

220736

220736

P - 15.040

A 9788 - Case 2.367-F

17 MAR 1955



MAR 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA OXIMA DE UNA CETONA CICLICA".

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

Este invento se refiere a la producción de oximas de cetonas cíclicas. Estas oximas son productos intermedios valiosos para la fabricación de superpoliamidas.



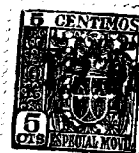
R 1954

En nuestra Patente núm. 201.298, hemos descrito que oximas de cetonas cíclicas pueden prepararse haciendo reaccionar hidrocarburos cíclicos hidroaromáticos con agentes de nitrosilación en presencia de luz ultravioleta derivada de un manantial natural o artificial. Esta reacción puede llevarse a cabo a temperatura ordinaria o elevada, pero con preferencia se efectúa a una temperatura dentro de la gama de 5 a 60°C aproximadamente. La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura elevada particularmente cuando se usa un agente nitrosilador gaseoso.

Al llevar a cabo tal procedimiento, hemos encontrado que con frecuencia se forma un recubrimiento resinoso sobre las paredes internas del reactor, que pueden estar formadas en parte por las superficies de las lámparas cuando las lámparas están dentro del reactor o empotradas en las paredes del reactor. Este efecto es particularmente importante e indeseable cuando el procedimiento se lleva a cabo en un reactor del tipo continuo. En esta operación, lo mismo que en los procedimientos por tandas, el recubrimiento resinoso provoca indeseables disminuciones en la eficacia de las lámparas y efectúa una conversión menor de los agentes de nitrosilación. Así, al conducir el procedimiento sobre una base económica satisfactoria, es importante inhibir la formación del recubrimiento resinoso sobre las paredes del reactor.

De acuerdo con el presente invento, esta reacción del compuesto cíclico hidroaromático a la oxima de una acetona cíclica se realiza en presencia de un ácido carboxi-

220736



R 7024

lico alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente o de un derivado clorado o fluorado del mismo, con lo cual el depósito del recubrimiento resinoso sobre las paredes del reactor se impide por completo o
5 al menos se inhibe en medida substancial. La inhibición de este recubrimiento efectúa una mayor eficacia de las lámparas y una conversión incrementada del agente de nitroxilación en comparación con operaciones similares en las cuales no se emplea agente inhibidor.

10 Acidos específicos que caen dentro del concepto de inhibidores de ácido carboxílico alifático del invento son el ácido fórmico, el ácido acético, los ácidos propanoicos, los ácidos butíricos y sus derivados clorados y fluorados. De los ácidos no substituidos preferimos usar el ácido fórmico. Aun cuando el ácido acético inhibe de un modo eficaz la formación del recubrimiento resinoso su uso no es tan deseable como el del ácido fórmico, ya que el primero en ciertos casos tiende efectivamente a
15 dar una conversión reducida del agente de nitrosilación en comparación con los resultados que se consiguen cuando se emplea ácido fórmico. Entre los derivados clorados de los inhibidores ácidos, que pueden emplearse figura el ácido tricloroacético, pero este ácida da también como resultado menores conversiones en algunos casos. Entre los ácidos
20 fluorados que pueden emplearse están el ácido trifluoroacético y el ácido perfluorobutírico.

25

La cantidad de inhibidor ácido a utilizar en

220736



el presente procedimiento depende del ácido particular seleccionado, y en todos los casos se usa bastante ácido para inhibir la formación de un recubrimiento resinoso en grado substancial. La cantidad de inhibidor empleada debe proporcionar una acción eficaz y en la mayoría de los casos es pequeña en comparación con la cantidad de compuesto cíclico hidroaromático presente en el reactor. En general la cantidad mínima de inhibidor a emplear será al menos de 0,5% en peso referida al compuesto hidroaromático presente en el reactor. La cantidad máxima de ácido a utilizar variará también con el ácido particular seleccionado, pero de ordinario se derivarán pocas ventajas si la cantidad empleada es más de la que es soluble en la mezcla de reacción.

Hemos encontrado a través de diversas reacciones realizadas en presencia de estos inhibidores, que es preferible emplear una solución saturada del inhibidor en la mezcla de reacción. Una solución saturada de ácido fórmico en ciclohexano contendrá aproximadamente de 0,85 a 1,25% en peso dependiendo de la temperatura de la reacción y de la magnitud de la mezcla. En algunos casos, cuando el compuesto hidro-aromático se mezcla con el inhibidor antes de ser introducido en la reacción, lo cual constituye el procedimiento usual y preferido, no es preciso que el compuesto hidro-aromático esté completamente pre-saturado con el inhibidor para producir una mezcla de reacción saturada, ya que al añadir el agente nitrosilador puede disminuir la solubilidad del inhibidor. Así, si el compuesto hidro-aromá-

220736



tico estuviera pre-saturado, algo del agente inhibidor precipitaría al añadir el agente nitrosilador. Este efecto ha sido observado al pre-saturar ciclohexano con ácido fórmico.

Entre los hidrocarburos hidro-aromáticos cíclicos que pueden usarse figuran el ciclopentano, metilciclopentano, dimetilciclopentanos, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexanos, cicloheptano, metilcicloheptano, decahidronaftalina, tetrahidronaftalina, etc. Entre los agentes nitrosiladores que pueden emplearse figuran el cloruro de nitrosilo, el ácido sulfúrico nitrosilo, el bromuro de nitrosilo, el boro-fluoruro de nitrosilo, el fluoruro de nitrosilo, etc.

Al llevar a cabo el procedimiento del invento utilizando ácido fórmico como inhibidor, las paredes del reactor quedaron libres de recubrimiento resinoso incluso después de operaciones de 3 a 4 horas de duración. En reacciones de ciclohexano y cloruro de nitrosilo, la conversión del agente nitrosilador se elevó de 45 a 50% para una operación de 30 minutos, sin inhibidor, a 60-65% con el inhibidor de ácido fórmico en la misma longitud de tiempo. En la reacción inhibida no se formó recubrimiento resinoso sobre las paredes del reactor; sin embargo, en la operación sin inhibidor se depositó un recubrimiento sobre las paredes. El uso de ácido fórmico es ventajoso todavía ya que la separación de oxima de la mezcla de reacción, por ejemplo, conteniendo ciclohexano, es simplificada por la solubilidad de la oxima o su hidroclo-
ruro en el ácido fórmico con el que forma un aceite insoluble en ciclohexano. La oxima producida puede extraerse continua-

220736



mente de la corriente efluyente por medio de una solución cáustica al 10%. Sin embargo, la naturaleza del ácido fórmico-aceite de oxima hace practicable una separación por fases del ciclohexano.

5 Aunque, como se ha observado, la reacción puede conducirse a temperaturas ordinarias o elevadas, hemos encontrado que es ventajoso conducir la reacción dentro de la gama de unos 30 a 40° incluso aunque puedan requerirse torres de enfriamiento para mantener estas temperaturas. Las tentativas para operar a temperaturas de unos 10 50 a 55° en el reactor eliminando así las torres de enfriamiento han demostrado ser menos ventajosas ya que los niveles de conversión descendieron considerablemente.

15 Al utilizar ácido acético como inhibidor en el procedimiento una concentración mínima del 15% demostró ser excelente para impedir la acumulación de aceite o de recubrimiento resinoso sobre las paredes del reactor. En operaciones que emplean una lámpara ultravioleta los rendimientos de oxima formados en presencia de ácido acético 20 fueron bajos. Sin embargo, estos bajos rendimientos pueden achacarse a la reacción del ácido acético con el agente nitrosilador por ejemplo, cloruro de nitrosilo, y no se tropieza con ellos en reacciones realizadas a la luz ordinaria bajo la cual el ácido acético y el cloruro de nitrosilo no 25 son reactivos.

Al realizar el procedimiento sobre una base continúa, económica, el compuesto hidro-aromático no reaccio-



nado, tal como ciclohexano, debe devolverse al reactor. Hemos encontrado que el ciclohexano no reaccionado separado de la mezcla de reacción contiene impurezas insaturadas y oxigenadas que le comunican un color verde u oscuro y que deben eliminarse o limpiarse antes de que el ciclohexano pueda devolverse al ciclo si los valores de conversión no han de ser afectados perjudicialmente. Estas impurezas pueden eliminarse siguiendo varios procedimientos. Por ejemplo, el ciclohexano usado una vez se agitó con pequeñas porciones de ácido sulfúrico hasta que la capa de ácido fué incolora y una operación con este ciclohexano usando ácido fórmico como inhibidor dió una conversión de 55% aproximadamente. Una operación similar usando ciclohexano seco que se había dejado reposar durante dos o tres días hasta que fué incoloro y que se separó luego de la pequeña cantidad de aceite oscuro más pesado y agua que habían sedimentado dió también una conversión del 55%. Sin embargo, el uso en una reacción similar de ciclohexano coloreado en verde, seco, y que había sido usado una vez, dió como resultado una conversión de solamente 35% aproximadamente.

Los siguientes ejemplos ilustran en detalle las realizaciones específicas del procedimiento del invento y han de considerarse como ilustrativos y no como limitativos.

EJEMPLO 1.

A un reactor del tipo continuo se hizo pasar una solución de 1,15% en peso de cloruro de nitrosilo en una

220736



MAR. 1955

solución al 1% de ácido tricloroacético en ciclohexano a una temperatura entre 22 y 28° C. La solución tuvo un tiempo de permanencia de 9,5 minutos. En el reactor, la solución se sometió a luz procedente de una lámpara de vapor de mercurio Hanovia A-H 9 con una longitud efectiva de 20 cm y una anchura efectiva de 1,5 cm. Durante un tiempo de funcionamiento de 150 minutos, 2.600 c.c. de la alimentación pasaron a través del reactor dando una solución turbia, casi incolora, de la cual se separaron en forma de aceite 33 c. c. de hidro-cloruro de oxima de ciclohexanona. No ocurrió recubrimiento sobre las paredes del reactor durante este tiempo. El hidrocioruro de oxima bruto fué separado del ciclohexano en exceso por decantación y se trató con 50 c.c. de eter que provocó una cristalización espontánea. El rendimiento fué de 27 grs. de hidro-cloruro de oxima de ciclohexanona. Otra parte de 3 grs. de oxima se aisló del ciclohexano y de las aguas madres etéreas extractándolas con una solución 2N de hidróxido sódico y acidificando a un pH de 5. El rendimiento total fué de 45% en peso calculado sobre el cloruro de nitrosilo cargado.

En un experimento análogo al del ejemplo 1 en las mismas condiciones, pero en ausencia de ácido tricloroacético en la alimentación, después de que 2.770 c.c. de la mezcla de cloruro de nitrosilo-ciclohexano fueron hechos pasar por el reactor en 165 minutos, las paredes de la cámara de reacción se recubrieron por completo con una resina de color pardo oscuro. La solución saliente del reactor era verde azulada y se desarrolló mucho gas durante la reacción

220736



R. 1955

lo cual indicó que se habían efectuado considerables reacciones secundarias. El rendimiento general de la oxima de ciclohexanona fué sólo de 14,8% en peso referido al cloruro de nitrosilo.

5 EJEMPLO 2.

En un experimento similar al del ejemplo 1, pero en el cual una solución de cloruro de nitrosilo-ciclohexanona se saturó con ácido fórmico, se produjo hidrocloreuro de oxima de ciclohexanona con conversión del 64 % del ciclohexano y sin recubrimiento de las paredes del reactor. En esta operación, la concentración de NOCl dió en el análisis 0,81% y la temperatura de reacción se mantuvo de 30 a 35° C. El tiempo de permanencia de la alimentación fué de 8,5 minutos y el tiempo total de la operación fué de 30 minutos.

En una operación similar a la del ejemplo 2 pero en la cual no se utilizó ácido fórmico la conversión del ciclohexano fué sólo de 47% y la pared del reactor se recubrió con un material sólido. En este experimento, la concentración de NOCl fué de 0,84% mientras que el tiempo de permanencia fué de 8,8 minutos. El tiempo operativo total fué de 31 minutos.

20 EJEMPLO 3.

En un experimento similar al del ejemplo 1, pero en el cual una solución de cloruro de nitrosilo-ciclohexano contenía 15 % de ácido acético, el hidrocloreuro de oxima de ciclohexanona se produjo sin recubrimiento de las

220736



paredes del reactor.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 19 de Marzo de 1954, bajo el No. 417.490, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 10 1ª. - Un procedimiento para la preparación de una oxima de una cetona cíclica, que comprende hacer reaccionar en un reactor un hidrocarburo cíclico hidroaromático, con un agente nitrosilador en presencia de luz ultravioleta, caracterizado por efectuar dicha reacción en presencia de un ácido carboxílico alifático, un derivado clorado de un ácido carboxílico alifático, o un derivado fluorado de un ácido carboxílico alifático, conteniendo dicho ácido carboxílico alifático desde uno hasta aproximadamente cuatro átomos de carbono en una cantidad eficaz para inhibir
- 15

220736



la formación de un recubrimiento resinoso sobre las paredes del reactor.

5 2^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque la mezcla de reacción se satura con el inhibidor.

3^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque el inhibidor es ácido fórmico.

10 4^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque el inhibidor es ácido acético.

5^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque el inhibidor es ácido tricloroacético.

15 6^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de unos 30 a 40°C.

20 7^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el hidrocarburo hidroaromático cíclico es ciclohexano y el agente nitroxilador es cloruro de nitroxilo y porque se produce oxima de ciclohexanona.

25 8^a. - Un procedimiento continuo según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por separar el hidrocarburo cíclico hidroaromático no reaccionado de la oxima producida, separar impurezas insaturadas y oxigenadas del hidrocarburo cíclico hidro-

220736

17



aromático no reaccionado y devolver al ciclo al reactor el hidrocarburo cíclico hidroaromático resultante.

92. - Un procedimiento para preparar una oxima de una cetona cíclica.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 MAR 1955

P. A.

Alberto de Ezabura

Prof. Soder
Alta