

222114

P - 13.331

02 71

222114



30 MAY. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G., entidad suiza, establecida en
Lucerna, (Suiza), por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA
OBTENCION DE ϵ -CAPROLACTAMA"

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

5 LA ϵ -caprolactama se fabrica en la técnica mediante transformación, por lo común con ácido sulfúrico, de la oxima de ciclohexanona obtenida a partir de fenol o de nitrociclohexano. El inconveniente de este procedimiento, es ante todo que para la obtención de las ox-



30 MAY 1955

mas hay que emplear en una cualquiera de las fases, ácido nítrico, lo que requiere la utilización de instalaciones resistentes a la corrosión. Otro gran inconveniente consiste, en que por la transformación de la oxima en lacta-
5 ma por el procedimiento de Beckmann, se obtienen cantidades más o menos grandes de productos secundarios, tales como sulfato sódico o sulfato amónico, cuyo tratamiento y posible nueva utilización gravan los procedimientos.

Se ha descubierto ahora, que la diamida del
10 ácido adípico o los derivados de dicho ácido que forman la diamida pueden ser transformados con buenos rendimientos en Σ -caprolactama, en una sola fase de trabajo.

Si de acuerdo con el procedimiento según el invento, se trata la diamida del ácido adípico con hidrógeno en presencia de catalizadores hidrogenadores generalmente usuales, entonces se obtiene, en contra de lo que
15 pudiera esperarse, no hexametildiamina, sino Σ -caprolactama, a la vez que se desprende amoníaco. Se puede, o bien utilizar directamente la diamida del ácido adípico como ma-
20 terial de partida, o bien se utiliza el ácido adípico como tal o un derivado del mismo, que sea capaz de formar la diamida, tal como por ejemplo el dicloruro ácido o un di-éster, que mediante la adición de amoníaco a la diamida del ácido adípico, es transformado en Σ -caprolactama.

25 Se ha comprobado además, que en circunstancias especialmente favorables, tal como por ejemplo empleando dekalín como disolvente y donante de hidrógeno, la trans-



formación de los citados derivados del ácido adípico tiene lugar sin adición alguna de hidrógeno.

La transformación del ácido adípico o de sus derivados formadores de amida, se efectúa en presencia de catalizadores de la hidrogenación, especialmente los del grupo del hierro.

La reacción puede llevarse a cabo en general, tanto en presencia, como también en ausencia de disolvente, y, como es natural, también de forma continua. Igualmente resulta posible volver a emplear a discreción los catalizadores como suplemento de las inevitables pérdidas. Es ventajoso operar a presión y temperatura elevadas, ya que con ello aumenta el rendimiento, acortándose a la vez el tiempo de la reacción.

El procedimiento será ilustrado por los ejemplos siguientes, sin que de ninguna de las maneras se limite a los mismos.

E j e m p l o 1

En un autoclave con agitador, de 5 l de capacidad, se mezcla una suspensión de 180 g de diamida de ácido adípico en alrededor de 3 l de dioxano técnicamente puro, con 45 g de níquel Raney, calentándose bajo 250 atm. de presión de hidrógeno a 220°. Con ello la presión sube hasta aproximadamente 380 atm. Transcurridas 15 horas, se suspende la calefacción. Se deja enfriar y se separa el catalizador. Después de extraído el dioxano



mediante destilación, resta un aceite claro, que se fracciona en el vacío. Después de unas pocas gotas de cabeza, destila la caprolactama en una gama de ebullición de 120-130°C/6 mm. cristalizando en el recipiente intermedio.

5 F 69°. Por los procedimientos conocidos puede ser polimerizada para formar una poliamida de punto de fusión de alrededor de unos 220°. Se obtienen 48,4 g, es decir, 34% calculado con relación a la diamida empleada.

Ejemplo 2

10 En un autoclave de 5 l de capacidad, con agitador, se mezcla una suspensión de 180 g de diamida de ácido adípico en alrededor de 3 l de dioxano puro con 45 g de níquel Raney, calentándose bajo 250 atm. de presión de hidrógeno a 220°, con lo cual la presión sube

15 a aproximadamente 380 atm. El tiempo de la reacción asciende a 5 horas. Se deja enfriar y se separa el catalizador, junto con alrededor de 50% del producto de partida sin transformar. Después de extraído el dioxano mediante destilación, se trata de la forma descrita en el

20 Ejemplo 1. Se obtiene 21,4g. de caprolactama de punto de fusión 69°, es decir 15,2% calculado con relación a la diamida empleada, correspondiente a 30,4% de la diamida transformada.

Ejemplo 3

25 180 g de diamida de ácido adípico se sus-

222114



penden en alrededor de 3 l de dioxano técnicamente puro, se mezclan en un autoclave de 5 l de capacidad con agitador, con 45 g de cobalto Raney, y se calientan a 250 atm de presión de hidrógeno a 220°. La presión se eleva hasta
5 aproximadamente 380 atm. Después de 5 horas, se suspende la calefacción. Se deja enfriar y se separa el catalizador, junto con aproximadamente 50% de material de partida sin transformar. Después de extraído el dioxano por
10 destilación, se trata de la manera ya repetidamente descrita. Se obtienen 22,1 g de caprolactama de punto de fusión 69°, es decir, 15,6% calculado con relación a la diamida empleada, lo que corresponde a 31,2% de la diamida transformada.

E j e m p l o 4

15 Una suspensión de 180 g de la sal diamónica del ácido adípico se mezclan en 3 l de dioxano técnicamente puro en un autoclave de 5 l de capacidad con agitador, con 45 g de níquel Raney, calentándose a 250 atm de presión de hidrógeno a 220°. Con ello sube la presión a aproximadamente 380 atm. Después de un tiempo de
20 reacción de 15 horas, se deja enfriar y se separa el catalizador, junto con alrededor de 20% de sal diamónica sin transformar. Después de extraer el disolvente por
25 destilación, se trata de la manera ya repetidamente descrita, y se obtienen en total 23,2 g de caprolactama de

222114



punto de fusión 69^a, es decir, 20,6% en relación con la sal diamónica empleada, lo que corresponde a aproximadamente 25% de sal diamónica sin transformar.

Ejemplo 5

5 Una suspensión de 180 g de diamida de ácido adípico en 3 l de dioxano técnicamente puro, se mezclan en un autoclave de 5 l de capacidad con agitador, con 45 g de un catalizador de hierro, calentándose bajo 250 atm. de presión de hidrógeno durante 15 horas a 320^aC. La presión sube hasta aproximadamente 380 atm. Después de enfriar, se separa el catalizador y se trabaja después de destilar el dioxano de la manera descrita. Se obtienen 45,4 g de caprolactama (F 69^a), es decir, 32% calculado con relación a la diamida empleada. Para la preparación del catalizador de hierro se precipita una solución acuosa al 5% de sulfato de hierro al calor, empleándose amoníaco. Después de lavar y secar, se reduce con una mezcla de óxido de carbono e hidrógeno, a 500 - 550^a.

10

15

- O - N O T A - O -

20

Los puntos de invención propia y nueva que

222114

30 MAY.



se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º. - Un procedimiento para la obtención
de Σ -caprolactama, caracterizado por tratarse ácido
adípico y sus derivados, dado el caso en presencia de amo-
niaco y catalizadores de hidrogenación, a temperatura y
presión elevadas, con hidrógeno.

10 2º. - Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se
lleva a cabo de manera continua.

3º. - Mejoras introducidas en el procedi-
miento para la obtención de Σ -caprolactama.

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

15 Esta Memoria consta de siete hojas escri-
tas por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1955

P. A.
Asesor de Elizabete
Por Orden