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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
11 juin 2015 (11.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/082809 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 253/34 (2006.01) *C07C 229/08* (2006.01)
C07C 255/19 (2006.01) *C08G 69/08* (2006.01)
C07C 227/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/053073

(22) Date de dépôt international :
28 novembre 2014 (28.11.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1361976 3 décembre 2013 (03.12.2013) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **BRANDHORST, Markus**; 67 rue de Gerland, F-69007 Lyon (FR). **DUBOIS, Jean-Luc**; 190 Rue du Coteau, F-69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : **KILLIS, Andréas**; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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), eurasien (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).

Publiée :

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

WO 2015/082809 A1

(54) Title : PROCESS FOR SEPARATING A MIXTURE OF CYANO ACIDS HAVING A EUTECTIC

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SÉPARATION D'UN MÉLANGE DE CYANO-ACIDES PRÉSENTANT UN EUTECTIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a particular process for separating a mixture of two linear cyano acids resulting from the oxidative cleavage of an unsaturated fatty acid nitrile, said mixture having a eutectic with a specific composition. Said process comprises steps of separation by crystallization in several successive steps in molten medium of the starting mixture, and, in order to circumvent the eutectic during this crystallization, a step is carried out in which the constituents of the eutectic are separated by distillation under reduced pressure and/or by selective extraction with specific solvent or by column chromatography and with the possibility of recycling the resulting fractions to the series of successive crystallizations, thus making it possible to obtain the separation of two constituents with a purity of at least 95 mol%.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé particulier de séparation d'un mélange de deux cyano-acides linéaires issu de la coupure oxydante d'un nitrile d'acide gras insaturé, ledit mélange présentant un eutectique de composition spécifique. Ledit procédé comprend des étapes de séparation par cristallisation en plusieurs étapes successives en milieu fondu du mélange de départ et pour contourner l'eutectique lors de cette cristallisation, une étape est réalisée de séparation des composants de l'eutectique par distillation sous pression réduite et/ou par extraction sélective par solvant spécifique ou par chromatographie sur colonne et avec possibilité de recyclage des fractions ainsi obtenues dans la chaîne de cristallisations successives permettant ainsi d'obtenir la séparation de deux composants avec une pureté d'au moins 95% en moles.

PROCEDE DE SEPARATION D'UN MELANGE DE CYANO-ACIDES PRESENTANT UN EUTECTIQUE

Le travail qui a conduit à cette invention a reçu un financement de la part de l'Union Européenne dans le cadre du 7ème Programme Cadre (FP7/2007-2013) sous le numéro de projet N° 241718 EUROBIOREF.

La présente invention concerne un procédé particulier de séparation d'un mélange de deux cyano-acides linéaires, issu de la coupure oxydante d'un nitrile d'acide gras insaturé (par la suite appelé nitrile gras insaturé), ledit mélange présentant au moins un eutectique de composition spécifique. Ledit procédé comprend i) des étapes de séparation par cristallisation en plusieurs étapes successives en milieu fondu du mélange de départ et, pour contourner l'eutectique lors de cette cristallisation, une étape ii) de séparation des composants de l'eutectique par d'autres moyens que la cristallisation est réalisée par distillation sous pression réduite ou par extraction sélective par solvant spécifique et possibilité de recyclage des fractions ainsi obtenues dans la chaîne de cristallisations successives permettant ainsi d'obtenir la séparation de deux composants avec une pureté d'au moins 95% en moles.

Le terme « eutectique » tel qu'utilisé dans la présente invention signifie d'abord une composition ayant un comportement d'un corps pur par rapport à la fusion et cristallisation, caractérisé ainsi par une température unique de cristallisation/fusion (composition de liquide fondu étant identique à celle du solide) ou signifie également une composition ayant un comportement analogue, c'est-à-dire rendant impossible sa séparation de ses composants, par les moyens de cristallisation fractionnée.

Plus particulièrement, l'invention concerne la séparation d'un mélange de cyano-acides en C_{11} et C_{12} extraits d'un mélange réactionnel de coupure oxydante, par exemple par ozonolyse et/ou traitement oxydant en présence d'eau oxygénée, d'un nitrile gras insaturé dérivé de l'acide ricinoléique modifié par hydrogénation et déshydratation successives (élimination du OH en position 12 concurremment ou non à la nitrilation) comme décrit dans FR 2 978 147. Le nitrile gras insaturé obtenu est sous forme de deux isomères, le premier avec une insaturation en position 11 (entre carbones 11 et 12) et l'autre avec l'insaturation en position 12 (entre carbones 12 et 13), indifféremment sous les configurations cis et trans.

Par conséquent, la coupure oxydante se fera principalement entre les carbones 11-12 et 12-13 et le mélange majoritaire des cyano-acides est en C_{11} et C_{12}. Ces deux cyano-acides sont les précurseurs pour la préparation des monomères aminoacides en C_{11} et en C_{12} pour la fabrication respective des polyamides (PA) 11 et 12. La séparation

de ces deux cyano-acides est importante dans le contexte de la préparation d'aminoacides en C_{11} et C_{12} de pureté élevée pour la préparation des polyamides respectifs PA11 et PA12 purs. En effet, un mélange d'aminoacides en C_{11} et C_{12} tel qu'obtenu à partir d'un mélange cyano-acides en C_{11}/C_{12} résultant d'une coupure oxydante a peu d'intérêt car le mélange obtenu de polyamides ne donne pas des performances satisfaisantes, en particulier concernant le point de fusion et les performances liées comme la cristallinité et les propriétés mécaniques. Compte tenu du besoin d'avoir des monomères aminoacides purs (pureté supérieure à 95%), il est nécessaire que le mélange obtenu de cyano-acides en C_{11} et C_{12} soit séparé en cyano-acides respectifs de pureté supérieure à 95% en moles. Dans cette séparation se pose un problème particulier supplémentaire aux problèmes habituels à résoudre, par le fait que ledit mélange desdits cyano-acides forme un eutectique (ou au moins un) pour une composition spécifique et par conséquent la séparation par un procédé de cristallisation seul est limitée du fait de cette présence. D'autre part, un procédé basé uniquement sur une distillation sous pression réduite nécessite des pressions réduites très faibles (vide poussé) difficile à atteindre du fait des températures d'ébullition élevées des composants à séparer impliqués, du faible écart de température d'ébullition entre les deux molécules et du degré de séparation recherché. En plus de ces inconvénients, la distillation utilisée seule ne permet pas la séparation des composants dans le cas de présence d'au moins un azéotrope qui rend la séparation impossible à un degré de pureté élevé. Un tel procédé n'est donc pas simple à mettre en œuvre (compliqué) et relativement couteux.

La solution de la présente invention consiste à coupler dans ledit procédé, compte tenu des caractéristiques spécifiques de composition et de cristallisation dudit eutectique, des étapes de cristallisation successives et un contournement de l'eutectique dans ce procédé en utilisant une autre technique spécifique de séparation, comme la distillation sous pression réduite ou l'extraction sélective par solvant spécifique ou la chromatographie (séparative) sur colonne et d'avoir au final dans cette séparation des compositions enrichies en l'un des deux composants et sans se limiter par la présence d'un eutectique permettant ainsi d'enrichir les deux composants à des puretés supérieures à 95% en moles.

Le premier objet de la présente invention concerne un procédé spécifique de séparation desdits cyano-acides CA1/CA2 contournant la limitation due à la présence d'un eutectique.

Le deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation de monomères aminoacides pour polyamides, lequel comprend en plus de l'utilisation du procédé de

l'invention pour la séparation dudit mélange CA1/CA2, l'hydrogénation respective de chacun desdits cyano-acides après ladite séparation.

L'invention couvre également un procédé de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé, lequel procédé comprend la séparation suivant le procédé spécifique de l'invention, d'un mélange de cyano-acides CA1/CA2 résultant de ladite coupure oxydante.

Finalement, l'invention couvre l'utilisation dudit procédé spécifique de séparation dans la fabrication d'aminoacides comme précurseurs de polyamides, en particulier d'aminoacides en C_{11} et/ou C_{12} comme précurseurs respectifs des polyamides PA11 et/ou PA12.

Donc, le premier objet de l'invention concerne un procédé de séparation d'un mélange avec (au moins) deux cyano-acides linéaires CA1 et CA2, avec CA2 ayant au moins un carbone de plus que CA1 et en particulier ayant de 1 à 4 (compris) atomes de carbone de plus, ledit mélange étant issu à partir d'un milieu réactionnel de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé correspondant, en particulier lesdits cyano-acides étant en C_{11} et C_{12}, avec dans ledit procédé ledit mélange des cyano-acides présentant au moins un eutectique dans une plage de composition en CA1/(CA1+CA2) différente de la composition de départ et plus riche en CA1, c'est-à-dire > 55% de CA1, en particulier allant de 60 à 70% en moles de CA1 par rapport à CA1+CA2, plus particulièrement de 65% en moles (à ± 2%) de cyano-acide C_{11} par rapport à C_{11}+C_{12} dans le cas de mélange de cyano-acides C_{11}/C_{12} et avec ledit mélange de cyano-acides ayant une composition de départ en CA1 différente de celle de l'eutectique et moins riche en CA1, en particulier allant de 40 à 60%, plus particulièrement de 45 à 55% en moles par rapport à CA1+CA2, de préférence pour un mélange de cyano-acides en C_{11} et C_{12} et avec ledit procédé comprenant les étapes suivantes de séparation :

i) cristallisation en plusieurs étapes successives en milieu fondu (c'est-à-dire sans solvant) du mélange de départ avec d'un coté récupération en final d'une fraction solide, riche en CA2 de pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% et de l'autre côté comme résidu final liquide, un eutectique de composition telle que définie ci-haut

ii) séparation des composants de l'eutectique par a) une distillation sous pression réduite et/ou par b) une extraction sélective par un solvant ou par un mélange spécifique de solvants et/ou par c) séparation sur colonne par chromatographie séparative, permettant ainsi de séparer ledit eutectique en une première fraction de composition enrichie en CA1 à un taux molaire d'au moins 5%, de préférence

d'au moins 10%, supérieur au taux molaire de CA1 dudit eutectique et en une deuxième fraction, résiduelle, de composition enrichie en CA2.

Ladite première fraction correspond à la fraction la plus légère (à température d'ébullition la plus faible) quand la séparation est réalisée par distillation.

Au moins 5% supérieur au taux molaire de CA1 dudit eutectique signifie, par exemple pour un eutectique à 65% en CA1, un taux molaire d'au moins 70% en CA1 dans ladite composition enrichie en CA1.

Selon une première option particulière, ladite première fraction de l'étape ii) riche en CA1 a une pureté ou taux en CA1 d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles.

Selon une deuxième option, ladite pureté est inférieure à 95% en moles et des étapes supplémentaires iii) et iv) comme décrites ci-dessous seront nécessaires.

En particulier, plus de 80%, de préférence plus de 85% en moles du mélange initial peut être ainsi séparé par ledit procédé de l'invention. Les différentes fractions liquides et solides de cristallisation peuvent en particulier être recyclées avec des fractions de compositions proches, plus particulièrement avec un dispositif de cristallisation en cascade comprenant plusieurs étages de cristallisation correspondant à une composition et température spécifique par étage.

Ledit mélange CA1/CA2 peut comprendre en plus desdits cyano-acides CA1 et CA2, quelques % en mol d'autres cyano-acides pouvant représenter jusqu'à 10 moles pour 100 moles de CA1+CA2, de préférence moins de 8% et encore plus préférentiellement moins de 5% en moles.

Plus particulièrement, ledit mélange CA1/CA2 soumis à séparation selon le procédé de la présente invention est obtenu d'abord à partir du mélange réactionnel de coupure oxydante, lequel est traité par distillation sous pression réduite de quelques mbars (< 10) pour éliminer d'abord les monoacides et ensuite sous pression plus réduite (< 1 mbar) pour éliminer les plus lourds en pieds de distillation et pour finir avec une élimination des nitriles saturés par traitement à l'ammoniaque. Selon une option particulière du procédé, lesdits nitriles saturés peuvent être éliminés avant ladite coupure oxydante par traitement préalable de la charge soumise à ladite coupure.

La séparation et l'enrichissement en CA1 (% de CA1 dans la composition obtenue en tête de distillation) par distillation dudit eutectique est fonction de la pression réduite appliquée de la température et du nombre de plateaux de la colonne utilisée pour ladite distillation.

Comme décrit ci-haut selon une deuxième option particulière et donc un mode particulier et préféré dudit procédé de l'invention, à la sortie de l'étape ii), ladite deuxième fraction de l'étape ii) a un taux en CA2 inférieur à 95% en moles et dans ce cas particulier et préféré, elle est soumise au traitement selon l'étape supplémentaire iii) suivante :

iii) ladite fraction enrichie en CA2 (de ladite étape ii) est soumise à un nouveau cycle d'étapes successives de cristallisation selon i) avec la récupération en final de CA2 supplémentaire, de pureté d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% et récupération dudit eutectique lequel est à nouveau séparé selon l'étape ii), avec répétition de ce cycle i)+ii) jusqu'à séparation des deux composants CA1 et CA2 de ladite deuxième fraction résiduelle de l'étape ii), avec une pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles. Plus particulièrement, dans le cas de présence d'un deuxième eutectique, il est séparé à nouveau selon l'étape ii).

Toujours selon la deuxième option particulière à la sortie de l'étape ii) et selon un mode de réalisation encore plus particulier et préféré dudit procédé de l'invention, ladite première fraction de l'étape ii) de composition enrichie en CA1 a (également) une pureté ou un taux en CA1 inférieur à 95% en moles et dans ce cas particulier et préféré, elle est soumise au traitement selon l'étape supplémentaire iv) suivante :

iv) ladite première fraction de l'étape ii) de composition enrichie en CA1 est soumise à une ou plusieurs, de préférence plusieurs, étapes successives de cristallisation avec en final l'obtention d'une fraction enrichie en CA1 de pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles et obtention d'une fraction résiduelle finale de l'étape iv) correspondant audit eutectique avec ledit eutectique étant soumis à un nouveau cycle d'étapes selon ii) à iv), ce cycle étant répété jusqu'à obtention finale des fractions cumulées respectivement riches en composant CA1 et en composant CA2 et avec une pureté respective d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles.

Selon une option particulière dudit procédé de l'invention, il comprend seulement les étapes i) et iii) et la séparation dudit eutectique de l'étape ii) est réalisée uniquement par distillation sous pression réduite, dans le cas d'absence d'azéotrope inférieur à 95% en CA1, avec séparation en deux fractions respectivement riches en CA1 et en CA2, dont la fraction riche en CA1 a un taux d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles. Donc, ce cas ne reste valable que s'il y a absence d'azéotrope à un taux inférieur à 95% en CA1 qui empêcherait cette séparation à plus de 95% par distillation. Dans le cas de présence d'azéotrope, avant d'atteindre l'azéotrope, ledit mélange de

distillation riche en CA1 est séparé par une succession de cristallisations comme décrit ci-après pour le traitement de mélanges (obtenus par distillation en tête de distillation) ayant un taux en CA1 inférieur à 95% en moles.

Selon une option plus préférée, ledit procédé est réalisé en continu avec un ensemble de dispositifs de cristallisation en cascade à partir du mélange de départ fondu cristallisé dans un premier dispositif de départ, dont la fraction solide est traitée à une température supérieure à celle du dispositif de départ dans une première série de dispositifs successifs de cristallisation en cascade avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction solide de plus en plus riche en composant CA2 et dans le dernier dispositif de cristallisation de cette première série de dispositifs, un taux en CA2 d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles et avec la fraction liquide issue dudit dispositif de départ traitée à une température inférieure à celle du dispositif de départ dans une deuxième série de dispositifs successifs de cristallisation en cascade avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction liquide de plus en plus riche en composant CA1, mais limitée par l'eutectique obtenu comme fraction liquide dans le dernier dispositif de cristallisation de ladite deuxième série, ledit eutectique étant ensuite traité dans un dispositif spécifique de séparation dudit eutectique, par distillation sous pression réduite et/ou par extraction sélective par solvant spécifique et/ou par chromatographie séparative sur colonne et donnant ainsi lieu à une composition plus riche en CA1 avec un taux supérieur d'au moins 5% à celui (taux de CA1) dudit eutectique.

Plus particulièrement, quand le taux de CA1 est inférieur à 95% en moles dans ladite composition riche en CA1 à la sortie dudit dispositif spécifique de séparation dudit eutectique, ladite composition est traitée dans une troisième série de dispositifs de cristallisation en cascade, avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction solide de plus en plus riche en composant CA1 jusqu'à obtention dans le dernier dispositif de cette troisième série de dispositifs, d'une composition ayant un taux en CA1 d'au moins 95% en moles, de préférence supérieur à 95% en moles.

Les fractions restantes issues de chaque traitement par cristallisation, c'est-à-dire dans chaque dispositif de cristallisation ou issues du dispositif spécifique de séparation de l'eutectique, peuvent être recyclées à des dispositifs de cristallisation (aussi appelés étages de cristallisation) en cascade, ayant une température de fonctionnement correspondant approximativement à la composition ou au mélange de compositions ainsi recyclées à traiter. On peut envoyer le mélange aux étages immédiatement inférieurs ou

supérieurs ou dans des étages plus éloignés suivant les compositions obtenues à chaque étage de cristallisation à l'équilibre de fonctionnement.

Le dispositif spécifique de séparation de l'eutectique peut être une colonne de distillation pouvant travailler sous pression réduite et en particulier < 1 mbar, avec un nombre de plateaux adapté à la séparation souhaitée, c'est-à-dire le taux souhaité de CA1 dans la composition plus légère recueillie en tête de colonne.

Le dispositif d'extraction sélective par un solvant peut être par exemple un dispositif d'extractions liquide-liquide multiples successives avec enrichissement d'un composant dans la phase extraite, en particulier à contre courant, en utilisant comme solvant spécifique le solvant ou mélange de solvant comme décrit selon l'invention. Le principe consiste à utiliser un solvant sélectif dans lequel l'un de deux composants est beaucoup plus soluble que l'autre.

La séparation par chromatographie (séparative) sur colonne peut être réalisée sur colonnes à charge spécifique (phase stationnaire) avec un éluant spécifique (phase mobile) comme utilisées couramment en chromatographie liquide préparative.

La différence des temps d'élution/rétention entre les deux composants permet leur séparation et récupération à des temps différents d'élution. Comme paramètres supplémentaires à la phase stationnaire et mobile, il y a également la longueur de la colonne, la pression et la température de fonctionnement et le séquencement des opérations. Une séparation chromatographique en continu peut être effectuée en simulant un lit mobile d'adsorbant par une juste combinaison de plusieurs colonnes équipées de multiples vannes et/ou par une programmation des opérations d'injection et de soutirage.

Selon une préférence particulière, ladite séparation dudit eutectique est réalisée par la technique de distillation sous pression réduite.

Selon une autre option particulière, la séparation dudit eutectique est réalisée par extraction sélective en utilisant un solvant spécifique de CA1 ou de CA2, en particulier de C_{11} ou de C_{12}. Dans ce cas particulier, ledit solvant spécifique est un mélange d'au moins un acide carboxylique en C_1 à C_4 et d'eau, lequel mélange à la température d'extraction sépare ledit eutectique en deux phases dont une aqueuse plus riche en CA1, en particulier en cyano-acide en C_{11} avec un taux de CA1 supérieur à celui dudit eutectique.

Ladite séparation dudit eutectique peut également être réalisée selon une autre option particulière par chromatographie séparative sur colonne. La différence de temps de rétention sur la colonne et le temps d'élution en fonction de l'éluant utilisé permettent ainsi par cette technique de séparer les deux composants.

Plus préférentiellement, ledit mélange de cyano-acides à séparer est un mélange de cyano-acides en C_{11} et C_{12} avec 45 à 55% en moles de C_{11} par rapport à $C_{11}+C_{12}$, avec une composition de l'eutectique C_{11}/C_{12} correspondant à 65/35 (± 2%) de Tc de 4°C (± 2°C). Ladite température Tc dudit eutectique correspond à la température de cristallisation où ladite composition eutectique est détectée lors des étapes de cristallisation fractionnée en milieu fondu.

Milieu fondu selon la présente invention signifie l'absence de tout solvant ou d'autre additif au mélange initial à séparer.

Ledit mélange de cyano-acides est de préférence issu du traitement préalable d'un mélange réactionnel de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé comportant une insaturation dans une des positions 9 à 14, de préférence 11 à 12. Plus particulièrement, ledit mélange de cyano-acides est issu d'un mélange réactionnel de coupure oxydante de nitrile gras insaturé dérivé de l'acide ricinoléique qui est hydrogéné et ensuite déshydroxylé, de préférence en même temps que la nitrilation ou dérivé de l'acide lesquérolique, plus préféré étant ledit nitrile dérivé de l'acide ricinoléique. Plus particulièrement, ledit traitement préalable dudit mélange réactionnel de coupure oxydante comprend une étape a) d'élimination des monoacides formés lors de ladite coupure par distillation sous pression réduite, en particulier < 10 mbar, et des plus lourds (en pieds de distillation) par distillation à pression plus réduite, en particulier < 1 mbar, suivie d'une étape b) d'élimination des nitriles saturés par traitement (extraction) à l'ammoniaque et finalement suivie d'une étape c) de récupération dudit mélange des cyano-acides CA1/CA2.

Le deuxième objet couvert par la présente invention concerne un procédé de préparation de monomères aminoacides à partir des cyano-acides CA1 et CA2 obtenus par le procédé tel que défini ci-haut selon l'invention pour la fabrication de polyamides correspondant auxdits monomères, ledit procédé de préparation de monomères aminoacides comprenant en plus de l'utilisation du procédé tel que défini selon l'invention pour la séparation dudit mélange CA1/CA2, l'hydrogénation respective de chacun desdits cyano-acides après ladite séparation. En particulier, ledit mélange CA1/CA2 est un mélange des cyano-acides en C_{11} et C_{12} et lesdits monomères sont respectivement les aminoacides en C_{11} et C_{12} et les polyamides correspondants sont respectivement le PA11 et le PA12.

Le troisième objet de l'invention concerne un procédé de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé qui comprend la séparation suivant le procédé de l'invention, d'un mélange de cyano-acides CA1/CA2 résultant de ladite coupure oxydante.

Finalement, l'invention couvre également l'utilisation du procédé de séparation selon l'invention dans la fabrication d'aminoacides comme précurseurs de polyamides, en particulier d'aminoacides en C_{11} et/ou C_{12} comme précurseurs respectifs des polyamides PA11 et/ou PA12.

Partie Expérimentale

1) Noms utilisés en abrégé : voir tableau ci-dessous

	Nom commun	Nombre de carbones
C6	Acide hexanoïque	6
C7	Acide heptanoïque	7
C8	Acide octanoïque	8
C10	Acide décanoïque	10
10CD	11-oxo-undécanenitrile	11
A9CN	Acide 9-cyano-nonanoïque	10
11CU	12-oxo-dodécanenitrile	12
A10CD	Acide 10-cyano-décanoïque	11
A11CU	Acide 11-cyano-undécanoïque	12
C16:0	Nitrile palmitique	16
A12CL	Acide 12-cyano-laurique	13
C18:0	Nitrile stéarique	18
C18:1	Nitrile isooléïque	18
époxyde 18	11,12 & 12,13 époxystéaronitrile	18
C20:0	Nitrile arachidique	20
C20:1	Nitrile isoeïcosenoic	20
diol 18	11,12 & 12,13 dihydroxy stéaronitrile	18

La préparation du nitrile gras insaturé à partir de l'acide gras 12-HSA (12 Hydroxystéarique) issu de l'acide ricinoléïque, sa coupure oxydante, le traitement du mélange réactionnel de coupure oxydante et ensuite les étapes de séparation du mélange de cyano-acides C_{11}/C_{12} sont présentés au schéma 1 (1/1) en annexe.

A) Préparation du mélange de cyano-acides C_{11}/C_{12} à séparer selon l'invention (étapes 1 à 5 selon schéma 1 en annexe)

Exemple 1 : Synthèse du nitrile d'acide isooléïque (Etape 1 conduisant au produit A)

La synthèse du nitrile isooléïque (nitrile de l'acide gras insaturé issu du 12-HSA après déshydratation du 12-HSA) est déjà décrite dans FR 2 978 147.

Dans un réacteur en verre préalablement séché de 0,5 L, muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage électrique, d'un déflegmateur, d'un réfrigérant, d'un piège à carboglace, d'un système d'introduction d'ammoniac, on charge 250 g d'acide 12-hydroxystéarique (Mosselman). On ajoute une charge catalytique d'oxyde de zinc (0,0625% du poids d'acide gras) Le milieu réactionnel est mis sous agitation, puis chauffé jusqu'à 205°C. Puis, on introduit l'ammoniac gazeux à raison de 0,417 l/min.kg. Le milieu réactionnel est porté à 300°C. L'introduction d'ammoniac se poursuit jusqu'à ce que l'indice d'acide du milieu réactionnel soit inférieur à 0,1 mg de KOH/g. La durée de la réaction est d'environ 10 heures. En fin de réaction, on refroidit le milieu réactionnel à 40°C et on vidange le réacteur. Le produit est purifié par distillation, puis analysé par GC. La composition du nitrile gras obtenu (produit A) est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : composition du nitrile isooléïque préparé

Composants de A	% en poids
C16:0	1%
C18:1	87%
C18:0	8%
C20:1	3%
C20:0	< 1%

Exemple 2 : Coupure oxydante de l'isoléonitrile (Etape 2 conduisant au produit B)

Trois batchs de produits de la coupure oxydante (comme décrit ci-dessous) ont été réunis pour les essais de séparation.

Mode opératoire de coupure oxydante à l'eau oxygénée du nitrile isooléïque

Dans un réacteur double enveloppe comportant une agitation mécanique, le nitrile isooléïque synthétisé dans l'exemple 1 et 2% en poids (par rapport au nitrile isooléïque) d'acide tungstique (H_2WO_4 ; Merck 98%) sont introduits, puis agités et chauffés entre 80°C à 90°C, la température étant maintenue par circulation d'eau thermostatée. Dans un batch, 0,5 mol Aliquat® 336 (chlorure de N-méthyl-N,N,N-trioctylammonium, Sigma-Aldrich) pour 1 mol de tungstène a été ajouté. 1 équivalent molaire (par rapport à la quantité du nitrile isooléïque) de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (concentration en H_2O_2 égale à 70% en poids) est ajouté goutte à goutte avec une pompe péristaltique sur une durée de 40 minutes. Après 40 minutes, on fait buller de l'air dans le milieu réactionnel liquide. L'air est alimenté par la vanne de fond du réacteur à un débit d'air de 2,7 ml/min par gramme du nitrile d'isooléïque. 5 équivalents molaires (par rapport à la quantité du nitrile isooléïque initiale) de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (concentration en H_2O_2 égale à 70% en poids) sont ajoutés goutte à goutte avec une pompe péristaltique sur une durée de 5 heures. A la sortie du réacteur, l'air est refroidi pour condenser l'eau. Pendant 7 heures, l'eau emportée par le flux d'air à travers le mélange réactionnel est soutirée, puis (après 7 heures) l'eau condensée est renvoyée dans le réacteur. Après 30 heures, le chauffage est arrêté et le mélange réactionnel est lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée jusqu'à disparition du peroxyde d'hydrogène dans l'eau de lavage, puis la phase organique est séchée sous vide et analysée par GC (produit B).

La composition du produit B ainsi obtenu est donnée au tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 : composition du produit B

Composants de B	Poids (en g)
C6	33,3
C7	39,5
C8	1,2
C10	1,4
10CD	6,4
A9CN	5,7
11CU	6,2
A10CD	83,2
A11CU	80,7
C16:0	4,7

A12CL	2,0
C18:0	28,8
Epoxyde 18	4,8
C20:0	1,9
Diol 18	3,4
Monoacides	75,4
cyanoacides	171,6
inconnus	102,1
% cyanoacides sur poids total B	42,4%
% C_{11}/C_{12} sur poids total	39,4%
% mol (C_{11} / C_{11} + C_{12})	52,5%

Exemple 3 : élimination des monoacides (Etape 3 conduisant au produit C) par distillation

L'ensemble du dispositif de distillation se compose d'un corps cylindrique double enveloppe en verre borosilicaté de 40 dm^2 de surface d'échange, alimenté par bain d'huile, muni d'un condenseur sur un axe central (d'un doigt de gant) et d'un système permettant l'obtention d'un film tombant au moyen d'anneaux tournant sur trois axes autour du condenseur mû par un moteur.

Le produit B est ajouté par une ampoule de coulée chauffée par un bain thermostaté à une vitesse d'introduction de 80 g/h.

La distillation est réalisée sur le produit B de coupure oxydante à une pression de 9 mbar et une température de 100°C.

La phase lourde (produit C) qui en résulte est utilisée dans l'étape 4) pour la préparation du produit D selon l'exemple suivant 4.

La composition du produit C est donnée au tableau 3 suivant :

Tableau 3 : composition du produit C

Composants	**Poids (en g)**
	0,8
C7	1,6
C8	nd
C10	0,6
10CD	6,2

A9CN	5,7
11CU	6,1
A10CD	83,1
A11CU	80,7
C16:0	4,5
A12CL	2,0
C18:0	27,5
époxyde 18	4,7
C20:0	1,8
diol 18	3,4
Monoacide	3,0
Cyanoacide	171,5
Inconnu	78,6
% Cyanoacide sur poids total	67,8%
% Cyanoacide C_{11}/C_{12} sur poids total	64,7%
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	52,4%

Exemple 4 : élimination des lourds par distillation à pression plus réduite (Etape 4 conduisant au produit D)

La distillation dudit produit C obtenu selon l'exemple 3 est réalisée à une pression de 0,08 mbar et à une température de 130°C dans le même dispositif de distillation qu'à l'exemple 3.

La phase légère (produit D) obtenue en tête de distillation, est utilisée dans l'étape 5) pour la préparation du produit E) selon exemple 5 suivant.

La composition du produit obtenu D est donnée au tableau 4 suivant :

Tableau 4 : composition du produit D

Composants	**Poids (en g)**
C6	nd*
C7	0,49

C8	nd
C10	nd
10CD	1,5
A9CN	6,4
11CU	1,1
A10CD	83,1
A11CU	superposé avec C16:0
C16:0	Sous A11CU
A12CL	2,0
C18:0	27,6
époxyde 18	4,0
C20:0	1,7
diol 18	0,5
Monoacide	0,49

*nd : non détecté

Exemple 5 : élimination des nitriles saturés (Etape 5 conduisant au produit E mélange de cyano-acides C_{11}/C_{12} à séparer selon l'invention)

1 part de la phase organique (produit D) issue des distillations a été mélangée à 40°C avec 1,3 part d'une solution aqueuse d'ammoniac (10% en poids). La phase aqueuse a été séparée et acidifiée à l'acide chlorhydrique (pH = 3-4). La phase organique formée a été séparée et traitée sous vide pour enlever l'eau et analysée comme produit E. Le produit obtenu E a été utilisé comme tel pour la cristallisation. Le tableau 5 présente la composition dudit produit E.

Tableau 5 : composition du produit E

Composants	**Poids (en g)**
C6	nd
C7	0,5
C8	nd

C10	nd
10CD	nd
A9CN	4,9
11CU	nd
A10CD	63,3
A11CU	59,7
C16:0	nd
A12CL	1,4
C18:0	0,3
époxyde 18	0,3
C20:0	nd
diol 18	nd
Monoacides	0,5
Cyano-acides	129,3
Inconnus	0
% Cyano-acide sur poids total	99%
% Cyano-acide C_{11}/C_{12} sur poids total	94%
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	53%

B) Séparation du mélange des cyano-acides C_{11}/C_{12} (dans produit E) en composants C_{11} et C_{12} (étapes 6 à 15 du schéma 1 en annexe)

Exemple 6 : mode opératoire de cristallisations successives au départ du produit E (étapes 6-12, 14 et 15 selon schéma 1 en annexe)

Le liquide organique (produit E de l'exemple 5) est mis dans un récipient en verre et dans un dispositif qui permet de garder une température constante (pour une température > 20°C dans une étuve et pour une température ≤ 20°C dans un bain thermostaté) pour au moins 24 heures. Après apparition d'une phase solide, les deux phases sont séparées par filtration et le solide est rincé à l'eau. Le solide est fondu entre 50-60°C et est séché sous vide, puis remis à une température supérieure à la température de cristallisation précédente. Le liquide a été mis à une température inférieure. Lorsque les phases liquide et solide ont la même composition (le mélange

eutectique), ce mélange est traité par extraction ou distillation (étape 13 selon schéma 1 en annexe).

Dans les étapes 6 à 9 (étape 6 : Cristallisation à 20°C (tableau 9) ; étape 7 : Cristallisation à 27°C (tableau 10) ; étape 8 : Cristallisation à 34°C (tableau 11) ; étape 9 : Cristallisation à 48°C (tableau 12)), la phase cristalline de l'étape qui précède est utilisée.

Dans l'étape 10 avec cristallisation à 10°C (tableau 13), la phase liquide de l'étape 6 est utilisée.

Dans l'étape 11 avec cristallisation à 7°C (tableau 14) comme à l'étape 12 avec cristallisation à 6°C (tableau 15), la phase liquide de l'étape qui précède est utilisée.

Dans les étapes 14 avec cristallisation à 12°C (tableau 17), la phase légère (produit M1) de l'étape 13 (distillation ou extraction) est utilisée.

Dans l'étape 15 avec cristallisation à 14°C (tableau 18), la phase solide de l'étape 14 est utilisée.

Mode opératoire de séparation de l'eutectique (produit L1) avec enrichissement en C_{11}

Exemple 7 : Distillation selon l'étape 13 du produit eutectique L1 de l'étape 12 (conduisant aux produits phase légère M1 et phase moins légère M2)

La distillation est effectuée sur le produit eutectique L1 issu de l'étape dans l'équipement de distillation décrit plus haut.

La distillation de l'échantillon L1 a été faite à une pression de 1 mbar et une température de 130°C. La phase légère (produit M1) est utilisée dans la cristallisation selon l'étape 14. La phase lourde correspond au produit M2. Les compositions de ces deux produits sont présentées au tableau 16.

Exemple 8 : Extraction sélective selon l'étape 13 du produit eutectique L1 de l'étape 12 (conduisant aux produits phase légère M1 et phase moins légère M2)

10 g de produit P proche de l'eutectique C_{11}/C_{12} (produit P tel que présenté dans le tableau 6 ci-dessous) avec rapport molaire C_{11}/C_{12} de 64/36 est mélangé à 20°C avec 40 ml d'une solution d'acide formique dans l'eau (49/51 rapport massique acide formique/eau) pendant 20 min. Les deux phases formées sont séparées. La phase eau/acide formique contenant le produit Q (tableau 7) et la phase organique contenant le produit R (tableau 8) sont traitées sous vide (10 mbar à 40°C) pour obtenir les produits Q et R. Le rapport molaire entre cyano-acides C_{11}/C_{12} après l'extraction dans le produit Q est de 70/30 (enrichissement en C_{11}).

Tableau 6 : composition du produit P

Produit	P
	Composition (g)
C7	0,1
A9CN	0,4
A10CD	5,8
A11CU	3,6
A12CL	0,1
C18:0	0,0
époxyde 18	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	64%

Tableau 7 : composition du produit Q

Produit	Q
	Composition (g)
C7	nd
A9CN	0,1
A10CD	1,7
A11CU	0,8
A12CL	0,0
C18:0	nd
époxyde 18	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	70%

Tableau 8 : composition du produit R

Produit	R
	Composition (g)
C7	0,0
A9CN	0,2
A10CD	3,4
A11CU	2,4
A12CL	0,1

C18:0	0,0
époxyde 18	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	60%

Méthode d'analyse des diverses compositions

La composition des produits énumérés au schéma 1 en annexe a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (GC). Les analyses GC sont réalisées sur un appareil du type HP5890 série II, avec une colonne HP5 avec détecteur FID. Le facteur de réponse déterminé avec l'acide 9-cyano-nonanoïque a été utilisé pour tous les cyano-acides analysés.

Les compositions des diverses fractions (solides/liquides) obtenues par cristallisation sont présentées dans les tableaux suivants 9 à 18.

Tableau 9 : compositions de F1 (liquide) et F2 (solide) de l'étape 6 de cristallisation de E (20°C)

Produit/poids	F1 liquide	F2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,3	nd
A9CN	3,3	0,8
A10CD	41,9	10,8
A11CU	28,2	24,3
A12CL	0,9	0,31
C18:0	0,2	0,1
époxyde 18	0,2	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	61%	32%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	39%	68%

Tableau 10 : compositions de G1 (liquide) et G2 (solide) de l'étape 7 de cristallisation de F2 à 27°C

Produit/poids	G1 liquide	G2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
A9CN	0,3	0,3
A10CD	4,6	5,2
A11CU	4,1	16,9
A12CL	0,1	0,2
C18:0	0,0	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	55%	25%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	45%	75%

Tableau 11 : compositions de H1 (liquide) et H2 (solide) de l'étape 8 de cristallisation de G2 à 34°C

Produit/poids	H1 liquide	H2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
A9CN	0,1	0,1
A10CD	2,1	2,2
A11CU	3,8	10,8
A12CL	0,1	0,0
C18:0	0,0	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	36%	18%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	64%	82%

Tableau 12 : compositions de I1 (liquide) et I2 (solide) de l'étape 9 de cristallisation de H2 à 48°C pour l'obtention de solide I2 à 97% de cyano-acide en C_{12}

Produit/poids	I1 liquide	I2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
A9CN	0,1	0,0
A10CD	1,7	0,1
A11CU	8,7	2,0
A12CL	0,1	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	17%	3%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	83%	97%

Tableau 13 : compositions de J1 (liquide) et J2 (solide) de l'étape 10 de cristallisation à 10°C du produit liquide F1

Produit/poids	J1 liquide	J2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,2	nd
A9CN	3,0	0,1
A10CD	40,2	1,83
A11CU	26,2	2,31
A12CL	0,8	0,05
C18:0	0,20	nd
époxyde 18	0,2	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	62%	46%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	38%	54%

Tableau 14 : compositions de K1 (liquide) et K2 (solide) de l'étape 11 de cristallisation à 7°C du produit liquide J1

Produit/poids	K1 liquide	K2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,1	0,09
A9CN	1,8	1,1
A10CD	24,8	14,4
A11CU	14,7	11,5
A12CL	0,4	0,3
C18:0	0,1	0,1
époxyde 18	0,1	0,1
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	64%	57%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	36%	43%

Tableau 15 : compositions L1 (liquide proche de l'eutectique) et L2 (solide) de l'étape 12 de cristallisation de K1 à 6°C

Produit/poids	L1 liquide	L2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,1	0,0
A9CN	1,5	0,0
A10CD	21,6	0,3
A11CU	12,3	0,4
A12CL	0,4	0,0
C18:0	0,1	0,0
époxyde 18	0,1	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	65%	42%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	35%	58%

Tableau 16 : compositions des fractions, légère M1 et lourde M2, issues de l'étape 13 de distillation à 130°C sous pression réduite de 1 mbar, de L1

Produit/poids	M1 fraction légère	M2 fraction lourde
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,0	0,0
A9CN	0,4	0,3
A10CD	6,9	10,3
A11CU	2,6	6,9
A12CL	0,0	0,2
C18:0	0,1	0,0
époxyde 18	0,0	0,1
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	74%	61%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	26%	39%

On remarque que la phase légère M1 est enrichie en cyano-acide C_{11} (de 65 à 74%).

Tableau 17 : compositions de N1 (liquide) et N2 (solide) de l'étape 14 de cristallisation du produit phase légère de distillation M1 à 12°C

Produit/poids	N1 liquide	N2 solide
Composant	**Poids (en mg)**	**Poids (en g)**
C7	3	0,1
A9CN	46	0,8
A10CD	230	6,8
A11CU	101	2,5
A12CL	0	nd
C18:0	5	0,1

époxyde 18	1	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	71%	75%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	29%	25%

Tableau 18 : compositions de O1 (liquide) et O2 (solide) de l'étape 15 de cristallisation du produit N2 à 14°C

Produit/poids	O1 liquide	O2 solide
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	0,0	0,0
A9CN	0,3	0,5
A10CD	2,2	4,2
A11CU	0,8	1,5
A12CL	nd	nd
C18:0	0,0	0,1
époxyde 18	0,0	0,0
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	74%	76%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	26%	24%

La cristallisation des fractions riches en C_{11} est poursuivie de la même manière jusqu'à obtention d'un cyano-acide C_{11} comprenant au moins 95% dudit cyano-acide.

Exemple supplémentaire

Un mélange eutectique a été obtenu par cristallisation comme décrit auparavant. Cet eutectique est distillé deux fois dans les conditions décrites auparavant. La composition de produit obtenu (S) est donnée dans le tableau 19.

Tableau 19 : composition de S

Produit/poids	S
Composant	**Poids (en g)**
C7	nd
A9CN	2,6
A10CD	18,1
A11CU	5,1
A12CL	nd
C18:0	nd
époxyde 18	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	79%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	21%

Le produit S est cristallisé selon la procédure décrite auparavant à une température de 25°C donnant une phase liquide (T1) et une phase solide (T2) (tableau 20). Le produit T2 est fondu et cristallisé à 27°C donnant une phase liquide (U1) et une phase solide (U2) dont la composition est donnée dans le tableau 21. Le produit U2 est fondu et cristallisé à 35°C donnant une phase liquide (V1) et une phase solide (V2) dont la composition (de V1 et de V2) est donnée dans le tableau 22.

Tableau 20 : compositions de T1 (liquide) et T2 (solide) de cristallisation du produit S à 25°C

Produit/poids	T1 (liquide)	T2 (solide)
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	nd	nd
A9CN	0,5	1,8
A10CD	2,5	15,0
A11CU	1,1	3,9

A12CL	nd	nd
C18:0	nd	nd
époxyde 18	nd	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	71%	80%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	29%	20%

Tableau 21 : compositions de U1 (liquide) et U2 (solide) de cristallisation du produit S à 27°C

Produit/poids	U1 (liquide)	U2 (solide)
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en g)**
C7	nd	nd
A9CN	1,2	0,2
A10CD	7,6	3,3
A11CU	2,6	0,5
A12CL	nd	nd
C18:0	nd	nd
époxyde 18	nd	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	75%	87%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	25%	13%

Tableau 22 : compositions de V1 (liquide) et V2 (solide) de cristallisation du produit S à 35°C

Produit/poids	V1 (liquide)	V2 (solide)
Composant	**Poids (en g)**	**Poids (en mg)**
C7	nd	nd
A9CN	0,2	5

A10CD	2,6	130
A11CU	0,4	13
A12CL	nd	nd
C18:0	nd	nd
époxyde 18	nd	nd
% mol $C_{11}/(C_{11}+C_{12})$	87%	92%
% mol $C_{12}/(C_{11}+C_{12})$	13%	8%

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation d'un mélange avec deux cyano-acides linéaires CA1 et CA2, avec CA2 ayant un carbone de plus que CA1 et en particulier ayant de 1 à 4 atomes de carbone de plus, ledit mélange étant issu à partir d'un milieu réactionnel de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé correspondant, en particulier lesdits cyano-acides étant en C_{11} et C_{12}, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit mélange présente au moins un eutectique dans une plage de composition en CA1/(CA1+CA2) différente de la composition de départ et plus riche en CA1, en particulier allant de 60 à 70% en moles de CA1 par rapport à CA1+CA2, plus particulièrement de 65% en moles (à ± 2%) de cyano-acide C_{11} par rapport à C_{11}+C_{12} dans le cas de mélange de cyano-acides C_{11}/C_{12} et en ce que ledit mélange a une composition de départ en CA1 différente de celle de l'eutectique et moins riche en CA1, en particulier allant de 40 à 60%, plus particulièrement de 45 à 55% en moles par rapport à CA1+CA2, de préférence pour un mélange de cyano-acides en C_{11} et C_{12} et en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes de séparation :

i) cristallisation en plusieurs étapes successives en milieu fondu (sans solvant) du mélange de départ avec d'un coté récupération en final d'une fraction solide riche en CA2 de pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% et de l'autre côté comme résidu final liquide un eutectique de composition telle que définie ci-haut

ii) séparation des composants de l'eutectique par a) une distillation sous pression réduite et/ou par b) une extraction sélective par un solvant ou par un mélange spécifique de solvant et/ou par c) une séparation sur colonne par chromatographie séparative, permettant ainsi de séparer ledit eutectique en une première fraction de composition enrichie en CA1 à un taux molaire d'au moins 5%, de préférence d'au moins 10%, supérieur au taux molaire de CA1 dudit eutectique et en une deuxième fraction, résiduelle, de composition enrichie en CA2.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première fraction de l'étape ii) riche en CA1 a une pureté ou taux en CA1, d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite deuxième fraction de l'étape ii) a un taux en CA2 inférieur à 95% en moles et que dans ce cas, elle est soumise au traitement selon l'étape supplémentaire iii) suivante :

iii) ladite fraction enrichie en CA2 est soumise à un nouveau cycle d'étapes successives de cristallisation selon i) avec la récupération en final de CA2

supplémentaire de pureté d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% et récupération dudit eutectique lequel est à nouveau séparé selon l'étape ii), avec répétition de ce cycle i)+ii) jusqu'à séparation des deux composants CA1 et CA2 de ladite deuxième fraction résiduelle de l'étape ii), avec une pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que ladite première fraction de l'étape ii) de composition enrichie en CA1 a une pureté ou un taux en CA1 inférieur à 95% en moles et que dans ce cas elle est soumise au traitement selon étape supplémentaire iv) suivante :

iv) ladite première fraction de l'étape ii) de composition enrichie en CA1 est soumise à une ou plusieurs, de préférence plusieurs, étapes successives de cristallisation avec en final l'obtention d'une fraction enrichie en CA1 de pureté d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles et obtention d'une fraction résiduelle finale de l'étape iv) correspondant audit eutectique avec ledit eutectique étant soumis à un nouveau cycle d'étapes selon ii) à iv), ce cycle étant répété jusqu'à obtention finale des fractions cumulées respectivement riches en composant CA1 et en composant CA2 et avec une pureté respective d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend seulement les étapes i) à iii) et que la séparation dudit eutectique de l'étape ii) est réalisée uniquement par distillation sous pression réduite dans le cas d'absence d'azéotrope inférieur à 95% en CA1, avec séparation en deux fractions respectivement enrichies en CA1 et en CA2, dont la fraction riche en CA1 a un taux en CA1 d'au moins 95% en moles, de préférence supérieure à 95% en moles.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est réalisé en continu avec un ensemble de dispositifs de cristallisation en cascade à partir du mélange de départ fondu cristallisé dans un premier dispositif de départ, dont la fraction solide est traitée à une température supérieure à celle du dispositif de départ dans une première série de dispositifs successifs de cristallisation en cascade, avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction solide de plus en plus riche en composant CA2 et dans le dernier dispositif de cristallisation de cette première série de dispositifs, un taux en CA2 d'au moins 95%, de préférence supérieure à 95% en moles et une fraction liquide issue dudit dispositif de départ traitée à une température inférieure à celle du dispositif de départ dans une deuxième série des dispositifs successifs de cristallisation en cascade avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction liquide de plus en

plus riche en composant CA1 mais limitée par l'eutectique obtenu comme fraction liquide dans le dernier dispositif de cristallisation de ladite deuxième série, ledit eutectique étant ensuite traité dans un dispositif spécifique de séparation dudit eutectique par distillation sous pression réduite et/ou par extraction sélective par solvant spécifique et/ou par chromatographie (séparative) sur colonne et donnant ainsi lieu à une composition plus riche en CA1 avec un taux supérieur d'au moins 5% à celui dudit eutectique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que quand le taux de CA1 est inférieur à 95% en moles dans ladite composition riche en CA1 à la sortie dudit dispositif spécifique de séparation dudit eutectique, ladite composition est traitée dans une troisième série de dispositifs de cristallisation en cascade, avec dans chaque dispositif une séparation successive en une fraction solide de plus en plus riche en composant CA1 jusqu'à obtention dans le dernier dispositif de cette troisième série de dispositifs, d'une composition ayant un taux en CA1 d'au moins 95% en moles, de préférence supérieur à 95% en moles.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la séparation dudit eutectique est réalisée par la technique de distillation sous pression réduite.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la séparation dudit eutectique est réalisée par extraction sélective en utilisant un solvant spécifique de CA1 ou de CA2, en particulier de C_{11} ou de C_{12}.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit solvant spécifique est un mélange d'au moins un acide carboxylique en C_1 à C_4 et d'eau, lequel mélange à la température d'extraction sépare ledit eutectique en deux phases dont une aqueuse plus riche en CA1, en particulier en cyano-acide en C_{11} avec un taux de CA1 supérieur à celui dudit eutectique.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite séparation dudit eutectique est réalisée par chromatographie séparative sur colonne.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit mélange de cyano-acides à séparer est un mélange de cyano-acides en C_{11} et C_{12} avec 45 à 55% en moles de C_{11} par rapport à C_{11}+C_{12}, avec une composition de l'eutectique C_{11}/C_{12} correspondant à 65/35 (± 2) de Tc de 4°C (± 2°C).

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit mélange de cyano-acides est issu du traitement préalable d'un mélange réactionnel de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé comportant une insaturation dans une des positions 9 à 14, de préférence 11 à 12.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit mélange de cyano-acides est issu d'un mélange réactionnel de coupure oxydante de nitrile gras insaturé dérivé de l'acide ricinoléique hydrogéné et ensuite déshydroxylé, de préférence en même temps que la nitrilation ou dérivé de l'acide lesquérolique, plus préféré étant ledit nitrile dérivé de l'acide ricinoléique.

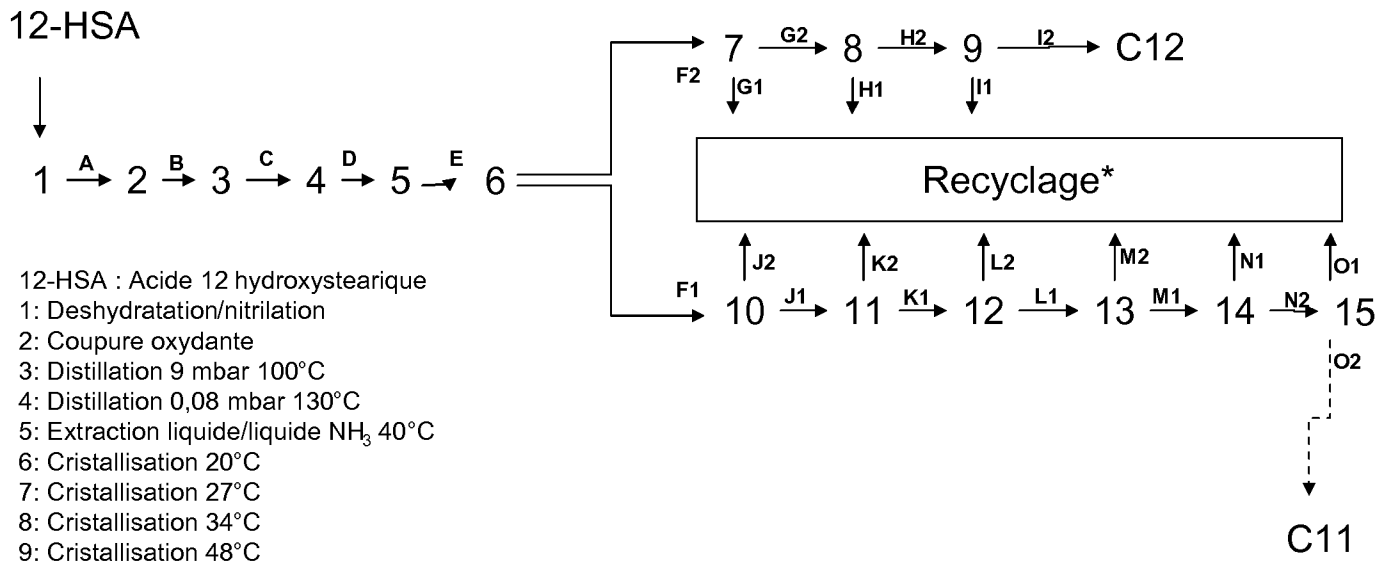
15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que ledit traitement préalable dudit mélange réactionnel de coupure oxydante comprend une étape a) d'élimination des monoacides formés lors de ladite coupure, par distillation sous pression réduite, en particulier < 10 mbar et des plus lourds par distillation à pression plus réduite, en particulier < 1 mbar, suivie d'une étape b) d'élimination des nitriles saturés par traitement à l'ammoniaque et finalement suivie d'une étape c) de récupération dudit mélange des cyano-acides CA1/CA2.

16. Procédé de préparation de monomères aminoacides à partir des cyano-acides CA1 et CA2 obtenus par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 15, pour la fabrication de polyamides correspondant auxdits monomères, ledit procédé de préparation de monomères aminoacides comprenant en plus de l'utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 15 pour la séparation dudit mélange CA1/CA2, l'hydrogénation respective de chacun desdits cyano-acides après ladite séparation.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit mélange CA1/CA2 est le mélange des cyano-acides en C_{11} et C_{12} et que lesdits monomères sont respectivement les aminoacides en C_{11} et C_{12} et les polyamides correspondants sont respectivement le PA 11 et le PA12.

18. Procédé de coupure oxydante d'un nitrile gras insaturé, caractérisé en ce qu'il comprend la séparation suivant le procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 15 d'un mélange de cyano-acides CA1/CA2 résultant de ladite coupure oxydante.

19. Utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 15 dans la fabrication d'aminoacides comme précurseurs de polyamides, en particulier d'aminoacides en C_{11} et/ou C_{12} comme précurseurs respectifs des polyamides PA11 et/ou PA12.



12-HSA : Acide 12 hydroxystearique
1: Deshydratation/nitrilation
2: Coupure oxydante
3: Distillation 9 mbar 100°C
4: Distillation 0,08 mbar 130°C
5: Extraction liquide/liquide NH_3 40°C
6: Cristallisation 20°C
7: Cristallisation 27°C
8: Cristallisation 34°C
9: Cristallisation 48°C
10: Cristallisation 10°C
11: Cristallisation 7°C
12: Cristallisation 6°C
13: Distillation 1 mbar 130°C
14: Cristallisation 12°C
15: Cristallisation 14°C
A, B, C, D, E, F1, F2, G1, G2, H1, H2, I1, I2, K1, K2, L1, L2, M1, M2, N1, N2, O1, O2: Produits; Compositions données dans tableaux correspondants à partir de A (tab. 1) à O2 (tab. 18)

(*) recyclage aux étapes (étages) de cristallisation les plus proches en composition

Schéma 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/053073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C253/34 C07C255/19 C07C227/04 C07C229/08 C08G69/08
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)
C07C C08G

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/011226 A1 (ARKEMA FRANCE) 24 January 2013 (2013-01-24) page 11, lines 10-28; claim 1; example 10 & FR 2 978 147 A1 (ARKEMA FRANCE) 25 January 2013 (2013-01-25) cited in the application	1-19
A	WO 2013/079849 A1 (ARKEMA FRANCE) 6 June 2013 (2013-06-06) claim 1; examples 2, 2bis	1-19
A	WO 2012/095575 A1 (ARKEMA FRANCE) 19 July 2012 (2012-07-19) claim 1; examples 1-5, 13, 15-22	1-19

☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 February 2015	02/03/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	English, Russell

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/053073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013011226 A1	24-01-2013	AR 087235 A1	12-03-2014
		CA 2841161 A1	24-01-2013
		CN 103814007 A	21-05-2014
		EP 2734495 A1	28-05-2014
		FR 2978147 A1	25-01-2013
		JP 2014523441 A	11-09-2014
		KR 20140037959 A	27-03-2014
		US 2014148607 A1	29-05-2014
		WO 2013011226 A1	24-01-2013
WO 2013079849 A1	06-06-2013	CA 2857169 A1	06-06-2013
		CN 104093692 A	08-10-2014
		EP 2785676 A1	08-10-2014
		FR 2983477 A1	07-06-2013
		US 2014357880 A1	04-12-2014
		WO 2013079849 A1	06-06-2013
WO 2012095575 A1	19-07-2012	AR 084360 A1	08-05-2013
		CA 2823854 A1	19-07-2012
		CN 103443069 A	11-12-2013
		EP 2663546 A1	20-11-2013
		FR 2970252 A1	13-07-2012
		FR 2970253 A1	13-07-2012
		JP 2014510024 A	24-04-2014
		KR 20130119474 A	31-10-2013
		US 2013345388 A1	26-12-2013
		WO 2012095575 A1	19-07-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/053073

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C253/34 C07C255/19 C07C227/04 C07C229/08 C08G69/08
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2013/011226 A1 (ARKEMA FRANCE) 24 janvier 2013 (2013-01-24) page 11, ligne 10-28; revendication 1; exemple 10 & FR 2 978 147 A1 (ARKEMA FRANCE) 25 janvier 2013 (2013-01-25) cité dans la demande	1-19

A	WO 2013/079849 A1 (ARKEMA FRANCE) 6 juin 2013 (2013-06-06) revendication 1; exemples 2, 2bis	1-19

A	WO 2012/095575 A1 (ARKEMA FRANCE) 19 juillet 2012 (2012-07-19) revendication 1; exemples 1-5, 13, 15-22	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"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)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"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

"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

"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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 février 2015	02/03/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	English, Russell

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2014/053073

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013011226 A1	24-01-2013	AR 087235 A1	12-03-2014
		CA 2841161 A1	24-01-2013
		CN 103814007 A	21-05-2014
		EP 2734495 A1	28-05-2014
		FR 2978147 A1	25-01-2013
		JP 2014523441 A	11-09-2014
		KR 20140037959 A	27-03-2014
		US 2014148607 A1	29-05-2014
		WO 2013011226 A1	24-01-2013
WO 2013079849 A1	06-06-2013	CA 2857169 A1	06-06-2013
		CN 104093692 A	08-10-2014
		EP 2785676 A1	08-10-2014
		FR 2983477 A1	07-06-2013
		US 2014357880 A1	04-12-2014
		WO 2013079849 A1	06-06-2013
WO 2012095575 A1	19-07-2012	AR 084360 A1	08-05-2013
		CA 2823854 A1	19-07-2012
		CN 103443069 A	11-12-2013
		EP 2663546 A1	20-11-2013
		FR 2970252 A1	13-07-2012
		FR 2970253 A1	13-07-2012
		JP 2014510024 A	24-04-2014
		KR 20130119474 A	31-10-2013
		US 2013345388 A1	26-12-2013
		WO 2012095575 A1	19-07-2012