

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ NOUVEAU PROCEDE D'OBTENTION DE L'ACIDE 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE
SULFONIQUE.

②② Date de dépôt : 20.03.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SNF SAS Société par actions
simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.09.18 Bulletin 18/38.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.03.19 Bulletin 19/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : FAVERO CEDRICK et KIEFFER
JOHANN.

⑦③ Titulaire(s) : S.P.C.M. SA Société anonyme .

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet LAURENT et CHARRAS.

FR 3 064 005 - B1



NOUVEAU PROCEDE D'OBTENTION DE L'ACIDE 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULFONIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

5

Le domaine de l'invention concerne un nouveau procédé d'obtention de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Plus précisément la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique consistant à faire réagir entre eux l'acrylonitrile, l'acide sulfurique fumant et l'isobutylène.

10

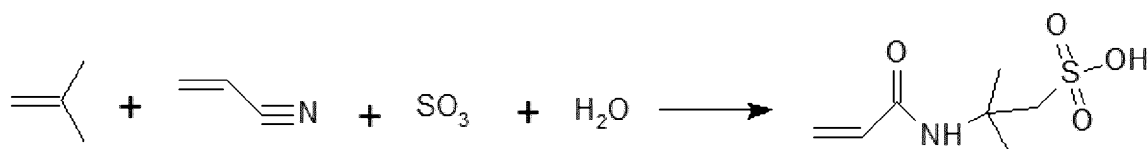
ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est largement utilisé comme additif dans les fibres acryliques, ou encore comme matière première pour obtenir des polymères utilisés en tant que dispersant, hydrogel ou épaississant dans divers secteurs comme l'industrie pétrolière, la construction, le traitement des eaux (dessalement de l'eau de mer, industrie minérale, etc...) ou la cosmétique.

15

La réaction mise en œuvre dans le procédé de préparation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique répond au schéma réactionnel ci-dessous, dans lequel l'acrylonitrile est présent en excès de manière à être à la fois le solvant de la réaction et un réactif. L'acrylonitrile est mis en contact avec de l'acide sulfurique fumant (oléum) et de l'isobutylène.

20



25

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique n'est pas soluble dans le solvant acrylonitrile, en conséquence, le produit de réaction est sous une forme de suspension de cristaux dans le solvant de réaction.

30

A titre d'exemples, les documents US 6,448,347 et CN 102351744 décrivent un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon un mode continu.

35

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est par la suite séparé de l'acrylonitrile, généralement par filtration et peut être purifié ultérieurement par plusieurs méthodes connues. En effet, une purification est nécessaire car un faible
 5 taux d'impuretés présent dans l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique affecte fortement sa polymérisation, et plus particulièrement le poids moléculaire et le taux d'insolubles dans l'eau des polymères et copolymères en résultant.

Ainsi, dans le document WO 2009/072480 qui porte sur un procédé de fabrication d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (ATBS) il est expliqué que les
 10 impuretés de type acide 2-méthyl-2-propényl-1-sulfonique (IBSA) et acide 2-méthylidène-1,3-propylènedisulfonique (IBDSA) affectent fortement la polymérisation au-delà d'une certaine concentration.

Le document US 4,337,215 décrit une méthode de purification de l'acide 2-
 15 acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par recristallisation dans de l'acide acétique, par dissolution à chaud et cristallisation par rampe de refroidissement. Malgré la bonne pureté de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenu, le procédé dont le rendement est limité, fait intervenir de multiples étapes de dissolution/refroidissement et requiert un traitement de l'acide acétique usagé
 20 pour le régénérer par distillation avant réutilisation ultérieure dans un nouveau batch de recristallisation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

Le séchage de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est nécessaire afin de diminuer la quantité d'acrylonitrile et d'acrylamide restant présent dans le
 25 cristal. Ces 2 composés ont une classification comme cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR), il est donc nécessaire de procéder à une filtration efficace pour essorer au mieux l'acrylonitrile, et ensuite de sécher afin d'obtenir des teneurs en acrylonitrile et acrylamide qui soient faibles.

30 Comme il est décrit dans l'article intitulé « On the Ritter synthesis of N-tert-butylacrylamide, reaction between tert-butylalcohol and acrylonitrile in non-aqueous system » publié dans « Iranian J. of Polymer Science and Technology Vol 4 No 1, 1995 », auteur Demetra Dragan, le rendement en acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est lié au ratio de SO₃ libre dans le milieu de
 35 synthèse. Sans être lié à une quelconque théorie, plus le milieu est sulfonant, plus la réaction est sélective envers l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique au détriment du N-tert-butylacrylamide.

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir l'acide 2-acrylamido-2-

méthylpropane sulfonique. Toutefois, il semble accepté qu'il est important de pouvoir améliorer le procédé d'obtention en réduisant la quantité de solvant utilisé et en supprimant l'étape de séchage tout en gardant une bonne qualité d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique au regard de son taux d'impuretés, de ses
 5 capacités à polymériser sous forme de polymères de haut poids moléculaires ou encore au taux de composés cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction

PRESENTATION DE L'INVENTION

10

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- 1) mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO_3 à une
 15 température comprise entre -80 et 20°C pendant au moins 1 seconde afin d'obtenir un mélange sulfonant,
- 2) mise en contact et mélange d'isobutylène et du mélange sulfonant avec un ratio molaire SO_3 : isobutylène compris entre 0,2:1 et 2:1 et un ratio molaire acrylonitrile: isobutylène compris entre 3:1 et 60:1, à une
 20 température comprise entre -40 et 80°C pendant un temps compris entre 10 secondes et 300 minutes afin d'obtenir un mélange réactionnel,
- 3) séparation solide / liquide du mélange réactionnel et isolement des particules solides contenues dans le mélange réactionnel sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules solides représentent de 50
 25 à 99% en poids de la composition 1,
- 4) mélange de la composition 1 avec une solution aqueuse A pendant au moins 10 minutes à une température comprise entre -20 et 50°C afin d'obtenir une suspension 1 de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique,
- 30 5) séparation solide / liquide de la suspension 1 et isolement des cristaux sous la forme d'une composition 2 dans laquelle les cristaux représentent entre 60 et 99 % en poids de la composition 2.

Etape 1

Le composé apporteur de SO_3 est généralement de l'acide sulfurique fumant,
 35 utilisé à une concentration comprise entre 100% et 113,5%. A titre d'exemple, l'acide sulfurique fumant à 113,5% comprend 60% en poids de SO_3 .

Selon un autre mode de réalisation, le composé apporteur de SO₃ et de l'eau peuvent également être ajoutés séparément. Les formes alpha, beta ou gamma du SO₃ peuvent être utilisées indifféremment dans la présente invention. L'eau peut également provenir d'acide sulfurique ayant une concentration inférieure à 100% en H₂SO₄.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le SO₃ peut être mélangé avec de l'acide sulfurique.

10 Dans le cadre de la présente invention, l'acrylonitrile peut être utilisé sous sa forme anhydre ou sous forme de solution aqueuse contribuant ainsi à la balance en eau de cette étape.

Dans le cas où l'acrylonitrile est utilisé sous forme aqueuse la réaction entre l'eau
15 contenue dans l'acrylonitrile et le composé de SO₃ produit un acide sulfurique ayant une concentration équivalente de 96 à 103%.

$$\%H_2SO_4 \text{ effectif} = \frac{m_{SO_3} * \%H_2SO_4_{SO_3} + m_{oleum} * \%H_2SO_4_{oleum} + m_{H_2SO_4} * \%H_2SO_4}{\frac{m_{ACN} * \%MC}{100} + m_{SO_3} + m_{oleum} + m_{H_2SO_4} + \sum_i \frac{m_i^{solvent} * \%MC_i}{100}}$$

20 %H₂SO₄ effectif: représente le taux d'acide sulfurique résultant du mélange entre l'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO₃

moleum: masse d'oléum

%H₂SO₄ oleum : concentration de l'oléum, exprimé en %H₂SO₄.

m_{SO₃}: masse SO₃

25 %H₂SO₄ SO₃ : concentration du SO₃, exprimée en %H₂SO₄.

m_{H₂SO₄}: masse d'acide sulfurique

%H₂SO₄ : concentration de l'acide sulfurique, exprimé en %H₂SO₄

m_{ACN}: masse d'acrylonitrile

%MC : pourcentage d'eau en poids contenu dans l'acrylonitrile

30 m_i^{solvent i} = masse du solvant i

%MC_i = pourcentage d'eau en poids contenu dans le solvant i

Usuellement, la concentration de l'oléum n'est pas exprimée en %H₂SO₄ mais en pourcentage de SO₃ libre. Auquel cas, la formule ci-dessous s'applique pour
35 convertir en poids du pourcentage de SO₃ en pourcentage d'H₂SO₄.

$$\%H_2SO_4 = 100 + \frac{(\%SO_3) * M_{H_2O}}{M_{SO_3}}$$

$\%H_2SO_4$: concentration de l'acide sulfurique, exprimé en $\%H_2SO_4$

5 M_{H_2O} : masse molaire de l'eau

M_{SO_3} : masse molaire du SO_3

$\%SO_3$: pourcentage poids du SO_3 libre dans l'oléum.

10 Dans le cas particulier où le SO_3 est utilisé sous forme gazeuse (pur ou dilué dans un gaz vecteur), le $\%SO_3$ est de 100% donc le $\%H_2SO_4$ correspondant est de 122,5%.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape 1 comprend le mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO_3 dans un solvant 1.

15

De manière non limitative, le solvant 1 est choisi parmi l'acide ou l'anhydride acétique, les acides carboxyliques, les nitriles, les alcools, les amines, les alcanes, les amides, les éthers, les aromatiques, les acides alkylsulfoniques et la phase liquide résultant de la séparation liquide/ solide de l'étape 3. D'une manière
20 préférée l'étape 1 contient en tant que solvant 1 uniquement de l'acrylonitrile.

Pendant cette étape, la température de mélange est comprise entre -80 et 30°C, préférentiellement comprise entre -40 et 10°C.

25 Le temps de mélange est compris entre 1 seconde et 600 minutes, préférentiellement entre 5 secondes et 120 minutes.

Le mélange des réactifs de l'étape 1 peut s'effectuer par diverses technologies. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateur, les réacteurs boucle, les mélangeurs statiques, les microréacteurs,
30 les réacteurs piston.

Etape 2

35 Pendant cette étape, l'isobutylène peut être introduit dans le mélange sulfonant sous forme gazeuse, pur ou dilué avec un gaz neutre, ou bien sous forme de gaz liquéfié, ou dissous dans un solvant 2. Préférentiellement l'isobutylène est

introduit dissous dans un solvant 2. Préférentiellement, ce solvant 2 est l'acrylonitrile ou la phase liquide résultant de la séparation liquide/ solide de l'étape 3.

- 5 La réaction d'introduction de l'isobutylène peut être faite sous pression atmosphérique ou bien sous pression plus élevée, par exemple jusqu'à 50 bars relatifs.

10 L'isobutylène peut être fabriqué selon différentes méthodes connues de l'homme de métier. A titre d'exemple et de manière non limitative, l'isobutylène peut être obtenu par la déshydratation du tert-butanol ou de l'isobutanol, par la déshydrogénation de l'isobutane, par l'isomérisation du but-1-ène ou du but-2-ène, par la fermentation du glucose ou de déchets de dérivés ligno cellulosiques à l'aide de microorganismes ou par le craquage du méthyl-tertiobutyléther (MTBE).

15

Le ratio molaire SO_3 : isobutylène est compris entre 0,2:1 et 2:1, préférentiellement entre 0,4:1 et 1,5:1, plus préférentiellement entre 0,7:1 et 1,2:1.

20 Le ratio molaire entre le composé de SO_3 et l'isobutylène est défini de la façon suivante :

$$\text{SO}_3:\text{IB} = \frac{\left[\frac{m_{\text{SO}_3} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{SO}_3} + m_{\text{oleum}} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{oleum}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right] / 100}{\frac{m_{\text{IB}}}{M_{\text{IB}}}}$$

25

$$\text{SO}_3:\text{IB} = \frac{\left[\frac{m_{\text{SO}_3} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{SO}_3} + m_{\text{oleum}} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{oleum}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right] / 100}{\frac{m_{\text{IB}}}{M_{\text{IB}}}}$$

m_{IB} : masse d'isobutylène

30 M_{IB} : masse molaire d'isobutylène

SO_3 : mol de SO_3

IB : mol d'isobutylène

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: masse molaire de H_2SO_4

Les autres paramètres m_{oleum} , $\%H_2SO_{4oleum}$, $m_{H_2SO_4}$, $\%H_2SO_4$, m_{SO_3} , $\%H_2SO_4SO_3$ sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

Le ratio molaire acrylonitrile : isobutylène est compris entre 3:1 et 60:1, 5
préférentiellement entre 4:1 et 40:1, plus préférentiellement entre 6:1 et 20:1.

La température est comprise entre -40 et 100°C, préférentiellement comprise entre -20 et 70°C.

10 Le temps de mélange entre l'isobutylène et le mélange sulfonant de l'étape 1 est compris entre 10 secondes et 300 minutes, préférentiellement entre 1 minute et 120 minutes.

Le mélange des réactifs de l'étape 2 peut s'effectuer par diverses technologies. A 15
titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateurs, les réacteurs boucles, les mélangeurs statiques, les microréacteurs, les réacteurs pistons.

Lors de l'introduction de l'isobutylène en étape 2, les particules solides de l'acide 20
2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique se forment et précipitent car elles ne sont pas solubles dans le mélange sulfonant issu de l'étape 1. En conséquence, le produit de réaction est sous la forme d'une suspension de particules solides dans le mélange réactionnel.

25 Le mélange réactionnel, à l'issue de l'étape 2, a un taux de solide en poids compris entre 5 et 40 %, préférentiellement entre 10 et 35% et plus préférentiellement entre 15 et 30%.

Le taux de solide est défini selon l'expression suivante :

30

$$\text{Taux solide (\%)} = 100 * \frac{\frac{m_{IB} * M_{ATBS}}{M_{IB}}}{\sum_i m_i^{\text{solvent } i} + m_{SO_3} + m_{ACN} + m_{IB} + m_{oleum} + m_{H_2O} + m_{H_2SO_4}}$$

M_{ATBS} : masse molaire de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique

m_{H_2O} : masse d'eau

35

Les autres paramètres m_i^{solvent} , m_{SO_3} , m_{oleum} , $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, m_{ACN} , m_{IB} , M_{IB} sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

Le mélange réactionnel peut être immédiatement engagé dans l'étape 3 ou bien être stocké temporairement. Le stockage temporaire du mélange réactionnel peut être réalisé à une température inférieure à 50°C, préférentiellement inférieure à 25°C.

Selon un mode de réalisation particulier, de l'eau peut être ajoutée au mélange réactionnel afin de consommer le SO_3 libre qui n'a pas été consommé lors de la réaction. L'eau peut être ajoutée sous forme pure ou bien sous forme de solution aqueuse contenant des sels ou des composés solubles ou miscibles. A titre d'exemple et de manière non limitative, l'eau peut être introduite sous forme de solution comprenant de l'acrylonitrile et/ou de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et/ou un alcool comprenant 1 à 4 carbones et/ou un acide inorganique.

Etape 3

Les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenus à l'issue de l'étape 2 sont isolées grâce à une séparation liquide/solide. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation d'une centrifugeuse verticale ou horizontale, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre poussoir, ou d'un filtre à tambour rotatif. La séparation liquide/solide peut également s'effectuer par décantation gravitaire.

Dans un mode de réalisation particulier, le mélange réactionnel peut être concentré en particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par évaporation des solvants 1 et 2 avant l'étape de séparation solide/liquide.

Selon un mode particulier de l'invention, la phase liquide résultant de la séparation peut être utilisée en tant que solvant 1 et/ou 2 dans les étapes 1 et 2. Cette phase liquide peut être utilisée avec ou sans purification préalable. Comme techniques de purification de la phase liquide, nous pouvons citer à titre d'exemples, la distillation fractionnée, l'évaporation, la pervaporation, la neutralisation avec une base organique ou inorganique, et l'extraction liquide/liquide.

Préférentiellement après l'étape de séparation liquide/solide, les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ne sont pas séchées.

En pratique, les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique du mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape 2 sont isolées sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique représentent de 50 à 97%, préférentiellement entre 60 et 95%, plus préférentiellement entre 70 et 90% en poids de la composition 1.

D'une manière générale, dans la description, le taux de particules solides dans la composition 1 représente le ratio entre le poids total de particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et le poids total de la composition 1. Le restant de la composition 1 peut être composé d'eau, d'acrylonitrile, d'isobutylène, d'acide sulfurique ou tout autre composé utilisé pendant le procédé, ou impuretés formées durant la synthèse.

Dans cette étape, la composition 1 à base de particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique peut contenir de l'acrylonitrile.

Selon un mode particulier de l'invention, la composition 1 peut être lavée avec un solvant 3, de préférence une solution d'acrylonitrile (humide ou anhydre). La quantité de solvant 3 de lavage mis en œuvre varie généralement entre 0,5 et 10 équivalent en poids par rapport à la quantité de particules solides d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique isolées.

25

Etape 4

Le mélange de la composition 1 avec une solution aqueuse A peut s'effectuer par diverses technologies. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateurs, les réacteurs boucles, les mélangeurs statiques, les microréacteurs, les réacteurs pistons.

Le produit de réaction dans la composition 1 en mélange avec la solution aqueuse A est sous la forme d'une suspension, appelé suspension 1.

35

Il n'y a pas de limitation quant à l'ordre d'addition entre la composition 1 et la solution aqueuse A. On peut d'abord introduire la composition 1 puis la solution aqueuse A, ou inversement.

Dans un autre mode de réalisation, la composition 1 et la solution aqueuse A peuvent être introduites simultanément.

Le ratio en poids de solution aqueuse A mélangée avec la composition 1 de l'étape 3 est compris entre 0,05:1 et 1:1, plus préférentiellement entre 0,15:1 et 0,9:1.

La solution aqueuse A peut comprendre jusqu'à 20% en poids en solvant 4 organique, préférentiellement de 0 à 15 % en poids de solvant 4 organique, plus préférentiellement de 2 à 10% en poids de solvant 4 organique.

Selon un mode particulier de l'invention, la solution aqueuse A comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique, préférentiellement entre 85% et 100% en poids d'eau et de 0% à 15% en poids de solvant 4 organique, plus préférentiellement entre 90% et 98% en poids d'eau et 2% à 10% en poids de solvant 4 organique.

Le solvant 4 organique est choisi parmi les acides comprenant de 1 à 8 carbones, les amides comprenant de 1 à 8 carbones, les alcools comprenant de 1 à 8 carbones, les cétones comprenant de 1 à 8 carbones, les éthers comprenant de 1 à 8 carbones, les esters comprenant de 1 à 8 carbones, les alcanes comprenant de 1 à 8 carbones, les hydrocarbonés halogénés comprenant de 1 à 8 carbones, les nitriles comprenant de 1 à 8 carbones ou leurs mélanges. Préférentiellement le solvant 4 est choisi parmi l'acrylonitrile, l'isopropanol, l'acide acétique ou leurs mélanges. Préférentiellement le solvant 4 est l'acrylonitrile.

Selon un autre mode particulier de l'invention, la solution aqueuse A comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids d'acide inorganique, préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20 % en poids d'acide inorganique, plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids d'acide inorganique. Préférentiellement l'acide inorganique est l'acide sulfurique.

Selon un mode particulier, la solution aqueuse A comprend jusqu'à 55% en poids d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

Selon un mode particulier de l'invention, le mélange en étape 4 s'effectue sous une pression absolue inférieure ou égale à 1 bar. Cette pression permet de séparer

tout ou partie du solvant 4 et/ou de l'acide inorganique et/ou de l'eau éventuellement présent dans la suspension 1. Cette pression peut être utilisée durant toute la durée du mélange ou partiellement.

- 5 Le temps de mélange entre la solution aqueuse A et la composition 1 est compris entre 10 et 720 minutes, préférentiellement entre 30 et 600 minutes.

La température pendant la mise en contact et pendant le mélange, entre la solution aqueuse A et la composition 1, est comprise entre 5 et 70 °C, préférentiellement
10 entre 10 et 40 °C.

La suspension 1, après le mélange, a un taux de cristaux non solubilisés compris entre 10 et 85%, préférentiellement entre 20 et 40% en poids.

15 Etape 5

Les cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique contenus dans la suspension 1 et obtenus à l'issue de l'étape 4 sont isolés par une étape de séparation liquide/solide et se présentent sous la forme d'une composition 2. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation
20 d'une centrifugeuse, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre clos sous vide, d'un filtre clos sous pression ou d'un filtre à tambour rotatif. D'une manière préférentielle, la séparation liquide/solide s'effectue à l'aide d'une centrifugeuse ou d'un filtre clos de type Nutsche.

25 Les cristaux obtenus après cette étape de séparation solide/liquide peuvent être utilisés tel quel ou bien séchés. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation de toutes technologies de séchage par convection, conduction ou rayonnement, (Sécheur à lit fluidisé, lit traversé, séchage sur bande convoyeuse, séchage micro-onde, séchage par rayonnement haute fréquence, infra
30 rouge, séchage par atomisation)

L'opération de séchage peut être réalisée à pression atmosphérique ou bien sous vide.

35 L'opération de séchage peut être réalisée de manière discontinue (en batch) ou continue.

Préférentiellement, après l'étape de séparation liquide/solide, les cristaux ne sont pas séchés.

La composition 2 isolée a un taux de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique compris entre 40 et 99% plus préférentiellement entre 60 et 98% en poids. Le restant de la composition comprend principalement de l'eau.

D'autre part, la phase liquide obtenue à la suite de la séparation liquide/solide contient principalement de l'eau et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique à saturation, et minoritairement du solvant organique 1 et/ou 2 et/ou 3 et/ou 4 ou de l'acide inorganique. Selon un mode particulier de l'invention, cette phase liquide après séparation peut être utilisée totalement ou partiellement dans la solution aqueuse A en étape 4.

15

Etape 6

Dans une étape 6 optionnelle, la composition 2 contenant les cristaux obtenus à l'issue de l'étape 5 est lavée à l'aide d'une solution de lavage.

La solution de lavage est une solution aqueuse qui peut comprendre jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique.

Préférentiellement, la solution de lavage comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique, préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20 % en poids de solvant 4 organique, plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids de solvant 4 organique.

Comme déjà dit, le solvant 4 organique est choisi parmi les acides comprenant de 1 à 8 carbones, les amides comprenant de 1 à 8 carbones, les alcools comprenant de 1 à 8 carbones, les cétones comprenant de 1 à 8 carbones, les éthers comprenant de 1 à 8 carbones, les esters comprenant de 1 à 8 carbones, les alcanes comprenant de 1 à 8 carbones, les hydrocarbonés halogénés comprenant de 1 à 8 carbones, les nitriles comprenant de 1 à 8 carbones ou leurs mélanges. Préférentiellement, le solvant est choisi parmi l'acrylonitrile, l'isopropanol, l'acide acétique ou leurs mélanges, plus préférentiellement le solvant 4 est l'acrylonitrile.

Selon un mode particulier de l'invention, le lavage de la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5 peut s'effectuer en pulvérisant de la solution de lavage sur ladite composition 2.

- 5 Selon un autre mode particulier de l'invention, le lavage de la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5 peut s'effectuer en mettant en suspension la composition 2 dans la solution de lavage.

- 10 Le ratio en poids entre la solution aqueuse de lavage et la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5 est compris entre 0,05 :1 et 10 :1 et plus préférentiellement entre 0,1 :1 et 5 :1.

- 15 Les cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenus à l'issue de cette sixième étape optionnelle sont isolés de la solution de lavage par une étape de séparation liquide/solide, sous la forme d'une composition 3. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation d'une centrifugeuse verticale ou horizontale, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre poussoir, d'un filtre clos sous vide, d'un filtre clos sous pression, d'un atomiseur, d'un sécheur bicone ou d'un filtre à 20 tambour rotatif. La séparation liquide/solide peut également s'effectuer par décantation gravitaire.

- 25 Selon un mode particulier de l'invention, la solution de lavage récupérée peut être utilisée totalement ou partiellement de nouveau en étape 6, avec ou sans étape de traitement préalable.

Selon un mode particulier, la solution de lavage comprend jusqu'à 55% en poids d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

- 30 Selon un mode particulier de l'invention, la solution de lavage récupérée peut être utilisée totalement ou partiellement dans la solution aqueuse A en étape 4, avec ou sans étape de traitement préalable.

Etape 7

- 35 Dans une étape 7 optionnelle la composition 3 obtenue à l'issue de l'étape 6 est séchée. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation de toutes technologies de séchage par convection, conduction ou rayonnement, (Sécheur à lit fluidisé, lit traversé, séchage sur bande convoyeuse, séchage micro-onde, séchage par rayonnement haute fréquence, infra rouge,

séchage par atomisation)

L'opération de séchage peut être réalisée à pression atmosphérique ou bien sous vide.

5

L'opération de séchage peut être réalisée de manière discontinue (en batch) ou continue.

10 Pendant le procédé de fabrication, et quelle que soit l'étape, il est possible d'introduire au moins un inhibiteur de polymérisation. Ce dernier peut être choisi de manière non limitative parmi l'hydroquinone, le paraméthoxyphénol, le phénothiazine, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl, les dérivés de phénylène diamines, ou leurs mélanges.

15

Préférentiellement l'inhibiteur est le paraméthoxyphénol.

20 La quantité d'inhibiteur introduite par rapport à la quantité de particules comprise dans la composition 1 obtenue à l'issue de l'étape 3 est comprise entre 0,001% et 5% en poids, préférentiellement entre 0,01% et 1% en poids.

25 L'inhibiteur peut être introduit au cours de l'une quelconque des étapes du procédé, comme par exemple par utilisation d'acrylonitrile stabilisé au paraméthoxyphénol. Préférentiellement il est introduit en quantité supplémentaire pendant l'étape 4, plus préférentiellement l'inhibiteur fait partie de la solution aqueuse A introduite en étape 4.

Le procédé peut être effectué de manière continue ou discontinue (en batch).

30 L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

35 Protocole de préparation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique

Exemple 1

Dans un réacteur agité de 2000 ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1522

grammes d'acrylonitrile contenant 0,4% en poids d'eau et 180 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 104% H_2SO_4 (18% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité pendant 1 heure et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient la température du mélange sulfonant à -20°C .

5

97 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1,6 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à 45°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 20% en poids.

10

Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de particules.

15 100g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 500ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C .

20 Après 4 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 148g d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 40% par rapport à l'isobutylène.

25 322 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 2

Les conditions pour l'obtention de la composition 1 sont identiques à l'exemple 1.

30 100g du liquide obtenu à la fin de l'exemple 1, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 500ml. La composition 1 non séchée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C .

35 Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue est non séchée et 340g d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 91% par rapport à l'isobutylène.

138 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 3

5 Dans un réacteur agité de 2000ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1215 grammes d'acrylonitrile contenant 0,2% en poids d'eau, 130 grammes d'acide sulfurique (concentration 98%) et 130 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 105,62% H_2SO_4 (25% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité pendant 1h et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient le
10 mélange sulfonant à -20°C .

135 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à 40°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de
15 l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 30% en poids.

Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de cristaux.

20

120g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 1000ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C .

25

Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtré sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 250gr d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 50% par rapport à l'isobutylène.

30 386 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 4

Dans un réacteur agité de 2000ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1215
35 grammes d'acrylonitrile contenant 0,3% en poids d'eau, 100 grammes d'acide sulfurique (concentration 96%) et 130 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 105,18% H_2SO_4 (23% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité

pendant 10mn et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient le mélange sulfonant à -20°C.

5 125 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à 40°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 30% en poids.

10 Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de cristaux.

15 110g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 500ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C.

20 Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 235 grammes d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 49% par rapport à l'isobutylène

354 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique comprenant au moins les étapes successives suivantes :
 - 1) mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO_3 à une température comprise entre -80 et 20°C pendant au moins 1 seconde afin d'obtenir un mélange sulfonant,
 - 2) mise en contact et mélange d'isobutylène et du mélange sulfonant avec un ratio molaire SO_3 : isobutylène compris entre 0,2 :1 et 2:1 et un ratio molaire acrylonitrile: isobutylène compris entre 3:1 et 60:1, à une température comprise entre -40 et 80°C pendant un temps compris entre 10 secondes et 300 minutes afin d'obtenir un mélange réactionnel,
 - 3) séparation solide / liquide du mélange réactionnel et isolement des particules solides contenues dans le mélange réactionnel sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules solides représentent de 50 à 99% en poids de la composition 1,
 - 4) mélange de la composition 1 à l'issue de l'étape 3 avec une solution aqueuse A pendant au moins 10 minutes à une température comprise entre -20 et 50°C afin d'obtenir une suspension 1 de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique,
 - 5) séparation solide / liquide de la suspension 1 et isolement des cristaux sous la forme d'une composition 2 dans laquelle les cristaux représentent entre 60 et 99 % en poids de la composition 2.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de SO_3 est de l'acide sulfurique fumant, utilisé à une concentration comprise entre 100% et 113,5%.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape 1 comprend le mélange d'acrylonitrile avec un composé apporteur de SO_3 dans un solvant 1, choisi avantageusement dans le groupe comprenant l'acide ou l'anhydride acétique, les acides carboxyliques, les nitriles, les alcools, les amines, les alcanes, les amides, les éthers, les aromatiques, les acides alkylsulfoniques et la phase liquide résultant de la séparation liquide/ solide de l'étape 3.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant 1 est l'acrylonitrile.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'isobutylène est introduit dissous dans un solvant 2, préférentiellement de l'acrylonitrile ou la phase liquide résultant de la séparation liquide/ solide de l'étape 3.
- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio molaire SO_3 : isobutylène est compris entre 0,4:1 et 1,5:1, préférentiellement entre 0,7:1 et 1,2:1.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est concentré en particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par évaporation des solvants 1 et 2 avant l'étape de séparation solide/liquide.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio en poids de solution aqueuse A mélangée avec la composition 1 de l'étape 3 est compris entre 0,05:1 et 1:1, plus préférentiellement entre 0,15:1 et 0,9:1.
- 20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse A de l'étape 4 peut comprendre jusqu'à 20% d'un solvant 4 organique, préférentiellement de 0 à 15 % de solvant 4 organique, plus préférentiellement et 2 à 10% de solvant 4 organique.
- 25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant 4 organique est l'acrylonitrile.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse A comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids d'acide inorganique, préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20 % en poids d'acide inorganique, plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids d'acide inorganique.
- 35 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'acide inorganique est l'acide sulfurique.

- 13.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase liquide obtenue à l'issue de la séparation solide liquide de la suspension 1 sert totalement ou partiellement de solution aqueuse A dans l'étape 4.

5

- 14.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition 2 est lavée à l'aide d'une solution de lavage, avantageusement une solution aqueuse comprenant jusqu'à 20% de solvant 4 organique.

10

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

CN 103 664 709 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; BEIJING RES INST CHEM IND) 26 mars 2014 (2014-03-26)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT