

15 ENE 1965

308136

P.- 28.213

OZ 254



15 ENE 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA AG. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,  
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich,  
Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE  
LAURINLACTAMA"

=====

La laurinlactama, que se utiliza para la fabricación de hilos sintéticos, películas y cuerpos moldeados, es fabricada, según es conocido, por formación de la oxima de ciclododecanona y subsiguiente transposición de Beckmann. Para las etapas in-  
5 dividuales han sido divulgados numerosos procedimientos, los cuales sin embargo son poco apropiados para una fabricación continua técnica de la laurinlactama.

Según la forma de trabajo, resultan así en la elaboración como cuerpos sólidos, tanto la ciclododecanon-oxima como la  
10 omega-dodecanon-lactama, o también, cuando la formación de oxima

1358

y la transposición se llevan a cabo en una reacción, solamente la dodecanon-lactama lo que exige, para su purificación y separación, instalaciones de filtración y lavado especiales, o la utilización de un disolvente orgánico para la extracción de la oxima o para la recristalización de la lactama.

La utilización de altas temperaturas solamente en la fabricación de la laurín-lactama, que mantiene los productos de reacción en estado fluido, dá como resultado sin embargo, ya que la ciclododecanon-oxima en su punto de fusión (134°C) es apreciablemente inestable, que a partir de 100°C, aparecen coloraciones, que solo son difícilmente separables de la lactama (p. de f. 150°C).

Por lo demás, tal operación debía de ser desarrollada bajo presión elevada, para mantener la solución acuosa por debajo de su punto de ebullición. Bajo estas condiciones la lactama se saponificaría igualmente de manera creciente.

Se ha encontrado ahora que la laurín-lactama se puede fabricar en una forma de trabajo continua, a temperaturas por encima de 70°C, preferiblemente por encima de 90°C, por reacción de ciclododecanona con soluciones de sales de hidroxilamina y subsiguiente transposición de Beckmann con ácido sulfúrico, si se ejecutan la formación de oxima y la transposición de Beckmann en fase fluida en presencia de un disolvente cicloalifático no miscible con agua, que es practicamente estable a la temperatura de reacción, frente al ácido sulfúrico o bien oleum, y cuyo punto de ebullición es tan alto, que incluso es fácilmente separable por destilación de la lactama.

Los disolventes que se pueden utilizar por ejemplo son hidrocarburos cicloalifáticos tales como decalina, butil-ciclohexano, pentilciclohexano, hidrocumol y ciclododecano. Son espe-

308136



5 cialmente apropiados el ciclododecano y los ciclohexanos alcoholados con 3 a 6 átomos de carbono en el radical alcoholo. Las parafinas son menos apropiadas, ya que generalmente muestran una solubilidad demasiado limitada para los productos de reacción, o muestran un punto de ebullición inapropiado. De forma especialmente ventajosa se puede utilizar como disolvente la misma ciclododecanona.

(De manera ventajosa se utilizan los disolventes que hierven en la zona de 100 a 200°C).

10 El procedimiento se puede llevar a cabo en una modalidad de una o varias etapas. Por ejemplo, con la utilización de ciclododecano como disolvente, se prefiere el procedimiento de varias etapas. Generalmente se trabaja entonces de la siguiente manera:

15 En la primera etapa se hace reaccionar, en un recipiente con agitador, una mezcla de ciclododecanona, un disolvente, por ejemplo ciclododecano o uno de los hidrocarburos arriba citados, y una solución acuosa de sal de hidroxilamina, preferiblemente una solución de sulfato de hidroxilamina, a una temperatura entre 20 70 y 100°C, preferiblemente entre 90 y 100°C, con adición de un medio alcalino, tal como por ejemplo lejía sodica, preferiblemente, amoníaco, con un valor de pH entre 1 y 10, pero preferiblemente entre 4 y 5. Aquí, la cantidad de hidroxilamina se deberá emplear en defecto, referido sobre la ciclododecanona empleada. Generalmente se emplea de manera preferida en esta etapa 25 del 70 al 90% de la cantidad estequiométrica. La solución acuosa de sal de hidroxilamina, por ejemplo sulfato de hidroxilamina, posee generalmente una concentración entre 5 y 25% en peso, preferiblemente entre 15 y 25% en peso.

30 El disolvente y la ciclododecanona se emplean en una pro-

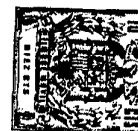
308136

15 ENE 1968

porción en peso, para la cual la mezcla es fluida a la temperatura de reacción. La mezcla ciclododecano/ciclododecanon-oxima 70:30, por ejemplo, es líquida por encima de 90°C en presencia de la solución acuosa de formación de oxima. La mezcla líquida de reacción, obtenida en la primera etapa, de ciclododecanona, ciclododecanon-oxima y ciclododecano se puede separar fácilmente de la solución acuosa situada debajo y puede ser lavada con agua caliente. La fase orgánica es tratada seguidamente en un segundo recipiente con agitador bajo las mismas condiciones de reacción hasta la completa reacción de la ciclododecanona con una solución de sal de hidroxilamina, trabajándose de manera ventajosa, para no incorporar cantidades de agua demasiado grandes en la mezcla de reacción, con una solución más concentrada, preferiblemente con una solución del 15 al 25%. En un recipiente de decantación calentado y conectado es separada la mezcla de reacción, devolviéndose el exceso de solución acuosa de sal de hidroxilamina al primer recipiente con agitador.

La mezcla líquida de ciclododecanon-oxima y ciclododecano es llevada poco a poco sobre ácido sulfúrico, precalentado como mínimo a 90°C. La transposición se lleva a cabo entonces en un recipiente de reacción a temperaturas entre 90 y 140°C, preferiblemente entre 90 y 100°C. Preferiblemente, se emplea ácido sulfúrico al 100%, pero para compensar el agua arrastrada, se puede emplear también oleum, cuyo contenido en SO<sub>3</sub> corresponde al agua arrastrada. La mezcla es diluida entonces, a la misma temperatura, con una cantidad de agua tal que se obtiene preferiblemente un ácido sulfúrico aproximadamente al 20%. Eventualmente se puede llevar a cabo también una neutralización del ácido. La capa orgánica separada es lavada, hasta quedar libre de ácido, con una lejía poco diluida, por ejemplo lejía

308136



sodica o amoniaco acuoso. La mezcla resultante de lactama-disolvente es tratada en una columna, preferiblemente bajo presión reducida.

5 Desde luego la formación de oxima se puede llevar a cabo totalmente en una etapa.

Especialmente ventajosa es la reacción con ciclododecanona en exceso como disolvente. En esta modalidad de trabajo la reacción se verifica con formación separada de la oxima de ciclododecanona y transposición de la oxima, por ejemplo de tal manera que la formación de oxima se lleva a cabo con un exceso de ciclododecanona, es decir con un grado de transformación de ciclododecanona entre 40 y 65% aproximadamente. Bajo estas condiciones se trabaja entre 90 y 95°C siempre en fase líquida, ya que la ciclododecanona pura funde ya a 60°C, y una mezcla de aproximadamente 35% de ciclododecanona y 65% de ciclododecanon-oxima es líquida a partir de 95°C en presencia de la solución acuosa de formación de oxima.

La formación de oxima transcurre preferiblemente a 95°C y a un pH de 1 a 7, pero preferiblemente a un pH aproximadamente de 4, con utilización de sulfato de hidroxilamina u otras sales de hidroxilamina. Con agitación intensiva, la formación de oxima tiene lugar en un tiempo corto. El ácido liberado en la formación de oxima es neutralizado como de costumbre por la correspondiente adición de sustancias básicas, preferiblemente una solución acuosa de amoniaco. Los productos de formación de oxima, de la referida composición, líquidos en caliente, se pueden separar fácilmente de la solución acuosa situada debajo, lavar con agua caliente y disolver en ácido sulfurico concentrado, precalentado entre 50 y 60°C, preferiblemente ácido sulfurico al 100% o tambien en mezcla de transposición. Esta mezcla de ácido sul-



5 furico-ciclododecanona-ciclododecanon-oxima es sometida subsiguientemente a la transposición de Beckmann en un tubo de reacción, que está calentado desde fuera y en el que la solución desciende por las paredes en forma de una película delgada, entre 90 y 140°C, pero preferiblemente entre 110 y 120°C. La ventaja de esta modalidad de trabajo consiste en que la mezcla de transposición es expuesta solamente durante 15 a 60 segundos a la temperatura de reacción, con lo cual se impiden especialmente las reacciones secundarias de la ciclododecanona en exceso.

10 En la ejecución, especialmente ventajosa, de la formación de oxima y transposición en una reacción de una etapa, se procede de una forma fundamentalmente igual. A temperaturas por debajo de 40°C, la ciclododecanona y la hidroxilamina, por ejemplo en forma de sulfato u otra sal apropiada, son disueltas en  
15 ácido sulfúrico al 80-100%. Aquí es indiferente el orden en que tiene lugar la adición de los componentes de reacción. La proporción molar de ciclododecanona a sal de hidroxilamina, según el procedimiento del invento, es de 1:0,3 a 0,7, preferiblemente de 1:0,4 a 0,65. La solución de ácido sulfúrico de la mezcla  
20 de reacción es introducida en el tubo de reacción y desciende por el interior de este tubo en forma de película, con lo que tienen lugar tanto la formación de oxima como la transposición de Beckmann de la ciclododecanon-oxima resultante en omega-dodecalactama.

25 En este caso la temperatura en el tubo de reacción es de 100 a 145°C, pero preferiblemente de 125 a 135°C, y el tiempo de permanencia preferiblemente de 45 a 75 segundos.

30 Independientemente de que se lleve a cabo la reacción de una etapa o de dos etapas, el producto de transposición es diluido con un gran exceso de agua caliente, separándose en forma



líquida a causa de la disminución de la solubilidad, la omega-dodecalactama (laurinlactama) formada, así como la ciclododecanona en exceso.

Una particularidad esencial del procedimiento según el invento, consiste precisamente en que la mezcla resultante, de aproximadamente 40-65% (30%) de omega-dodecalactama y de 60-35% de ciclododecanona (70% de ciclododecano), es líquida a temperaturas por encima de 90°C, y por ello es liberada del ácido sulfúrico, de manera total y fácil, por lavado con agua caliente y/o solución de amoníaco, preferiblemente fuertemente diluida, y puede ser conducida inmediatamente en forma líquida a un dispositivo de destilación. La separación por destilación de la mezcla no crea ninguna dificultad a causa de la gran diferencia de puntos de ebullición de las sustancias (ciclododecanona 85°C, ciclododecano 60°C y omega-dodecanon-lactama 169°C a 1 mm de Hg).

El procedimiento tiene la ventaja de que se impide la formación de productos sólidos, y por lo tanto se puede llevar a cabo la reacción en fase líquida a temperaturas en las que aparecen una coloración y una descomposición de los productos de reacción, lo más reducidas posibles.

Ejemplo 1: Se calientan a 90-92°C, 117 g. de ciclododecanona pura con 200 ml. de agua acidificada con ácido sulfúrico a un pH 4. Bajo agitación intensiva se hace reaccionar esta mezcla con 20 g. de sulfato de hidroxilamina, y con una adición continua de amoníaco al 10% se mantiene un pH de 3,5 a 4,5. Después de un período de reacción de 2 horas, elevándose la temperatura al final de este período hasta 95-96°C, se ha transformado el 37,7% de la ciclododecanona en ciclododecanon-oxima. El punto de fusión de la mezcla está entre 85 y 96°C. El rendimiento en mezcla de ciclododecanon-oxima/ciclododecanona es de 120,2 g.



Ejemplo 2: Una mezcla fluida de 48 g. de ciclododeca-  
non-oxima y 72,4 g. de ciclododecanona, preparada de la manera  
descrita en el ejemplo 1, correspondiente a una proporción en  
peso de 39,9 a 60,1, es añadida gota a gota, y disuelta, en  
5 150 ml. de ácido sulfurico al 100%, a 30°C, y es hecha discuir-  
rrir, en el transcurso de 75 minutos, a través de un tubo de  
acero, calentado a 125°C, de 1 metro de largo y colocado verti-  
calmente. Para el tratamiento del producto que sale del tubo,  
es añadido éste a 3 litros de agua caliente a 95°C, después de  
10 separar el ácido sulfurico diluido con agua caliente de la mis-  
ma temperatura, y es lavado finalmente con amoniaco al 0,5% y  
liberado de esta manera de las últimas trazas de ácido sulfuri-  
co. Se obtiene una mezcla de una composición de 38,5% de ome-  
ga-dodecanonlactama y 60,2% de ciclododecanona. Por destilación  
15 en vacio en una columna de Vigreux de 30 cm. se pueden obtener  
a partir de ella 69,5 g. de ciclododecanona (p. de eb. 1mm.: 84  
a 86°C) asi como 46,7 g. de omega-dodecanon-lactama, (p. de  
eb. 1mm.: 168 a 170°C).

El rendimiento en omega-dodecanon-lactama, referido a  
20 la ciclododecanon-oxima empleada, es del 97,3% de la teoria.

Ejemplo 3: En 200 ml. de acido sulfurico al 100%, se di-  
suelven por agiatción a 30°C aproximadamente, 100,2 g. de ciclo-  
dodecanona pura, y se añaden a esta solución 28,85 g. de sulfa-  
to de hidroxilamina. Esta cantidad de sulfato de hidroxilamina,  
25 corresponde a una transformación del 65% de la ciclododecanona  
en ciclododecanon-oxima. La mezcla, después de una agitación  
de dos horas entre 30 y 40°C, es hecha discurrir por la pared  
interior, calentada a 125°C, de un tubo de reacción de vidrio  
de 2 m. de longitud. Después de la separación del producto de  
30 reacción con agua caliente y de un tratamiento tal como se des-

308100



cribe en el ejemplo 2, se obtienen 98,7 g. de una mezcla líquida de 64,6% de dodecanon-lactama y 32,1% de ciclododecanona. La composición teorica es de 66,6:33,4%. Por destilación bajo presión reducida, se puede descomponer la mezcla de ambos componentes en las sustancias puras, tal como se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 4: En un recipiente con agitador equipado con un agitador rápido es hecha reaccionar una mezcla de 200 g. de ciclododecanona, 470 g. de ciclododecano y 72 g. de sulfato de hidroxil-amina en forma de una solución acuosa al 15% aproximadamente, a 90°C durante una hora, con adición gradual de 35 g. de soda caustica, en forma de una solución acuosa al 10-50%, o una cantidad equivalente de amoniaco hasta la transformación practicamente completa del sulfato de hidroxilamina, a un pH de 4 y 5. Entonces se deja decantar la mezcla en un recipiente calentado a 90°C y se evacua por debajo la fase acuosa. Como fase organica resultan 682 g. de una mezcla de ciclododecano, ciclododecanona y ciclododecanon-oxima. Esta mezcla es tratada de la misma manera que en el primer recipiente de reacción con 90 g. de sulfato de hidroxilamina, en forma de una solución acuosa al 20%, con adición gradual de 9 g. de sosa caustica, en forma de una solución acuosa al 10-50%, para mantener constante el valor del pH hasta la transformación completa de la ciclododecanona. La solución acuosa, resultante despues de esta etapa de reacción, es devuelta al primer recipiente de reacción. Se obtienen 684 g. de una mezcla de ciclododecano y ciclododecanon-oxima. La mezcla tiene un punto de solidificación de 84°C.

Esta mezcla es añadida gota a gota, en forma líquida, a 290 g. de acido sulfurico al 100%, que está precalentado a 95°C, en un espacio de 20 minutos con buena agitación y refrigeración.

308136



La temperatura se mantiene entre 95 y 100°C. Seguidamente se agita otra vez durante 45 minutos a 95°C.

5 La mezcla de reacción obtenida es mezclada entonces a 95°C con una cantidad de agua tal que resulta un ácido sulfurico al 20% aproximadamente.

10 El ácido acuoso es separado a 95°C en el recipiente de decantación, y la capa orgánica es lavada hasta quedar libre de ácido a 90°C con lejia sodica poco diluida. Se obtienen 682 g. de una mezcla de lactama/ciclododecano, de punto de solidificación de 89°C.

La mezcla es fraccionada en los componentes puros por destilación en una corta columna. Se obtienen las siguientes fracciones:

15	P. de eb.	90 a 92°C	468 g.	Ciclododecano
	"	92 a 185°C	< 1 g.	Fracción intermedia
	"	185 a 190°C	208 g.	Laurinlactama
			3 g.	Residuo

20 El rendimiento de Laurin-lactama pura es asi del 96% de la teoría.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 30 de Enero de 1964, bajo el número 1070/64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan

- 10 - **308136**



para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la fabricación continua de laurín-lactama a temperaturas por encima de 70°C, preferiblemente por encima de 90°C, por reacción de ciclododecanona con solución de sal de hidroxilamina y subsiguiente transposición de Beckmann con ácido sulfurico u oleum, caracterizado por que se  
10 llevan a cabo la formación de oxima y la transposición de Beckmann en fase líquida en presencia de un disolvente cicloalifático no miscible con agua, que es practicamente estable a la temperatura de reacción frente al ácido sulfurico o el oleum, y cuyo punto de ebullición es tan alto, que se puede separar fácilmente por destilación de la lactama.

15 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza ciclododecano como disolvente.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza ciclododecanona en exceso como disolvente.

20 4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por que se lleva a cabo la reacción en una sola etapa en un tubo de reacción.

5º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, por que la reacción se lleva a cabo en dos o mas etapas.

25 6º.- Un procedimiento para la fabricación continua de laurín-lactama.

308136



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 a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

15 ENE 1965

Alberto de Eizaburu  
*[Signature]*

308136

AVS. 11.01