

321906

19



P.- 31.106

1759 S/ARV

321906

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 18 de Enero de 1.966, con el núm. 321.906

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida -  
en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA".

---

La presente invención se refiere a la preparación de -  
epsilon-caprolactama, por reacción de epsilon-caprolactona con -  
amoníaco.

5 Es sabido que la reacción de epsilon-caprolactona con  
amoníaco produce no solo la epsilon-caprolactama deseada, sino -  
también grandes cantidades de otros productos. Las reacciones -  
implicadas son reversibles, de forma que se puede establecer en -  
la mezcla de reacción un complejo de equilibrios, y, en consecuen-  
cia, el rendimiento de lactama no es mayor de aproximadamente 50%.  
10 Se pueden obtener otras cantidades adicionales de lactama a par -



1575

# 321906

tir de los productos que quedan tras la separación de la lactama, por ejemplo recirculando y haciendo reaccionar estos productos con amoniaco.

5 Se ha hallado ahora que, en la preparación de epsilon-caprolactama por reacción de epsilon-caprolactona con amoniaco; a temperatura elevada y presión superatmosférica, y en la separación de epsilon-caprolactama de la mezcla de reacción, se obtiene mayor rendimiento de lactama si la mezcla de reacción se enfría rápidamente antes de separar la epsilon-caprolactama. Así, por el  
10 procedimiento de la invención, se producen menores cantidades de productos residuales.

El enfriamiento de la mezcla de reacción se puede efectuar enfriando repentinamente la mezcla de reacción, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 15 y 100°C, y preferiblemente  
15 entre 25 y 50°C. La relación entre los componentes producidos en la mezcla de reacción queda sustancialmente inalterada por el rápido descenso de la temperatura de la mezcla de reacción, según la invención. Esto se puede comparar con el efecto producido cuando se efectúa el enfriamiento de la forma habitual, es decir,  
20 descendiendo gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción, cambiando entonces la relación entre los componentes de la mezcla, de forma que disminuye la cantidad de lactama finalmente producida.

La mezcla de reacción se puede enfriar indirectamente, por ejemplo por enfriamiento exterior, o directamente, por ejemplo  
25 con ayuda de un disolvente frío, o de hielo.

En teoría, la conversión de caprolactona en caprolactama solo requiere 1 mol de amoniaco por mol de lactona, y produce 1 mol de agua. Por lo general, el amoniaco se usa en exceso,  
30

19 FEB



321906

en cantidades de hasta 50 moles, particularmente 2, 3, 5, 15, -  
30 o 50 moles de amoniaco por mol de lactona. Si se usan meno -  
res cantidades, por ejemplo de 0,75 a 0,50 moles de amoniaco -  
por mol de lactona, será menor el grado de conversión.

5        3        El amoniaco se puede usar en forma de amoniaco gaséoso -  
seco, o como solución acuosa amoniacal.

La conversión se puede efectuar en presencia de disolven -  
tes. Son ejemplos de disolventes adecuados el agua, la piridina -  
y éteres, particularmente el éter dibutílico, éter diamílico y -  
10        dioxano; o hidrocarburos líquidos, particularmente tolueno, xi -  
leno, decahidronaftaleno, heptano y octano.

La temperatura a que se efectúa la conversión puede estar  
comprendida entre 200 y 475°C. La conversión a caprolactama es -  
prácticamente nula por debajo de 200°C, mientras que el uso de -  
15        temperaturas muy altas, mayores de 475°C, no ofrece ventajas, y -  
provoca dificultades de funcionamiento.

La presión elevada usada en el procedimiento de la inven -  
ción depende de la cantidad de amoniaco usado, y también de otras  
condiciones de la reacción, tal como de la temperatura. Además, -  
20        la presión puede ser variada introduciendo gas inerte, tal como -  
nitrógeno o vapor de hidrocarburo, en la cámara de reacción. Por  
ejemplo, se pueden aplicar presiones de hasta 500 atm, particular -  
mente de 50, 100, 200, 300 y 500 atm.

25        Tras enfriar la mezcla de reacción según la invención, se  
puede separar la caprolactama, de forma conocida, por ejemplo me -  
diante extracción.

Los otros productos formados, tales como amida del ácido  
epsilon-hidroxicaproico, epsilon-hidroxicapronitrilo y polímero -  
30



de caprolactama, se pueden recircular, para que produzcan nuevas cantidades de lactama.

La caprolactona se puede usar también como material de partida para la producción de caprolactona polímera.

5

Ejemplo 1

Se calentaron 114 g. de epsilon-caprolactona y 600 g. de amoniaco acuoso al 25%, en un autoclave de 2 litros, durante 5,5 horas a 320°C, estando comprendidas entre 150 y 155 atm. las presiones medidas a esta temperatura.

10

Inmediatamente después de terminar este tratamiento térmico, la mezcla de reacción se enfrió, por eyección desde el autoclave, a través de un tubo enfriado, mantenido a una temperatura de 0°C, con lo que la temperatura de la mezcla se redujo rápidamente desde 320 a aproximadamente 30°C. Después se extrajo con cloroformo la mezcla de reacción, se separó de la fase acuosa la solución en cloroformo, y se destiló, produciendo 80,5 g. de epsilon-caprolactama, correspondientes a un rendimiento del 71%.

15

El tratamiento posterior de la fase acuosa se describe en el Ejemplo 2.

20

En la tabla adjunta se indican los resultados de un cierto número de experiencias, efectuadas bajo distintas condiciones, con los métodos antes descritos, de enfriamiento y nuevo tratamiento.

25

30

321906

19 FEB

TABLA

	Relación molar H <sub>2</sub> O/lactona	Relación molar NH <sub>3</sub> /lactona	Temp. (°C.)	Tiempo (horas)	Rendimiento de lacta- tama (%).
5	25	8,8	320	5,5	71
	12,5	4,4	320	5,5	65
	8,3	2,9	320	5,5	61
	25	8,8	320	2	45
	25	8,8	320	3	58
10	25	8,8	340	3	75
	25	8,8	360	3	84

15 Si, en contraste con la invención, no se enfría rápidamente la mezcla de reacción, sino que se enfría desde 320 a 30°C dejándola que repose durante aproximadamente 10 horas, solo se obtiene el 33% de epsilon-caprolactama, tras extracción de la mezcla y destilación del extracto.

Ejemplo 2.

20 La fase acuosa que quedó tras la extracción de la solución de lactama con cloroformo, como se describe en el Ejemplo 1, fué recirculada al autoclave, y se calentó a 320°C, durante 5,5 horas. La mezcla de reacción se enfría de la forma descrita en el Ejemplo 1, y la lactama se recupera por extracción con cloroformo. Se obtuvieron 25 26 g. de epsilon-caprolactama, correspondientes a un nuevo rendimiento del 23%.

30 La fase acuosa que quedó de la extracción se volvió a recircular al autoclave, y se calentó otra vez a 320°C, durante 5,5 horas. Se enfría la mezcla de reacción, y se vuelve a extraer. La cantidad -



de epsilon-caprolactama obtenida fué de 4,5 g, correspondientes a un nuevo rendimiento del 4%.

De esta forma, el rendimiento total de lactama, en el procedimiento según la invención, fué del 98%.

5

#### Ejemplo 3

10

En un autoclave de 2 litros se calentaron durante 5 - horas, a 360°C, 114 g de polímero de epsilon-caprolactona, y 600 g. de amoniaco acuoso al 25%, estando comprendidas entre 235 y - 265 atm. las presiones medidas a esta temperatura. Inmediatamente después de terminar el tratamiento térmico, la mezcla de reacción se enfrió de la forma descrita en el Ejemplo 1. El producto se extrajo con cloroformo, y la solución en cloroformo se destiló, produciendo 93 g. de epsilon-caprolactama, correspondientes a un rendimiento del 82%.

15

#### Ejemplo 4

20

En un autoclave de 2 litros se calentaron durante - 5 horas, a 320°C, 114 g. de epsilon-caprolactona, 60 g. de amoniaco seco, y 600 g. de dioxano, estando comprendidas entre 58 - y 60 atm las presiones medidas a esta temperatura. La mezcla de reacción se enfría de la forma descrita en el Ejemplo 1, y el producto se destila a vacío, produciendo 79 g. de epsilon-caprolactama, correspondientes a un rendimiento del 70%.

25

Esta Solicitud de Patente de Invención que corresponde a la presentada en Holanda el 19 de Enero de 1.965, bajo el número 65-00631, se acoge a los beneficios del artículo 5 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

321906

19 FEB



N O T A

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

5 1). Un procedimiento mejorado para la preparación de  $\epsilon$ -caprolactama por reacción de  $\epsilon$ -caprolactona con amoniac a una temperatura elevada y presión superior a la atmosférica, y eliminación de  $\epsilon$ -caprolactama de la mezcla de reacción, en el cual la mezcla de reacción es enfriada rápidamente antes de que sea separada la  $\epsilon$ -caprolactama.

10 2). Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual la reacción se lleva a efecto a una temperatura comprendida entre 200 y 475°C.

15 3). Un procedimiento mejorado para la preparación de  $\epsilon$ -caprolactama.

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

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid, 19 FEB. 1963

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder