



HAL
open science

Procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras

Anaïs Godard, Sophie Thiebaud-Roux, Pascale de Caro, Emeline Vedrenne,
Zephirin Z. Mouloungui

► **To cite this version:**

Anaïs Godard, Sophie Thiebaud-Roux, Pascale de Caro, Emeline Vedrenne, Zephirin Z. Mouloungui.
Procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras. N° de brevet: 2984887. 2011, 27 p.
hal-02811311

HAL Id: hal-02811311

<https://hal.inrae.fr/hal-02811311v1>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 984 887**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **11 04028**

*C 07 C 51/285 (2013.01), C 07 C 53/00, 55/02, 53/126,
53/124, 53/122, 55/18, 55/08*

⑤1 Int Cl⁸ :

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE SCISSION MOLECULAIRE OXYDATIVE D'UN COMPOSE GRAS.

②2 Date de dépôt : 22.12.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.06.13 Bulletin 13/26.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.01.14 Bulletin 14/01.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE Etablissement
public et INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : GODARD ANAIS, THIEBAUD ROUX
SOPHIE, DE CARO PASCALE, VEDRENNE
EMELINE et MOULOUNGUI ZEPHIRIN.

⑦3 Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE Etablissement
public, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BARRE LAFORGUE ET
ASSOCIES.

FR 2 984 887 - B1



PROCÉDÉ DE SCISSION MOLÉCULAIRE OXYDATIVE
D'UN COMPOSÉ GRAS

L'invention concerne un procédé de préparation d'acides
5 carboxyliques par scission moléculaire oxydative d'un composé gras. En particulier,
l'invention concerne un procédé de préparation d'acides carboxyliques (notamment
de monoacides carboxyliques, et/ou de diacides carboxyliques, et/ou d'acides
carboxyliques ω -ester, et/ou d'acides carboxyliques hydroxylés) par scission
moléculaire oxydative d'un composé gras choisi dans le groupe formé des acides
10 carboxyliques aliphatiques insaturés, des esters -en particulier des esters d'alkyle,
notamment des esters méthyliques- d'acide carboxylique aliphatique insaturé, des
acides carboxyliques aliphatiques époxydés, des esters -en particulier des esters
d'alkyle, notamment des esters méthyliques- d'acide carboxylique aliphatique
époxydé, des acides carboxyliques aliphatiques insaturés hydroxylés et des esters
15 -en particulier des esters d'alkyle, notamment des esters méthyliques- d'acide
carboxylique aliphatique insaturé hydroxylé.

Un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un
composé gras trouve ses applications dans le domaine de la fabrication d'acides
gras à chaînes courtes, notamment d'acides gras présentant une chaîne principale de
20 moins de 12 atomes de carbone, et en particulier d'acides gras présentant une chaîne
principale à nombre impair d'atomes de carbone.

En outre, ces composés -notamment l'acide azélaïque converti
en particulier sous la forme d'esters- constitue un produit de départ pour la
fabrication de nombreux produits industriels, notamment de polymères -tels que le
25 nylon 6/9-, de plastifiants, d'adhésifs, de solvants, de lubrifiants biodégradables et
d'inhibiteurs de corrosion. En outre, l'acide azélaïque constitue un principe actif de
compositions cosmétiques comme composé kératolytique et comme antiacnéique.
L'acide pélargonique est un intermédiaire de synthèse de différents lubrifiants, de
plastifiants, de parfums, d'herbicides, de fongicides et de résines.

30 On connaît déjà des procédés permettant de réaliser une
scission moléculaire oxydative d'acides gras insaturés. Ces procédés nécessitent

l'utilisation de composés toxiques et/ou dangereux pour la santé humaine et/ou l'environnement, tels que l'acide chromique, l'acide nitrique, le permanganate de potassium, le tétr oxyde d'osmium, les peracides, les périodates et les hypochlorites. On connaît aussi un procédé dans lequel on utilise de l'ozone, comme réactif oxydant, pour la scission moléculaire oxydative de l'acide oléique en acide pélargonique et en acide azélaïque.

De tels composés utilisés dans un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras ne sont pas respectueux de l'environnement.

En outre, le document (Pai et al., (2005), Russian Chemical Bulletin, International Edition, 54;8, 1847-1854) décrit un procédé de synthèse d'acide azélaïque et d'acide pélargonique par scission moléculaire oxydative catalytique d'acide oléique dans une solution de peroxyde d'hydrogène. Dans un tel procédé, on réalise d'abord la synthèse d'un catalyseur solide de formule générale $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. On place ensuite une quantité du catalyseur solide dans un réacteur. On ajoute ensuite l'acide oléique, puis on agite le mélange formé, puis on ajoute une solution de peroxyde d'hydrogène et on chauffe le mélange.

Dans un tel procédé, on réalise donc d'abord une étape spécifique de synthèse du catalyseur en l'absence d'acide oléique, puis on purifie ledit catalyseur avant de réaliser la scission moléculaire oxydative de l'acide oléique en acide azélaïque et en acide pélargonique. Un tel procédé ne permet pas de réaliser une synthèse de monoacide et de diacide carboxyliques en une seule étape. En particulier, un tel procédé nécessite la purification du catalyseur. Cette étape de purification entraîne des pertes de catalyseur solide lors de sa purification. Enfin, un tel procédé est complexe en cela qu'il nécessite une première étape de formation du catalyseur à réaliser à température ambiante, puis une seconde étape de scission oxydation de l'acide oléique à réaliser à la température de 80°C.

L'invention vise à pallier les inconvénients précédemment évoqués en proposant un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui ne nécessite pas l'utilisation d'un agent oxydant toxique. L'invention vise

donc un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui est respectueux de l'environnement.

L'invention vise en particulier un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui présente un rendement amélioré par rapport aux procédés de l'état de la technique. En particulier, l'invention vise un tel
5 procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras, qui est réalisé en une seule étape et qui ne nécessite qu'un traitement simple de purification des produits de scission moléculaire oxydative dudit composé gras.

L'invention vise aussi un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui soit simple à mettre en œuvre, qui ne nécessite pas
10 de prévoir des installations spécifiques ou dangereuses. En particulier, l'invention vise un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras mis en œuvre à pression atmosphérique.

L'invention vise ainsi un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui soit éco-compatible, c'est-à-dire qui ne nécessite
15 pas pour sa mise en œuvre de solvant organique qui soit toxique pour l'environnement et/ou pour la santé humaine ou animale et qui soit obtenu à partir de ressources fossiles -notamment du pétrole ou du gaz naturel- qui ne sont pas renouvelables.

L'invention vise ainsi un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras obtenu à partir d'une ressource respectueuse des
20 préconisations européennes en termes de développement durable.

L'invention vise aussi un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui peut être produit à partir d'une ressource naturelle
25 -notamment une ressource naturelle végétale issue de l'agriculture et/ou de la sylviculture- qui est renouvelable, telle que l'huile de tournesol qui est produite en grande quantité dans le sud de la France et dans les pays du pourtour méditerranéen.

L'invention vise un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui ne nécessite pas des étapes multiples de synthèse
30 et de purification d'un catalyseur de scission moléculaire oxydative.

L'invention vise un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras qui permette de valoriser une ressource végétale qui est renouvelable, notamment l'huile de tournesol.

5 L'invention vise également à atteindre tous ces objectifs à moindre coût, en proposant un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras de faible coût de revient réalisée à partir de moyens, et notamment de composés organiques ou minéraux, usuels et peu onéreux.

10 L'invention vise également et plus particulièrement à proposer une telle solution qui soit compatible avec les contraintes de sécurité, de développement durable, de rentabilité et de respect de l'environnement.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé, des acides carboxyliques aliphatiques époxydés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique époxydé, des acides carboxyliques aliphatiques insaturés hydroxylés et des esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé hydroxylé, dans lequel :

– on forme une composition, dite composition grasse, constituée d'au moins un acide carboxylique aliphatique, ladite composition grasse
20 comprenant le composé gras ;
caractérisé en ce que :

– on ajoute ensuite à ladite composition grasse une solution d'au moins un sel d'ammonium quaternaire dans l'eau apte à former une émulsion dudit composé gras et de l'eau, puis ;

25 – on ajoute à ladite émulsion une solution liquide d'au moins un acide tungsto-phosphorique dans une composition comprenant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;
de façon à former *in situ* dans l'émulsion une quantité d'un catalyseur, dit catalyseur de transfert de phase, formé de l'acide tungsto-phosphorique et d'au
30 moins un ammonium quaternaire du (des) sel(s) d'ammonium quaternaire(s) et à permettre la scission moléculaire oxydative du composé gras.

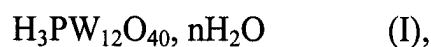
L'invention consiste donc à proposer un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras dans lequel on réalise une émulsion du composé gras et d'une solution aqueuse d'au moins un sel ammonium quaternaire puis on ajoute à ladite émulsion au moins un acide tungsto-phosphorique formule
5 $H_3PW_{12}O_{40}$ et du peroxyde d'hydrogène de façon à former *in situ* dans ladite émulsion un catalyseur, dit catalyseur de transfert de phase, apte à se distribuer dans l'émulsion et à permettre une scission moléculaire oxydative du composé gras et la formation de monoacides carboxyliques, et/ou de diacides carboxyliques, et/ou d'acides carboxyliques ω -ester, et/ou d'acides carboxyliques hydroxylés. Un tel
10 procédé ne nécessite donc aucune étape de purification dudit catalyseur de transfert de phase.

En effet, les inventeurs ont constaté qu'un tel procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras, dans lequel on réalise la synthèse d'un catalyseur de transfert de phase *in situ* dans le milieu de réaction
15 formé d'une émulsion dudit composé gras et d'une phase aqueuse permet d'augmenter le rendement de ladite réaction d'oxydation au-delà du rendement de scission moléculaire oxydative obtenu dans une réaction comparable de scission moléculaire oxydative réalisée avec une quantité comparable de catalyseur de transfert de phase préalablement préparé avec la même quantité de sel d'ammonium
20 quaternaire et d'acide tungsto-phosphorique.

Les inventeurs supposent qu'un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras selon l'invention permet une dispersion améliorée du catalyseur de transfert de phase dans l'émulsion du composé gras et de l'eau.

25 Avantageusement, la composition grasse est une composition liquide.

Avantageusement, chaque acide tungsto-phosphorique est un acide tungsto-phosphorique hydraté de formule générale (I) suivante :



30 dans laquelle n est un nombre décimal.

Avantageusement, l'acide tungsto-phosphorique est adapté pour former *in situ* dans l'émulsion une quantité d'un catalyseur de transfert de phase formé de l'acide tungsto-phosphorique sous forme péroxo (comprenant au moins une liaison –O-O-) et de chaque ammonium quaternaire.

5 Avantageusement, on ajoute ensuite à ladite composition grasse une solution d'au moins un sel d'ammonium quaternaire dans l'eau apte à former une émulsion dudit composé gras et de l'eau.

Avantageusement, la composition grasse comprend au moins un acide carboxylique choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques mono-insaturés (par exemple l'acide oléique, l'acide palmitoléique) et des acides carboxyliques aliphatiques poly-insaturés (par exemple l'acide linoléique, l'acide arachidonique).

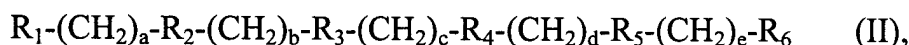
Avantageusement, dans une première variante d'un procédé selon l'invention, la composition grasse est constituée majoritairement du composé gras choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés -notamment de l'acide oléique et de l'acide linoléique- et des acides carboxyliques aliphatiques époxydés -notamment de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque-, des esters d'acides carboxyliques aliphatiques -notamment l'oléate de méthyle- et des acides carboxyliques hydroxylés -notamment de l'acide ricinoléique-.

Avantageusement, dans une deuxième variante d'un procédé selon l'invention, la composition grasse est constituée essentiellement (à l'exception de traces éventuelles d'acides gras saturés ou insaturés résiduels) du composé gras choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés -notamment de l'acide oléique et de l'acide linoléique- et des acides carboxyliques aliphatiques époxydés -notamment de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque- et des esters d'acides carboxyliques aliphatiques -notamment l'oléate de méthyle-.

Avantageusement, dans une troisième variante d'un procédé selon l'invention, la composition grasse est un mélange comprenant au moins un composé gras choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé, des acides carboxyliques aliphatiques époxydés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique

époxydé, des acides carboxyliques aliphatiques insaturés hydroxylés -notamment
choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés
 α -hydroxylés et des acides carboxyliques aliphatiques insaturés β -hydroxylés-, des
esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé hydroxylé et au moins un acide
5 ou un ester d'acide gras saturé -notamment un acide palmitique, un palmitate
d'alkyle (en particulier un palmitate de méthyle), un acide stéarique, un stéarate
d'alkyle (en particulier un stéarate de méthyle), un acide myristique, d'un myristate
d'alkyle (en particulier un myristate de méthyle)-. En général, la composition grasse
comprend au moins un composé gras choisi dans le groupe formé des acides
10 carboxyliques aliphatiques insaturés et de leurs esters d'alkyle, des acides
carboxyliques aliphatiques époxydés et de leurs esters d'alkyle et des acides
carboxyliques aliphatiques insaturés hydroxylés -notamment choisi dans le groupe
formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés α -hydroxylés et des acides
carboxyliques aliphatiques insaturés β -hydroxylés- et de leurs esters d'alkyle et
15 comprend aussi une fraction molaire d'au moins un acide carboxylique aliphatique
issu de l'hydrolyse -enzymatique ou chimique- d'au moins un triglycéride.
Avantageusement, on obtient la composition grasse par hydrolyse enzymatique de
l'huile de tournesol. A titre d'exemple, le profil en acides gras d'une telle
composition grasse obtenue par hydrolyse enzymatique de l'huile de tournesol peut
20 comprendre une proportion massique de l'ordre de 87 % d'acide oléique, une
proportion massique de l'ordre de 5 % d'acide linoléique, une proportion massique
de l'ordre de 3 % d'acide palmitique, une proportion massique de l'ordre de 3 %
d'acide stéarique, une proportion massique de l'ordre de 0,2 % d'acide caprique. De
façon générale, une telle composition grasse comprend au moins un composé gras
25 choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés et des
acides carboxyliques aliphatiques époxydés et au moins un acide gras choisi parmi
les acides gras saturés (acide laurique, acide myristique, acide palmitique, acide
stéarique) et les acides gras polyinsaturés (acide oléique, acide linoléique, acide
linoléique, acide arachidonique).

30 Avantageusement et selon l'invention, on choisit le composé
gras dans le groupe formé des composés gras de formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

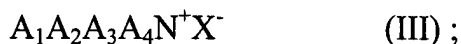
○ R_1 et R_6 sont deux groupements d'atomes identiques ou distincts choisis parmi un méthyle ($-CH_3$), un carboxyle ($-COOH$) et un groupement ester de formule générale $-COOR_7$ dans laquelle R_7 est un groupement hydrocarboné aliphatique linéaire comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

○ R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont des groupements d'atomes identiques ou distincts choisis parmi un groupe $-CH_2-$ un groupe époxyde ($\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -HC-CH- \end{array}$) et un groupe ($-CH=CH-$) ;

○ a , b , c , d et e sont des nombres entiers naturels identiques ou distincts de l'intervalle $[0 ; 15]$.

Avantageusement, on choisit le composé gras dans le groupe formé de l'acide oléique, de l'acide linoléique, de l'acide linoléique, de l'acide arachidonique, de l'acide palmitoléique (ou acide 9-cis-hexadécénoïque), de l'acide érucique (acide docos-13-énoïque), de l'acide brassidique (acide trans-13-dococénoïque), de l'acide ricinoléique et de l'acide 9-époxyoctadécénoïque.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit chaque sel d'ammonium quaternaire dans le groupe formé des sels d'ammonium quaternaire de formule générale (III) suivante :

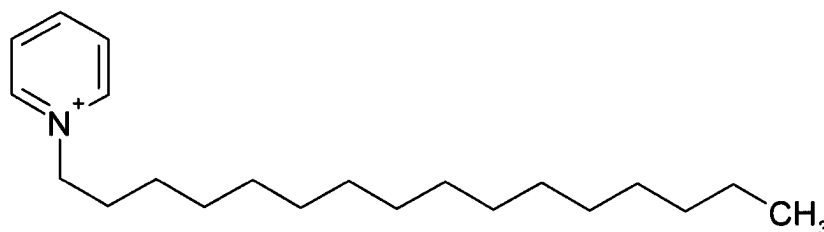


dans laquelle :

○ A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sont des groupements hydrocarbonés aliphatiques identiques ou distincts présentant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10, et ;

○ X^- est un anion -notamment choisi dans le groupe formé d'un chlorure, d'un nitrate et d'un bromure-.

Avantageusement, l'ammonium quaternaire est choisi dans le groupe formé des alkyl-pyridinium. Avantageusement, l'ammonium quaternaire est l'hexadécyl-pyridinium de formule suivante :



Avantageusement, l'ammonium quaternaire est choisi dans le groupe formé du *N,N,N,N*-tétrabutyl-ammonium, du *N,N,N*-tributyl-*N*-méthyl- ammonium et du *N,N,N,N*-tétrahexyl-ammonium.

5 Avantageusement et selon l'invention, la composition grasse est exempte de solvant organique. On réalise la scission moléculaire oxydative du composé gras dans l'émulsion formée du composé gras et de l'eau en présence du catalyseur de transfert de phase formé *in situ* dans l'émulsion et sans addition d'aucun solvant organique -notamment d'un solvant organique volatil- choisi dans
10 le groupe formé du dichlorométhane (CH_2Cl_2), du chloroforme (CHCl_3), de l'éther éthylique ($(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$), du *tertio*-butanol ($^t\text{BuOH}$), et de l'acétonitrile (CH_3CN).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide oléique (acide (9*cis*)-octadéc-9-énoïque) et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide oléique sont l'acide azélaïque
15 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) et l'acide pélargonique ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide linoléique (acide (9*cis*,12*cis*)-octadéca-9,12-diénoïque) et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide linoléique sont l'acide azélaïque (acide nonane-1,9-dioïque, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), l'acide malonique
20 (acide 1,3-propanedioïque, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et l'acide hexanoïque ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque sont l'acide azélaïque (acide
25 nonane-1,9-dioïque, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) et l'acide pélargonique ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide arachidonique et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide arachidonique sont l'acide hexanoïque ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$), l'acide malonique ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et l'acide pentanedioïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$).

5 Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide palmitoléique et les produits formés par scission moléculaire de l'acide palmitoléique sont l'acide azélaïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) et l'acide heptanoïque ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide érucique (ou l'acide docos-13-énoïque) et les produits formés par scission moléculaire de l'acide palmitoléique sont l'acide pélargonique ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) et l'acide 1,13-tridécanedioïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide linoléique (acide octadéca-triénoïque) et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide linoléique sont l'acide azélaïque (acide nonane-1,9-dioïque, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), l'acide propionique ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et l'acide malonique ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Avantageusement et selon l'invention, le composé gras est l'acide ricinoléique (acide (9*cis*)-12-hydroxyoctadéca-9-énoïque) et les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide ricinoléique sont l'acide azélaïque (acide nonane-1,9-dioïque, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), l'acide 3-hydroxynonanoïque ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$).

Les inventeurs ont observé que le traitement d'un acide carboxylique insaturé hydroxylé par un procédé de scission oxydative selon l'invention conduit à l'oxydation de la double liaison, mais préserve le groupement hydroxyle.

Avantageusement et selon l'invention, la proportion molaire des insaturations (nombre d'équivalent molaire de double liaisons et/ou cycle époxyde du composé gras dans l'émulsion) du composé gras et du peroxyde d'hydrogène introduits dans l'émulsion est comprise entre 1/4 et 1/10 -notamment de l'ordre de 1/5-.

Avantageusement et selon l'invention, la proportion molaire des insaturations (nombre d'équivalent molaire de double liaisons et/ou cycle époxyde du composé gras dans l'émulsion) du composé gras et de l'acide tungstophosphorique introduits dans l'émulsion est comprise entre 1 % et 5 %.

5 Avantageusement et selon l'invention, l'acide tungstophosphorique et l'ammonium quaternaire introduits dans l'émulsion présentent une proportion équimolaire dans l'émulsion.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise la scission moléculaire oxydative du composé gras à une température comprise entre 60°C et
10 120°C -notamment entre 70°C et 100°C, de préférence entre 80°C et 90°C-.

Avantageusement et selon l'invention, à l'issue de la scission moléculaire oxydative du composé gras, on récupère par filtration -à froid à une température inférieure à +4°C- le catalyseur de transfert de phase et on utilise ledit catalyseur dans une étape subséquente de scission moléculaire oxydative d'un
15 second composé gras. Avantageusement, le second composé gras est identique ou distinct du composé gras.

L'invention concerne également un procédé caractérisé en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou
ci-après.

20 D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés uniquement à titre de description non limitative.

EXEMPLE I - préparation *in situ* du catalyseur de transfert de phase.

25 Dans un procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras et de préparation d'acides carboxyliques (notamment d'acide azélaïque (COOH-(CH₂)₇-COOH) et d'acide pélargonique (CH₃-(CH₂)₇-COOH)) selon l'invention, on prépare d'abord une composition d'acide gras contenant de l'acide oléique à partir d'une huile de tournesol à forte teneur en acide oléique
30 (ARTERRIS, Toulouse, France). On réalise une hydrolyse enzymatique de cette huile de tournesol lors de laquelle on place 22,5 Kg d'huile de tournesol en contact

avec une solution d'une lipase (Lyven, Colombelles, France) de *Candida cylindracea* dans de l'eau distillée (20,1 Kg) sous agitation magnétique à 40°C pendant 5 heures. On forme une préparation d'acides gras dont la composition, déterminée par chromatographie en phase gazeuse est donnée dans le tableau 1 ci-après.

Acide gras	Composition massique, %
Acide oléique, C _{18:1}	87,6
Acide linoléique, C _{18:2}	4,7
Acide palmitique, C _{16:0}	3,5
Acide stéarique, C _{18:0}	3,1
Acide caprique, C _{10:0}	0,2
Autres	0,9

Tableau 1

On place 21 g de cette préparation d'acides gras comprenant 65 mmole d'acide oléique dans un ballon tricol à fond rond de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un dispositif de chauffage. On ajoute goutte à goutte 2 mL d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium quaternaire (3,36 mmole) choisi dans le groupe formé du chlorure de tétrabutyl-ammonium (*n*-Bu₄NCl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France), du bromure de tétrabutyl-ammonium (*n*-Bu₄NBr, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France), du chlorure de *N*-cétylpyridinium monohydrate (C₅H₅N(*n*-C₁₆H₃₃)₃Cl, H₂O, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France), du chlorure de *N*-méthyl-*N,N,N*-trioctyl-ammonium (CH₃N(*n*-C₈H₁₇)₃Cl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) plus connu sous la dénomination « aliquat 336 » et du chlorure de *N,N,N,N*-tétraoctyl-ammonium (N(*n*-C₈H₁₇)₄Cl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). On forme par agitation mécanique du mélange obtenu une émulsion de l'acide oléique et de la solution du sel d'ammonium quaternaire.

On prépare par mélange et agitation à température ambiante pendant 30 min, 4 g (1,2 mmole) d'acide tungsto-phosphorique (H₃PW₁₂O₄₀•15,4 H₂O) et 34 mL d'eau oxygénée à 30 % (325,0 mmole) dans 5 mL d'eau distillée. On ajoute la solution d'acide tungsto-phosphorique à l'émulsion de

l'acide oléique et du sel d'ammonium quaternaire. On réalise l'addition de la solution d'acide tungsto-phosphorique goutte à goutte dans le ballon tricol contenant l'émulsion pendant une durée de 5 min. Après addition de la solution d'acide tungsto-phosphorique dans l'émulsion, on chauffe le milieu réactionnel à la température de 60°C. On place et on maintient le réacteur sous agitation mécanique (400 rpm) à la température de 85°C et à pression atmosphérique pendant une durée de 5 heures, puis on laisse le réacteur refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. On ajuste le pH du milieu de réaction à la valeur de pH = 1 par addition d'un volume d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la concentration de 4 mole/L.

Aux fins de la séparation des acides carboxyliques formés et du catalyseur, un volume d'acétate d'éthyle est ajouté au mélange acide à pH = 1 puis le milieu réactionnel est placé à une température ($T_{\text{précip}}$, température ambiante ou température inférieure à 4°C) de précipitation de façon à former un précipité du catalyseur. Le précipité formé est lavé à l'acétate d'éthyle. La phase aqueuse contenant les sels est séparée de la phase organique dans une ampoule à décanter puis est lavée à l'acétate d'éthyle. Les différentes phases organiques sont regroupées, séchées sur sulfate d'ammonium (Na_2SO_4) et évaporées sous pression réduite.

Les échantillons obtenus sont analysés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un chromatographe Varian couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et équipé d'une colonne capillaire (L 50 m, Ø 0,25 mm, granulométrie 25 µm) pour l'analyse des esters méthyliques d'acides gras. La phase mobile est de l'hélium (Air liquide, France) à une pression de 1034 hPa (15 psi) en tête de colonne capillaire. La température de l'injecteur et du détecteur est de 250°C. La température du four renfermant la colonne est maintenue à 100°C pendant 5 min puis est accrue progressivement jusqu'à 180°C à une vitesse de 5°C/min pendant 10 min et finalement accrue progressivement jusqu'à 250°C à une vitesse de 10°C/min pendant 5 min et maintenue à cette température pendant 43 min.

Aux fins d'analyse, on réalise une solution de chaque échantillon à une concentration de 10 mg/mL dans le méthyl-*tertiobutyl*-éther (MTBE). Les acides gras sont convertis en esters méthyliques par traitement à l'hydroxyde de tri-méthyl-sulfonium. On ajoute à titre d'étalon interne de l'acide pentadécanoïque à une concentration de 2 mg/mL. Les résultats sont présentés au tableau 2 ci-après, dans lequel $T_{\text{précip}}$ est la température de précipitation, AZA % et PEA % représentent respectivement la valeur du rendement de synthèse et d'extraction de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique par rapport à l'acide oléique de départ.

Catalyseur préparé <i>in situ</i>	$T_{\text{précip}}$	AZA, %	PEA, %
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (A)	4°C	77,6	80,9
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (A)	RT	72,9	73,9
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (B)	4°C	81,5	86,1
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (B)	RT	71,8	70,9
$(\text{CH}_3\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (C)	4°C	78,5	82,0
$(\text{CH}_3\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (C)	RT	71,3	77,2
$((n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (D)	4°C	73,2	76,5

10 Tableau 2

On observe un rendement amélioré pour une précipitation du catalyseur réalisée à la température de +4°C en comparaison avec une précipitation du catalyseur réalisée à la température ambiante.

15 EXEMPLE 2 - Essai comparatif - Préparation préalable du catalyseur de transfert de phase.

On prépare préalablement les catalyseurs (A) et (B) décrits à l'exemple 1 par un procédé connu en lui-même de l'homme du métier. En particulier, un tel procédé est décrit dans (Pai et al., (2005), Russian Chemical Bulletin, 54; 8, 1847-1854). Dans un tel procédé, on ajoute une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 30 % (34 mL, 325 mmole) à une solution d'acide tungsto-phosphorique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 15,4 \text{H}_2\text{O}$, 4 g, 1,2 mmole) et on maintient sous agitation ce mélange pendant 30 minutes. On ajoute une solution aqueuse de 2 mL d'un sel d'ammonium quaternaire (3,36 mmole) choisi dans le groupe formé du

chlorure de tétrabutyl-ammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NCl}$, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) et du chlorure de *N*-cétylpyridinium monohydraté ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})_3\text{Cl}$, H_2O , Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). On filtre et on lave à l'eau le précipité solide ainsi formé.

5 On mélange une quantité du catalyseur formé ci-dessus et de l'acide oléique (21 g, 65 mmole) dans un ballon tri-col à fond rond de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un dispositif de chauffage. On chauffe le mélange à 60°C et on ajoute goutte à goutte pendant 5 min une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 325 mmole). Le mélange réactionnel
10 est chauffé à 85°C et maintenu à la pression atmosphérique pendant 5 heures sous agitation magnétique (400 rpm). On laisse le réacteur refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite traité et analysé comme à l'exemple 1. Les résultats des analyses sont donnés à titre de comparaison au tableau 3 ci-après.

Catalyseur	$T_{\text{précip}}$	AZA, %	PEA, %
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (A)	4°C	52,0	57,1
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (B)	4°C	70,2	75,1

15 Tableau 3

On observe un rendement de la réaction de conversion de l'acide oléique en acide azélaïque et en acide pélargonique qui est amélioré pour la synthèse réalisée par formation *in situ* du catalyseur (tableau 2).

Avec le catalyseur (A) et un traitement à 4°C, le rendement de
20 la réaction passe d'une valeur de 52 % (acide azélaïque) et 57,1 % (acide pélargonique) pour une préparation préalable du catalyseur (tableau 3) à une valeur de 77,6 % (acide azélaïque) et 80,9 % (acide pélargonique) pour une synthèse *in situ* du catalyseur (tableau 2) soit une augmentation supérieure à 40 %. Avec le catalyseur (B) et un traitement à 4°C, le rendement de la réaction passe d'une valeur
25 de 70,2 % (acide azélaïque) et 75,1 % (acide pélargonique) pour une préparation préalable du catalyseur (tableau 3) à une valeur de 81,5 % (acide azélaïque) et 86,1 % (acide pélargonique) pour une synthèse *in situ* du catalyseur (tableau 2) soit une augmentation de l'ordre de 15 %.

EXEMPLE 3 - Choix du sel d'ammonium quaternaire

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide oléique tel que décrit à l'exemple 1 dans lequel les proportions molaires des réactifs sont :

- 5
- acide oléique : 1 équivalent ;
 - H₂O₂ : 5 équivalents ;
 - catalyseur formé *in situ* : 0,02 équivalent.

10 Le mélange réactionnel est chauffé à 85°C et maintenu à la pression atmosphérique pendant 5 heures sous agitation mécanique (400 rpm). Pour la préparation *in situ* du catalyseur, on choisit le sel d'ammonium quaternaire décrit au tableau 4 ci-après. La colonne « OLA % » représente la fraction molaire d'acide oléique transformée lors de la réaction.

Sel d'ammonium	X ⁻	OLA, %	AZA, %	PEA, %
Aucun	-	38,1	1,8	2,2
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	77,6	80,9
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ⁺ X ⁻	Br ⁻	100	71,8	76,2
C ₅ H ₅ N(<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃) ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	81,5	86,1
CH ₃ N(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃ ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	75,7	80,7
N(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₄ ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	73,2	76,5

Tableau 4

15 En l'absence de catalyseur, 38,1 % de l'acide oléique de départ disparaît et permet la formation de nombreux produits dont seulement 1,8 % d'acide azélaïque et 2,2 % d'acide pélagonique.

20 La formation *in situ* de catalyseurs à partir des sels d'ammonium (*n*-Bu₄N)⁺Cl⁻, (*n*-Bu₄N)⁺Br⁻, C₅H₅N(*n*-C₁₆H₃₃)⁺Cl⁻, CH₃N(*n*-C₈H₁₇)₃⁺Cl⁻ et N(*n*-C₈H₁₇)₄⁺Cl⁻ permet de transformer 100 % de l'acide oléique de départ et de former de l'acide azélaïque et de l'acide pélagonique avec un rendement supérieur à 73 % pour l'acide azélaïque et supérieur à 76 % pour l'acide pélagonique.

EXEMPLE 4 - Effet de la température

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide oléique tel que décrit à l'exemple 1 dans lequel on forme *in situ* l'un des catalyseurs (A), (B), (C) ou (D) et on réalise la synthèse à une température $T_{\text{réaction}}$ précisée au tableau 5 ci-après et dans lequel la valeur « OLA % » représente la fraction molaire d'acide oléique transformée lors de la réaction, « AZA % » et « PEA % » représentent respectivement la valeur du rendement de synthèse et d'extraction de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique par rapport à l'acide oléique de départ.

Catalyseur préparé <i>in situ</i>	$T_{\text{réaction}}$, °C	OLA %	AZA %	PEA %
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (A)	75	100	59,2	66,5
(A)	85	100	77,6	80,9
(A)	95	99,5	65,8	73,3
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (B)	65	96,6	40,8	44,2
(B)	75	100	66,8	71,1
(B)	85	100	81,5	86,1
(B)	95	100	77,6	80,2
(B)	105	99,3	60,9	60,5
$(\text{CH}_3\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (C)	75	100	69,2	74,8
(C)	85	100	75,7	80,7
(C)	95	99,8	78,5	82,0
(C)	105	100	71,5	76,1
(C)	115	100	72,8	77,2

Tableau 5

10 Les meilleurs rendements sont obtenus à une température de l'ordre de 85°C pour les catalyseurs (A) et (B) et de l'ordre de 95°C pour le catalyseur (C).

EXEMPLE 5 – Proportion de catalyseur

15 On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide oléique tel que décrit à l'exemple 1 dans lequel on forme *in situ* le catalyseur (B) dans une proportion molaire précisée au tableau 6 ci-après et dans lequel la valeur « OLA % » représente la fraction molaire d'acide oléique transformée lors de la

réaction, « AZA % » et « PEA % » représentent respectivement la valeur du rendement de synthèse de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique par rapport à l'acide oléique de départ. La quantité d'acide oléique (OLA) initiale est de 65 mmoles et la quantité de H₂O₂ initiale est de 325 mmoles (30 %). Le rapport molaire OLA/H₂O₂ initial est de 1/5, la température est de 85°C, la durée de réaction est de 5 heures et la vitesse d'agitation est de 400 rpm.

Catalyseur (B) préparé <i>in situ</i> (C ₅ H ₅ N(<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃)) ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ } mole % par rapport à OLA	OLA %	AZA %	PEA %
1	100	69,3	68,3
2	100	81,5	86,1
4	100	70,9	62,3

Tableau 6

La proportion molaire de catalyseur formé *in situ* permettant d'obtenir le meilleur rendement est de l'ordre de 2 %.

10 EXEMPLE 6 - Vitesse d'agitation

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide oléique tel que décrit à l'exemple 1 dans lequel on forme *in situ* le catalyseur (B) dans une proportion molaire de 2 %. La quantité d'acide oléique (OLA) initiale est de 65 mmoles et la quantité de H₂O₂ initiale est de 325 mmoles (30 %). Le rapport molaire OLA/H₂O₂ initial est de 1/5, la température est de 85°C, la durée de réaction est de 5 heures et la vitesse de rotation de l'agitateur mécanique est comprise entre 250 rpm et 1250 rpm.

On observe une diminution du rendement de synthèse de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique pour une vitesse de rotation de l'agitateur mécanique supérieure à 800 rpm. Les inventeurs supposent qu'une vitesse de rotation de l'agitateur mécanique supérieure à 800 rpm est de nature à permettre l'introduction de bulles d'air par cavitation dans le milieu réactionnel et la diminution de la surface de contact entre le catalyseur et le substrat.

20 En outre, une diminution du rendement est aussi observée pour une vitesse de rotation de l'agitateur mécanique inférieure à 300 rpm. Les

inventeurs supposent qu'une telle vitesse de rotation de l'agitateur mécanique inférieure à 300 rpm est insuffisante pour permettre la formation d'une émulsion entre l'acide oléique et l'oxydant (H₂O₂) et entraîne la diminution du rendement.

5 EXEMPLE 7 – Scission oxydative de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque.

On prépare de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque selon une méthode décrite dans « Salimon et al., (2009), European Journal of Scientific Research, 32(2), 216-222 » et dans laquelle on traite 71 mmoles d'acide oléique avec de l'acide performique fraîchement préparé à température ambiante pendant 10 3 heures sous agitation magnétique (400 rpm). On obtient une poudre blanche d'acide 9,10-époxyoctadécanoïque (51 mmoles) avec un taux de pureté de 65 % et un rendement de 72 %.

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque dans lequel on forme *in situ* le catalyseur (B) 15 dans une proportion molaire de 2 %. La quantité d'acide 9,10-époxyoctadécanoïque initiale est de 51 mmoles et la quantité de H₂O₂ initiale est de 255 mmoles (30 %). Le rapport molaire 9,10-époxyoctadécanoïque/H₂O₂ initial est de 1/5, la température est de 85°C, la durée de réaction est de 5 heures et la vitesse de rotation de l'agitateur mécanique est de 400 rpm.

20 Le taux de conversion « TC » de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque, « AZA % » et « PEA % » représentant respectivement la valeur du rendement de synthèse de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique par rapport à l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque de départ est donné au tableau 7 ci-après.

Catalyseur (B) préparé <i>in situ</i>	TC, %	AZA %	PEA %
(C ₅ H ₅ N(<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃)) ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }	98,9	86,5	87,3

25 Tableau 7

EXEMPLE 8 - Scission oxydative de l'acide linoléique (LNA).

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide linoléique (acide (9*cis*,12*cis*)-octadéca-9,12-diénoïque, LNA) selon les

essais n°1 et n° 2 dans lesquels on forme le catalyseur (B) *in situ* dans l'acide linoléique (LNA). La proportion molaire LNA/H₂O₂/catalyseur est précisée au tableau 8 ci-après. La valeur « LNA % » représente la fraction molaire d'acide linoléique transformée lors de la réaction. Les valeurs « HA % » et « AZA % »
 5 représentent respectivement la valeur du rendement de synthèse et d'extraction du monoacide hexanoïque (HA) et du diacide azélaïque (AZA) par rapport à l'acide linoléique (LNA) de départ. La température est de 85°C, la durée de réaction est de 5 heures et la vitesse d'agitation est de 400 rpm.

	Essai n°1	Essai n°1
LNA, mmoles	60	22
H ₂ O ₂ , mmoles	350	220
LNA/H ₂ O ₂	1/5,8	1/10
Cat (B), mmoles	1,2	0,9
LNA/Cat (B)	1/50 (0,02 %)	1/25 (0,04 %)
LNA %	100	100
HA %	47,7	60,7
AZA %	41,0	49,8

Tableau 8

10 EXEMPLE 9 – Scission oxydative de l'acide ricinoléique.

On réalise un traitement de scission moléculaire oxydative de l'acide ricinoléique (ou acide (9*cis*)-12-hydroxyoctadéca-9-énoïque) issu de l'hydrolyse d'huile de ricin, tel que décrit à l'exemple 1 dans lequel on forme *in situ* le catalyseur (B) dans une proportion molaire à 2 %. La quantité initiale d'acide
 15 ricinoléique est de 14 mmol et la quantité de H₂O₂ initiale est de 163 mmol (30 %).

La température est de 85°C, la durée de réaction est de 5 heures et la vitesse d'agitation est de 400 rpm.

La scission moléculaire oxydative de l'acide ricinoléique conduit à la formation d'un diacide (acide azélaïque, AZA) et d'un mono-acide
 20 (acide 3-hydroxynonanoïque) qui sont extraits dans l'acétate d'éthyle.

On obtient l'acide azélaïque et l'acide 3-hydroxynonanoïque avec des rendements respectifs de 83,2 % et 60,8 % pour un taux de conversion de l'acide ricinoléique de 99,9 %.

REVENDICATIONS

1/ Procédé de scission moléculaire oxydative d'un composé gras choisi dans le groupe formé des acides carboxyliques aliphatiques insaturés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé, des acides carboxyliques aliphatiques époxydés, des esters d'un acide carboxylique aliphatique époxydé, des acides carboxyliques aliphatiques insaturés hydroxylés et des esters d'un acide carboxylique aliphatique insaturé hydroxylé, dans lequel :

– on forme une composition, dite composition grasse, constituée d'au moins un acide carboxylique aliphatique, ladite composition grasse comprenant le composé gras ;

caractérisé en ce que :

– on ajoute ensuite à ladite composition grasse une solution d'au moins un sel d'ammonium quaternaire dans l'eau apte à former une émulsion dudit composé gras et de l'eau, puis ;

– on ajoute à ladite émulsion une solution liquide d'au moins un acide tungsto-phosphorique dans une composition comprenant du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), de façon à former *in situ* dans l'émulsion une quantité d'un catalyseur, dit catalyseur de transfert de phase, formé de l'acide tungsto-phosphorique et d'au moins un ammonium quaternaire du (des) sel(s) d'ammonium quaternaire(s) et à permettre la scission moléculaire oxydative du composé gras.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit le composé gras dans le groupe formé des composés gras de formule générale (II) suivante :



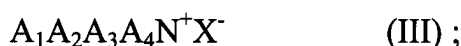
dans laquelle :

○ R₁ et R₆ sont deux groupements d'atomes identiques ou distincts choisis parmi un méthyle (-CH₃) et un carboxyle (-COOH) et un groupement ester de formule générale -COOR₇ dans laquelle R₇ est un groupement hydrocarboné aliphatique linéaire comprenant de 1 à 8 atomes de carbone;

○ R₂, R₃, R₄ et R₅ sont des groupements d'atomes identiques ou distincts choisis parmi un groupe -CH₂-, un groupe époxyde ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{CH} \end{array}$ -) et un groupe (-CH=CH-);

○ a, b, c, d et e sont des nombres entiers naturels identiques ou distincts de l'intervalle [0 ; 15].

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on choisit chaque sel d'ammonium quaternaire dans le groupe formé des sels d'ammonium quaternaires de formule générale (III) suivante :



10 dans laquelle :

○ A₁, A₂, A₃ et A₄ sont des groupements hydrocarbonés aliphatiques identiques ou distincts présentant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10, et ;

○ X⁻ est un anion.

15 4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition grasse est exempte de solvant organique.

5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé gras est l'acide oléique (acide (9*cis*)-octadéc-9-énoïque) et en ce que les produits formés sont l'acide azélaïque (HOOC-(CH₂)₇-COOH) et l'acide pélargonique (H₃C-(CH₂)₇-COOH).

20 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé gras est l'acide linoléique (acide (9*cis*,12*cis*)-octadéca-9,12-diénoïque) et en ce que les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide linoléique sont l'acide azélaïque (HOOC-(CH₂)₇-COOH), l'acide malonique (HOOC-CH₂-COOH) et l'acide hexanoïque (H₃C-(CH₂)₄-COOH).

25 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé gras est l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque et en ce que les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide 9,10-époxyoctadécanoïque sont l'acide azélaïque (HOOC-(CH₂)₇-COOH) et l'acide pélargonique (H₃C-(CH₂)₇-COOH).

30

8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé gras est l'acide arachidonique et en ce que les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide arachidonique sont l'acide hexanoïque ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$), l'acide malonique ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et l'acide pentanedioïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$).

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé gras est l'acide linoléique et en ce que les produits formés par scission moléculaire oxydative de l'acide linoléique sont l'acide azélaïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), l'acide propionique ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et l'acide malonique ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la proportion molaire des insaturations du composé gras et du peroxyde d'hydrogène introduits dans l'émulsion est comprise entre 1/4 et 1/10.

11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la proportion molaire des insaturations du composé gras et de l'acide tungsto-phosphorique introduits dans l'émulsion est comprise entre 1 % et 5 %.

12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'acide tungsto-phosphorique et l'ammonium quaternaire introduits dans l'émulsion présentent une proportion équimolaire dans l'émulsion.

13/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on réalise la scission moléculaire oxydative du composé gras à une température comprise entre 60°C et 120°C.

14/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'à l'issue de la scission moléculaire oxydative du composé gras, on récupère par filtration le catalyseur de transfert de phase et on utilise ledit catalyseur de transfert de phase dans une étape subséquente de scission moléculaire oxydative d'un second composé gras.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.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'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT 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 CITÉS DANS LE PRÉSENT 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**

JP 5 004938 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND)
14 janvier 1993 (1993-01-14)

**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