxalate** » : concerne un ion de formule $C_2HO_4^-$;
- « **Oxo** » : concerne une fonction $C=O$;
- 20 - « **Oxalyle** » : concerne un composé ayant un groupe dioxo vicinal; *i.e.* deux fonctions $C=O$ côte-à-côte ;
- « **Nitro** » : concerne une fonction $-NO_2$;
- « **Amido** » : concerne une fonction $-NR-CO-$ dans laquelle R représente H ou un groupe alkyl tel que défini ci-dessus ;
- 25 - « **Cyano** » : concerne une fonction $-C\equiv N$;
- « **Alcoxy** » : concerne un groupe O-alkyle ;

- « **NTf₂** » : représente le composé triflimide (ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) de formule brute C₂F₆NO₄S₂ ;
- « **pKa** » : concerne une indication de la constante d'acidité Ka (pKa= -log Ka) caractérisant l'équilibre d'un couple acide/base. Dans la présente invention, le pKa est inférieur à 14 ; de préférence, le pKa est inférieur ou égal à 2 ; plus
5 préférentiellement, le pKa est inférieur ou égal à 1,2. Selon la présente invention, le pKa est compris de plus de 0 à 14 ; de préférence, de plus de 0 à 2 ; encore plus préférentiellement, de plus de 0 à 1,2. Selon la présente invention, lorsqu'une cellule électrochimique est utilisée, le pKa de l'acide est supérieur à 1,2 ; de préférence,
10 compris de 1,2 à 14 ; plus préférentiellement ; compris de 2 à 14 ;
- « **estérification** » : concerne une réaction de chimie organique entre une fonction alcool et une fonction acide carboxylique conduisant à la formation d'une fonction ester (-COO-) ;
- « **arôme** » : concerne tout produit ou substance destiné à être ajouté à une denrée
15 alimentaire pour lui conférer une odeur, c'est-à-dire une perception par voie nasale ou rétro-nasale, et/ou un goût, c'est-à-dire une perception par voie linguale, et qui appartient à l'une des catégories d'agents d'aromatisations tels que définis par la directive européenne 88-388 ;
- « **agent cosmétique** » : concerne toute substance destinée à être mise en contact avec
20 diverses parties superficielles du corps humain (telles que par exemple, l'épiderme, les systèmes pileux et capillaire, ongles, etc...), avec les dents et/ou avec les muqueuses buccales, en vue exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles. En particulier, l'agent cosmétique satisfait les
25 exigences définies par le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques (*REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of CHemicals*) ;
- « **aliphatique** » : concerne un composé organique non aromatique ;
- « **environ** » : placé devant un nombre, signifie plus ou moins 10% de la valeur
30 nominale de ce nombre ;

- « **bio-sourcé** » : caractérise un produit issu de la biomasse d'origine végétale ou animale ;
- « **sel alcalin** » : concerne un sel constitué d'un cation qui est un métal alcalin, et d'un anion. De préférence, dans la présente invention, le sel alcalin est choisi parmi NaBF₄,
5 KPF₆ ou LiNTf₂.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Dans un premier aspect, la présente invention a pour objet un liquide ionique et/ou catalyseur de formule générale (I)



dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou
15 hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; préférablement **R₁** et **R₂** sont identiques; plus préférentiellement, **R₁** et **R₂** sont identiques et représentent une chaîne alkyle non substituée ou une chaîne alkyle substituée par un groupe alkyle ou un groupe
20 aryle ;

R₃ et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférablement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus
25 préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H ;

A^- représente un anion choisi parmi les anions de sels alcalins ou les bases conjuguées d'un acide organique ou d'un acide minéral ayant un pKa inférieur à 14 ; de préférence, ayant un pKa inférieur ou égal à 2 ; plus préférentiellement, ayant un pKa inférieur ou égal à 1,2. Avantageusement, ledit anion est obtenu par une étape d'échange d'anion sur
5 un hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur de formule générale (I) est un liquide ionique recyclable. Dans un mode de réalisation, le catalyseur de formule générale (I) est un liquide ionique recyclable bio-sourcé.

Dans un mode de réalisation, l'utilisation d'un liquide ionique telle que décrite ci-dessus
10 ne comprend pas l'un des liquides ioniques suivantes :

- hydrogénéosulfate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ;
- hydrogénéosulfate de 1-méthyl-3-éthylimidazolium ;
- hydrogénéosulfate de 1-méthylimidazolium ;
- hydrogénéosulfate de 1-sulfobutyl-3-méthylimidazolium ;
- 15 - sulfate de 1-méthylimidazolium ;
- dihydrogénophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ;
- dihydrogénophosphate de 1-hexyl-3-méthylimidazolium ;
- dihydrogénophosphate de 1-méthylimidazolium ;
- nitrate de 1-méthylimidazolium ;
- 20 - chlorure de 1-méthylimidazolium ;
- perchlorate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ;
- tétrafluoroborate de 1-méthylimidazolium.

Selon un mode de réalisation, A^- est un anion qui est une base conjuguée d'un acide minéral choisi parmi H_2SO_4 , HBF_4 , HPF_6 , $HNTf_2$. Selon un second mode de réalisation,
25 A^- représente un anion non halogéné. Selon un mode de réalisation, A^- est un anion qui n'est pas aromatique.

Selon un mode de réalisation, A^- est un anion qui est un anion d'un sel alcalin ; de préférence, A^- est un anion qui est un anion d'un sel alcalin choisi parmi $NaBF_4$, KPF_6 ou $LiNTf_2$.

Selon un mode de réalisation, A^- n'est pas un halogénure. En effet, la présence d'halogénure inhibe les propriétés catalytiques des composés. Selon un mode de réalisation, A^- n'est pas Cl^- . Selon un mode de réalisation, A^- n'est pas Br^- . Selon un mode de réalisation, A^- n'est pas F^- . Selon un mode de réalisation, A^- n'est pas I^- .

- 5 Selon un mode de réalisation, A^- ne comprend pas d'halogène. Selon un mode de réalisation, A^- ne comprend pas d'atome brome. Selon un mode de réalisation, A^- ne comprend pas d'atome fluor. Selon un mode de réalisation, A^- ne comprend pas d'atome d'iode. Selon un mode de réalisation, A^- ne comprend pas d'atome chlore.

- 10 Selon un mode de réalisation, le cation de la formule générale (I) est symétrique. Dans un second mode de réalisation, le cation de la formule générale (I) n'est pas symétrique.

- Selon un mode de réalisation, le catalyseur (liquide ionique) de formule générale (I) est liquide. Selon un mode de réalisation, le catalyseur (liquide ionique) de formule générale (I) n'est pas un gel. Selon un mode de réalisation, le catalyseur (liquide ionique) de formule générale (I) n'est pas un polymère. Selon un mode de réalisation, **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄** ne comprennent pas de chaînes polymères. Dans un mode de réalisation, **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄** ne comprennent pas de fonction acide ; de préférence, **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄** ne comprennent pas de fonction acide sulfonique. Selon un mode de réalisation, **R₁** ne comprend pas de fonction acide sulfonique. Selon un mode de réalisation, **R₂** ne comprend pas de fonction acide sulfonique. Selon un mode de réalisation, **R₃** ne comprend pas de fonction acide sulfonique. Selon un mode de réalisation, **R₄** ne comprend pas de fonction acide sulfonique.
- 15
- 20

Dans un mode de réalisation, **R₁** et **R₂** ne représentent pas H. Dans un mode de réalisation, **R₁** et **R₂** ne représentent pas CH_3 .

- 25 Dans un mode de réalisation, le catalyseur (liquide ionique) de formule générale (I) est un liquide ionique qui n'est pas polyionique. Dans un mode de réalisation, le catalyseur de formule générale (I) n'est pas un catalyseur de transfert de phase.

Dans un second aspect, l'invention concerne l'utilisation du composé (I), comme catalyseur de réaction d'estérification.

Dans un troisième aspect, l'invention concerne l'utilisation du composé (I), comme catalyseur de réaction d'estérification pour la fabrication d'agents cosmétiques, d'arômes, de biocarburants, de pesticides ou de solvants faiblement volatils ; de préférence, pour la synthèse et la fabrication d'agents cosmétiques ou d'arômes.

- 5 Selon un mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation d'un liquide ionique tel que décrit ci-dessus comme catalyseur de réaction d'estérification pour la fabrication d'agents cosmétiques, d'arômes, de biocarburants, de pesticides ou de solvants faiblement volatils, très préférentiellement pour la synthèse et la fabrication d'agents cosmétiques ou d'arômes. Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification
- 10 conduit à des esters utiles dans le domaine agroalimentaire.

Dans un mode de réalisation, ladite réaction d'estérification est une réaction dans laquelle les réactifs de la réaction d'estérification comprennent au moins un composé organique aliphatique acyclique ayant une fonction alcool.

- Dans un autre mode de réalisation, ladite réaction d'estérification est une réaction dans
- 15 laquelle les réactifs de la réaction d'estérification comprennent au moins un composé organique aliphatique acyclique ayant une fonction acide carboxylique.

Selon un mode de réalisation, l'utilisation d'un liquide ionique telle que décrite ci-dessus ne comprend pas les liquides ioniques de formule (I) dans laquelle R_1 ou R_2 représente un atome d'hydrogène (H).

- 20 Selon un mode de réalisation, le catalyseur de formule générale (I) est un liquide ionique recyclable qui est séparé du milieu réactionnel par décantation à la fin de la réaction, en particulier de la réaction d'estérification. Selon un mode de réalisation, le catalyseur de formule générale (I) est séparé du milieu réactionnel par décantation à la fin de la réaction, en particulier de la réaction d'estérification.

- 25 Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification n'est pas menée en micro-ondes.

Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée à pression atmosphérique. Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification n'est pas menée

en autoclave. Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification n'est pas menée à pression réduite.

Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée à une température allant de 20 à 400°C ; de préférence, allant de 40 à 150°C ; plus préférentiellement, la
5 réaction d'estérification est menée à environ 70°C, 80°C ou à 100°C.

Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée pendant moins de 72h ; de préférence, moins de 48h ; plus préférentiellement, moins de 24h. Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée pendant environ 50h. Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée pendant environ 16h. Selon un mode de
10 réalisation, la réaction d'estérification est menée pendant environ 1h.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur est ajouté dans le milieu à une concentration allant de plus de 0 à 10% mol ; de préférence, à une concentration allant de 1 à 6% mol. ; plus préférentiellement, le catalyseur est ajouté dans le milieu à une concentration d'environ 4% mol.

15 Dans un mode de réalisation, le réactif qui est un composé organique non aromatique ayant au moins une fonction alcool, comprend le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction alcool est choisi parmi le méthanol, le butanol, l'éthanol ou l'isopropanol. Selon un mode de réalisation, le composé organique non
20 aromatique ayant au moins une fonction alcool est le méthanol. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction alcool est l'éthanol. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction alcool est l'isopropanol. Dans un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction alcool ne comprend pas de
25 fonction alcène.

Dans un mode de réalisation, le réactif qui est un composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique, comprend l'acide méthanoïque, l'acide éthanoïque, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide

décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide tétradécanoïque (ou acide myristique), l'acide 3-oxopentanoïque, l'acide 4-oxopentanoïque (ou acide lévulinique). Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique est l'acide

5 tétradécanoïque ou l'acide 4-oxopentanoïque. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique est l'acide myristique ou l'acide lévulinique. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique est l'acide myristique. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une

10 fonction acide carboxylique est l'acide lévulinique. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique comprend plusieurs fonctions acides carboxyliques.

Dans un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique n'est pas l'acide pivalique. Dans un mode de réalisation, le

15 composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique n'est pas l'acide myristique. Dans un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique n'est pas l'acide palmitique. Dans un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique n'est pas l'acide acétique. Dans un mode de réalisation, le

20 composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique ne comprend pas de fonction alcène. Selon un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant au moins une fonction acide carboxylique n'est pas l'acide linoléique.

Dans un mode de réalisation, le composé organique non aromatique ayant plusieurs

25 fonctions acides carboxyliques n'est pas l'acide sébacique. Dans un mode de réalisation, le milieu réactionnel n'est pas hétérogène. Dans un mode de réalisation, la réaction d'estérification est menée sans ajout de catalyseur de transfert de phase.

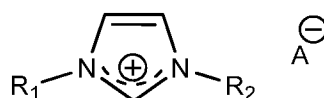
Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification conduit à un ester utile comme arôme. Selon un mode de réalisation préféré, l'arôme est le lévulinate de butyle.

Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification conduit à un ester utile comme agent cosmétique ; tel que, mais non limité à, un agent émollient, dépigmentant, cicatrisant, hydratant, parfumant, désodorisant, anti- transpirant, nettoyant, colorant, conservateur, volumateur, repulpant et/ou tenseur. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent cosmétique est le myristate d'isopropyle. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent cosmétique est le lévulinate de butyle.

Selon un mode de réalisation, la réaction d'estérification conduit à un ester qui n'est pas un polymère.

Dans un mode de réalisation, la conversion du réactif limitant est supérieure à 80% mol. ; de préférence, supérieure à 90% mol. ; plus préférentiellement, la conversion est totale.

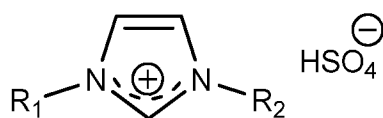
Dans un mode de réalisation, les composés préférés de formule (I) sont les composés de formule générale (II) :



(II)

dans laquelle, **R₁**, **R₂** et **A⁻** sont définis tels que précédemment.

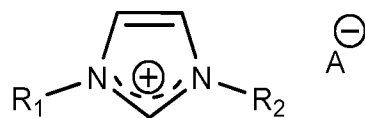
Selon un mode de réalisation, les liquides ioniques préférés de formule (II) sont les liquides ioniques de formule (IIa) :



(IIa)

dans laquelle, **R₁** et **R₂** sont définis tels que précédemment.

Dans un mode de réalisation, les composés préférés de formule (I) sont les composés de formule générale (III) :



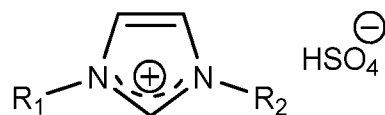
(III)

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques et représentent une chaîne alkyle non substituée ou une chaîne
5 alkyle substituée par un groupe alkyle ou un groupe aryle ; et

A⁻ est défini tel que précédemment.

Selon un mode de réalisation, les liquides ioniques préférés de formule (III) sont les
liquides ioniques de formule (IIIa) :



(IIIa)

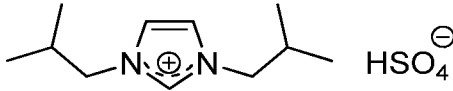
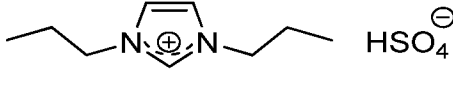
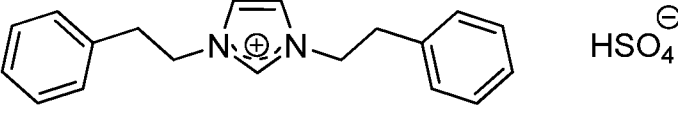
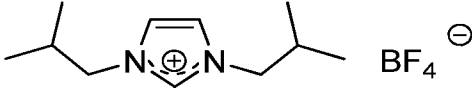
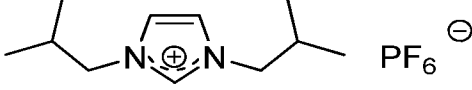
10

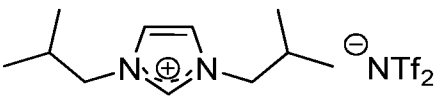
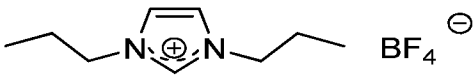
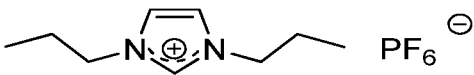
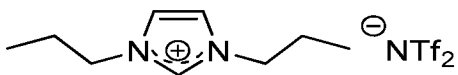
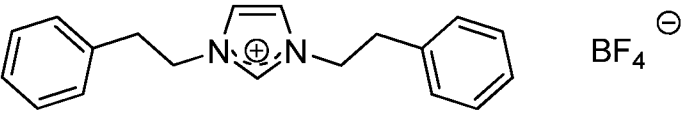
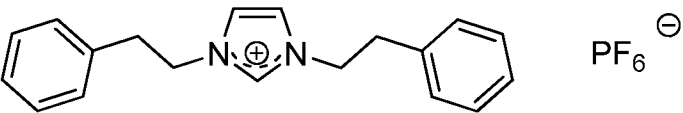
dans laquelle, **R₁** et **R₂** sont définis tels que précédemment.

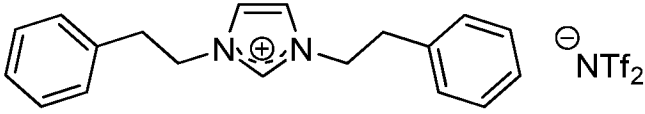
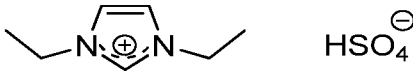
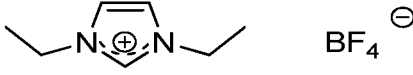
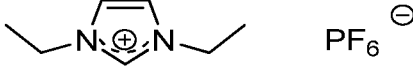
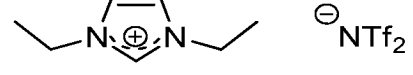
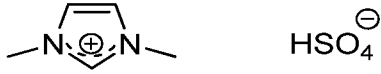
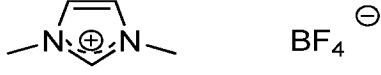
Selon un mode de réalisation préféré, le liquide ionique recyclable est choisi parmi
l'hydrogénosulfate de 1,3-diisobutylimidazolium ou l'hydrogénosulfate de 1,3-
butylméthylimidazolium.

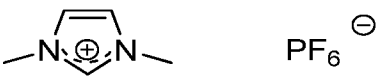
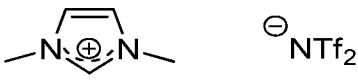
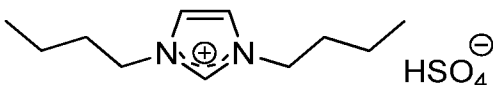
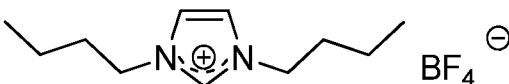
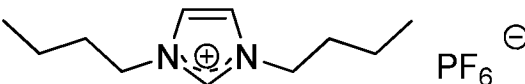
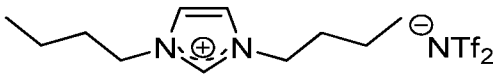
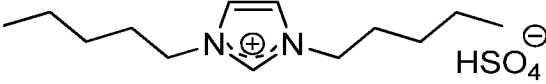
15 Dans un mode de réalisation, les liquides ioniques préférés de formule (I) sont les
composés présentés dans le Tableau 1 ci-dessous.

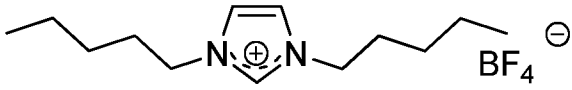
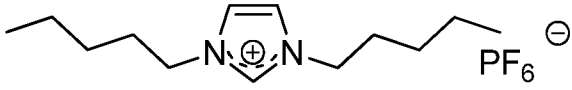
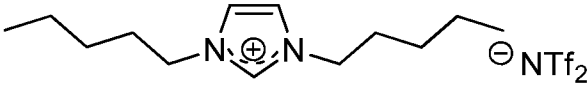



Tableau 1

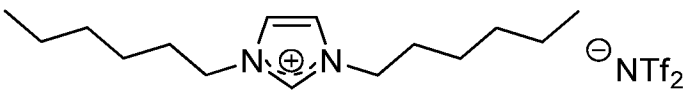
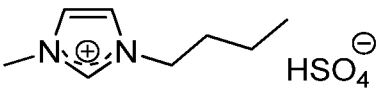
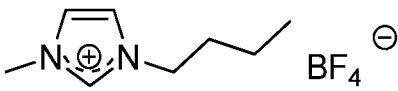
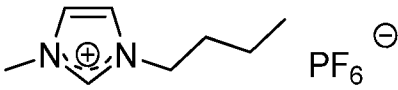
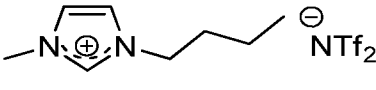
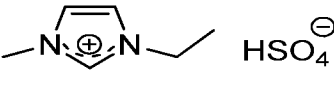
Composé n°	Structure et nom chimique
1	 <p data-bbox="496 685 1342 719">Hydrogénosulfate de 1,3-diisobutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
2	 <p data-bbox="496 902 1342 936">Hydrogénosulfate de 1,3-dipropyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
3	 <p data-bbox="552 1160 1283 1249">Hydrogénosulfate de 1,3-diphényléthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
4	 <p data-bbox="496 1444 1342 1478">Tétrafluoroborate de 1,3-diisobutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
5	 <p data-bbox="552 1682 1283 1771">Hexafluorophosphate de 1,3-diisobutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

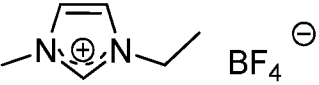
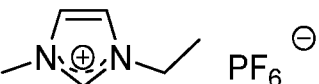
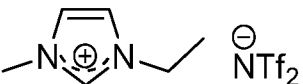
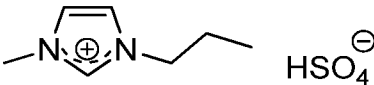
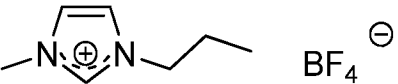
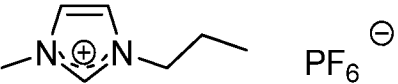
6	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-diisobutyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>
7	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-dipropyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>
8	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-dipropyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>
9	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-dipentyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>
10	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-diphényléthyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>
11	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-diphényléthyl-2,3-dihydro-<i>1H</i>-imidazolium</p>

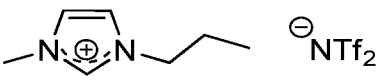
12	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-diphényléthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
13	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-diéthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
14	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-diéthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
15	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-diéthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
16	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-diéthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
17	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
18	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

19	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
20	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-diméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
21	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-dibutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
22	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-dibutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
23	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-dibutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
24	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-dibutyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
25	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-dipentyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

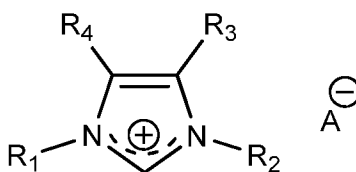
26	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-dipentyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
27	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-dipentyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
28	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-dipentyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
29	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-dihexyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
30	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-dihexyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
31	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-dihexyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

32	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-dihexyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
33	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-butylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
34	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-butylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
35	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3- butylméthyl -2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
36	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3- butylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
37	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-éthylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

38	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-éthylméthyl -2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
39	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-éthylméthyl -2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
40	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-éthylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
41	 <p>Hydrogénosulfate de 1,3-propylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
42	 <p>Tétrafluoroborate de 1,3-propylméthyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>
43	 <p>Hexafluorophosphate de 1,3-propylméthyl -2,3-dihydro-1<i>H</i>-imidazolium</p>

44	 <p>Bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de 1,3-propylméthyl-2,3-dihydro-1H-imidazolium</p>
----	--

L'invention concerne également un procédé de préparation de liquides ioniques et /ou catalyseurs de formule générale (I)



(I)

5 dans laquelle,

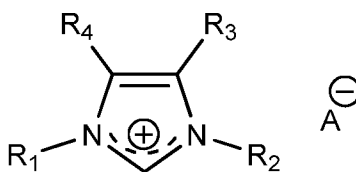
R₁, R₂, R₃, R₄ et **A⁻** sont définis tels que précédemment,

comprenant :

- (i) une étape de synthèse d'un hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium ; puis
- (ii) une étape d'échange d'anions.

10 Selon un mode de réalisation, l'étape (i) comprend en outre une étape préliminaire de synthèse d'un hydrogénéoxalate d'ammonium (notée (i-0)).

En particulier, la présente invention concerne un procédé de préparation de liquides ioniques et/ou catalyseurs de formule générale (I)



(I)

dans laquelle,

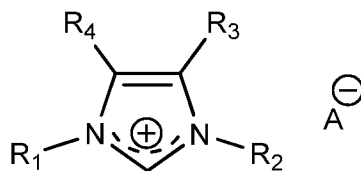
R₁, R₂, R₃, R₄ et **A⁻** sont définis tels que précédemment ;

comprenant :

- (i-0) une étape de synthèse d'un hydrogénoxalate d'alkylammonium ;
- 5 (i) une étape de synthèse d'un hydrogénoxalate d'alkylimidazolium ;
puis
- (ii) une étape d'échange d'anions.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape exothermique.

- 10 Avantageusement, le procédé de l'invention fournit un composé de formule générale (I)



(I)

dans laquelle,

- R₁, R₂, R₃, R₄** et **A⁻** sont définis tels que précédemment, sous la forme d'un produit qui
- 15 n'est pas brun ou noir ; de préférence sous la forme d'un produit incolore.

Avantageusement, le procédé de l'invention fournit un composé de formule (I) qui n'est pas une huile.

- Avantageusement, le procédé de l'invention fournit un composé de formule (I) qui ne nécessite pas d'étapes de purification lourdes. Selon un mode de réalisation, le procédé
- 20 de l'invention comprend une étape de purification dans un solvant oxygéné ; de préférence, dans un solvant oxygéné qui n'est pas du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydroxyde de sodium. Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend une étape de purification qui est une recristallisation. Selon un mode de réalisation, le

procédé de l'invention comprend une étape de purification qui comprend des lavages et/ou une filtration.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de purification comprenant du peroxyde d'hydrogène. Selon un mode de réalisation, le
5 procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de purification comprenant l'utilisation d'hydroxyde de sodium. Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de purification à une température supérieure à 60°C. Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de purification à une température comprise de 60°C à 100°C. Selon un mode de réalisation, le procédé de
10 l'invention comprend une étape de purification menée à température ambiante.

Etape (i-0)

Selon un mode de réalisation, les réactifs de l'étape (i-0) comprennent un acide, de préférence, un diacide ; et une amine.

Selon un mode de réalisation, dans l'étape (i-0), le ratio molaire diacide/amine est compris
15 dans une gamme allant de 0,5 à 10 ; de préférence, de 1 à 2 ; plus préférentiellement, est égale à environ 1. Selon un mode de réalisation, dans l'étape (i-0), le ratio molaire diacide/amine est compris dans une gamme allant de 1 à 10. Selon un mode de réalisation le diacide et l'amine sont introduits en quantité stœchiométrique dans l'étape (i-0).

Selon un mode de réalisation, le diacide utilisé comme réactif dans l'étape (i-0) est l'acide
20 oxalique. Selon un mode de réalisation, le diacide utilisé comme réactif dans l'étape (i-0) est une solution aqueuse d'acide oxalique. Selon un mode de réalisation, le diacide utilisé comme réactif dans l'étape (i-0) est une solution aqueuse d'acide oxalique préalablement chauffée à environ 50°C. Selon un mode de réalisation, la solution aqueuse d'acide oxalique est à une concentration comprise dans une gamme de 1 à 3 mol/L ; de
25 préférence, de 1,5 à 2,5 mol/L ; plus préférentiellement, la concentration de la solution d'acide oxalique est égale à environ 1,8 mol/L.

Selon un mode de réalisation, l'acide n'est pas un monoacide, i.e. un acide organique ayant une fonction carboxylique. Selon un mode de réalisation, l'acide n'est pas l'acide

acétique, l'acide formique, l'acide éthanoïque, l'acide proanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque ou l'acide décanoïque. Selon un mode de réalisation, l'acide n'est pas l'acide benzoïque.

Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est de source commerciale. Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est un composé organique, linéaire ou ramifiée, ayant au moins une fonction amine.

Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est un composé organique ayant au moins une fonction amine et comprenant de 1 à 10 atomes de carbone; de préférence, comprenant de 1 à 6 atomes de carbones; plus préférentiellement, l'amine est choisie parmi méthylamine, éthylamine, propylamine, butylamine, pentylamine et hexylamine. Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est l'isobutylamine. Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est la propylamine. Selon un mode de réalisation, l'amine primaire est la phényléthylamine.

Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est de source naturelle (i.e. biosourcée); de préférence, l'amine est choisie parmi les acides aminés. Selon un mode de réalisation, l'acide aminé utilisé comme réactif dans l'étape (i-0) est choisi parmi l'alanine, arginine, asparagine, aspartate, cystéine, glutamate, glutamine, glycine, histidine, isoleucine, leucine, lysine, méthionine, phénylalanine, proline, pyrrolysine, sélénocystéine, sérine, thréonine, tryptophane, tyrosine, valine. Selon un mode de réalisation, l'acide aminé est de forme L. Selon un mode de réalisation, l'amine utilisée comme réactif dans l'étape (i-0) est la L-Valine.

Selon la présente invention, les acides aminés comme source d'amine dans l'étape (i-0) sont privilégiés par rapport aux amines conventionnelles en raison de leur non-toxicité dans le milieu réactionnel.

Selon un mode de réalisation, le solvant de l'étape (i-0) est choisi parmi les solvants organiques; de préférence, les cétones aromatiques; plus préférentiellement, l'acétophénone.

Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) est menée à une température comprise allant de 100°C à 150°C ; de préférence, de 120°C à 140°C ; plus préférentiellement, la température mise en œuvre de l'étape (i-0) est égale à environ 140°C.

Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) est menée à pression ambiante.

- 5 Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) comprend en outre une étape de purification en fin de réaction. Selon un mode de réalisation, l'étape de purification de (i-0) comprend la mise en œuvre d'au moins une des techniques connues de l'homme du métier ; de préférence, ladite étape de purification comprend des cycles de lavages ; plus préférentiellement, des cycles de lavages en solvant polaire tel que l'acétone et/ou
- 10 l'acétate d'éthyle.

- Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) conduit à la formation d'hydrogénoxalate d'alkylammonium ; de préférence, d'hydrogénoxalate d'alkylammonium dans lequel le groupe alkyle peut être linéaire ou ramifié, et est choisi parmi les composés ayant de 1 à
- 15 butyle, iso-butyle, sec-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle. Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) conduit à la formation d'hydrogénoxalate d'isobutylammonium. Selon un mode de réalisation, l'étape (i-0) conduit à la formation d'hydrogénoxalate de propylammonium.

Etape (i)

- 20 Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium selon l'étape (i) comprend au moins une source d'ammonium, une source de formaldéhyde et un composé comprenant une fonction oxalyle.

- Selon un mode de réalisation préféré, la source d'ammonium est choisie parmi les composés organiques ayant au moins une fonction ammonium ou les composés pouvant
- 25 libérer dans les conditions de réaction, un composé ayant au moins une fonction ammonium. Selon un mode de réalisation préféré, la source d'ammonium est formée *in situ* par réaction chimique entre au moins une amine et un acide ; de préférence, par réaction chimique entre au moins une amine et un diacide ; encore plus

préférentiellement, entre au moins une amine et l'acide oxalique. Selon un mode de réalisation préféré, la source d'ammonium est choisie parmi les sels d'hydrogénoxalate d'ammonium ; de préférence, les sels d'hydrogénoxalate d'ammonium obtenus selon l'étape (i-0). Selon un mode de réalisation préféré, la source d'ammonium est
5 l'hydrogénoxalate d'isobutylammonium.

Selon un mode de réalisation préféré, la source d'aldéhyde est choisie parmi les composés organiques ayant au moins une fonction aldéhyde ou les composés pouvant libérer dans les conditions de réaction, un composé ayant au moins une fonction aldéhyde. Selon un mode de réalisation préféré, la source d'aldéhyde est du paraformaldéhyde. Selon un
10 mode de réalisation, le composé comprenant une fonction aldéhyde formé *in situ* est obtenu à partir de l'urotropine (aussi nommée hexaméthylènetétramine ou méthénamine).

Selon un mode de réalisation, le composé comprenant une fonction aldéhyde peut être un composé commercial directement engagé dans le mélange ou un composé formé *in situ* lors de l'étape de mélange.

15 Selon un mode de réalisation, le composé comprenant une fonction oxalyle est le glyoxal.

Selon un mode de réalisation, le glyoxal et l'acide oxalique sont bio-sourcés.

Selon un mode de réalisation, la source de formaldéhyde et le composé comprenant une fonction oxalyle sont introduits dans le mélange réactionnel en quantités stœchiométriques.

20 Selon un mode de réalisation, le ratio molaire de l'hydrogénoxalate d'alkylammonium : source de formaldéhyde est compris dans une gamme allant de 1 à 3 ; de préférence est égal à environ 2.

Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium selon l'étape (i) est menée à une température allant de 0°C à 180°C ; de préférence, la
25 température est comprise dans une gamme allant de 25°C à 100°C. Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium selon l'étape (i) est menée à température ambiante. Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium selon l'étape (i) comprend une distillation azéotropique de l'eau à

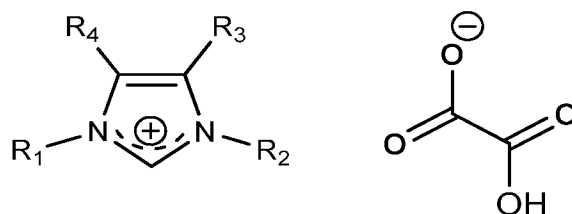
une température égale à environ 85°C. Selon un mode de réalisation, la distillation azéotropique est effectuée à l'aide d'un dispositif Dean-Stark.

Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium selon l'étape (i) est menée de 1 à 10h ; de préférence, de 2 à 6h. Selon un mode de réalisation, la synthèse d'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium est menée pendant 5h.

Selon un mode de réalisation, le rendement de l'étape (i) est supérieur à 70%. Selon un mode de réalisation, le rendement obtenu lors de l'étape (i) est égal à environ 76%.

Selon le procédé de l'invention, l'étape (i) conduit à un produit intermédiaire qui est un hydrogénéoxalate d'imidazolium.

10 Dans un mode de réalisation, l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium est choisi parmi le groupe des hydrogénéoxalate d'imidazolium de formule (IV) :



(IV)

dans laquelle,

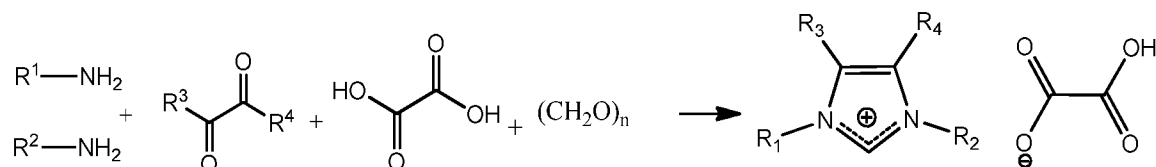
15 **R₁** et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; préférablement **R₁** et **R₂** sont
 20 identiques; plus préférentiellement, **R₁** et **R₂** sont identiques et représentent une chaîne alkyle non substituée ou une chaîne alkyle substituée par un groupe alkyle ou un groupe aryle ;

R₃ et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférablement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus
5 préférablement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H.

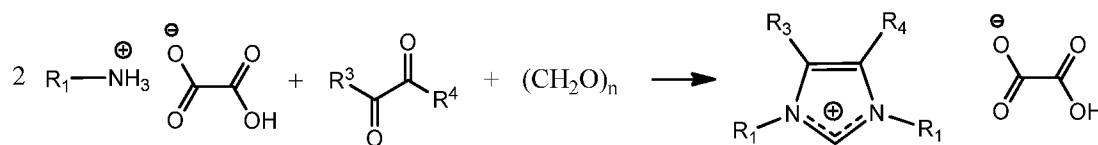
Dans un mode de réalisation, **R₁** et **R₂** ne représentent pas H.

Dans un mode de réalisation, **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄**, ne comprennent pas de fonctions acides ; de préférence, **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄**, ne comprennent pas de fonctions acides carboxyliques ou de fonctions acides sulfoniques.

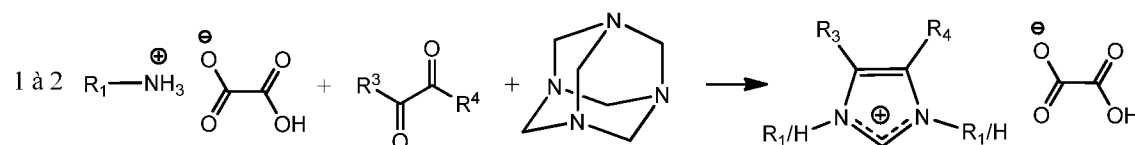
10 La méthode de préparation d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium de formule générale (IV) est présentée ci-dessous (schéma 1) :



15 Selon la présente invention, la méthode de préparation d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium est plus préférablement menée à partir d'un sel d'ammonium selon le schéma 1bis ci-dessous :

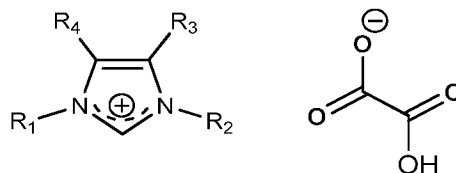


La préparation d'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium de formule générale (IV) peut également être menée selon la méthode décrite ci-dessous (schéma 1ter) :



Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (IV) sont symétriques.

Avantageusement, l'invention concerne également un hydrogénoxalate d'imidazolium de formule (IV) :

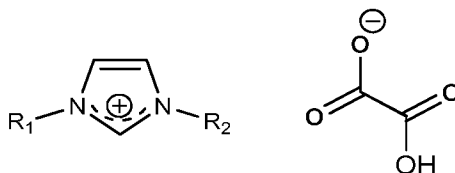


5

(IV)

dans laquelle **R₁**, **R₂**, **R₃** et **R₄** sont définis tels que précédemment.

Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (IV) sont les composés de formule (V) :

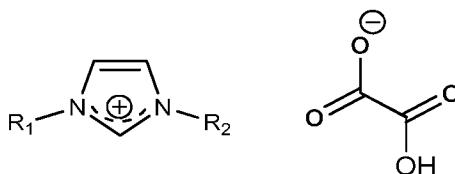


10

(V)

dans laquelle, **R₁** et **R₂** sont définis tels que précédemment.

Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (IV) sont les composés de formule (Vbis) (appelés hydrogénoxalate de 1,3-dialkylimidazolium) :



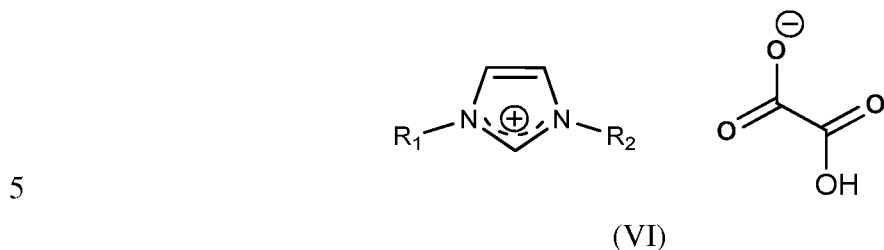
15

(V)

dans laquelle, **R₁** et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi alkyle ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe

choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle.

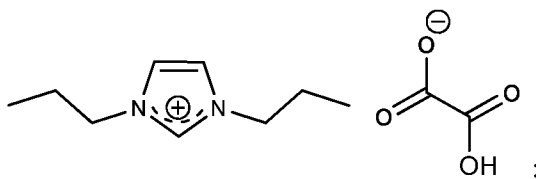
Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (V) sont les composés de formule (VI) :



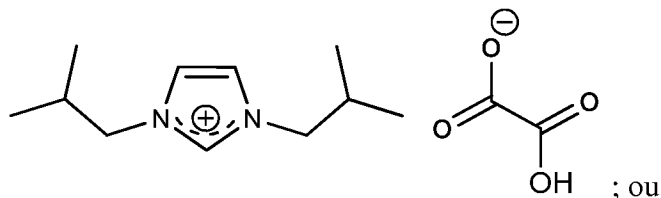
dans laquelle, **R₁** et **R₂** sont identiques et représentent une chaîne alkyle non substituée ou une chaîne alkyle substituée par un groupe alkyle ou un groupe aryle.

10 Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (V) sont les composés choisis parmi :

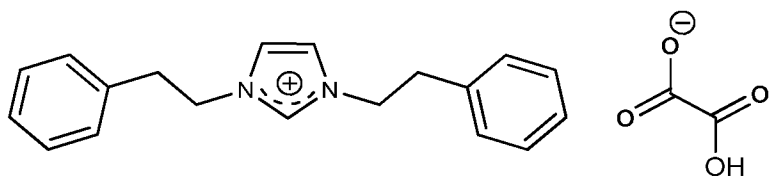
- l'hydrogénoxalate de dipropyylimidazolium :



- l'hydrogénoxalate de diisobutyylimidazolium :



15 - l'hydrogénoxalate de diphényléthylimidazolium :



Selon un mode de réalisation, les composés préférés de formule (V) sont choisis parmi l'hydrogénéoxalate de dipropyylimidazolium ou l'hydrogénéoxalate de diisobutylimidazolium.

Etape (ii)

- 5 Suivant un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa inférieur à 14 ; de préférence, un acide ayant un pKa inférieur ou égal à 2 ; plus préférentiellement, un acide ayant un pKa inférieur ou égal à 1,2.

- 10 Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa compris dans une gamme allant de 2 à 14. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa compris dans une gamme allant de 1,2 à 14. Selon un mode de réalisation, l'acide ayant un pKa compris dans une gamme allant de 1,2 à 14 est l'acide acétique. Selon un mode de
15 réalisation, l'acide ayant un pKa compris dans une gamme allant de 1,2 à 14 est l'acide formique.

Selon un mode de réalisation, l'acide n'est pas l'acide acétique. Selon un mode de réalisation, l'acide n'est pas l'acide formique.

Selon la présente invention, l'échange d'anions peut être mené selon trois méthodes.

- 20 Méthode A

Suivant un premier mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa inférieur à 2; de préférence, inférieur à 1,2. Selon un mode de réalisation, l'acide est choisi parmi H₂SO₄, HBF₄, HPF₆ ou HNTf₂ ; de préférence, H₂SO₄.

Méthode B

Suivant un deuxième mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un sel alcalin. Dans ce mode de réalisation, de préférence, l'échange d'anions est une métathèse anionique. Selon un mode de réalisation, le sel alcalin est choisi parmi NaBF₄, KPF₆ ou LiNTf₂.

Méthode C

Suivant un troisième mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa supérieur à 1,2 dans une cellule électrochimique ; de préférence, supérieure à 2.

10 Selon un mode de réalisation, le ratio molaire entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et l'acide est compris dans une gamme allant de 0,6 à 1,2 ; de préférence, est égale à environ 0,8.

Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions s'effectue dans une cellule électrochimique ; de préférence, dans une cellule électrochimique à un compartiment.

15 Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend au moins deux électrodes. Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend une électrode de travail, une électrode de référence et/ou une électrode auxiliaire. Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend au moins une électrode choisie parmi Al, Au, Ag, diamant dopé au Bore, C, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, In, Ir, Mg, Mo, Nb, 20 Ni, oxyde de fer, alliage Li-Fe, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, alliage Sn, Ti, V, W, Zn, alliage Co-Cr-Ni, acier austénitique, acier duplex, acier ferrique, acier martensitique, acier inoxydable, Si- dopé et Si:As dopé; de préférence, l'électrode est choisi parmi C, Pt ou acier inoxydable. Selon un mode de réalisation, l'électrode est choisi parmi l'acier inoxydable, le feutre de carbone ou le carbone vitreux.

25 Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend une électrode de référence choisie parmi électrode au calomel saturé (SCE), électrode d'argent-chlorure d'argent (Ag/AgCl) ou Ag/AgNO₃.

Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique est couplée à un potentiostat et à un intégrateur.

Selon un mode de réalisation, l'intensité électrique appliquée est comprise dans une gamme allant de 40 mA à 900 mA ; de préférence, de 50 mA à 80 mA ; plus
5 préférentiellement, l'intensité électrique appliquée est égale à environ 60 mA.

Selon un mode de réalisation, le solvant est choisi parmi les solvants organiques ; de préférence, les solvants polaires ; plus préférentiellement, l'acétonitrile.

Selon un mode de réalisation, l'étape (ii) comprend en outre une étape de chauffage à reflux.

10 Selon un mode de réalisation, le rendement obtenu à l'étape (ii) est supérieur à 80% ; de préférence, supérieur ou égal à 85%. Selon un mode de réalisation, le rendement obtenu à l'étape (ii) est égal à environ 92%.

Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à une température allant de 0°C à 180°C ; de préférence, la température est comprise dans une gamme allant de 10°C
15 à 150°C ; plus préférentiellement, l'échange d'anions est mené à une température allant de 50°C à 90°C. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à température ambiante. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à une température allant de 0°C à 30°C quand l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa inférieur ou égal à 2 ; de
20 préférence, inférieur ou égal à 1,2. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à une température allant de 50°C à 90°C quand l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénéoxalate d'alkylimidazolium obtenu en (i) et un acide ayant un pKa inférieur à 14. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à pression réduite. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions est mené à une pression allant de 500 à
25 2 mbar ; de préférence, à une pression d'environ 10 mbar. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions n'est pas mené en autoclave. Selon un mode de réalisation, l'échange d'anions n'est pas mené à pression réduite.

Dans un mode de réalisation, l'étape d'échange d'anions selon l'une des méthodes A, B ou C telles que décrites précédemment, conduit à la formation d'un liquide ionique recyclable de formule général (I) tel que décrit précédemment, et d'acide oxalique. Selon un mode de réalisation, l'étape d'échange d'anions est réalisée dans l'acétone. Selon un mode de réalisation, l'étape d'échange d'anions est réalisée dans un éther. Selon un mode de réalisation, l'étape d'échange d'anions est réalisée dans le diéthyléther. Selon un mode de réalisation, l'étape d'échange d'anions est réalisée dans le *tert*-butylméthyléther (MTBE).

Sans vouloir être lié par une théorie, la Demanderesse a mis en évidence que l'emploi d'un éther comme solvant lors de l'étape d'échange d'anions solubilise le sous-produit de réaction (l'acide oxalique) dans le milieu. Ainsi, le liquide ionique de formule générale (I) obtenu par ce procédé est plus efficacement purifié.

L'invention concerne également un composé de formule (I) tel que décrit précédemment, susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, et son utilisation comme catalyseur de réaction d'estérification ; de préférence, comme catalyseur dans la réaction d'estérification conduisant au lévulinate de butyle ou au myristate d'isopropyle.

En particulier, l'invention concerne également un liquide ionique de formule (I) tel que décrit précédemment, susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, et son utilisation comme catalyseur de réaction d'estérification ; de préférence, comme catalyseur dans la réaction d'estérification conduisant au lévulinate de butyle ou au myristate d'isopropyle.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1 est une photographie montrant la séparation de phases entre le catalyseur et le myristate d'isopropyle en fin de réaction.

EXEMPLES

La présente invention se comprendra mieux à la lecture des exemples suivants qui illustrent non-limitativement l'invention.

Matériel et Méthodes

- 5 Les solvants, les réactifs et le matériel de départ ont été achetés chez des fournisseurs de produits chimiques connus (par exemple : Sigma Aldrich, Acros Organics, VWR Int., Sopachem, Carlo Erba, Alfa-Aesar ou Avocado) et ont été utilisés tels que reçus, sauf indication contraire.

- Toutes les températures sont données en degrés Celsius (°C) ; toutes les réactions ont été
10 réalisées à température ambiante sauf indication contraire.

- Les spectres RMN¹H et RMN¹³C ont été enregistrés via un spectrophotomètre Bruker Avance III 300 MHz (Bruker France, Wissembourg, France). Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm, δ). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations concernant les multiplicités observées sont les
15 suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sext (sextuplet), hept (heptuplet), m (multiplet), m (massif).

Abréviations

- CDCl₃ : chloroforme deutéré ;
CO₂ : dioxyde de carbone ;
20 d: densité ;
eq.: équivalent(s) ;
Et₂O: diéthyléther ;
EtOH: ethanol ;
g: gramme(s) ;
25 h: heure(s) ;
HA: acide fort ;
H₂SO₄: acide sulfurique ;

- L: litre(s) ;
 M: masse molaire (en g/mol) ;
 mg: milligramme(s) ;
 mL: millilitre(s) ;
 5 mmol: millimole(s) ;
 min: minute(s) ;
 NTf₂ : bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure ;
 RMN: Résonance Magnétique Nucléaire ;
 Rdt : rendement ;
 10 TA: température ambiante ;
 THF: tétrahydrofurane.

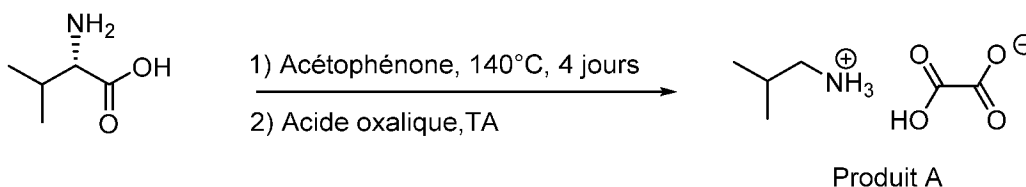
Les intermédiaires et composés décrits ci-dessous ont été nommés en utilisant le logiciel ChemBioDraw[®] Ultra version 12.0 (Cambridgesoft).

I. Synthèse des composés de l'invention

15 *Hydrogénoxalate d'alkylimidazolium*

Exemple 1 : synthèse de l'hydrogénoxalate d'isobutylammonium à partir d'amines biosourcées

Etape 1



- 20 La L-Valine (300 g ; 2,56 mol ; M=117,15 g/mol) est mise à chauffer à 140°C dans 1,135 L d'acétophénone (1102 g, 9,17 mol ; M=120,15 g/mol) pendant 1 jour. Un dégagement de CO₂ et de vapeur d'eau est observé. La solution est filtrée puis une solution d'acide oxalique à 50°C (324 g ; 2,56 mol ; M=126,7 g/mol, dans 1,4 L d'eau) est ajoutée
- 25 la phase acétophénone solidifiée, elle est séparée de la phase aqueuse par filtration et elle

est mélangée avec 1,35 L d'acétone. Le précipité en suspension est filtré et lavé avec de l'acétone. La phase aqueuse est évaporée, puis le solide obtenu est lavé sous agitation avec 400 mL d'acétone. Il est filtré et lavé avec 200 mL d'acétone. Les deux solides sont lavés sous agitation dans 800 mL d'acétate d'éthyle, puis filtrés et lavés à nouveau avec
 5 3 x 200 mL d'acétate d'éthyle. Le produit A (hydrogénoxalate d'isobutylammonium) est obtenu comme un poudre blanche (279 g ; 1,71 mol ; M=163,17 g/mol, Rdt = 67%).

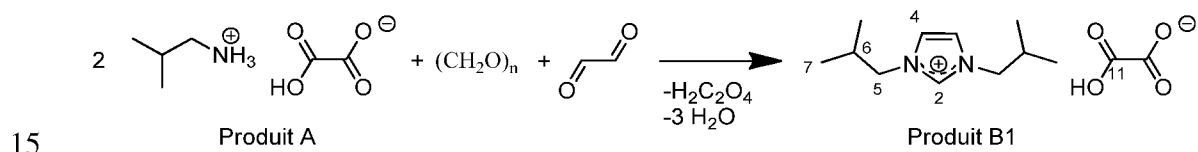
Caractérisation du produit A

^1H NMR (D_2O , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 2.89 (CH_2 , *d*, 2H), 1.99 (CH , *hept*, 1H), 1.03 (CH_3 , *d*, 6H) ; ^{13}C NMR (D_2O , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 165.4 (COO), 46.4 (CH_2), 26.3
 10 (CH), 18.8 (CH_3).

Etape 2

L'étape 2 a été réalisée avec des sources variées d'aldéhyde : soit à partir de formaldéhyde (méthode 2a) ; soit à partir d'urotropine (méthode 2b).

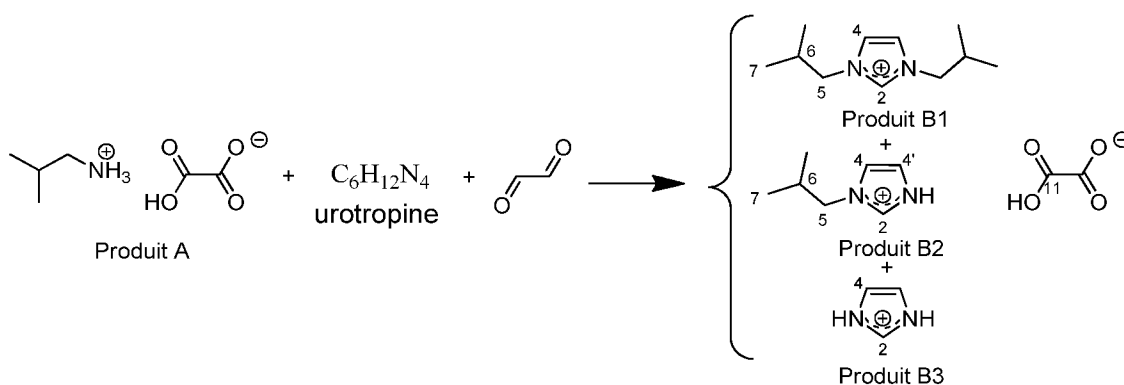
Méthode 2a



Dans 300 mL de toluène, sont introduits de l'hydrogénoxalate d'isobutylammonium (Produit A, 50 g, 307 mmol), du paraformaldéhyde (4,6 g ; 153 mmol ; M=30,03 g/mol) et du glyoxal (17,5 mL ; 153 mmol ; M= 58,04 g/mol, solution à 40%, d=1,271). Après agitation quelques minutes, l'eau est éliminée par distillation azeotropique à 84°C à l'aide
 20 d'un Dean-Stark. Le solvant est évaporé, et l'addition de 120 mL d'acétone sur le résidu conduit à la formation d'un précipité qui est filtré puis recristallisé dans un mélange EtOH/MeTHF. Le produit B1 (hydrogénoxalate de diisobutylimidazolium) est obtenu avec un rendement de 76% (31,4 g ; 11,6 mmol ; M=270,33 g/mol).

Caractérisations du produit B1

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 10.65 (*H11*, *s*, 1*H*), 8.77 (*H2*, *s*, 1*H*), 7.30 (*H4*, *d*, 2*H*), 4.14 (*H5*, *d*, 4*H*), 2.13 (*H6*, *hept*, 2*H*), 0.91 (*H7*, *d*, 12*H*) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 165.16 (C11), 139.86 (C2), 122.08 (C4), 56.78 (C5), 29.61 (C6), 19.50 (C7). HRMS (ESI-MS) *m/z* calculée pour C₁₁H₂₁N₂ [M]⁺: 181.16993, trouvée: 181.16998. Analyse élémentaire: calculée pour C₁₃H₂₃N₂O₄: C, 57.55; H, 8.54; N, 10.32; trouvée: C, 57.41; H, 8.58; N, 10.61.

Méthode 2b)

10 Dans 75 mL de toluène, sont mis à réagir l'hydrogénoxalate d'isobutylammonium (Produit A, 10 g, 61,35 mmol), l'urotropine (2,15g, 15,3 mmol) et le glyoxal (7 mL, 61,35 mmol, 40% m/m dans l'eau). Après élimination de l'eau par distillation en Dean-Stark, le milieu réactionnel est évaporé. Le résidu est lavé avec un solvant oxygéné, préférentiellement de l'acétone. Le produit B3 est isolé par lavage avec un solvant oxygéné, préférentiellement de l'éthanol et purifié avec un solvant oxygéné,

15 oxygéné, préférentiellement de l'éthanol et purifié avec un solvant oxygéné, préférentiellement de l'eau et de l'acétone (*m* = 1,72 g).

Caractérisations du produit B1 :

¹H NMR (D₂O, 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 8.83 (*H2*, *s*, 1*H*), 7.52 (*H4*, *d*, 2*H*), 4.05 (*H5*, *d*, 4*H*), 2.17 (*H6*, *hept*, 2*H*), 0.94 (*H7*, *d*, 12*H*) ; ¹³C NMR (D₂O, 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 165.28 (C11), 135.52 (C2), 122.68 (C4), 56.37 (C5), 2.81 (C6), 18.50 (C7).

20

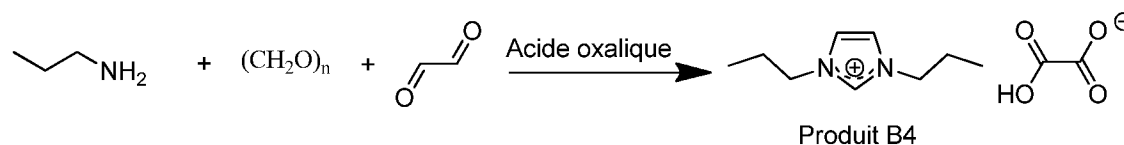
Caractérisations du produit B2 :

^1H NMR (D_2O , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 8.75 (*H2*, *s*, 1*H*), 7.51 (*H4*, *m*, 1*H*), 7.50 (*H4'*, *m*, 1*H*), 4.09 (*H5*, *d*, 2*H*), 2.19 (*H6*, *hept*, 1*H*), 0.95 (*H7*, *d*, 6*H*) ; ^{13}C NMR (D_2O , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 165.28 (C11), 134.47 (C2), 122.12 (C4'), 119.53 (C4), 56.18 (C5),
5 28.84 (C5), 18.52 (C7).

Caractérisations du produit B3 :

^1H NMR (D_2O , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 8.74 (*H2*, *s*, 1*H*), 7.52 (*H4*, *s*, 2*H*) ; ^{13}C NMR (D_2O , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 165.60 (C11), 133.29 (C2), 118.82 (C4).

Le mélange B1 et B2 est obtenu après évaporation de l'éthanol (masse totale = 8,95 g ;
10 rapport molaire B1:B2 = 52:48).

Exemple 2 : synthèse de l'hydrogénoxalate de dipropyylimidazolium

La propylamine (7,20 g, 121,8 mmol, $M=59,11$ g/mol) est ajoutée à une suspension de paraformaldéhyde (3,66 g) dans le toluène (100 mL) refroidi par un bain d'eau froide. Le
15 mélange réactionnel est agité pendant 30 min puis refroidi à 0°C . Un deuxième équivalent de propylamine (7,200 g, 121,8 mmol) et l'acide oxalique (10,99 g, 122,1 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée 2h à température ambiante. Puis le glyoxal (40% m/m dans l'eau, 13,9 mL, 121,7 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant 2h puis l'eau est éliminée grâce à un Dean-Stark. Le solvant est évaporé sous vide, le résidu dissout dans
20 un minimum d'acétonitrile, filtré et précipité à l'éther diéthylique. Une poudre blanche correspondant à l'hydrogénoxalate de dipropyylimidazolium est obtenue après recristallisation dans un mélange chloroforme/THF (18,3 g, 75,2 mmol, rdt = 62%).

RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 9,46 (*s*, 1*H*), 7,84 (*br s*, 1*H*), 7,83 (*d*, 2*H*), 4,15 (*t*, 4*H*), 1,81 (*sext*, 4*H*), 0,83 (*t*, 6*H*) ; RMN ^{13}C (DMSO-d_6 , 75 MHz, 298 K) δ
25 (ppm) 164,8 ; 136,4 ; 122,5 ; 50,3 ; 22,8 ; 10,3. HRMS (ESI-MS) m/z calculée pour

$C_9H_{17}N_2 [M-C_2O_4H]^+$: 153,13863, trouvée: 153,13792. Analyse élémentaire pour $C_{11}H_{18}N_2O_4$: calculée % : C, 54,53; H, 7,49; N, 11,56; trouvée: C, 54,45; H, 7,54; N, 11,31.

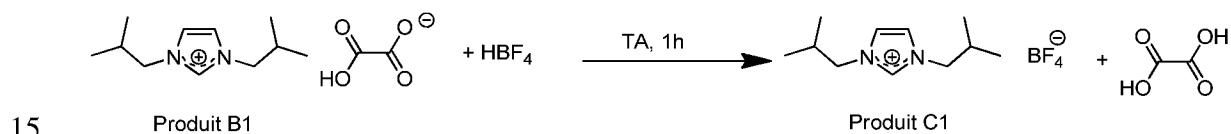
Sels d'alkylimidazolium – liquides ioniques

5 Selon la présente invention, la réaction d'échanges d'anions à partir du sel d'hydrogénoxalate peut être mise en œuvre :

- (i) méthode A : soit par l'addition d'un acide ayant un pKa inférieur à environ 1,2 ;
- (ii) méthode B : soit par l'addition d'un acide ayant un pKa supérieur à environ 1,2 sous électrolyse ;
- 10 (iii) méthode C : soit par l'addition d'un sel alcalin.

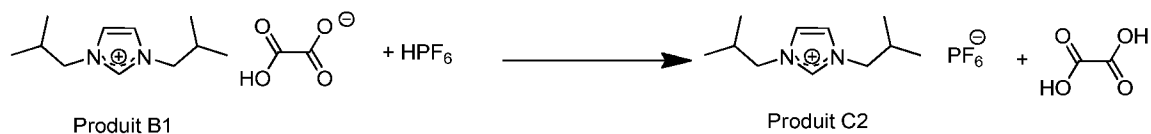
Exemple 3 : Méthode A - réactions d'échanges d'anions à partir d'un sel hydrogénoxalate d'imidazolium

3.1. A partir d'hydrogénoxalate de 1,3-diisobutylimidazolium (produit B1)



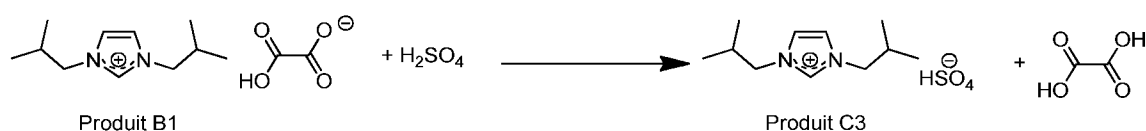
L'hydrogénoxalate de diisobutylimidazolium (0,500 g ; 1,850 mmol) est mis en suspension dans 50 mL de diéthyléther, à température ambiante. $\text{HBF}_4(\text{Et}_2\text{O})$ (0,300 g ; 1,851 mmol) est ajouté et la solution est agitée pendant 1 heure. La phase étherée est éliminée et le résidu est lavé avec de l'éther diéthylique (5 fois 10 mL) puis séché sous vide. Le tétrafluoroborate de 1,3-diisobutylimidazolium est obtenu sous forme d'une

20 poudre (0,472 g ; 1,754 mmol ; rdt = 95%).



L'hydrogénoxalate de diisobutylimidazolium (10,02 g ; 37,07 mmol) est mis en suspension dans 50 mL de diéthyléther, à température ambiante. HPF_6 (65% m/m dans l'eau, 8,354 g ; 37,20 mmol) est ajouté et la solution est agitée pendant 10 heures. La phase étherée est éliminée et le résidu est lavé à l'eau (3 fois 10 mL).

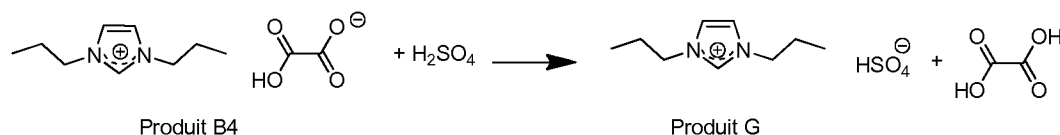
- 5 L'hexafluorophosphate de diisobutylimidazolium est séché sous vide et est obtenu sous forme d'un liquide visqueux (10,581 g ; 32,330 mmol ; rdt = 87 %).



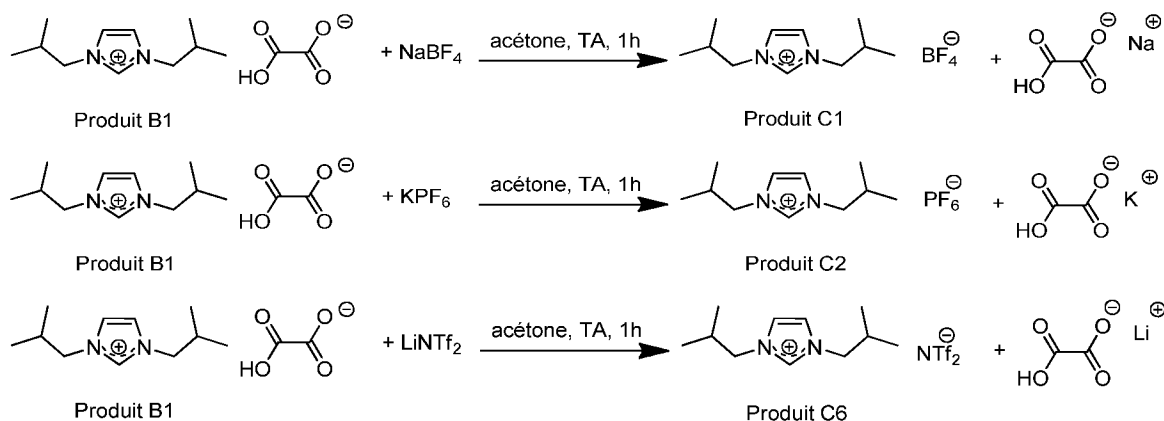
- 10 L'hydrogénoxalate de diisobutylimidazolium (5,012 g, 18,54 mmol) est mis en suspension dans 50 mL de diéthyléther ou de MTBE, à température ambiante. H_2SO_4 (1,000 g, 18,66 mmol) est ajouté et la solution est agitée pendant 1 heure. La phase étherée est éliminée et le résidu est lavé avec de l'éther diéthylique (5 fois 10 mL), du cyclohexane (2 fois 10 mL) puis séché sous vide. L'hydrogénosulfate de diisobutylimidazolium est obtenu sous forme d'un liquide visqueux (5,040 g ; 18,04 mmol ; rdt = 97%).

- 15 RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 298 K): 9,95 (*HSO₄*, br s, 1H), 9,20 (s, 1H), 7,80 (d, 2H), 4,03 (d, 4H), 2,10 (hept, 2H), 0,86 (d, 12H) ; RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 136,4 ; 122,8 ; 55,5 ; 28,7 ; 19,0 ; Tf. < 25 °C ; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: calculée % : C, 47,46; H, 7,97; N, 10,06; trouvée: C, 47,09; H, 8,24; N, 10,41.

- 20 3.2. A partir d'hydrogénoxalate de 1,3-dipropyylimidazolium (produit B4)



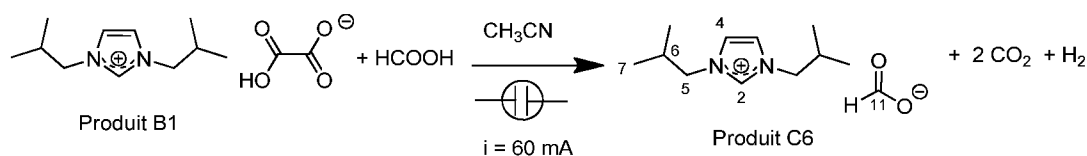
- L'hydrogénoxalate de 1,3-dipropyylimidazolium (2,189 g, 8,998 mmol) est mis en suspension dans 20 mL d'acétone à température ambiante. H_2SO_4 (0,915 g ; 9,330 mmol) est ajouté et la solution est agitée pendant 1 heure. La solution est filtrée et le filtrat évaporé sous vide. Le résidu est lavé avec de l'éther diéthylique (3 fois 10 mL), du
- 25



- 5 L'hydrogénéoxalate de diisobutylimidazolium (2,010 g, 7,436 mmol) est mis en suspension dans 20 mL de diéthyléther à température ambiante. LiNTf₂ (2,139 g, 7,451 mmol), ou un tout autre sel (NaBF₄, KPF₆,...), est ajouté et la solution est agitée pendant 4 jours. La solution est filtrée, le filtrat mis à -18°C puis refiltré. Après évaporation du solvant, le produit est séché sous vide et est obtenu sous forme d'un
- 10 liquide visqueux (2,622 g, 6,091 mmol, Rdt = 82%).

Exemple 5 : Méthode C – Echange d'anions par électrolyse à partir d'hydrogénéoxalate de diisobutylimidazolium (Produit B1)

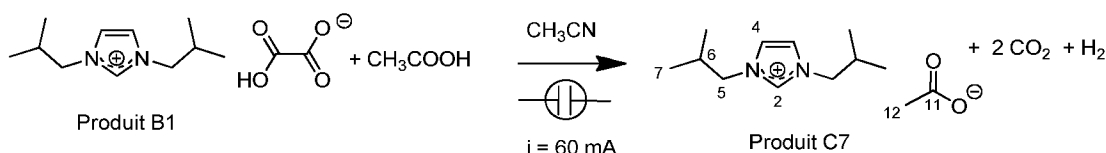
5.1. Réaction d'échange avec l'acide formique



- 15 Le produit B1 (1,0 g ; 3,7 mmol ; M=270,33 g/mol) est mis en suspension dans 175 mL d'acétonitrile et de l'acide formique (241 mg ; 4,4 mmol ; M=46,03 g/mol, solution à 85%) est ajouté. Le mélange est électrolysé sous 60 mA (minimum 2 éq. d'électrons/mol de B1). 10 mL d'eau sont ajoutés à la solution, qui est ensuite portée à reflux quelques minutes. Après évaporation des solvants, le composé C6 est obtenu sous forme d'un
- 20 liquide marron (775 mg, 92%).

^1H NMR (D_2O , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 8.80 (H11, s, 1H) ; 8.33 (H2, s, 1H) ; 7.49 (H4, s, 2H), 4.02 (H5, d, 4H) ; 2.14 (H6, hept, 2H) ; 0.91 (H7, d, 12H). ^{13}C NMR (D_2O , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 167.9 (C11) ; 135.5 (C2) ; 122.7 (C4) ; 56.4 (C5) ; 28.8 (C6) ; 18.5 (C7).

5 5.2. Réaction d'échange avec l'acide acétique



Le produit B1 (1,0 g ; 3,7 mmol ; $M=270,33$ g/mol) est mis en suspension dans 175 mL d'acétonitrile et de l'acide acétique (266 mg ; 4,4 mmol ; $M=60,05$ g/mol) est ajouté. Le mélange est électrolysé sous 60 mA (minimum 2 éq. d'électrons/mol de B1). 10 mL d'eau sont ajoutés à la solution, qui est ensuite portée à reflux quelques minutes. Après évaporation des solvants, le composé C7 est obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaune (757 mg, 85%).

^1H NMR (D_2O , 300 MHz, 298 K) δ (ppm) 8.80 (H2, s, 1H, échange avec D_2O) ; 7.48 (H4, s, 2H), 4.02 (H5, d, 4H) ; 2.14 (H6, hept, 2H) ; 1.93 (H12, s, 3H) ; 0.91 (H7, d, 12H). ^{13}C NMR (D_2O , 75 MHz, 298 K) δ (ppm) 180.4 (C11) ; 135.6 (t, C2) ; 122.7 (C4) ; 56.4 (C5) ; 28.8 (C6) ; 22.8 (C12) ; 18.5 (C7).

Exemple 6 : Caractérisation des sels de 1,3-diisobutylimidazolium comme liquides ioniques

Afin de savoir si les sels d'imidazolium présentent un caractère de type liquide ionique, la température de fusion de divers sels de 1,3-diisobutylimidazolium a été mesurée (Cf. tableau 2).

Tableau 2

Anion	HC ₂ O ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	NTf ₂ ⁻
Tf (°C)	110	< 25	76	< 25	< 25

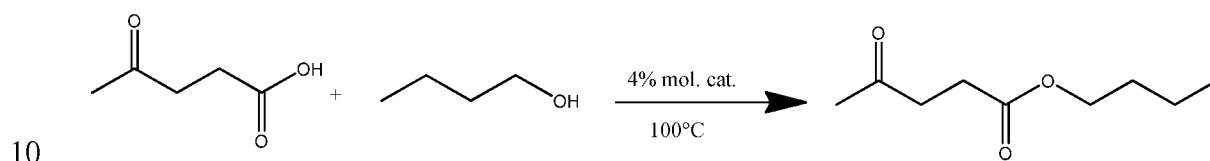
Les résultats montrent que les sels de 1,3-diisobutylimidazolium ayant un contre-ion choisi parmi HSO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ et NTf₂⁻ ont une température de fusion inférieure à 100°C.

Par conséquent, les sels de 1,3-diisobutylimidazolium tels que décrits, sont des liquides ioniques.

II. Utilisation des composés de l'invention comme catalyseurs

Exemple 7 : estérification de l'acide lévulinique catalysée par l'hydrogénosulfate de diisobutylimidazolium

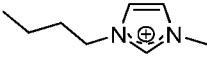

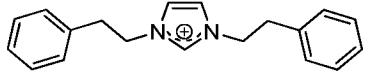
7.1. avec du butanol



Dans un ballon sont introduits de l'acide lévulinique (1g ; 9 mmol ; M= 116,12 g/mol) et le catalyseur (4% mol.). Le milieu réactionnel est placé à 100°C sous agitation magnétique. Puis du butanol (5 eq., 4 mL ; d= 0,81; 44 mmol, M=74,12 g/mol) est ajouté. La réaction est suivie par RMN¹H dans CDCl₃. Puis une extraction de l'ester est réalisée en solvant apolaire.

Les résultats de la synthèse sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

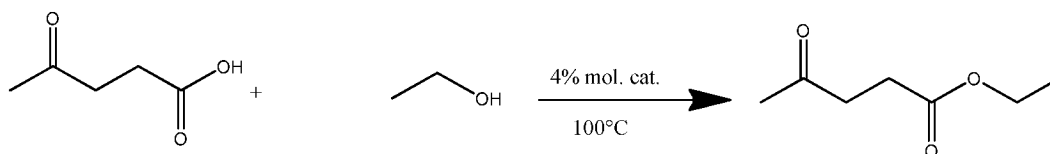
Liquide ionique	Catalyseur		Temps de réaction (h)	Conversion (%)
	Cation	Anion		
-	Sans catalyseur		24	54
Non	H ₂ SO ₄		1	99
Oui		HSO ₄ ⁻	1	99
Oui		HSO ₄ ⁻	1	99
Oui		HC ₂ O ₄ ⁻	24	56
Oui		BF ₄ ⁻	24	60
Non		HSO ₄ ⁻	24	85
Non		HC ₂ O ₄ ⁻	24	61

Les résultats montrent que :

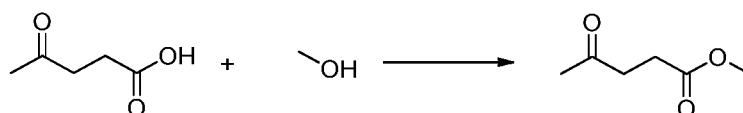
- sans catalyseur, l'estérification de l'acide lévulinique est obtenue avec une conversion inférieure à 60% après 24h ;
- 5 - en présence d'H₂SO₄ (catalyseur acide conventionnel), le temps de réaction est fortement diminué (1h) et la conversion est de 99% ;
- en présence d'un catalyseur n'ayant pas un caractère de liquide ionique, pour un même temps de réaction sans catalyseur, la conversion est plus élevée ;
- en présence d'un catalyseur ayant un caractère de liquide ionique, le temps et la
- 10 conversion de la réaction d'estérification sont comparables à ceux obtenus en présence d'H₂SO₄.

En conclusion, les sels d'imidazolium présentant un caractère de liquide ionique et ayant pour contre-ion l'hydrogénosulfate, permettent de catalyser l'estérification de l'acide lévulinique par le butanol aussi efficacement qu'un catalyseur conventionnel tel que

15 l'acide sulfurique. Les esters synthétisés par ce procédé peuvent être facilement séparés du catalyseur et sont obtenus avec une pureté supérieure à 99%.

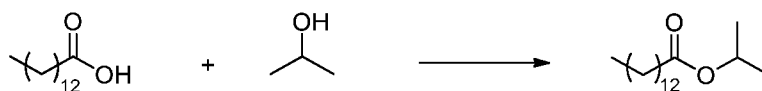
7.2. avec de l'éthanol

Dans un ballon sont introduits de l'acide lévulinique (10,4g ; 90 mmol ; M= 116,12 g/mol) et le catalyseur (composé **C3**, 4% mol.). Le milieu réactionnel est placé à 100°C sous agitation magnétique. Puis du butanol (5 eq., 26,3 mL ; d= 0,789; 450 mmol, M=46,07 g/mol) est ajouté. La réaction est suivie par RMN¹H dans CDCl₃. La conversion est totale après 1h de réaction. L'ester formé est obtenu avec une pureté supérieure à 99%.

7.3. avec du méthanol

L'acide lévulinique (10,4 g, 89,8 mmol) et le catalyseur (composé **C3** ; 1 g, 3,6 mmol, 4 mol %) sont agités dans un bain d'huile à 72 °C. Le méthanol (14,4 g, 449 mmol, 5 équivalents) est ajouté et la réaction est suivie par RMN¹H dans CDCl₃. La conversion est totale après 9h. Le méthanol est ensuite évaporé. L'ester formé est obtenu avec une pureté supérieure à 99%.

Exemple 8 : Catalyse de l'estérification de l'acide myristique et recyclage du catalyseur

Estérification

L'acide myristique (20,5 g, 89,8 mmol) et l'hydrogénosulfate de diisobutylimidazolium (1 g, 3,6 mmol, 4 mol %) sont agités dans un bain d'huile à 87 °C. L'isopropanol (3 équ.) est ajouté et la réaction est suivie par RMN proton dans le chloroforme deutéré. Après 16h, la conversion est totale et l'isopropanol est évaporé.

Le myristate d'isopropyle est facilement séparé du catalyseur par décantation et contient moins de 1% de catalyseur. La Figure 1 est une photographie du milieu en fin de réaction, montrant la séparation de phases entre le catalyseur et le milieu réactionnel.

Recyclage

- 5 Le catalyseur (composé C3) a été utilisé lors de plusieurs cycles selon les conditions réactionnelles décrites précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)	Pureté (%)	Rendement (%)
Cycle 1	16	> 99%	99%	> 90%
Cycle 2	16	> 99%	> 99%	> 90%
Cycle 3	16	> 99%	99%	> 90%
Cycle 4	16	> 99%	99%	> 90%

- 10 Les résultats montrent que le recyclage n'altère pas l'efficacité du catalyseur que ce soit en termes de temps de réaction, de conversion, de pureté ou de rendement.

III. Tests comparatifs

Exemple 9

- 15 Le but de cette expérience est de comparer le procédé de l'invention avec celui décrit dans la demande US 2010/0249432 relatif à la synthèse d'acétate de diéthylimidazolium.

L'acétate d'isobutylimidazolium a été synthétisé selon le protocole décrit dans l'exemple 1 de la demande US 2010/0249432 en substituant l'éthylamine par l'isobutylamine. Un produit rouge brun a été obtenu mettant en évidence un grand nombre d'impuretés.

- 20 Puis, la Demanderesse a purifié le produit selon le protocole décrit dans US 2010/0249432, c'est-à-dire en faisant réagir le brut de réaction avec du peroxyde d'hydrogène (30%) à 80°C pendant 5h ; suivi d'un traitement par l'hydroxyde de soude

(40%) à une température comprise de 65°C à 95°C pendant 2h. Un liquide jaune paille a été obtenu. La caractérisation du liquide par RMN¹H montre que les conditions de purification ont conduit à une forte dégradation du produit (>20%).

5 En conclusion, le procédé de l'art antérieur mettant en jeu un monoacide ; en particulier, de l'acide acétique ne permet pas de fournir directement des produits purs (non colorés) et requière des conditions de purification sévères engendrant une forte dégradation du produit final.

Exemple 10 : préparation d'acétate d'isobutylammonium

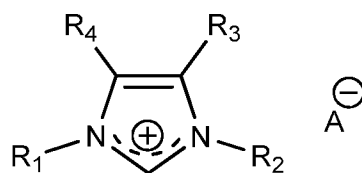
10 La Demanderesse a également préparé, selon le protocole de l'exemple 1, de l'acétate d'isobutylammonium en substituant l'acide oxalique par l'acide acétique.

Les résultats ont montré que le produit obtenu est difficile à purifier et n'est pas thermodynamiquement stable. En effet, le produit se décompose dès 65°C.

En conclusion, l'acide acétique n'est pas adapté à la synthèse de sels d'alkylammonium contrairement à l'acide oxalique utilisé dans la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de liquides ioniques formule (I)



5

(I)

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle ;

R₃ et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférentiellement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H ;

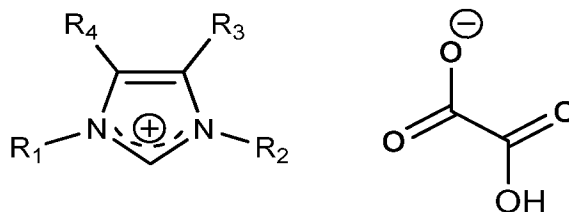
A⁻ représente un anion choisi parmi les anions de sels alcalins ou les bases conjuguées d'un acide organique ou d'un acide minéral ayant un pKa inférieur à 14 ;

comprenant :

- 20 (i-0) une étape de synthèse d'un hydrogénoxalate d'alkylammonium ;
 (i) une étape de synthèse d'un hydrogénoxalate d'alkylimidazolium ; puis
 (ii) une étape d'échange d'anions.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les réactifs de l'étape (i-0) comprennent de l'acide oxalique et une amine.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'amine est un acide aminé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape (i) comprend au moins une source d'ammonium, une source de formaldéhyde et un composé comprenant une fonction oxalyle.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la source de formaldéhyde est choisie parmi les composés organiques ayant au moins une fonction aldéhyde ou les composés organiques pouvant libérer dans les conditions de réaction un composé ayant au moins une fonction aldéhyde ; de préférence, le composé organique comprenant une fonction aldéhyde est formée *in situ* ; plus préférentiellement, le composé organique comprenant une fonction aldéhyde est l'urotropine.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium est choisi parmi le groupe des hydrogénoxalate de 1,3-dialkylimidazolium de formule (IV) :



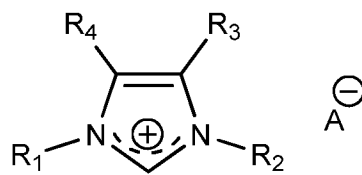
(IV)

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; **R₃** et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano,

alkoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférablement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H.

- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications **1** à **6**, dans lequel l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un acide ayant un pKa inférieur à 2; de préférence, inférieur à 1,2; plus préférentiellement, avec un acide choisi parmi H₂SO₄, HBF₄, HPF₆ ou HNTf₂.
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications **1** à **6**, dans lequel l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un sel alcalin.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications **1** à **6**, dans lequel l'échange d'anions s'effectue entre l'hydrogénoxalate d'alkylimidazolium obtenu à l'étape (i) et un acide ayant un pKa supérieur à 1,2, dans une cellule électrochimique soumise à une intensité électrique.
- 15 10. Procédé selon la revendication **9**, dans lequel l'intensité électrique appliquée dans la cellule électrochimique est comprise dans une gamme allant de 40 mA à 900 mA; de préférence de 50 mA à 80 mA; plus préférentiellement, l'intensité électrique est égale à environ 60 mA.
- 20 11. Procédé selon la revendication **9** ou la revendication **10**, dans lequel la cellule électrochimique comprend un solvant choisi parmi les solvants polaires; de préférence, l'acétonitrile.
12. Liquide ionique susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications **1** à **11**, de formule (I):



(I)

dans laquelle,

R₁ et **R₂** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi
 5 H, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcényle, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi aryle, hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne, cycloalkyle, cycloalcène, hétéroalkyle, hétéroaryle ou hétérocycloalkyle;

R₃ et **R₄** sont identiques ou différents, et représentent chacun un groupe choisi parmi
 10 un atome H, alkyle, alcène, alcyne, alcoxy ou hétéroalkyle; optionnellement substitué par au moins un groupe choisi parmi hydroxyle, oxo, nitro, amido, amino, cyano, alcoxy, alkyle, alcène, alcyne ou hétéroalkyle; préférentiellement **R₃** et **R₄** sont identiques; plus préférentiellement, **R₃** et **R₄** sont identiques et représentent un atome H ;

15 **A⁻** représente un anion choisi parmi les anions de sels alcalins ou les bases conjuguées d'un acide organique ou d'un acide minéral ayant un pK_a inférieur à 14.

20 **13.** Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication **12** comme catalyseur de réaction d'estérification dans laquelle le produit (ester) formé est un arôme ou un agent cosmétique.

14. Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication **13** comme catalyseur de réaction d'estérification dans laquelle l'arôme formé est le lévulinate de butyle.

25 **15.** Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication **13** comme catalyseur de réaction d'estérification dans laquelle l'agent cosmétique formé est le myristate d'isopropyle.

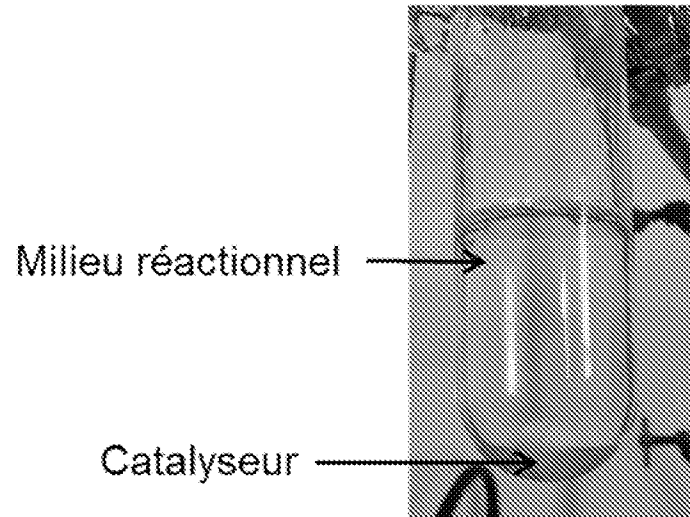


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/02 C07C67/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/16902 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; AKZO NOBEL NV [NL]; ELEMENTIS UK LIMITED [GB]; K) 30 March 2000 (2000-03-30)	12-15
A	page 2, lines 1-2 page 5, lines 24-26 page 6, lines 30-32 page 1, lines 1-4 claims 1,5,6,11; examples 2,4,5,6	1-11
X	US 2010/249432 A1 (SIEMER MICHAEL [DE] ET AL) 30 September 2010 (2010-09-30)	12
A	paragraphs [0001] - [0003], [0009] paragraphs [0011], [0016], [0029] - [0034], [0038] - [0042], [0044] paragraphs [0047] - [0053], [0054] - [0077]; examples 1-12	1-11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 September 2016	Date of mailing of the international search report 14/10/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051806

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 521 870 A1 (DU PONT [US]) 13 January 1993 (1993-01-13)	12
A	paragraphs [0001], [0012] - [0016], [0019]; claims 1-14; examples 1-4	1-11
X	----- COLE A C ET AL: "Novel Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 124, 7 May 2002 (2002-05-07), pages 5962-5963, XP002447834, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA026290W figure 1; compound 1a Schéma 1, la première réaction page 5962, right-hand column, paragraphs 2,3	12-15
X	----- US 2009/235574 A1 (EARLE MARTYN J [GB] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) paragraphs [0019], [0020], [0128], [0129]; table 1 paragraphs [0131], [0136]	12,13,15
X	----- YING LI ET AL: "Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS / DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, vol. 35, no. 3, 1 March 2014 (2014-03-01), pages 396-406, XP055270706, AMSTERDAM, NL ISSN: 1872-2067, DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60005-X [BMIM]HSO ₄ , [BHSO ₃ MIM]HSO ₄ et 'NMIM]ClO ₄ ; page 398, paragraph 3.1 abstract	12-14
X	----- BEILEI ZHOU ET AL: "Ionic liquid mediated esterification of alcohol with acetic acid", FRONTIERS OF CHEMICAL ENGINEERING IN CHINA, vol. 3, no. 2, 27 January 2009 (2009-01-27), pages 211-214, XP055270709, CN ISSN: 1673-7369, DOI: 10.1007/s11705-009-0054-3 Page 212, Schéma 2 et Tableau 1, le composé [Hmim]BF ₄ paragraph [02.2] abstract	12-14
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051806

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CINZIA CHIAPPE ET AL: "A dramatic effect of the ionic liquid structure in esterification reactions in protic ionic media", GREEN CHEMISTRY, vol. 15, no. 1, 1 January 2013 (2013-01-01), pages 137-143, XP055270712, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C2GC35941C Page 138, alinéa 'Procedure for esterification of acetic acid with alcohol' Tableau 1, entries 1-3,9-11,15; Tableau 4 Schéma 1 et 2 page 140, right-hand column, paragraph 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12-14
X	<p>BEHZAD AGHABARARI ET AL: "Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts", JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, vol. 45, no. 2, 1 March 2014 (2014-03-01), pages 431-435, XP055270719, AMSTERDAM, NL ISSN: 1876-1070, DOI: 10.1016/j.jtice.2013.08.003 page 432, paragraph 1 Schéma 1 abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12,13,15
X	<p>DATABASE WPI Week 200830 2008 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-E27971 XP002757389, & CN 101 070 282 A (UNIV HEILONGJIANG) 14 November 2007 (2007-11-14) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12,13,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051806

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0016902	A1	30-03-2000	AU 6211399 A 10-04-2000 WO 0016902 A1 30-03-2000

US 2010249432	A1	30-09-2010	CN 101896467 A 24-11-2010 EP 2229367 A2 22-09-2010 ES 2536636 T3 27-05-2015 JP 5583024 B2 03-09-2014 JP 2011506382 A 03-03-2011 KR 20100098437 A 06-09-2010 US 2010249432 A1 30-09-2010 WO 2009074535 A2 18-06-2009 ZA 201004848 B 28-09-2011

EP 0521870	A1	13-01-1993	AT 271546 T 15-08-2004 CA 2079226 A1 30-09-1991 DE 69133406 D1 26-08-2004 DE 69133406 T2 18-08-2005 EP 0521870 A1 13-01-1993 JP 3452317 B2 29-09-2003 JP H05505795 A 26-08-1993 US 5077414 A 31-12-1991 WO 9114678 A1 03-10-1991

US 2009235574	A1	24-09-2009	EP 1866086 A1 19-12-2007 JP 2008533232 A 21-08-2008 US 2009235574 A1 24-09-2009 WO 2006095134 A1 14-09-2006

CN 101070282	A	14-11-2007	NONE

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J31/02 C07C67/08 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/16902 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; AKZO NOBEL NV [NL]; ELEMENTIS UK LIMITED [GB]; K) 30 mars 2000 (2000-03-30)	12-15
A	page 2, lignes 1-2 page 5, lignes 24-26 page 6, lignes 30-32 page 1, lignes 1-4 revendications 1,5,6,11; exemples 2,4,5,6	1-11
X	US 2010/249432 A1 (SIEMER MICHAEL [DE] ET AL) 30 septembre 2010 (2010-09-30)	12
A	alinéas [0001] - [0003], [0009] alinéas [0011], [0016], [0029] - [0034], [0038] - [0042], [0044] alinéas [0047] - [0053], [0054] - [0077]; exemples 1-12	1-11
	----- -/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>		<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>		
<p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p>		
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>		
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>		
<p>30 septembre 2016</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>14/10/2016</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Bork, Ana-Maria</p>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 521 870 A1 (DU PONT [US]) 13 janvier 1993 (1993-01-13)	12
A	alinéas [0001], [0012] - [0016], [0019]; revendications 1-14; exemples 1-4	1-11
X	----- COLE A C ET AL: "Novel Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 124, 7 mai 2002 (2002-05-07), pages 5962-5963, XP002447834, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA026290W figure 1; composé la Schéma 1, la première réaction page 5962, colonne de droite, alinéas 2,3	12-15
X	----- US 2009/235574 A1 (EARLE MARTYN J [GB] ET AL) 24 septembre 2009 (2009-09-24) alinéas [0019], [0020], [0128], [0129]; tableau 1 alinéas [0131], [0136]	12,13,15
X	----- YING LI ET AL: "Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS / DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, vol. 35, no. 3, 1 mars 2014 (2014-03-01), pages 396-406, XP055270706, AMSTERDAM, NL ISSN: 1872-2067, DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60005-X [BMIM]HSO4, [BHSO3MIM]HSO4 et 'NMIM]ClO4; page 398, alinéa 3.1 abrégé	12-14
X	----- BEILEI ZHOU ET AL: "Ionic liquid mediated esterification of alcohol with acetic acid", FRONTIERS OF CHEMICAL ENGINEERING IN CHINA, vol. 3, no. 2, 27 janvier 2009 (2009-01-27), pages 211-214, XP055270709, CN ISSN: 1673-7369, DOI: 10.1007/s11705-009-0054-3 Page 212, Schéma 2 et Tableau 1, le composé [Hmim]BF4 alinéa [02.2] abrégé	12-14
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CINZIA CHIAPPE ET AL: "A dramatic effect of the ionic liquid structure in esterification reactions in protic ionic media", GREEN CHEMISTRY, vol. 15, no. 1, 1 janvier 2013 (2013-01-01), pages 137-143, XP055270712, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C2GC35941C Page 138, alinéa 'Procedure for esterification of acetic acid with alcohol' Tableau 1, entries 1-3,9-11,15; Tableau 4 Schéma 1 et 2 page 140, colonne de droite, alinéa 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12-14
X	<p>BEHZAD AGHABARARI ET AL: "Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts", JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, vol. 45, no. 2, 1 mars 2014 (2014-03-01), pages 431-435, XP055270719, AMSTERDAM, NL ISSN: 1876-1070, DOI: 10.1016/j.jtice.2013.08.003 page 432, alinéa 1 Schéma 1 abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12,13,15
X	<p>DATABASE WPI Week 200830 2008 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-E27971 XP002757389, & CN 101 070 282 A (UNIV HEILONGJIANG) 14 novembre 2007 (2007-11-14) abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12,13,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051806

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0016902	A1	30-03-2000	AU 6211399 A WO 0016902 A1	10-04-2000 30-03-2000

US 2010249432	A1	30-09-2010	CN 101896467 A EP 2229367 A2 ES 2536636 T3 JP 5583024 B2 JP 2011506382 A KR 20100098437 A US 2010249432 A1 WO 2009074535 A2 ZA 201004848 B	24-11-2010 22-09-2010 27-05-2015 03-09-2014 03-03-2011 06-09-2010 30-09-2010 18-06-2009 28-09-2011

EP 0521870	A1	13-01-1993	AT 271546 T CA 2079226 A1 DE 69133406 D1 DE 69133406 T2 EP 0521870 A1 JP 3452317 B2 JP H05505795 A US 5077414 A WO 9114678 A1	15-08-2004 30-09-1991 26-08-2004 18-08-2005 13-01-1993 29-09-2003 26-08-1993 31-12-1991 03-10-1991

US 2009235574	A1	24-09-2009	EP 1866086 A1 JP 2008533232 A US 2009235574 A1 WO 2006095134 A1	19-12-2007 21-08-2008 24-09-2009 14-09-2006

CN 101070282	A	14-11-2007	AUCUN	
