

282923

P.- 23.722

23 FEB. 1963

OZ 220

Dr. M/sh



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 29 de Noviembre de 1962, con el N° 282.923

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Tiefenhöfe 10, Zurich, Suiza,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE ξ - CAPROLACTAMA"

=====

Como es sabido la ϵ -caprolactama se obtiene median-
te la transposición de Beckman de ciclohexanonoxima mediante áci-
do sulfúrico fumante (Oleum). La ϵ -caprolactama en bruto
contiene impurezas que deben separarse antes de proseguir la
5 elaboración para la obtención de poliamidas utilizables. Sin em-
bargo, esto tiene lugar también mediante fraccionamiento repe-
tido solo en cantidad insuficiente. Se ha propuesto ya tratar
caprolactama en bruto, en estado sólido o en las proximidades
del punto de ebullición, con un gas inerte. De este modo se se-
10 paran compuestos que disminuyen la estabilidad de la caprolac-



tama frente al permanganato, aunque deben aceptarse las
pequeñas pérdidas de caprolactama. También se ha propues-
to ya disolver caprolactama en bruto en oleum y calentar-
la durante largo tiempo a 120-170°C, neutralizando segui-
damente, separando y destilando. Mediante los dos proce-
5 dimientos mencionados se obtiene caprolactama relativa-
mente pura, siendo sin embargo necesaria para ello una
etapa de trabajo más, que con los procedimientos de puri-
ficación mediante simple destilación utilizados hasta aho-
10 ra.

Se ha encontrado ahora que se puede mejorar la es-
tabilidad de la lactama frente al permanganato, y con ello
su pureza, de una manera satisfactoria, si se acidifica
la lactama en bruto que contiene agua y se libera de agua
15 mediante destilación, a un pH de 3,2 a 4,2, purificandola
después de manera conocida mediante rectificación y/o ex-
tracción.

Ya se había propuesto antes practicar la rectifica-
ción propiamente dicha de la lactama añadiéndole pequeñas
20 cantidades de ácidos o álcalis. Pero entonces una parte
de la caprolactama se saponifica para dar ácido aminoca-
proico.

Se comprobó sorprendentemente que cuando se efec-
túa el tratamiento con ácido durante la separación por
25 destilación del agua presente en la lactama en bruto y
procedente de la reacción de transposición de Beckman, a
un pH de 3,2 a 4,2 y preferentemente de 3,2 a 3,8, no tie-
ne lugar una hidrólisis de la caprolactama.

Se comprobó que la lactama en bruto que procede de
30 la transposición de Beckman, muestra normalmente un valor



de pH de cerca de 8 y presenta un contenido de agua de cerca del 30%, no experimenta prácticamente ninguna purificación al separar el agua por evaporación a este valor de pH. Probablemente de este modo se separan bases volátiles, como por ejemplo amoníaco, con lo cual el valor del pH del agua que se está separando por destilación, aumenta hasta aproximadamente 10-11. La cantidad de las bases separadas por destilación puede incluso multiplicarse, si se añade además a la lactama en bruto lejía de sosa. Pero estas bases que se están separando por destilación, tienen una pequeña influencia sobre la estabilidad frente al permanganato, que se demuestra porque el destilado obtenido muestra un índice de permanganato de algunos miles con hasta 0,12 equivalentes gramo de bases volátiles por litro.

Por el contrario, si el aceite de lactama en bruto, antes o durante la prepurificación por destilación de agua, se le añade ácido hasta un valor de pH de 3,2 a 4,2, se pueden separar las impurezas ácidas. Para ello basta con 0,002 equivalentes-gramo aproximadamente de ácidos volátiles por litro de destilado. Esta pequeña cantidad consume sin embargo mucho permanganato. Debido a estos ácidos el índice de permanganato del destilado disminuye hacia cero, siendo su pH de 2 a 4. El aceite de lactama de colas se libera en gran manera de estas impurezas que rebasan el índice de permanganato, es decir se consigue en la lactama en bruto un índice de permanganato de 2 a 4 veces más elevado, frente a la lactama en bruto no tratada con ácidos.

Lo sorprendente del procedimiento de acuerdo con la invención es sobre todo que en el intervalo de pH mencionado de 3,2 a 4,2, no tiene lugar prácticamente ninguna hidrólisis

282923



de la lactama a ácido aminocaproico, cuando el tiempo de permanencia no se prolonga más de 30 minutos.

Como material de partida para la purificación de acuerdo con la invención, se utiliza la lactama en bruto que resulta de la neutralización según de la reacción de transposición de Beckman y separación de la capa acuosa. El contenido de lactama asciende a 65% en peso aproximadamente; al mismo tiempo, la lactama contiene además cerca de 1,2% en peso de sulfato amónico, cerca de 30% en peso de agua y 3,7% en peso de impurezas. La densidad asciende a 25°C a 1,066.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención, esta lactama en bruto se diluye con agua en proporción aproximada de 4 partes de agua para 10 partes de lactama en bruto, se añade además por cada 10 partes de lactama en bruto otras 0,25 partes aproximadamente de ácido sulfúrico N para llevar el valor del pH a 4,0. Para mantener el valor del pH en 4, se añade ácido sulfúrico durante la destilación, y precisamente después de destilar cada fracción, la cual tiene lugar por ejemplo en 4 fracciones para aproximadamente 1 parte de agua.

De la siguiente tabla se deduce como varían mediante la destilación el valor del pH de las fracciones que se están separando por destilación, de la lactama en bruto que permanece en el calderín, y los índices de permanganato de ambos productos. Como producto de partida sirven 500 cm³ de la lactama en bruto mencionada, la cual se diluyó con 180 cm³ de agua y 11,8 cm³ de ácido sulfúrico N.

282323



Destilado			Colas			
Fracciones	pH	Contenido de ácido en equivalentes gramo	IP	pH antes de la adición de ácido	Adición de H_2SO_4 n/1, cm ³	pH después de la adición de ácido
Antes de la destilación		-	-	8,0	11,8	4,0
1. Fracción de 50 cm ³	2,8	0,00025	0-30	4,4	0,5	4,0
2. Fracción de 50 cm ³	4,0	0,00005	150	4,5	1,3	4,0
3. Fracción de 50 cm ³	4,6	0,00010	1000	4,5	2,5	4,0
4. Fracción de 50 cm ³	8,9	Nada	1000	3,8	Nada	3,8
5. Fracción de 50 cm ³	9,2	Nada	3600	3,6	Nada	3,6
Destilado total 250 cm ³		0,0004			16,1	

La lactama en bruto residual muestra un valor de pH de 3,6. Se extrae con benzol. Después de separar el benzol por destilación, la lactama muestra un índice de permanganato de cerca de 30. Si no se añaden ácidos durante la destilación, la lactama muestra un índice de permanganato de 0 a 5. La determinación del índice de permanganato tiene lugar como sigue:

Se pesa exactamente 1 gramo de la lactama a ensayar y se disuelve con 100 cm³ de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ (se enfría a 20°C). A esta solución se añade 1 cm³ de solución de $KMnO_4$ n/100 (con pipeta). La solución se trasvasa ahora inmediatamente en una probeta graduada de 100 cm³ y se coloca muy cerca de la muestra de comparación. Se observa ahora el cambio

282923



de coloración de la muestra y se cronometra el tiempo que se tarda en obtener una igualdad de color con una muestra de comparación (3 gramos de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de agua).

5 Tiempo en segundos = IP (Indice de permanganato)

Evidentemente la lactama así obtenida se purifica después más, por destilación o por extracción. Como es natural, el procedimiento puede realizarse también de manera continua.

10 Ejemplo 1

500 cm³ de lactama en bruto con un pH 8,0, se acidifican de tal manera con 200 cm³ de agua y 25 cm³ de H_2SO_4 n/1 que el pH asciende a 3,5. Durante la separación por destilación de 6 fracciones acuosas iguales de 50 cm³ cada una, el valor del pH de las colas asciende en cada caso ligeramente, de tal manera que en total se añaden además adicionalmente otros 13,7 cm³ de H_2SO_4 n/1 en porciones a las colas, para mantener las colas a un pH de 3,5. Por lo tanto, las colas se mantienen ácidas a un pH de 3,5 y durante toda la duración de esta destilación.

Las primeras 3 fracciones del destilado acuoso son ácidas con pH de 2,3 para la primera, de 2,4 para la segunda y de 3,8 para la tercera fracción. Contienen de 0,65 a 0,4 miliequivalentes de ácido volátil, pero ningún ión sulfato. Por lo tanto, se separan impurezas ácidas y volátiles de la lactama. Aunque para las otras fracciones el valor del Ph de las colas se mantiene siempre a 3,5, las fracciones 4, 5 y 6 son alcalinas y tienen valores de pH de 9,5 a 10,1.

30 Se ensaya en cada caso la resistencia frente al perman-



ganato de las 6 fracciones, y se obtienen los siguientes números:

Fracción 1	IP	= 0
Fracción 2	IP	= 200
Fracción 3	IP	= 250
Fracción 4	IP	= 1500
Fracción 5	IP	= 3500
Fracción 6	IP	= 4000

Estos índices de permanganato muestran claramente que con las fracciones ácidas 1 a 3, se separan las impurezas que rebajan la estabilidad de la lactama frente al permanganato.

El aceite de lactama que permanece en las colas se hizo fuertemente alcalino con hidróxido sódico, se tomó una cabeza de impurezas, agua y caprolactama básicas y se separó la lactama por destilación a 2-4 mm Hg absolutos. Destilaron 203 gramos de lactama; ésta tenía un índice de permanganato de sólo 55-100. Pero en experimentos por lo demás exactamente iguales pero sin añadir ácido sulfúrico en la prepurificación, resultó una lactama con índices de permanganato de solo 5.

Ejemplo 2

El mismo aceite de lactama que el del Ejemplo 1, se libera de los componentes fácilmente volátiles durante 15 días con 990 litros/hora, añadiéndole 400 litros de agua por hora en un evaporador de ciclo cerrado y añadiéndole ácido sulfúrico al 10% a un pH de 3,5-3,8.

El evaporador de ciclo cerrado trabajó a 270 - 300 mm Hg absolutos y a 80° de temperatura del calderín. Se separaron 470 litros de destilado por hora. El agua destilada tiene



5 ne un valor de pH de 2,0 a 6,0 y contiene cerca de
0,002 equivalentes-gramo de ácidos volátiles por litro.
La lactama así prepurificada se extrajo y se destiló.
La lactama pura mostró índices de permanganato de 1200
a 2000. Pero si no se añade ácido al evaporador de ciclo
cerrado mencionado, resulta después de extracción y des-
tilación una lactama pura con índices de permanganato
de solo 300 a 400.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Suiza, con fecha 30 de Noviembre de 1961, bajo el número
13.948/61, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatute sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

20 Los puntos de invención, propia y nueva, que se
presenten para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años son los
siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la depuración de epsi-
lon-caprolactama, caracterizado porque la lactama bruta
que contiene agua es acidificada y, a una gama de pH de
3,2 a 4,2, se libera del agua por destilación y, después,
de manera conocida, se sigue depurando por rectificación
y/o extracción.

30 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracte-
rizado porque la lactama bruta es libertada de agua a
un pH de 3,2 a 3,5.

282923

28 FEB 1963

3º.- Un procedimiento para la depuración de ξ -capro-
lactama.

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

5 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid, 23 FEB 1963

P.A.

Alberto de Ezcurra
For. P. A.

282923