

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/072641 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 253/34 (2006.01) C07C 51/48 (2006.01)
C07C 51/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052657

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2013 (07.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1260643 9 novembre 2012 (09.11.2012) FR
1261611 4 décembre 2012 (04.12.2012) FR

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

(72) Inventeur : BRANDHORST, Markus; 67 rue de Gerland, F-69007 Lyon (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, LT, 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, 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))

(54) Title : SELECTIVE EXTRACTION OF AN OMEGA-FUNCTIONALISED ACID AFTER OXIDATIVE CLEAVAGE OF AN UNSATURATED FATTY ACID AND DERIVATIVES

(54) Titre : EXTRACTION SELECTIVE D'UN ACIDE OMEGA-FONCTIONNALISE APRES COUPURE OXYDANTE D'UN ACIDE GRAS INSATURE ET DERIVES

(57) Abstract : The invention concerns a method for the selective extraction of a reaction product, originating from an oxidative cleavage of an unsaturated fatty acid or of an ester derivative or of an unsaturated nitrile derivative, said reaction product being a co-functionalised acid chosen from the C₆ to C₁₅ diacids, ester-acids and nitrile-acids, using, as the selective extraction solvent, a composition comprising a mixture of water and C₁-C₄ carboxylic acid. The invention also concerns the use of said method and the extraction solvent composition for the preparation of C₆ to C₁₅ amino acid, diacid or ester-acid monomers for the production of polycondensation polymers, in particular polyamides.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'extraction sélective d'un produit de réaction, issu d'une coupure oxydante d'un acide gras insaturé ou d'un dérivé ester ou d'un dérivé nitrile insaturé, ledit produit de réaction étant un acide ω-fonctionnalisés parmi les diacides, ester-acides, nitrile-acides en C₆ à C₁₅, en utilisant comme solvant d'extraction sélective, une composition comprenant un mélange d'eau et d'acide carboxylique en C₁-C₄. L'invention concerne également l'utilisation dudit procédé et de la composition de solvant d'extraction pour la préparation de monomères amino-acides, diacides ou ester-acides en C₆ à C₁₅ pour la fabrication de polymères de polycondensation en particulier polyamides.

WO 2014/072641 A1

EXTRACTION SELECTIVE D'UN ACIDE OMEGA-FONCTIONNALISE APRES COUPURE OXYDANTE D'UN ACIDE GRAS INSATURE ET DERIVES

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
5 numéro de projet N°241718 EUROBIOREF.

L'objet de la présente invention concerne un procédé d'extraction sélective d'un acide omega-fonctionnalisé (ou indiqué ω -fonctionnalisé) aliphatique en C₆-C₁₅, porteur en position ω d'une fonction acide ou ester ou nitrile respectivement comme un diacide, ester acide ou nitrile acide (ou cyano acide) à partir d'un mélange réactionnel obtenu en
10 particulier après coupure oxydante d'un acide gras insaturé ou de son dérivé ester y compris (huile naturelle) ou de son dérivé nitrile, d'origine renouvelable de qualité industrielle, en utilisant comme solvant d'extraction sélective un mélange spécifique à base d'eau et d'au moins un acide carboxylique en C₁-C₄, plus particulièrement en C₁-C₃, dans des proportions spécifiques d'eau et d'acide. Est concernée également l'utilisation
15 dudit mélange spécifique en tant que solvant d'extraction sélective dudit acide ω -fonctionnalisé. Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation dudit procédé d'extraction dans un procédé de préparation de monomères α - ω -diacides, ω -ester acides ou ω -amino-acides convenables en particulier pour la fabrication des polyamides. Les huiles naturelles et dérivés utilisés pour la coupure oxydante sont de pureté limitée. Plus
20 particulièrement, la pureté dudit acide gras insaturé ou de son dérivé ester ou nitrile ne dépasse pas 95%, de préférence ne dépasse pas 90% et plus préférentiellement varie de 40 à 90% en poids. Les huiles de qualité industrielle utilisées sont des huiles dites RBD (Refined Bleached Deodorised) Raffinées-Décolorées-Désodorisées. Ces traitements ont pour objectif d'éliminer les impuretés présentes à l'issue de l'étape de pression des
25 graines, voir de l'extraction par solvant. Certaines de ces impuretés sont des acides gras légers, des pigments naturels présents dans les graines, des gommes, des phospholipides, etc.

L'utilisation des huiles naturelles comme source d'acides, d'autres esters ou de nitriles gras insaturés, pose ainsi un délicat problème dans la mesure où elles sont
30 constituées d'un mélange de divers acides saturés et insaturés, éventuellement poly-insaturés, voire fonctionnalisés, ce qui entraîne au cours d'un traitement oxydant sur les dérivés d'acides gras, notamment lorsqu'on met en œuvre la coupure oxydante, la formation d'un mélange de produits :

- acides ω -fonctionnalisés souhaités parmi diacides, ester acides ou acides
35 ω -cyano carboxyliques, notamment de longueur de chaîne différentes, tout en

ayant les mêmes fonctionnalisations en fonction de la position de la (ou des) doubles liaisons sur la chaîne grasse,

- des produits intermédiaires (époxydes, glycols),

5 mais aussi une part significative des sous-produits et des produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs qui sont saturés au départ, ce qui nécessite des traitements difficiles ou coûteux de séparation.

Ceci reste valable que les acides gras concernés soient hydroxylés ou non. La séparation de l'acide ω -fonctionnalisé des dérivés saturés de départ résiduels, par exemple la séparation de l' ω -cyano acide du nitrile saturé présent au départ, est
10 particulièrement compliquée car leur séparation par distillation est difficile à cause des points d'ébullition proches. Ce problème posé par la présence au sein de l'huile de départ de divers acides gras insaturés et saturés correspondants conduit après traitement oxydant (coupure oxydante) à une multiplication de sous-produits / co-produits et de produits de départ résiduels non réagis à séparer. Il se présente avec d'autant plus
15 d'acuité que l'on est amené dans l'avenir à utiliser de plus en plus de plantes OGM (organismes génétiquement modifiés) pour améliorer la productivité.

Le problème se pose plus particulièrement pour les sous-produits de réaction qui englobent les produits de départ résiduels non réagis, après réaction de coupure oxydante et qui ont des masses moléculaires et/ou des points d'ébullition correspondants,
20 au moins aussi élevés que les caractéristiques correspondantes du produit de réaction acide ω -fonctionnel à séparer/purifier. Il est évident que le problème se pose pour tous les sous-produits ou produits résiduels non réagis ou non réactifs plus lourds et ceux très proches dudit produit acide ω -fonctionnel, de sorte que la séparation par distillation reste difficile, d'une part du fait des points d'ébullition élevés des produits à séparer, ce qui
25 implique un risque de dégradation thermique à haute température (plage d'ébullition) et d'autre part, du fait que plusieurs sous-produits ont des points d'ébullition très proches et il est donc difficile de les séparer par cette voie. Plus particulièrement, la séparation des produits obtenus par la coupure oxydante d'un acide gras ou d'un nitrile gras est une étape clé. On note les acides gras CX:Y, avec X correspondant à la longueur de chaîne et
30 Y correspondant au nombre d'insaturations. De plus, la double liaison peut être en conformation cis ou trans. On peut ajouter des dénominations delta-Z ou omega-W, Z désignant alors la place de la double liaison sur la chaîne en comptant depuis le groupement acide et W désignant la position depuis l'autre extrémité de la chaîne. La présence des chaînes grasses saturées (C14:0, 16:0, 18:0 et 20:0 selon dénomination
35 CX:Y) dans la matière première conduit à la formation d'un mélange après coupure

oxydante qui sera difficilement séparable par distillation. Les points d'ébullition des acides-nitriles et des nitriles saturés dans le cas de la coupure de nitrile ou des diacides et des acides saturés dans le cas de la coupure d'acide sont très proches, bien que de longueur de chaîne différente. Ainsi, par exemple, le diacide à 9 atomes de carbone a un point d'ébullition proche de l'acide palmitique C16:0 et de l'acide stéarique. L'extraction sélective de l'acide-nitrile ou diacide par rapport au nitrile gras saturé ou acide gras saturé à l'aide d'un mélange acide carboxylique/eau a été explorée.

Par conséquent, il y a besoin d'une méthode de séparation non thermique, évitant la dégradation thermique du produit, pouvant conduire à des sous-produits supplémentaires à séparer et garantissant la stabilité thermique et chimique dudit produit acide ω -fonctionnel (ou ester/nitrile correspondant) à séparer, ayant un haut rendement de séparation et de purification finale et une mise en œuvre aussi simple et pratique et sans étapes compliquées et coûteuses.

GB 1177154 décrit, dans l'exemple 15, l'utilisation d'un mélange d'acide acétique/eau (88,9/11,1) comme solvant d'hydrogénation de l'acide 11-cyano-undécanoïque pour l'obtention de l'acide 12-amino-dodécanoïque. De même, ce document décrit l'utilisation de l'acide acétique comme solvant convenable à l'hydrogénation de ce composé. Le problème décrit dans ce document est lié à l'hydrogénation de l'acide 11-cyano-undécanoïque et ne concerne nullement la séparation sélective de cet acide parmi une multitude de sous-produits formés (saturés et insaturés) suite à une coupure oxydante d'un nitrile d'acide gras insaturé, comme c'est le cas dans la présente invention. De plus, un mélange d'acide acétique/eau (88,9/11,1 en volume) ne permet pas la séparation du cyano acide visé d'un nitrile saturé.

Perkins et al décrivent dans JACS, 1975, 52,473, page 473 au dernier paragraphe à la page 474 dans premiers paragraphes, la préparation du 8-cyano-octanoate de méthyle par coupure oxydante de l'oléonitrile via ozonolyse en utilisant comme solvant pour cette ozonolyse, l'acide acétique en présence d'eau (mélange implicite correspondant à 90/10). Après élimination, par distillation de l'acide acétique, le mélange brut obtenu est estérifié par le méthanol en utilisant comme solvant d'estérification le dichlorométhane, lequel est éliminé par distillation, après lavage du milieu à l'eau bicarbonatée. Ensuite, le mélange brut d'esters obtenus est distillé sous vide. Aucune divulgation ou suggestion d'utilisation d'un mélange spécifique d'acide acétique et d'eau pour extraire sélectivement l'acide 8-cyano-octanoïque n'est décrite dans ce document.

US 4,165,328 décrit un procédé de séparation-récupération de l'acide 11-cyano-undécanoïque avec un taux de pureté compris entre 75 et 95% en poids à partir d'un

mélange contenant de la cyclohexanone et du ϵ -caprolactame, ce mélange étant issu de la pyrolyse entre 300 et 1000°C de la 1,1'- peroxydicyclohexylamine. Le mélange est d'abord traité avec un mélange de solution aqueuse d'ammoniaque et d'un solvant parmi le benzène, xylène ou toluène, avec passage dans la phase organique du cyclohexanone et dans la phase aqueuse le sel d'ammonium de l'acide 11-cyano-undécanoïque. L'acide 11-cyano-undécanoïque est récupéré après acidification de cette phase à 40-100°C d'abord à l'état brut et fondu et ensuite lavé à l'eau chaude pour éliminer le ϵ -caprolactame. Ce procédé reste spécifique à l'obtention de cet acide-nitrile à partir d'une matière première spécifique et des conditions spécifiques, lesquelles ne s'appliquent pas au problème posé dans le cas de la coupure oxydante d'un acide gras insaturé ou d'un dérivé ester ou nitrile de cet acide gras. Ce procédé génère comme sous-produit, 1 mole de sel par mole de cyano acide, sel qu'il est nécessaire, soit d'éliminer/retraiter comme déchet, soit de le retraiter/valoriser comme matière utilisable. Ce procédé nécessite donc des étapes supplémentaires de traitement de ce sous-produit et comme tel, il n'est donc ni pratique, ni flexible.

GB 1049229 décrit la préparation d'un acide carboxylique aliphatique ω -cyano à partir de l'ammoniation du α - ω -diacide correspondant, par exemple l'obtention (selon exemple 1) de l'acide 9-cyano-nonanoïque à partir du diacide 1,10-décane dioïque traité avec l'urée, avec comme sous-produits à séparer le dinitrile correspondant et le ω -cyanocarboxamide correspondant au diacide de départ. Une dissolution dans une solution aqueuse diluée d'ammoniaque et une extraction avec un solvant non miscible à l'eau comme l'éther permet d'extraire les produits neutres comme le dinitrile et le composé cyano-carboxamide, des cyano-carboxylates et des dicarboxylates. Ensuite, la phase ammoniacale est distillée et extraite avec du chloroforme où se trouve l'acide 9-cyano-nonanoïque et dans la phase résiduelle ammoniacale après distillation est récupéré le diacide 1,10-décanedioïque résiduel. A nouveau, ce procédé n'a aucune relation avec une réaction de coupure oxydante et les sous-produits liés à cette réaction ou avec le procédé de la présente invention.

US 3,994,942 décrit un procédé de recristallisation de l'acide 11-cyano-undécanoïque dans un solvant qui est un mélange d'acide acétique/eau ou acide propionique/eau, mais n'enseigne, ni ne décrit ce solvant comme solvant d'extraction sélective liquide-liquide.

US 2,468,436 décrit un procédé de préparation d'un acide ω -cyano-carboxylique comme l'acide 8-cyano-octanoïque préparé par oxydation de l'oléonitrile avec une solution d'acide chromique et d'acide sulfurique concentré, avec le mélange réactionnel

soumis à une extraction à l'éther de pétrole qui sépare l'acide pélargonique comme acide sous-produit, les nitriles non réagis, y compris nitriles saturés présents au départ dans l'oléonitrile utilisé. Le résidu insoluble dans l'éther de pétrole contient l'acide 8-cyano-octanoïque, lequel peut être purifié par conversion en sel de baryum et dissolution à chaud dans un excès de chlorure de baryum avec filtration des impuretés avant conversion sous forme acide avec l'acide sulfurique. Même si ce procédé utilise l'oxydation de l'oléonitrile, la méthode de séparation et de purification paraît complexe et implique plusieurs étapes distinctes avec utilisation de matières qui ne sont pas pratiques à utiliser et ce procédé est sans relation aucune avec le procédé de la présente invention.

5

10 Ce procédé implique à nouveau la formation d'un sel, comme sous-produit avec les mêmes inconvénients que ceux cités ci-haut pour un procédé similaire, c'est-à-dire pas pratique ni flexible.

L'article intitulé "Ozonolysis of unsaturated fatty acids I. ozonolysis of oleic acid" de Ackman et al dans Can. J. Chem, 39 (1961) p. 1956-1962 décrit l'ozonolyse de l'acide oléique pur dans le méthanol utilisé comme solvant réactif, avec décomposition dans l'acide formique par l'eau oxygénée de l'ozonide formé. Cela conduit à des diacides carboxyliques obtenus par coupure oxydante comme principaux produits et un minimum de produits acides secondaires. D'autres solvants d'ozonolyse pour l'acide oléique pur sont également décrits comme l'acide acétique ou l'acétone, comme la coupure oxydante de l'acide azélaïque pur dans l'acide formique comme solvant de réaction. Cependant, ce document d'intérêt académique ne concerne que la coupure oxydante d'acide gras insaturés purs avec absence au départ d'acides gras saturés équivalents et d'autres produits de départ (saturés et insaturés) comme c'est le cas dans un acide gras insaturé de qualité industrielle de pureté limitée, comme expliqué au départ. Dans un tel cas, la composition des produits de réaction de coupure et des produits saturés de départ est bien plus complexe que celle décrite dans le document cité avec une proportion de sous-produits de réaction et de produits résiduels non réactifs significativement importante pour rendre leur élimination beaucoup plus difficile et complexe que celle décrite dans ledit document.

15

20

25

La solution proposée par la présente invention remédie aux inconvénients des méthodes connues de l'état de la technique, avec un procédé spécifique et sélectif d'extraction dudit acide ω -fonctionnalisé à partir du mélange réactionnel, en particulier issu d'une coupure oxydante d'un acide gras insaturé ou son ester (y compris sous forme d'huile) ou nitrile d'acide gras insaturé, ledit procédé étant basé sur l'utilisation d'une composition spécifique de solvant d'extraction.

30

35

L'objet principal de l'invention concerne d'abord ledit procédé spécifique d'extraction d'un acide ω -fonctionnalisé à partir d'un mélange réactionnel issu d'une coupure oxydante, ensuite un procédé de fabrication dudit acide ou de son dérivé (cas d'amino-acide à partir de nitrile acide), comprenant l'utilisation dudit procédé de
5 séparation sélective et finalement l'utilisation de la composition spécifique du solvant d'extraction sélective dans un tel procédé d'extraction ou de fabrication dudit acide, en particulier pour la préparation de monomères acides α - ω fonctionnalisés amino-acides, diacides ou ester acides.

Ainsi, le premier objet de l'invention concerne un procédé de séparation sélective
10 d'un produit de réaction à partir du mélange réactionnel et par rapport à des sous-produits de réaction et des produits de départ résiduels n'ayant pas réagi ou pas réactifs, où :

- a) ledit produit de réaction est au moins un acide ω -fonctionnalisé, en particulier sélectionné parmi les diacides, les ester-acides ou les nitrile-acides et comportant de 6 à 15 atomes de carbone,
- 15 b) ledit produit est issu d'une réaction de coupure oxydante d'au moins un acide gras insaturé, y compris acide hydroxylé ou de son dérivé ester, y compris monoester ou multi-ester de polyol, y compris du glycérol ou de son dérivé nitrile,
- c) ledit procédé comprend au moins une étape et, plus particulièrement, plusieurs étapes successives d'extraction sélective dudit produit acide ω -fonctionnel avec un
20 solvant d'extraction sélective, lequel est une composition comprenant un mélange d'eau et d'au moins un acide carboxylique ayant 1 à 4 atomes de carbone (ou en C₁ à C₄) ou leurs mélanges, de préférence 1 à 3 atomes de carbone ou leurs mélanges et, plus préférentiellement, ledit acide étant l'acide acétique ou l'acide formique ou leur mélange, plus particulièrement le mélange d'acide formique et
25 d'acide acétique et dans un rapport eau/acide tel qu'à la température d'extraction, le mélange dudit mélange réactionnel avec ledit solvant d'extraction soit biphasique, ledit produit de réaction, acide ω -fonctionnel étant sélectivement concentré dans la phase aqueuse d'extraction et lesdits sous-produits de réaction et produits de départ résiduels n'ayant pas réagi ou non réactifs étant concentrés
30 dans la phase organique à chaque étape d'extraction,
- d) ledit procédé comprend le traitement de ladite phase aqueuse d'extraction, éventuellement cumulée sur plusieurs extractions avec élimination par évaporation dudit solvant d'extraction, eau et acide et la récupération dudit produit avec l'extrait sec ainsi obtenu (récupération dudit produit sous forme d'extrait sec obtenu),
35 optionnellement, ledit produit pouvant être récupéré par contre-extraction liquide-

liquide à partir de ladite phase aqueuse avec un solvant dudit produit et non miscible à ladite phase aqueuse.

Comme solvant convenable pour ladite contre-extraction, c'est-à-dire à contre-courant, on peut choisir un solvant organique non miscible avec le mélange eau/acide carboxylique comme décrit selon l'invention et ayant une affinité particulière, c'est-à-dire en étant bon solvant par rapport audit produit à extraire. Cette variante optionnelle présente un avantage énergétique, c'est-à-dire avec moins d'énergie consommée pour cette variante de récupération, par rapport à l'élimination de l'eau et dudit acide carboxylique par évaporation dans ladite phase aqueuse d'extraction.

La composition dudit solvant d'extraction peut varier et être ajustée en fonction de la température de l'extraction, pour un mélange donné en eau-acide carboxylique. La composition peut également varier en fonction de l'acide carboxylique utilisé et aussi en fonction du compromis rendement/sélectivité souhaités. Plus particulièrement, plus l'acide carboxylique est court, en allant de C₄ à C₁, meilleure est la sélectivité d'extraction et plus il est long en allant de C₁ à C₄, plus le rendement ou taux d'extraction est amélioré.

Dans le procédé selon l'invention, ladite extraction peut avoir lieu à une température allant du point de fusion et jusqu'au point d'ébullition dudit mélange eau/acide carboxylique, de préférence de 15 à 70°C et plus préférentiellement de 15 à 50°C. L'augmentation de la température a tendance à diminuer la sélectivité et par conséquent pour un rapport eau-acide donné, la température la plus basse favorise la sélectivité d'extraction. A la température choisie, la phase organique à extraire (mélange réactionnel) reste liquide. Différents étages d'extraction en cascade et en continu peuvent être envisagés avec des mélanges de solvant d'extraction et des températures qui peuvent varier (gradient de composition de solvant d'extraction et/ou de température, d'un étage à l'autre avec un recyclage des flux résiduels à d'autres étages adaptés à leur composition, ces gradients étant adaptés aux compositions de départ à extraire (nature et taux de produits à extraire dans ces compositions)).

Plus particulièrement, la température de ladite étape d'extraction c) et ledit rapport eau/acide sont choisis de telle manière que, lors de cette étape d'extraction, le mélange de la composition eau/acide avec le mélange réactionnel (phase organique réactionnelle) comprenant ledit produit à séparer est biphasique avec une phase aqueuse (eau-acide) contenant sélectivement et en majorité ledit produit à séparer et une phase non aqueuse contenant le reste de la phase organique.

Ainsi, le rapport en poids eau/acide carboxylique dans ledit solvant d'extraction de ladite étape d'extraction c) peut varier en fonction aussi de la température d'extraction

utilisée et de l'acide (nature de l'acide), de 32/68 à 95/5 et de préférence de 38/62 à 85/15.

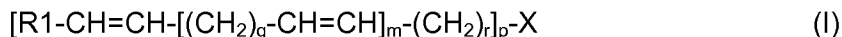
De préférence, ladite extraction selon le procédé de l'invention a lieu à la température ambiante, ce qui signifie $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

5 Selon une option particulière, ladite étape d'extraction c) comprend plusieurs lavages-extractions successives de ladite phase non aqueuse (organique) par ladite composition eau/acide, avec récupération et mélange de toutes les phases aqueuses ainsi obtenues avant ledit traitement d) pour récupérer ledit produit acide ω -fonctionnel. Les extractions peuvent être réalisées avec les mêmes proportions en poids entre le
10 solvant d'extraction et le mélange réactionnel à extraire, mais de préférence le rapport en poids entre le solvant d'extraction et le poids du mélange réactionnel à extraire varie dans une plage allant de 0,5/1 à 100/1, plus préférentiellement de 0,5/1 à 50/1. Plus particulièrement, ce rapport est diminué avec le nombre d'extractions successives, ceci afin d'améliorer la sélectivité d'extraction du produit ciblé.

15 Plus particulièrement, dans le cas d'extraction sélective selon le procédé de l'invention d'un acide ω -cyano, d'un mélange réactionnel issu d'une coupure oxydante, par exemple de l'acide 8-cyano-octanoïque issu de la coupure oxydante de l'oléonitrile comprenant d'autres nitriles saturés, le rapport initial entre l'acide-nitrile à extraire et les autres nitriles saturés peut passer d'environ 1 au départ à plus de 300 après ladite
20 extraction sélective. Ceci démontre clairement l'avantage du procédé de la présente invention.

Selon un cas particulier préféré, ledit procédé de séparation sélective fait partie intégrante du procédé de fabrication dudit produit acide ω -fonctionnalisé.

L'invention couvre également un procédé de fabrication d'un acide ω -
25 fonctionnalisé, en particulier d'un α - ω diacide, d'un ω -ester acide, d'un ω -nitrite acide ou d'un dérivé de ces produits et en particulier d'un ω -amino-acide comme dérivé d'un ω -nitrile acide qui comprend l'utilisation d'un procédé de séparation sélective, tel que défini ci-avant selon l'invention et lequel procédé de fabrication comprend une étape préalable à cette utilisation, d'une réaction de coupure oxydante d'un produit de départ insaturé, de
30 laquelle réaction sont issus ledit produit ω -fonctionnalisé et lesdits sous-produits et produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs, ledit produit de départ soumis à ladite coupure oxydante étant choisi parmi au moins un acide gras insaturé, de préférence ayant au moins 10 atomes de carbone et plus préférentiellement au moins 16 atomes de carbone et/ou un dérivé ester dudit acide et/ou un dérivé nitrile dudit acide gras insaturé
35 de formule suivante (I) :



où

p : est un entier égal à 1, 2 ou 3 et

- 5 • pour p = 1, X est choisi parmi : -CO₂H (monoacide gras) ou -CN (nitrile) ou -CO₂R' (monoester) avec R' étant un alkyl en C₁ à C₁₁, l'alkyl pouvant être linéaire ou ramifié quand c'est possible, c'est-à-dire à partir de C₄,
- pour p = 2, X est un radical diester =(CO₂)₂-Y, avec Y étant le reste d'un diol ou reste du glycérol porteur d'une fonction OH,
- 10 • pour p = 3, X est un triester ≡(CO₂)₃-Z, avec Z étant le reste (radical trivalent sans OH) du glycérol (cas d'huile d'acide gras)

R1 : est un H ou un radical alkyle de 1 à 11 atomes de carbone, le cas échéant comportant une fonction OH,

q : est égal à 0 ou à 1,

15 m : est égal à 0, 1 ou 2,

r : est un entier allant de 4 à 15,

avec les insaturations C=C de ladite formule pouvant être de conformation en cis ou en trans.

20 Plus particulièrement, selon ce procédé de fabrication, ledit produit de départ insaturé de formule (I) est choisi parmi un acide gras ou un ester d'acide gras, de préférence parmi l'acide oléique, l'huile oléique ou un monoester de l'acide oléique et plus préférentiellement l'acide oléique.

25 Selon une autre variante, ledit produit de départ insaturé (I) est un nitrile, de préférence l'oléonitrile ou le nitrile octadéc 11-ène-oïque et le nitrile octadéc 12-ène-oïque ou leurs mélanges, synthétisés à partir de l'acide ricinoléique après hydrogénation suivie de déshydratation. Ledit nitrile selon (I) est en particulier le produit d'ammoniation (réaction à l'ammoniac) de l'acide gras correspondant ou d'un ester dudit acide gras et en particulier de l'huile correspondante. Ladite étape de réaction de coupure oxydante est réalisée de préférence en utilisant comme agent oxydant de coupure à l'eau oxygénée,

30 l'oxygène et/ou l'ozone et en particulier l'eau oxygénée.

Selon un cas plus particulier et préféré selon ce procédé de fabrication, ledit produit de départ insaturé (I) est l'oléonitrile et ledit produit de réaction de coupure oxydante est l'acide 8-cyano-octanoïque.

35 Selon un autre cas plus particulier et préféré selon ce procédé de fabrication, ledit produit de départ insaturé (I) est le nitrile de l'acide gondoïque (acide eicos 11-ène-oïque)

ou de l'acide vaccénique (acide octadéc 11-ène -oïque) et le produit de réaction de coupure oxydante ainsi obtenu est l'acide 10-cyano-décanoïque.

Lesdits sous-produits de réaction et/ou produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs plus lourds peuvent comprendre en particulier :

- 5 - des acides, esters ou nitriles gras saturés de même rang que ledit produit de départ insaturé,
- le produit de départ insaturé résiduel des dérivés diols ou époxydés dudit produit de départ insaturé, formés par modification oxydante autre que coupure oxydante de l'insaturation éthylénique dudit produit de départ insaturé,
- 10 - des acides gras saturés et/ou insaturés supérieurs.

Ledit procédé de fabrication d'un acide ω -fonctionnalisé concerne de préférence la fabrication d'un α - ω diacide, d'un ω -ester acide ou d'un ω -amino-acide en tant que dérivé d'un ω -cyano-acide, comportant de 6 à 15 atomes de carbone, ledit procédé de fabrication utilisant un procédé de séparation sélective, tel que défini ci-haut selon
15 l'invention pour la séparation sélective desdits α - ω diacide, ω -ester acide et ω -cyano-acide. Un tel procédé plus préféré concerne la préparation d'un ω -amino-acide comportant de 6 à 15 atomes de carbone obtenu à partir de son précurseur ω -cyano-acide (ou nitrile acide), ledit précurseur étant obtenu par un procédé tel que défini selon l'invention ci-haut, en particulier par la coupure oxydante d'un dérivé nitrile d'un acide gras
20 insaturé, de préférence comportant au moins 10 atomes de carbone et plus préférentiellement au moins 16 atomes de carbone, tel que défini ci-haut et selon la formule (I) citée ci-haut, avec ledit procédé de fabrication comprenant une étape supplémentaire d'hydrogénation dudit précurseur ω -cyano-acide pour obtenir ledit amino-acide. Plus préférentiellement, ledit ω -cyano-acide est l'acide 8-cyano-octanoïque et ledit
25 ω -amino-acide dérivé est l'acide 9-amino-nonanoïque ou ledit cyano-acide est l'acide 10-cyano-décanoïque et ledit amino-acide dérivé est l'acide 11-amino-undécanoïque ou ledit cyanoacide est l'acide 11-cyano-undécanoïque et ledit amino acide est l'acide 12-amino dodécanoïque ou ledit cyanoacide est l'acide 12-cyano-dodécanoïque et ledit aminoacide est l'acide 13-amino tridécanoïque. Plus particulièrement, les acides 10-cyano-
30 décanoïque et 11-undécanoïque peuvent être obtenus en mélange C_{11}/C_{12} après la coupure oxydante de l'acide gras hydroxylé 12-hydroxy stéarique ou 12HSA (obtenu par hydrogénation de l'acide ricinoléïque) soumis au préalable (12HSA) à une déshydratation avec formation d'une insaturation en C_{11} (entre C_{11} et C_{12}) ou C_{12} (entre C_{12} et C_{13}).

La présente invention couvre également l'utilisation d'une composition comprenant
35 un mélange eau/acide carboxylique choisi parmi au moins un acide organique en C_1 à C_4

ou leurs mélanges, de préférence l'acide formique et/ou l'acide acétique et/ou l'acide propionique ou leurs mélanges et plus préférentiellement l'acide formique ou acétique ou propionique ou leurs mélanges, encore plus préférentiellement l'acide acétique ou l'acide formique ou leurs mélanges, en particulier le mélange acide formique et acétique, comme
5 solvant d'extraction sélective et de séparation-purification d'au moins un produit de réaction choisi parmi un α - ω diacide, ω -ester-acide, ω -cyano-acide (ou nitrile-acide), comportant de 6 à 15 atomes de carbone, à partir d'un mélange réactionnel comprenant des sous-produits de réaction et/ou des produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs plus lourds, mélange réactionnel issu d'une réaction de coupure oxydante d'un
10 produit de départ éthyléniquement insaturé choisi parmi au moins un acide gras insaturé y compris hydroxylé ou un dérivé ester y compris monoester ou multi-ester d'un polyol y compris du glycérol ou un dérivé nitrile dudit acide gras insaturé, de préférence ayant au moins 10 atomes de carbone et plus préférentiellement au moins 16 atomes de carbone, le rapport eau/acide carboxylique dans ledit solvant d'extraction étant ajusté de telle
15 manière, à la température d'extraction, que le mélange dudit solvant avec ledit mélange réactionnel soit biphasique à ladite température. Plus particulièrement, dans cette utilisation, le rapport eau/acide carboxylique peut varier, en fonction de la température d'extraction et de l'acide carboxylique utilisé, de 32/68 à 95/5 et de préférence de 38/62 à 85/15. Cette utilisation présente un intérêt particulier quand ledit produit de réaction est
20 l'acide 8-cyano-octanoïque obtenu à partir de la coupure oxydante de l'oléonitrile ou quand ledit produit de réaction est l'acide azélaïque (acide nonane-dioïque) obtenu à partir de la coupure oxydante de l'acide oléïque ou ledit produit est le monoester de l'acide azélaïque et obtenu à partir d'un ester d'acide oléïque ou quand ledit produit est l'acide 10-cyano-décanoïque et obtenu à partir de la coupure oxydante du nitrile de l'acide
25 gondoïque et/ou à partir du nitrile de l'acide vaccénique.

Finalement, l'utilisation d'un procédé d'extraction ou de séparation sélective tel que défini selon l'invention décrite ci-haut pour la préparation de monomères ω -amino-acides, α - ω diacides ou ω -ester-acides comme monomères pour la fabrication de polymères de (ou par) polycondensation, comme les polyamides ou polyesters, en
30 particulier les polyamides, fait également partie de la présente invention. Ce procédé présente un intérêt particulier dans la préparation de monomères diacides ou amino-acides pour polyamides et plus particulièrement dans la préparation de l'acide 9-amino-nonanoïque pour la préparation du polyamide PA 9 ou dans la préparation de l'acide 11-amino-undécanoïque pour la préparation du polyamide PA 11 ou dans la préparation de
35 l'acide 12-amino-dodécanoïque pour la préparation du polyamide PA 12 ou dans la

préparation de l'acide 13-amino tridécanoïque pour la préparation du polyamide PA 13. Donc, la présente invention concerne également l'utilisation du procédé tel que défini ci-haut selon l'invention dans la préparation de l'acide 9-amino-nonanoïque pour la préparation du polyamide PA 9 ou dans la préparation de l'acide 11-amino-undécanoïque pour la préparation du polyamide PA 11 ou de l'acide amino 12 dodécanoïque pour la préparation du polyamide PA 12 ou de l'acide 13-amino tridécanoïque pour la préparation du polyamide PA 13. Par conséquent, ledit procédé de séparation sélective selon l'invention peut faire partie d'un procédé de préparation de monomères amino acides dans un procédé de préparation de polyamides en particulier PA 9, PA 11, PA 12 et PA 13. L'acide amino-13 tridécanoïque peut être obtenu à partir de l'acide 12-cyano-dodécanoïque, ce dernier comme produit de la coupure oxydante du nitrile érucique (doeicos 13-én oïque) et extraction sélective selon le procédé de la présente invention.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et ne limitent d'aucune manière la portée des revendications.

15

Exemples

Matières premières utilisées (voir tableaux 1a et 1b ci-dessous)

Tableau 1a : acides carboxyliques dans solvant d'extraction

Matière première (nom)	Fonction vs invention	Pureté	Origine (fournisseur)
Acide formique (AF)	Acide dans solvant extraction	98%	Prolabo
Acide acétique (AA)	Acide dans solvant extraction	100%	Prolabo
Acide propionique (AP)	Acide dans solvant extraction	99%	Aldrich

20

L'eau utilisée dans le mélange pour le solvant d'extraction est de l'eau déminéralisée.

Tableau 1b : mélanges réactionnels à extraire

Exemples	Produit à extraire	Produit départ	Réaction vs produit départ	Mélange réactionnel à extraire
1	Acide 8-cyano-octanoïque ou A8CO (ω -cyano acide)	Oléonitrile	Coupure oxydante	R1
2	Acide azélaïque ou AZ (diacide)	Acide oléïque	Coupure oxydante	R2

Exemple 1 : Extraction de l'acide 8-cyano-octanoïque d'un mélange réactionnel R1 issu de la coupure oxydante de l'oléonitrile

- 5 Le mélange réactionnel R1 utilisé est une solution ayant une composition comme présentée au tableau 2 ci-dessous (selon analyse par chromatographie en phase gaz).

Tableau 2 : composition du mélange réactionnel R1

Composant mélange réactionnel R1	% poids	mmol/g
Nonanal	0,7	0,049
Acide heptanoïque (A7)	1,9	0,146
Acide octanoïque (A8)	1,2	0,080
Acide nonanoïque (A9)	12,4	0,785
Acide décanoïque (A10)	0,5	0,028
Acide 7-cyano-heptanoïque (A7CH)	1,6	0,105
Acide 8-cyano-octanoïque (A8CO)	19,8	1,169
Acide 9-cyano-nonanoïque (A9CN)	1,0	0,053
Nitrile myristique (14:0)	1,7	0,080
Acide 10-cyano-décanoïque (A10CD)	1,2	0,062
Nitrile palmitique (16:0)	4,3	0,182
Nitrile stéarique (18:0)	1,8	0,068
Nitrile arachidique (20:0)	0,5	0,016

- 10 Ce mélange est obtenu à partir de la coupure oxydante d'un oléonitrile (pureté de 80%, d'origine Arkema). La coupure a été effectuée dans un réacteur batch à 80°C pendant 24 h utilisant l'acide tungstique comme catalyseur et une solution aqueuse d'eau

oxygénée (à 70% en poids de H₂O₂) à 63% en poids de H₂O₂ pur par rapport à l'oléonitrile (pur). Un flux d'air passait par le mélange réactionnel.

Le rapport molaire de départ d'acide-8-cyano-octanoïque (A8CO) sur Σ (somme) des nitriles saturés (Nitrile myristique + Nitrile palmitique + Nitrile stéarique + Nitrile arachidique) est (A8CO) / Σ nitriles saturés = 3,4. Le mélange réactionnel utilisé

5 correspond à celui obtenu après lavage à l'eau.

Mode opératoire d'extraction

Pour l'extraction, environ 2 g de solution R1 a été mis en contact dans une

10 ampoule à décanter avec environ 20 g d'une solution d'un mélange préformé d'acide carboxylique/eau à la température indiquée. Les deux solutions ont été mélangées vigoureusement pendant environ 1-2 minutes. Après plus de 30 minutes, la phase aqueuse a été séparée, l'acide carboxylique et l'eau évaporés sous vide < 1 mbar, 40°C et le produit restant a été analysé par chromatographie gaz. Pour les essais avec deux

15 acides carboxyliques, les acides ont été pré-mélangés (rapport en poids 50/50) et puis mélangés à l'eau pour former la composition du solvant d'extraction.

Détermination de la concentration d'acide carboxylique à mélanger avec l'eau

La solution de la coupure oxydante est soluble dans l'acide carboxylique. Pour

20 déterminer la quantité d'eau nécessaire pour obtenir deux phases distinctes, l'eau a été ajoutée au fur et à mesure. Après agitation dans une ampoule à décanter, l'ampoule a été laissée au repos pendant au moins 5 minutes. La présence d'un ménisque après 5 minutes a été utilisée pour déterminer le rapport eau/acide carboxylique minimal comme présenté au tableau 3 ci-dessous.

25

Tableau 3 : détermination du rapport acide/eau

Acide carboxylique	Quantité acide carboxylique (%poids)	Quantité eau (%poids)	Température (°C)	Formation d'un ménisque
Acide formique (AF)	53	47	20	Non
Acide formique (AF)	49	51	20	Oui
Acide acétique (AA)	64	36	20	Non
Acide acétique (AA)	61	39	20	Oui
Acide acétique (AA)	68	32	60	Non

Acide acétique (AA)	66	34	60	Oui
Acide propionique (AP)	55	45	20	Non
Acide propionique (AP)	53	47	20	Oui
Mélange acide acétique / acide formique 50/50 en poids (AA/AF 50/50)	71	29	20	Non
Mélange acide acétique / acide formique 50/50 en poids (AA/AF 50/50)	68	32	20	Oui

Sélectivité d'extraction (voir tableau 4 ci-dessous)

Tableau 4 : rapport molaire A8CO/nitriles saturés et autres caractéristiques

5 de rendement et de sélectivité en fonction de quelques paramètres d'extraction

N° essai	Acide	Acide / eau (en poids)	Poids acide / eau (g)	Poids mélange réactionnel R1 (g)	Tempé- rature (°C)	A8CO/ Σ nitrile _{sat} (en mol/mol)	Extrait sec (100% matière, sans solvant) (mg/g)*	A8CO extrait vs départ (% poids)
Sol _{dep}	Aucun			Pas d'extraction		3,4	-	-
1	AF	49/51	20	2,0	20	119,3	17,6	61,2
2	AF	20/80	20	2,0	20	66,5	9,7	37,6
3	AA	61/39	22	2,1	20	13,7	45,7	85,3
4	AA	66/34	305	30,0	60	6,9	nd	nd
5	AP	53/47	26	2,1	20	6,1	57,3	93,0
6	AP	36/64	38	2,1	20	12,7	27,8	76,6
7	AP	20/80	101	3,2	20	20,0	8,8	73,9
8	AF/AA	68/32	20	2,0	20	52,7	37,6	75,7

Sol_{dep} = Solution de départ avant extraction (mélange réactionnel avant extraction)

A8CO = Acide 8-cyano-octanoïque

Σ Nitrile_{sat} = somme des nitriles saturés = nitrile myristique + nitrile palmitique + nitrile stéarique + nitrile arachidique

* Quantité totale d'extrait par la phase acide/eau mesurée après évaporation d'acide carboxylique/eau, « l'extrait sec » étant la matière sèche au sens qu'il n'y a aucun solvant.

Le tableau 4 montre que l'acide-8-cyano-octanoïque (A8CO) est extrait d'une manière préférentielle par rapport aux nitriles saturés. Le rapport molaire A8CO/nitrile_{sat} augmente dans la phase aqueuse extraite avec ledit mélange eau-acide. La sélectivité diminue avec la longueur de chaîne de l'acide carboxylique. La sélectivité diminue quand la température d'extraction augmente.

La quantité extraite (globalement) augmente avec la longueur de chaîne de l'acide carboxylique. L'ajout d'eau à l'acide carboxylique réduit la quantité extraite, autrement dit, l'augmentation du rapport eau/acide diminue cette quantité ou rendement d'extraction.

Exemple 2 : Extraction d'un diacide (acide azélaïque : AZ) à partir d'un mélange réactionnel R2 à partir de la coupure oxydante de l'acide oléique

La réaction de coupure oxydante de l'acide oléique est réalisée de manière similaire à celle pour la coupure oxydante de l'oléonitrile (substitution par l'acide oléïque). L'acide oléïque utilisé est l'Oléon à 75% de pureté. La réaction a lieu à 70°C sans flux d'air et avec 144% H₂O₂ pur par rapport à l'acide oléïque pur.

Un échantillon de mélange réactionnel R2 issu de la coupure oxydante de l'acide oléique a été soumis à une extraction avec un mélange solvant : acide acétique (AA)/eau correspondant à AA/eau = 58/42 en poids.

Un poids de 2,1 g de solution (R2) issue de ladite coupure oxydante a été mis en contact avec un poids de 24,9 g dudit mélange solvant AA/eau. Ainsi, 36,9% de l'acide azélaïque présent au départ a été extrait par ce mélange de solvant. La composition de l'extrait est donnée dans le tableau 5 ci-dessous. Le rapport en poids d'acide azélaïque sur acide gras (14:0, 16:0, 18:0) avant extraction est de 2,3 et il augmente à 28,8 après l'extraction.

Le tableau 5 ci-dessous donne la composition de la solution de coupure acide oléique et son extrait par l'acide acétique (AA)/eau 58/42 (rapport en poids).

30 Tableau 5 : composition avant extraction dans mélange réactionnel R2 et après extraction dans l'extrait sec

Composant	Avant extraction (% poids)	Extrait sec (matière 100% sans solvant) (% poids)
Acide hexanoïque (A6)	0,7	0,7
Nonanal	1,1	0,2

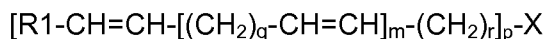
A7	2,3	2,3
A8	1,2	1,3
A9	17,5	17,6
A10	0,3	0,2
Acide Subérique	0,3	0,7
Acide azélaïque	16,0	31,3
C14:0	1,9	0,5
Acide sébacique	0,4	0,7
Acide undécanoïque (AU)	2,1	3,7
C16:0	3,8	0,6
Acide dodécanoïque	0,3	0,5
C18:0	1,2	0,0

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation sélective d'un produit de réaction à partir du mélange réactionnel et par rapport à des sous-produits de réaction et des produits de départ résiduels n'ayant pas réagi ou non réactifs, caractérisé en ce que :
- 5
- a) ledit produit de réaction est au moins un acide ω -fonctionnalisé, en particulier sélectionné parmi les diacides, les ester-acides ou les nitrile-acides et comporte de 6 à 15 atomes de carbone,
- b) ledit produit est issu d'une réaction de coupure oxydante d'au moins un acide gras insaturé, y compris hydroxylé ou de son dérivé ester, y compris monoester ou
- 10 multi-ester de polyol, y compris du glycérol ou de son dérivé nitrile,
- c) ledit procédé comprend au moins une étape et plus particulièrement plusieurs étapes successives d'extraction sélective dudit produit acide ω -fonctionnel, avec un solvant d'extraction sélective, lequel est une composition comprenant un
- 15 mélange d'eau et d'au moins un acide carboxylique ayant 1 à 4 atomes de carbone ou leurs mélanges, de préférence 1 à 3 atomes de carbone ou leurs mélanges, plus préférentiellement, ledit acide étant l'acide acétique ou l'acide formique ou leurs mélanges, plus particulièrement le mélange d'acide formique et d'acide acétique et dans un rapport eau/acide tel qu'à la température d'extraction,
- 20 le mélange dudit mélange réactionnel avec ledit solvant d'extraction soit biphasique, ledit produit de réaction acide ω -fonctionnel étant sélectivement concentré dans la phase aqueuse d'extraction et lesdits sous-produits de réaction et produits de départ résiduels n'ayant pas réagi ou non réactifs, étant concentrés dans la phase organique, à chaque étape d'extraction
- 25 d) ledit procédé comprend le traitement de ladite phase aqueuse d'extraction, éventuellement cumulée sur plusieurs extractions, avec élimination par évaporation dudit solvant d'extraction, eau/acide et la récupération dudit produit avec l'extrait sec ainsi obtenu, en option ledit produit pouvant être récupéré par contre-extraction liquide-liquide de ladite phase aqueuse avec un solvant dudit
- 30 produit et non miscible à ladite phase aqueuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans ledit solvant d'extraction de ladite étape d'extraction c), ledit rapport en poids eau/acide carboxylique varie en fonction aussi de la température d'extraction, de 32/68 à 95/5 et de préférence de 38/62 à 85/15.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite extraction a lieu à une température allant du point de fusion jusqu'au point d'ébullition dudit mélange eau/acide carboxylique, de préférence de 15 à 70°C et plus préférentiellement de 15 à 50°C.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite extraction a lieu à la température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$).
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la température de ladite étape d'extraction c) et ledit rapport eau/acide sont choisis de manière telle que, lors de cette étape d'extraction, le mélange de la composition eau/acide et du mélange
- 10 réactionnel (phase organique réactionnelle) comprenant ledit produit à séparer est biphasique avec une phase aqueuse (eau-acide) contenant sélectivement et en majorité ledit produit à séparer et une phase non aqueuse contenant le reste de la phase organique.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite étape
- 15 d'extraction c) comprend plusieurs lavages-extractions successives de ladite phase non aqueuse (organique) avec ladite composition eau/acide avec récupération et mélange de toutes les phases aqueuses ainsi obtenues avant ledit traitement d) pour récupérer ledit produit acide ω -fonctionnel, de préférence avec un rapport en poids de la composition eau/acide sur le poids de la phase organique à extraire allant de 0,5 à 100/1, de
- 20 préférence de 0,5/1 à 50/1 et plus particulièrement ce rapport étant diminué avec le nombre d'extractions successives.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il fait partie intégrante du procédé de fabrication dudit produit acide ω -fonctionnel.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la pureté dudit
- 25 acide gras insaturé ou de son dérivé ester ou nitrile ne dépasse pas 95%, de préférence ne dépasse pas 90% et plus préférentiellement varie de 40 à 90% en poids.
9. Procédé de fabrication d'un acide ω -fonctionnel, en particulier d'un α - ω diacide, d'un ω -ester acide ou d'un ω -nitrile acide ou d'un dérivé de ces produits et en particulier d'un ω -amino-acide comme dérivé d'un ω -nitrile acide, caractérisé en ce qu'il comprend
- 30 l'utilisation d'un procédé de séparation sélective, tel que défini selon la revendication 6, lequel procédé de fabrication comprend une étape préalable à cette utilisation, d'une réaction de coupure oxydante d'un produit de départ insaturé, de laquelle réaction sont issus ledit produit ω -fonctionnel et lesdits sous-produits et produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs, ledit produit de départ soumis à ladite coupure oxydante étant
- 35 choisi parmi au moins un acide gras insaturé, de préférence ayant au moins 10 atomes de

carbone et plus préférentiellement ayant au moins 16 atomes de carbone et/ou un dérivé ester dudit acide et/ou un dérivé nitrile dudit acide gras insaturé de formule suivante (I) :



où

- 5 p : est un entier égal à 1, 2 ou 3 et
- pour p = 1, X est choisi parmi : -CO₂H (monoacide gras) ou -CN (nitrile) ou -CO₂R' (monoester) avec R' étant un alkyl en C₁ à C₁₁,
 - pour p = 2, X est un radical diester =(CO₂)₂-Y, avec Y étant le reste d'un diol ou du glycérol porteur d'une fonction OH,
 - 10 - pour p = 3, X est un triester ≡(CO₂)₃-Z, avec Z étant le reste (radical trivalent sans OH) du glycérol (cas d'huile d'acide gras),

R1 : est un H ou un radical alkyle de 1 à 11 atomes de carbone, le cas échéant comportant une fonction OH,

q : est égal à 0 ou à 1,

- 15 m : est égal à 0, 1 ou 2,

r : est un entier allant de 4 à 15,

avec les insaturations C=C de ladite formule pouvant être de conformation en cis ou en trans.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit produit de départ insaturé est choisi parmi un acide gras ou un ester d'acide gras, de préférence parmi : l'acide oléique, l'huile oléique ou un monoester de l'acide oléique, plus préférentiellement l'acide oléique.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit produit de départ insaturé est un nitrile, de préférence l'oléonitrile ou le nitrile octadéc 11-ène-oïque et le nitrile octadéc 12-ène-oïque ou leurs mélanges synthétisés à partir de l'acide ricinoléique après hydrogénation suivie de déshydratation.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit nitrile est le produit d'ammoniation (réaction à l'ammoniac) de l'acide gras correspondant ou d'un ester dudit acide gras et en particulier de son huile.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que ladite étape de réaction de coupure oxydante est réalisée en utilisant comme agent oxydant de coupure l'eau oxygénée, l'oxygène et/ou l'ozone, de préférence l'eau oxygénée.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit produit de départ insaturé est l'oléonitrile et ledit produit de réaction est l'acide 8-cyano-octanoïque.

15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit produit de départ est le nitrile de l'acide gondoïque (acide eicos 11-ène -oïque) ou le nitrile de l'acide vaccénique (acide octadéc11-ène -oïque) et que le produit de réaction obtenu est l'acide 10-cyano-décanoïque.
- 5 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que lesdits sous-produits de réaction et/ou produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs plus lourds, comprennent :
- des acides, esters ou nitriles gras saturés de même rang que ledit produit de départ insaturé,
 - 10 - le produit de départ insaturé résiduel des dérivés diols ou époxydés dudit produit de départ insaturé, formés par modification oxydante autre que coupure oxydante de l'insaturation éthylénique dudit produit de départ insaturé,
 - des acides gras saturés et/ou insaturés supérieurs.
17. Procédé selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce qu'il concerne la
15 préparation d'un ω -amino-acide comportant de 6 à 15 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir de son précurseur ω -cyano-acide, ledit précurseur étant obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 et 10 à 15 et ledit procédé de fabrication comprenant une étape supplémentaire d'hydrogénation dudit précurseur ω -cyano-acide pour obtenir ledit amino-acide.
- 20 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit ω -cyano-acide est l'acide 8-cyano-octanoïque et ledit ω -amino-acide dérivé est l'acide 9-amino-nonanoïque ou que ledit cyano-acide est l'acide 10-cyano-décanoïque et que ledit amino-acide dérivé est l'acide 11-amino-undécanoïque.
19. Utilisation d'une composition comprenant un mélange eau/acide carboxylique
25 choisi parmi au moins un acide organique en C₁ à C₄ ou leurs mélanges, de préférence l'acide formique et/ou acide acétique et/ou acide propionique ou leurs mélanges et plus préférentiellement l'acide acétique ou l'acide formique ou propionique ou leurs mélanges, encore plus préférentiellement l'acide acétique ou l'acide formique ou leurs mélanges, en
particulier le mélange acide formique et acétique, comme solvant d'extraction sélective et
30 de séparation-purification, d'au moins un produit de réaction choisi parmi un α - ω diacide, ω -ester-acide ou ω -cyano-acide, comportant de 6 à 15 atomes de carbone, à partir d'un mélange réactionnel comprenant des sous-produits de réaction et/ou des produits de départ résiduels non réagis ou non réactifs plus lourds, mélange réactionnel issu d'une
réaction de coupure oxydante d'un produit de départ éthyléniquement insaturé choisi
35 parmi au moins un acide gras insaturé y compris hydroxylé ou un dérivé ester y compris

monoester ou multi-ester d'un polyol y compris du glycérol ou un dérivé nitrile dudit acide gras insaturé, de préférence ayant au moins 16 atomes de carbone, le rapport eau/acide carboxylique dans ledit solvant d'extraction étant ajusté de telle manière, à la température d'extraction, que le mélange dudit solvant avec ledit mélange réactionnel soit biphasique à ladite température.

5 20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que ledit rapport eau/acide carboxylique varie, en fonction de la température d'extraction et de l'acide carboxylique utilisé, de 32/68 à 95/5 et de préférence de 38/62 à 85/15.

10 21. Utilisation selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que ledit produit de réaction est l'acide 8-cyano octanoïque obtenu à partir de la coupure oxydante de l'oléonitrile ou en ce que ledit produit de réaction est l'acide azélaïque (acide nonanedioïque) obtenu à partir de la coupure oxydante de l'acide oléïque ou le monoester de l'acide azélaïque obtenu à partir d'un ester d'acide oléïque ou en ce que ledit produit est l'acide 10-cyano décanoïque obtenu à partir de la coupure oxydante du nitrile de l'acide gondoïque et/ou du nitrile de l'acide vaccénique

15 22. Utilisation du procédé tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8, dans la préparation de l'acide 9-amino-nonanoïque pour la préparation du polyamide PA 9 ou dans la préparation de l'acide 11-amino-undécanoïque pour la préparation du polyamide PA 11 ou dans la préparation de l'acide 12-amino-dodécanoïque pour la préparation du polyamide PA 12 ou dans la préparation de l'acide 13-amino tridécanoïque pour la

20 préparation du polyamide PA 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C253/34 C07C51/34 C07C51/48
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
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ACKMAN R G ET AL: "Ozonolysis of unsaturated fatty acids. I. Ozonolysis of oleic acid", GAN TO KAGAKU RYOHO - JAPANESE JOURNAL OF CANCER AND CHEMOTHERAPY, GAN TO KAGAKU RYOHO, TOKYO, JP, vol. 39, 20 March 1961 (1961-03-20), pages 1956-1963, XP008123600, ISSN: 0385-0684 the whole document page 1958 - page 1959 -----	1-22

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

5 February 2014

Date of mailing of the international search report

12/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tabanella, Stefania

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052657

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C253/34 C07C51/34 C07C51/48 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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ACKMAN R G ET AL: "Ozonolysis of unsaturated fatty acids. I. Ozonolysis of oleic acid", GAN TO KAGAKU RYOHO - JAPANESE JOURNAL OF CANCER AND CHEMOTHERAPY, GAN TO KAGAKU RYOHO, TOKYO, JP, vol. 39, 20 mars 1961 (1961-03-20), pages 1956-1963, XP008123600, ISSN: 0385-0684 le document en entier page 1958 - page 1959 -----	1-22
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input type="checkbox"/> 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 5 février 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/02/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Tabanella, Stefania