

199989



PARA REPRODUCCION
POR EFECTO DEL ORIGINAL

- 1 -

199989

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA,

a favor de

DON FERNANDO SEGURA VIDAL, residente en MADRID, calle
de Fernán González, 47

por

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE CETOXIMAS CÍCLICAS".



Esta invención se refiere a la producción de oximas.

Las oximas se producen en escala industrial a partir de soluciones acuosas de sales de hidroxilamina, como se obtiene por el proceso Raschig. Se ha encontrado que en la neutralización de estas soluciones en presencia de compuestos carbonílicos con alcalis o carbonatos alcalinos, las oximas, especialmente aquellas de cetonas cíclicas, pueden obtenerse con buen rendimiento. A causa de la limitada solubilidad de los sulfatos alcalinos y cloruros alcalinos (en el caso de que la hidroxilamina se use como clorhidrato) no es posible en este proceso trabajar con soluciones altamente concentradas. Si la reacción se lleva a cabo en una solución muy concentrada , los productos de la reacción se impurifican con sales inorgánicas las cuales pueden ser perjudiciales en usos posteriores de las oximas. Estas sales se pueden separar solamente por lavado con una gran cantidad de agua, especialmente si las sales cristalizan en cristales grandes. De esta manera, se incurren en pérdidas puesto que la solubilidad de muchas oximas en agua no es despreciable.

Es un objeto de la invención resolver las dificultades descritas anteriormente.

Objetos ulteriores de esta invención aparecerán en la especificación detallada siguiente.

Se ha encontrado que es mucho mas ventajoso neutralizar los ácidos que se liberan durante la reacción de oximación con amoniaco o bases orgánicas nitrogenadas volátiles o sales de ellas con ácidos volátiles débiles. Solamente de esta manera, los subproductos que se obtienen de la reacción son de valía como tales, o son por lo menos de tal naturaleza que pueden ser facilmente laborados y recuperados. Es posible emplear sales de amoniaco o sales de bases orgánicas con ácidos volátiles débiles, cuando son obtenidos en forma de lejías

199989

- 3 -

13 OCT 1955



35 industriales, por ejemplo, lejía de carbonato amónico. Las
soluciones de sales amónicas o amínicas obtenidas se pueden
usar ulteriormente como sales fertilizantes, por ejemplo,
40 sulfato amónico, o se pueden convertir en bases libres por
destilación sobre cal. Los compuestos orgánicos no básicos
disueltos o dispersos, por ejemplo, compuestos carbonílicos
que no han reaccionado y las impurezas contenidas en el com-
puesto carbonílico las cuales no sufran la oximación, por
ejemplo, alcoholes o ácidos, y las oximas disueltas deben
ser separadas de la solución. Estas impurezas pueden ser se-
paradas por extracción con agentes de lavado, tales como clo-
45 ruro de metileno, butanol, clorobenceno, o el compuesto car-
bonílico líquido, o por destilación con vapor. Si se usan
como agentes neutralizantes sales amínicas o ácidos volátiles
débiles, los vapores ácidos que se separan durante la reac-
ción se pueden emplear para algunos otros fines o se pueden
convertir en sales amónicas para volver a usarlas en el pro-
50 ceso. Los compuestos carbonílicos y la oxima contenida en
los gases ácidos se pueden recuperar por medio de carbón
activo.

55 El uso de soluciones de sales amónicas tiene la ventaja
de que durante la reacción se desarrolla menos calor. El amo-
niaco y las amínas volátiles pueden ser también introducidas
en la mezcla reaccionante en forma de vapor, especialmente
si se quiere evitar una dilución ulterior con agua de la mez-
cla reaccionante. En este caso, naturalmente, el enfriamiento
tendría que ser más eficiente. Con el fin de contribuir a la
60 refrigeración exterior o para prescindir completamente de
la misma, se puede mantener la mezcla a una temperatura baja
determinada, por adición de líquidos, que tengan un punto de
ebullición suficientemente bajo, por ejemplo hidrocarburos y
sus productos halogenados sustituidos. Los puntos de ebulli-
65 ción de éstos pueden ser mantenidos a cualquier temperatura



deseada por control de la presión en la vasija. El trabajar con disolventes en ebullición bajo presión reducida, es especialmente ventajoso en los casos en que la oxima ha de ser tratada ulteriormente en solución. Se puede emplear en lugar de bases orgánicas volátiles, bases difícilmente volátiles o bases no volátiles, por ejemplo, bases de polietileno amína o de etanol amína. Estas soluciones pueden ser regeneradas por doble descomposición con sosa.

EJEMPLO.- En una vasija provista con agitador y una camisa refrigerante, se introducen 100 moles de ciclohexanona de 98% de pureza y 105 moles de hidroxilamina en forma de solución de sulfato de hidroxilamina, conteniendo 170 gramos de base de hidroxilamina por litro. La mezcla se agita bien cuando la oxima empieza ya a separarse. En esta mezcla se echa lentamente, mientras se agita y enfria, solución acuosa de amoniaco de 30% de concentración, teniendo cuidado de que la temperatura no suba por encima de 25° C. Es esencial para un buen rendimiento del producto que se evite la concentración local de alta alcalinidad en la mezcla de la reacción. Es por esta razón ventajoso introducir el amoniaco simultáneamente en diferentes lugares, preferiblemente bajo la superficie del líquido de la reacción. La neutralización se continúa hasta que justamente la mezcla no sea ya ácida al rojo Congo, pero todavía ácida al tornasol. La mezcla reaccionante se agita durante otra hora, se filtra y se lava varias veces con pequeñas cantidades de agua helada. El rendimiento de producto prácticamente puro es cerca del 95% del calculado teóricamente sobre la cetona usada.

Hecha la descripción precedente, es preciso añadir que los detalles de realización de la idea expuesta, pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos que anteceden y que se reivindica en la siguiente



NOTA.

100

En resumen: La Patente de Introducción que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

105

1ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, caracterizado porque comprende mezclar una cicloalcanona con una solución acuosa de una sal inorgánica de hidroxilamina, y neutralizar el ácido liberado con un compuesto seleccionado de la clase del amoniaco o amíνας alifáticas, estando caracterizado dicho proceso en que se lleva a cabo a una temperatura inferior a 25° C.

110

2ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, según la reivindicación primera, caracterizado porque comprende mezclar una cicloalcanona con una solución acuosa de una sal inorgánica de hidroxilamina y neutralizar el ácido liberado con amoniaco, estando caracterizado dicho proceso en que se lleva a cabo a una temperatura inferior a 25° C.

115

3ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente de bajo punto de ebullición y que sea disolvente de la oxima.

120

4ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cicloalcanona es la ciclohexanona.

125

5ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un hidrocarburo de bajo punto de ebullición y que sea disolvente de la oxima.

130

6ª.- Procedimiento de producción de cetoximas cíclicas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un hidrocarburo halogenado de bajo punto de ebullición y que sea disolvente de la oxima.

199989

13 OCT. 1951



7^a.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE CETOXIMAS CICLICAS".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de seis páginas, escritas a máquina.

Madrid, 13 de octubre de 1951

ALFONSO UNGRIA,

135