

CH/M

33297.1

2



memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO UNA PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Ia r.s. INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG (sociedad suiza)

RESIDENCIA Y DOMICILIO Zürich, 23 (Suiza)
Stampfenbachstrasse 38

OBJETO " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ϵ -CAPROLACTAMO Y ω -DODECALACTAMO "

INVENTORES: Hans-Joachim Schultze (alemán)
Walter Zbinden (suizos)
Clau Berther

PRIORIDAD: Solicitud patente suiza Nº 15.156/65 del 3-11-65



1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación simultánea de ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo a partir de ciclododecanona.

5 La preparación de ω -dodecalactamo por trasposición según Beckmann de ciclododecanonoxima a escala técnica, por razón de los elevados puntos de fusión de la ciclododecanonoxima (punto de solidificación: 133 - 134°) y del ω -dodecalactamo (punto de solidificación: 152 - 253°) requiere previsiones especiales. Ambas sustancias en forma pura sólo pueden
10 separarse en forma líquida aplicando una correspondiente presión después de la oximación de la ciclododecanona, respectivamente después de la trasposición según Beckmann y neutralización del producto de trasposición. La separación en forma sólida, si bien es posible por filtración o centrifugación, sin embargo, a consecuencia del precipitado frecuentemente microcristalino, va unida con dificultades y económicamente no es interesante. Especialmente tales tortas de filtrado contienen generalmente hasta 30% de agua, de modo que se hace necesaria una desecación adicional de la torta de filtrado.

15
20 Por lo tanto, ya se ha propuesto, bien sea para la oximación y para la transformación del lactamo en el estado disuelto después de la neutralización del producto desde la trasposición según Beckmann el utilizar en cada caso disolventes separadamente, o bien también emplear disolventes adecuados, que se agregan antes de la oximación; durante la oximación y trasposición según Beckmann existen en la respectiva mezcla de reacción y sólo se separan en la elaboración del ω -dodecalactamo terminado, por destilación y se vuelven a conducir



1 al proceso. Estos disolventes ocasionan una manipulación sim-
plificada de la oxima y del lactamo de alto punto de fusión,
ya que permiten mantener líquidos, tanto ciclododecanoxima,
5 como también en ω -dodecalactamo a temperaturas entre 90 y
120°C, es decir sin presión o a presión reducida. Por ello se
suprime las dificultades en el transporte, separación y elabo-
ración de estos productos (compárese, por ejemplo, la patente
belga 658.941 y la patente francesa 1.357.789).

10 La utilización de disolventes, interesan-
te económicamente, que están presentes durante la oximación y
la trasposición según Beckmann, es decir que no se eliminan
temporalmente, va unida a la condición de que estos disolven-
tes sean suficientemente resistentes frente al medio agresivo,
especialmente durante la trasposición según Beckmann.

15 Sin embargo, todos los disolventes, de o-
tro modo muy adecuados, adolecen del defecto fundamental de ser
un cuerpo extraño en la totalidad del procedimiento. El disol-
vente ideal sería una sustancia que cumpliera su misión como
disolvente o como depresor del punto de fusión y al mismo tiem-
20 po, bajo las condiciones de reacción aplicadas, experimentase
las reacciones análogas y en la elaboración destilativa pudie-
ra ser separado fácilmente o incluso pudiera utilizarse al mis-
mo tiempo en la elaboración ulterior del ω -dodecalactamo en
poliamida-12 en la polimerización.

25 Ahora se ha encontrado que estas exigen-
cias se cumplen ampliamente por la ciclohexanoxima como di-
solvente para la ciclododecanoxima y por el ξ -caprolactamo
como disolvente para el ω -dodecalactamo.



1 De acuerdo con el procedimiento según el
invento, por lo tanto, la oximación de la ciclododecanona se
efectúa en presencia de ciclohexanona. En ello se llega a la
formación común de ciclododecanonoxima y ciclohexanonoxima. Por
5 elección de las proporciones adecuadas de cantidad entre ciclo-
hexanona y ciclododecanona se obtiene una mezcla líquida de o-
ximas a la temperatura de oximación. Las proporciones adecuadas
de peso de ciclohexanona : ciclododecanona, respectivamente de
ciclohexanonoxima : ciclododecanonoxima son 70 : 30 hasta 30 :
10 70. Las mezclas de esta composición se funden en el alcance de
20 - 60°, respectivamente 60 - 100°. Naturalmente que también
son utilizables mezclas, cuya composición esté situada fuera
de los límites mencionados; en el caso de contenidos más eleva-
dos de ciclododecanonoxima entonces se está obligado a traba-
15 jar con ligera sobrepresión, para permanecer en la fase líquida,
no obstante al punto de fusión más alto de la mezcla.

La formación simultánea de ciclohexanono-
xima y ciclododecanonoxima, además de la depresión del punto
de fusión de la ciclododecanonoxima presenta otras dos venta-
20 jas. Por una parte, por el efecto mediador de disolución de la
ciclohexanona más fuertemente hidrófila sobre la ciclododeca-
nona se aumenta la velocidad de oximación de la ciclododecano-
na, de modo que el tiempo de permanencia durante la oximación,
en comparación con el de la ciclododecanona pura, es menor. A-
25 demás la participación de ciclododecanonoxima, en la mezcla de
oxima, a consecuencia de sus propiedades hidrófobas, ocasiona
una reducida capacidad de absorción para agua. Por ello expe-
rimenta la trasposición según Beckmann una disminución del ca-



1 lor de reacción, lo que tiene por consecuencia una mejora de la
calidad del lactamo obtenido.

La oximación de la mezcla de ciclohe-
xanona y ciclododecanona puede efectuarse de la manera usual,
5 es decir según la proporción de cantidad, a 80 - 110°C, emplean-
do sales de hidroxilamina con un pH de 3 a 6, especialmente pue-
de efectuarse a un pH de 4 a 5.

Es conocido que la trasposición según
Beckmann de ciclohexanonoxima para convertirse en ϵ -caprolac-
tamo se influye de un modo extraordinariamente negativo por com-
10 ponentes extraños orgánicos. Esto se demuestra en un resultado
aumentado de productos secundarios y por ello en un claro empeo-
ramiento de la calidad del ϵ -caprolactamo resultante. Esta re-
ducción de la calidad se hace notar de modo que en la polimeri-
15 zación del caprolactamo se obtienen productos no utilizables
técnicamente. Sorprendentemente se ha encontrado ahora que en
la trasposición común de oxima de ciclohexanona y de ciclodode-
canona no solo no se efectúa ninguna reducción de calidad del
 ϵ -caprolactamo producido, sino que por el contrario, se obtie-
20 ne mejor lactamo que en la trasposición según Beckmann de ciclo-
hexanonoxima sola.

La mezcla de oxima resultante en la
oximación, que sólo contiene poca agua, puede emplearse para la
trasposición según Beckmann directamente o después de repetido
25 lavado con agua. Según el contenido de agua de la mezcla de o-
xima, se utiliza para la trasposición, ácido sulfúrico concen-
trado, ácido sulfúrico con SO_2 excedente y/o ácido fosfórico
concentrado, eventualmente conteniendo exceso de P_2O_5 . La pro-



1 porción de peso de mezcla de oxima : ácido sulfúrico, oleum y/o
ácido fosfórico concentrado, eventualmente conteniendo exceso
de P_2O_5 , se rige según la composición de la mezcla de oxima;
por lo tanto está situada, por ejemplo, entre 1 : 1 y 1 : 2,
5 preferentemente 1 : 1,1 hasta 1 : 1,4 para mezclas de ciclohexanoxima/
ciclododecanoxima de la composición 30 : 70 hasta
70 : 30. La temperatura de trasposición, al utilizar ácido
sulfúrico concentrado u oleum importa 90 a 120°C, pero prefe-
rentemente 100 - 110°C. Si se emplea para la trasposición se-
10 gún Beckmann, ácido fosfórico concentrado, eventualmente conte-
niendo P_2O_5 excedente, la temperatura más favorable de reacción
está situada a 100 - 135°C, especialmente a 115 - 125°C. La o-
ximación de las cetonas y la trasposición de las oximas puede
ejecutarse continuamente, pero también discontinuamente.

15 Como el peso molar medio de la mezcla de
oxima está situado aproximadamente entre el peso del ϵ -capro-
lactamo y el del ω -dodecalactamo, la muy violenta reacción de
trasposición, que tiene lugar en el caso de la ciclohexanoxi-
ma pura, se debilita considerablemente con la existencia de u-
na mezcla de oxima. De ello resulta una disminución esencial
20 del recalentamiento local y de combustiones durante la traspo-
sición, lo que tiene por consecuencia la mejora de la calidad
del ϵ -caprolactamo contenido en la mezcla final.

25 El producto de trasposición terminado
de reaccionar se neutraliza de manera conocida con amoníaco o
con otros medios neutralizadores adecuados, como hidróxido só-
dico. Si la neutralización tiene lugar a 80 - 100°C se separan
fácilmente los lactamos en común en forma líquida por encima



1 de la fase acuosa conteniendo sal. En este grado el ω -dodeca-
lactamo contenido en la mezcla de lactamo, a consecuencia de
su carácter hidrófobo, compensa ampliamente la propiedad incon-
5 veniendo del ϵ -caprolactamo, de disolverse en la fase líquida
y por ello hace superfluo el uso en circunstancias de un me-
dio extractor para la obtención del ϵ -caprolactamo disuelto
en otro caso en la fase acuosa. Una ventaja del procedimiento
según el invento reside precisamente en que las mezclas de lac-
tamo resultantes de la trasposición según Beckmann de las mez-
10 clas de oxima de las mencionadas composiciones, también se fun-
den a temperaturas de 60 - 110°C, es decir están presentes a
la temperatura de elaboración en la fase líquida.

La elaboración destilativa de la mez-
cla de ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo no ofrece ninguna
15 clase de dificultades a causa de la gran diferencia de punto
de ebullición. El punto de ebullición de ϵ -caprolactamo im-
porta, a 5 Torr, 120°C, ω -dodecalactamo entra en ebullición
a 5 Torr aproximadamente a 190°C.

20 Sin embargo, si es deseable transfor-
mar ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo en una poliamida de
mezcla, entonces, en el caso de adecuadas proporciones de can-
tidad de ambos lactamos, incluso resulta superfluo una separa-
ción destilativa limpia.

25 El procedimiento según el presente
invento, para la preparación de ϵ -caprolactamo y ω -dodeca-
lactamo de ciclohexanona y ciclododecanona, según esto, se ca-
racteriza porque se oxima ciclohexanona y ciclododecanona jun-
tas como mezcla y la mezcla obtenida de ciclohexanonoxima/ ci-
30

1 ciclododecanonoxima se somete a la trasposición según Beckmann.

Si no es deseable la preparación simultánea de ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo, puede utilizarse el ϵ -caprolactamo también como disolvente, tanto para la oximación de ciclododecanona, como también para la trasposición de ciclododecanonoxima. Entonces, después de la separación por destilación desde el ω -dodecalactamo, se incluye renovadamente en la oximación, es decir que se conduce en circuito.

10 Los siguientes ejemplos deberán explicar más detalladamente el procedimiento según el presente invento, pero sin limitarle de ninguna manera. Las temperaturas están indicadas en $^{\circ}\text{C}$.

Ejemplo 1.-

15 Una mezcla de 270 partes de peso de ciclohexanona y 330 partes de peso de ciclododecanona se hace reaccionar a $95 - 102^{\circ}\text{C}$ con 1 l. de una solución acuosa conteniendo 450 partes de peso de sulfato de hidroxilamina y ajustada a un pH4, con agitación intensa. El ácido sulfúrico, liberado durante la oximación, se neutraliza continuamente por adición de amoníaco acuoso, de tal modo que el pH de la mezcla importe siempre aproximadamente 4. Después de 3 horas está terminada la oximación; en la mezcla de oxima sólo puede comprobarse la existencia de ciclohexanona, respectivamente de ciclododecanona en trazas. Después de la separación de las fases líquidas de oxima de la fase acuosa se obtiene 675 g de una mezcla de ciclohexanonoxima y ciclododecanonoxima. Después de la desecación de esta fase orgánica por evaporación durante media hora

30



1 de las últimas trazas de agua a 100° quedan 661 partes de peso
de mezcla de oxima, que son 98,9% de la teoría.

5 En una mezcla mantenida a 95°, de 45 partes de peso de ϵ -caprolactamo, 55 partes de peso de ω -dodecalactamo y 110 partes de peso de ácido sulfúrico al 100%, con fuerte agitación en el curso de 45 minutos se incluye una mezcla de 661 partes de peso de ciclohexanonoxima/ciclododecanonoxima (45 : 55) e independientemente de ello, 726 partes de peso de ácido sulfúrico al 100%, de tal modo que por refrigeración simultánea de la mezcla de reacción se mantenga la temperatura siempre entre 105 y 110°. Después de terminada la adición de oxima y de ácido sulfúrico, el producto permanece todavía 30 minutos para la reacción posterior a 105° y después en calor se neutraliza con amoniaco en una solución acuosa conteniendo 40% de sulfato amónico. Por encima de 90° se separa líquidamente la mezcla de ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo por encima de la fase acuosa y así puede separarse fácilmente de ésta. En la subsiguiente destilación de la mezcla de lactamo a presión reducida, se obtienen 326 gramos de ϵ -caprolactamo = 94,1% de la teoría, al lado de 401 g de ω -dodecalactamo = 95,6% de la teoría.

Ejemplo 2.

25 De manera análoga a lo descrito en el Ejemplo 1 se hace reaccionar 330 partes de peso de ciclohexanona y 270 partes de peso de ciclododecanona con 500 partes de peso de sulfato de hidroxilamina en 1,1 litros de solución acuosa con pH 5 con adición continua de amoniaco durante 3 horas a 95 - 102°C. Después de la separación de las fases y de



1 desecación adicional de la fase orgánica, se obtienen 664 g de
mezcla de ciclohexanonoxima/ciclododecanonoxima.

Esta mezcla de oxima se incluye a 100 -
110° en una fase previa de 55 partes de peso de ϵ -caprolacta-
5 mo, 45 partes de peso de ω -dodecalactamo y 120 partes de peso
de ácido sulfúrico al 100% en el plazo de 50 minutos. Después
de ello se deja la mezcla de trasposición todavía durante 30
minutos a 105° y después se elabora de la manera descrita. Se
obtienen 324 g de ω -dodecalactamo, es decir 96,1% de la teoría,
10 así como 409 g de ϵ -caprolactamo, es decir 94,0% de la teoría.

Ejemplo 3.

Una mezcla de 200 g de ciclohexanonoxima
y 200 g de ciclododecanonoxima (obtenida por oximación de la
correspondiente mezcla de cetonas análogamente al Ejemplo 2,
15 párrafo 1) con un contenido de agua de aproximadamente 1,6%,
sin desecación previa, se incluye en una fase previa de 220 g
de producto de trasposición, compuesto de 100 g de mezcla de
lactamo (1 : 1) y 120 g de ácido sulfúrico (conteniendo 6% de
20 SO_3 excedente) conjuntamente con 480 g de H_2SO_4 (con 6% de SO_3
excedente). Después de la adición la mezcla todavía reacciona
durante 30 minutos. La neutralización, elaboración y destila-
ción se efectúa como, en los Ejemplos antes descritos. El ren-
dimiento de mezcla destilada de lactamo importa 96,3% de la
teoría, el residuo de destilación asciende a 0,7% referido a
25 la cantidad teórica de lactamo.

Ejemplo 4.

600 g de una mezcla preparada como se des-
cribe y secada de 50% de peso de ciclohexanonoxima y 50% de



1 peso de ciclododecanonoxima se incluyen en el transcurso de 60 minutos junto con 900 g de ácido fosfórico al 100% caliente a 90°, en una mezcla de 30 g de ε-caprolactamo, 30 g de ω-dodecalactamo y 90 g. de ácido fosfórico al 100% a 115 - 120°.

5 Se deja reaccionar el producto de reacción durante 30 minutos a 120° y se le elabora después de la neutralización destilativamente. Se obtienen 320 g de caprolactamo (96,9% de la teoría) y 332 g de dodecalactamo (97,6% de la teoría).

Ejemplo 5.

10 500 g. de una mezcla de ciclohexanonoxima/ciclododecanonoxima con un contenido de agua de 1,7%, con adición simultánea de 600 g de ácido fosfórico con 15% de P₂O₅ excedente a 150 g de una mezcla de 75 g de ε-caprolactamo y 75 g de ω-dodecalactamo a 120° en el transcurso de 40 minutos se

15 somete a la trasposición de Beckmann. El tiempo posterior de reacción importa 30 minutos. Se obtiene 268 g de caprolactamo (95,8% de la teoría) al lado de 273 g de ω-dodecalactamo (97,5% de la teoría).

N O T A
=====

La presente patente de invención, comprende de las siguientes reivindicaciones:

25 1.- Procedimiento para la preparación de ε-caprolactamo y ω-dodecalactamo de ciclohexanona y ciclododecanona, caracterizado porque se oxima, conjuntamente como mezcla ciclohexanona y ciclododecanona, y la mezcla obtenida



1 de ciclohexanonoxima/ciclododecanonoxima se somete a la traspo-
sición según Beckmann.

5 2.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque se oxima una mezcla de ciclohe-
xanona/ciclododecanona en una proporción de peso de 70 : 30
a 30 : 70, y la mezcla obtenida de oxima se somete a la traspo-
sición según Beckmann.

10 3.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque una mezcla de ciclohexanonoxima/
ciclododecanonoxima con una proporción de peso de 70 : 30 a
30 : 70 se somete a la trasposición según Beckmann.

15 4.- Procedimiento según las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque la oximación se efectúa a
80 - 110°C mediante sales de hidroxilamina a un pH de 3 - 6,
especialmente a un pH de 4 - 5.

20 5.- Procedimiento según las reivindi-
caciones 1 - 3, caracterizado porque la trasposición según Beck-
mann se efectúa mediante ácido sulfúrico concentrado, oleum y/o
ácido fosfórico concentrado, eventualmente conteniendo exceso
de P_2O_5 , a 90 - 120°, preferentemente a 100 - 110°, y en el ca-
so de ácido fosfórico concentrado, conteniendo eventualmente
exceso de P_2O_5 , a 100 - 135°, preferentemente a 115 - 125°.

25 6.- Procedimiento según la reivindi-
cación 5, caracterizado porque se trabaja con una proporción
de peso de mezcla de oxima : ácido sulfúrico, oleum y/o ácido
fosfórico concentrado, eventualmente conteniendo exceso de
 P_2O_5 , de 1 : 1 hasta 1 : 2, preferentemente de 1 : 1,1 hasta 1 :
1,4.

30



- 12 -

1

7.- Procedimiento para la preparación de ϵ -caprolactamo y ω -dodecalactamo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

5

Consta esta memoria de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Noviembre de 1966.

CARLOS ROEB

10

15

20

25